

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

**“Estudo de distintos processos oxidativos avançados  
eletroquímicos (e-POA) e teste de um reator solar em escala  
semi-piloto”**

**Carlos Henrique Magalhães Fernandes\***

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

**Orientador(a): Prof. Dr. José Mario de Aquino**

**\* bolsista Capes**

**São Carlos - SP  
2021**



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

### Folha de aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Carlos Henrique Magalhães Fernandes, realizada em 12/02/2021.

### Comissão Julgadora

Prof. Dr. José Mario de Aquino (UFSCar)

Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo (UFSCar)

Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales (UFSCar)

Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo (IQSC/USP)

Profa. Dra. Michelle Fernanda Brugnera (UFMT)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

*Você já praticou o altruísmo? Não! Então o faça, é maravilhoso. Você já perdoou quem te magoou ou te chateou? Não! Então faça isso antes que seja tarde. Ame, sorria, vibre, busque e acima de tudo acredite em algo que realmente possa te fazer feliz. Tenha foco, força e fé, lute e corra atrás de seus sonhos, tenha coragem, pois, você pode tudo o que quiser, basta seguir sonhando e ter sabedoria, discernimento, paciência e perseverar.*

*In memoriam de Camila Daiane Ferreira da Silva, carinhosamente, Camilinha*

## *Dedico*

*Agradeço a conclusão deste trabalho primeiramente ao nosso criador, Deus. Depois, a quem me inspirou a realizar esse curso de doutorado. Dedico com muito carinho e amor a minha mãe, por sempre continuar lutando nas mais diversas batalhas que a vida impôs a ela e, que não foram e nem serão poucas. Aos meu pai, por sempre manter-se como uma rocha, por mais difíceis que os dias fossem. Aos meus irmãos por terem cuidado tão bem de mim quando pequeno, pelo carinho e amor a mim dedicado. A minha linda sobrinha Maria Clara e ao meu esperto afilhado Daniel Medeiros. Dedico com muito amor, carinho e sinceridade. De maneira muito especial a quem fez, está fazendo e sempre continuará a fazer meu coração bater mais forte e feliz, minha companheira e amada esposa, Lorena. Eu ti amo muitão.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a *Deus* pelo dom da vida, saúde e por estar sempre presente durante minhas tomadas de decisões.

Ao professor por *excelência* Dr. José Mario de Aquino que confiou e me encorajou, por todos os conselhos e as discussões extremamente enriquecedoras, tanto pessoais como profissionais. Pelos ensinamentos, dedicação, paciência e pela amizade durante esta caminhada do doutorado que continuará para vida toda. Meus mais sinceros e profundos agradecimentos.

A minha família, que acredito ser o que há de mais fundamental em nossas vidas e mais importante das relações existentes entre a humanidade. Gostaria de agradecer, de modo especial, aos meus pais, heróis e grandes responsáveis por tudo que realizei até o momento e realizarei adiante. Ao meu pai Daniel que sabiamente com suas palavras sempre me aconselhou e sempre me aconselha nas decisões que tomo, pelo apoio e cuidado durante os momentos difíceis. A minha mãe Francisca gostaria de agradecer de forma muito especial pelo amor, carinho, dedicação, e, também pelas longas conversas. O meu muitíssimo obrigado. Aos meus irmãos Thiago e Deivison por me apoiarem e ajudarem durante esta minha caminhada e por cuidarem tão bem de mim quando pequeno.

A minha esposa Lorena que sempre me apoiou e me deu forças para terminar esta caminhada; pelo amor, carinho, compreensão e os momentos felizes que passamos e iremos passar adiante. Agradeço com carinho.

De forma carinhosa e especial, agradeço a professora Sonia Biaggio por sempre ajudar a todos quando possível, e também por estar sempre disposta a nos aconselhar profissionalmente e pessoalmente. Ao professor Nerilso, por

todo cuidado, carinho e apoio. Ao professor Romeu por sua atenção e contribuições para realização deste trabalho. Sem a ajuda de vocês este sonho não teria sido alcançado. Obrigado de coração.

Aos meus amigos do laboratório LaPE que me proporcionaram muitos momentos felizes nas tardes com um cafezinho: Rogério, Kallyni, Irã, Jhonys, Ricardo, Naihara, Isaac, Juliana, Douglas, Paulo, Karina, Carlos André, Diego, Yeison, Nicolý e Samuel.

A Dra. Ana Marta Ribeiro Machado e Paula Adriana da Silva por todo apoio durante a realização dos experimentos com o reator solar. Muito obrigado!

A todos os meus colegas da Pós-Graduação, em especial Roger, Robert, Josiane e Alessandra.

Gostaria de agradecer de forma especial as meninas do PPGQ: Ariane, Cristina e Luciani pelo serviço de qualidade prestado. Obrigado!

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

À CAPES (código de financiamento 001), CNPQ e FAPESP (2019/07943-4), pelo auxílio financeiro

## Produção científica durante o doutorado

### **Artigos publicados:**

1. DOS SANTOS, T.; PEREIRA, C.I.; GONÇALVES, R.; **FERNANDES, C.H.M.**; SALVINI, V.R.; PANDOLFELLI, V.C. Amino acid-driven hydrophobization of alumina and production of particle stabilised foams in a broader pH range. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 40, p. 4243-4252, 2020.
2. LIMA, A.E.B.; REIS, R.Y.N.; RIBEIRO, L.S.; RIBEIRO, L.K.; ASSIS, M.; SANTOS, R.S.; **FERNANDES, C.H.M.**; CAVALCANTE, L.S.; LONGO, E.; OSAJIMA, J.A.O.; LUZ, G.E. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuWO<sub>4</sub>-palygorskite nanocomposite for enhanced visible photocatalytic response. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 45, p. 158731-34, 2021.
3. RENDA, C.G.; GOULART, L.A.; **FERNANDES, C.H.M.**; MASCARO, L.H.; DE AQUINO, J.M.; BERTHOLDO, R. Novel onion-like carbon structures modified with iron oxide as photocatalysts for the degradation of persistent pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, p. 104934, 2021.
4. **FERNANDES, C.H.M.**; Silva, F.B.; Aquino, J.M. On the performance of distinct electrochemical and solar-based advanced oxidation processes to mineralize the insecticide imidacloprid. *Chemosphere*, v. 275, p. 130010, 2021.

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- ADE: anodo dimensionalmente estável (*do Inglês*: Dimensionally Stable Anodes-DSA®)
- DDB: diamante dopado com boro
- IMDC: imidacloprida
- UVA: radiação ultravioleta na região de 400 a 320 nm
- UVB: radiação ultravioleta na região de 320 a 280 nm
- UVC: radiação ultravioleta na região de 280 a 100 nm
- Eletro Fered-Fenton (EF-Fered): processo eletroquímico com a adição de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$
- Fotoeletro Fered-Fenton (FEF-Fered): processo eletroquímico irradiado com luz UVA e com a adição de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$
- EFA: Eletroquímico fotoassistido
- tipo* eletro-Fenton: processo eletroquímico com eletrogeração *in situ* de  $\text{HOCl}$  e adição de íons  $\text{Fe}^{2+}$
- tipo* fotoeletro-Fenton: processo eletroquímico irradiado com luz UVA, eletrogeração *in situ* de  $\text{HOCl}$  e adição de íons  $\text{Fe}^{2+}$
- $\text{HOCl}/\text{UVC}$ : processo eletroquímico visando a produção de *in situ* de  $\text{HOCl}$  sob irradiação com luz UVC
- CLAE-EM/EM: cromatografia líquida de alta eficiência acoplada com espectrômetro de massas
- COT: carbono orgânico total
- ECM: eficiência de corrente de mineralização
- $\varphi$ : grau de conversão a  $\text{CO}_2$
- w: consumo de energia por unidade de massa de COT removido

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> - 10 ingredientes ativos mais vendidos no Brasil em 2018. Boletim bialenal segundo dados do IBAMA atualizados em 03 de outubro de 2019. ....	25
<b>TABELA 2</b> - Potenciais padrão de redução ( $E^{\circ}$ ) em meio aquoso dos agentes oxidantes mais comuns para degradação de poluentes orgânicos <sup>21</sup> . ....	32
<b>TABELA 3</b> - Poder oxidantes de vários materiais de eletrodo usados para oxidação de diversos compostos orgânicos (em $H_2SO_4$ ). Tabela adaptada de Kapalka et al. <sup>37</sup> . ....	39
<b>TABELA 4</b> - Solventes e reagentes utilizados .....	58
<b>TABELA 5</b> - Condições operacionais utilizadas durante os processos de ionização para análise dos intermediários gerados via espectrometria de massas:.....	60
<b>TABELA 6</b> - Constantes cinéticas de pseudo-primeria ordem ( $k_{1^a}$ ) para a oxidação do IMDC, usando métodos distintos. ....	77
<b>TABELA 7</b> - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a mineralização do IMDC usando métodos distintos.....	80
<b>TABELA 8</b> - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a oxidação do IMDC utilizando o processo FEF-Fered sob irradiação UVA e diferentes concentrações de $H_2O_2$ . ....	85
<b>TABELA 9</b> - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a mineralização do IMDC utilizando o processo FEF-Fered sob irradiação UVA e diferentes concentrações de $H_2O_2$ . ....	85
<b>TABELA 10</b> - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ( $k_{1^a}$ ) para a oxidação do IMDC via os processos $HOCl/UVC$ e tipo-Fenton ( $HOCl/Fe^{2+}/UVA$ ), bem como seus experimentos controles EQ e FQ em pH 3 e EQ sem controle de pH. ....	90
<b>TABELA 11</b> - Dados de espectrometria de massas dos principais intermediários reacionais detectados durante a degradação do inseticida IMDC utilizando o processo FEF-Fered/UVA/ $Fe^{2+}$ e utilizando um eletrodo de DDB.....	103
<b>TABELA 12</b> - Dados de espectrometria de massas dos principais intermediários reacionais detectados durante a degradação do inseticida IMDC utilizando o processo tipo-Fenton ( $HOCl/UVC/pH = 3$ ) e com um eletrodo de ADE. ....	104

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - Avaliação do número de registros em função da data de publicação. Informações retiradas do site: <a href="http://www.webofscience.com">www.webofscience.com</a> . Palavras chave: “world waterscarcity”. Acessado em 08 de dezembro de 2020.....	22
<b>FIGURA 2</b> - Evolução do tratamento de esgotos domésticos no Estado de São Paulo no período correspondente entre 2013 a 2018. <sup>6</sup> .....	23
<b>FIGURA 3</b> - Classificação toxicológica dos agrotóxicos, segundo lei número 7.802 de 1989. ....	26
<b>FIGURA 4</b> - Formula estrutural e nomenclatura do IMDC segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada - do inglês: International Union of Pure and Applied Chemistry. ....	27
<b>FIGURA 5</b> - Classificação de diferentes processos oxidativos avançados – POA. Em escala de laboratório ( <b>preto</b> ), escala piloto ( <b>cinza</b> ) e larga escala ( <b>branco</b> ). Retirado de Miklos ecolaboradores <sup>22</sup> . ....	31
<b>FIGURA 6</b> - Distribuição da radiação solar incidente, absorvida e refletida sobre a superfície terrestre <sup>66</sup> . Adaptado de Carlesso et al. 2019.....	48
<b>FIGURA 7</b> - Espectro eletromagnético: divisões, faixas de comprimento de onda e seus danos/lesões causados <sup>63</sup> . Adaptado de Malato et al. 2009. ....	49
<b>FIGURA 8</b> - Esquema do sistema em fluxo utilizado para os ensaios de eletrólise. Figura adaptada do trabalho de Coledam et al. <sup>23</sup> Figura reproduzida com permissão de Applied Catalysis. B, Environmental (2016). Copyright© 2016, Applied Catalysis. B, Environmental.....	63
<b>FIGURA 9</b> - Representação esquemática do reator eletroquímico utilizado durante o processo de degradação da IMDC: I) célula montada e fechada contendo duas membranas de silicone; II) placa de aço inoxidável AISI 304 presa em uma placa acrílica; III) membrana de silicone e IV) placa acrílica contendo o eletrodo de ADE. Todas as dimensões mostradas na figura são em milímetros. Figura adaptada de Coledam et al. <sup>23</sup> .....	64
<b>FIGURA 10</b> - Reator eletroquímico tipo filtro-prensa: a) aberto, constituído por: 1) contra eletrodo de aço inoxidável, 2) manta de silicone e 3) anodo de DDB; b) montado. Figura retirada do trabalho de Wächter, 2019 <sup>73</sup> . ....	65
<b>FIGURA 11</b> - Estação Meteorológica para coleta de dados online via INMET, situada na UFSCar.....	68

**FIGURA 12** - Visão frontal do reator solar montado do departamento de gestão de resíduos da UFSCar, utilizado para os experimentos de degradações..... 69

**FIGURA 13** - Voltametria cíclica na ausência (**preto**) e presença (**vermelho**) de [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup> usando o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB). Condições:  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e 25 °C. .... 73

**FIGURA 14** - Voltametria cíclica usando um eletrodo de ânodo dimensionalmente estável (ADE) na ausência (**preto**) e presença (**vermelho**) de IMDC e em (**azul**) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + IMDC + NaCl. Condições: 50 mV s<sup>-1</sup>, 25 °C,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g L}^{-1}$  e  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ . .... 73

**FIGURA 15** - Frações remanescentes de IMDC e COT em função do tempo de tratamento (*t*) para o experimento (◇) fotoquímico (FQ), (□) eletroquímico (EQ), (○) eletroquímico fotoassistido (EFA), (△) eletro Fered-Fenton (EF-Fered), (▽) fotoeletro Fered-Fenton (FEF-Fered) usando luz UVA (**a**) e (**c**) e UVC (**b**) e (**d**). Condições: 50 mg L<sup>-1</sup> de IMDC, 25 °C, 0,3 m s<sup>-1</sup>, pH 3, 10 mA cm<sup>-2</sup>, 1,0 mmol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> e 50 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a cada hora para os processos EF-Fered e FEF-Fered com eletrodo de DDB 100 ppm. Linha contínua de decaimento teórica (—) baseada em um processo de difusão simples controlado unicamente por transporte de massa. Barras de erro referem-se a *duas* repetições. .... 75

**FIGURA 16** - Evolução da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função do tempo de tratamento (*t*) em horas, durante o tratamento de soluções contendo IMDC usando os processos: **a**) EF-Fered, **b**) FEF-Fered/UVA, e **c**) FEF-Fered/UVC. Condições experimentais:  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , 25 °C, 0,3 ms<sup>-1</sup>, pH 3,  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$  adicionado de hora em hora para os processos EF e FEF-Fered. .... 81

**FIGURA 17** - ECM) (**a**) e *w* (**b**) em função da fração remanescente de COT de IMDC utilizando os processos: EQ (□), EFA/UVA (△),EFA/UVC (○), EF-Fered (▽), FEF-Fered/UVA (◇) e FEF-Fered/UVC (◁). Condições:  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , 25 °C, 0,3 ms<sup>-1</sup>, pH 3,  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ . As barras de erro referem-se a duas repetições para os processos (EQ, EFA, EF-Fered) e três para os (FEF-Fered). .... 82

**FIGURA 18** - Frações remanescentes de IMDC (**a**) e COT (**b**) em função do tempo de tratamento (*t*) para o processo FEF-Fered/UVA e concentrações distintas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: (□) 25, (○) 50 e (△) 100 mg L<sup>-1</sup>. Os pontos dos processos eletroquímico (▽), fotoquímico (×) foram incluídas para fins de comparação,

assim como a linha teórica (—), sendo que esta última é baseada em um processo de difusão simples. Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, 25 °C, 0,3 ms<sup>-1</sup>, pH 3, j = 10 mA cm<sup>-2</sup>. As barras de erro referem-se a duas repetições para experimentos de oxidação do IMDC e três ao usar 50 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para COT..... 84

**FIGURA 19** - Evolução da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função do tempo (t) durante o tratamento de soluções contendo IMDC usando o processo FEF-Fered/UVA: **a)** 25, **b)** 50 e **c)** 100 mg L<sup>-1</sup>. As determinações foram realizadas antes da adição (hora em hora) de uma alíquota da solução estoque de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, 25 °C, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, 0,3 m s<sup>-1</sup>, pH 3, j = 10 mA cm<sup>-2</sup>. .... 86

**FIGURA 20** - ECM **(a)** e w **(b)** em função da fração remanescente de COT de soluções contendo IMDC usando o processo FEF-Fered/UVA utilizando: (□) 25, (○) 50 e (△) 100 mg L<sup>-1</sup>. Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, 25 °C, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, 0,3 m s<sup>-1</sup>, pH 3, j = 10 mA cm<sup>-2</sup>. As barras de erro referem-se a *duas* (25 e 100 mg L<sup>-1</sup>) e *três* (50 mg L<sup>-1</sup>) repetições. .... 88

**FIGURA 21** - Frações remanescentes de IMDC **(a)** e COT **(b)** em função do tempo (t) para os experimentos (△) EQ/pH 3, (○) EQ Sem controle de pH, (◁) FQ/UVC e (▷) FQ/UVA, (□) HOCl/UVC/pH 3 e (▽) HOCl/UVC e (◇)HOCl/Fe<sup>2+</sup>/UVA sem controle de pH. A linha contínua teórica (—). Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, 25 °C, 0,3 m s<sup>-1</sup>, pH 3 e j = 10 mA cm<sup>-2</sup>. As barras de erro referem-se a duas repetições para experimentos de IMDC e COT, exceto nos processos de EQ e FQ. .... 90

**FIGURA 22** - Evolução da concentração de HOCl eletrogerado in situ em função do tempo (t) durante experimentos com soluções contendo IMDC via o processo HOCl/UVC em pH 3 (■) e (●) sem controle do pH. Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, 25 °C, 0.3 m s<sup>-1</sup> e j = 10 mA cm<sup>-2</sup>. .... 93

**FIGURA 23** - ECM **(a)** e w **(b)** em função do tempo (t) de soluções contendo IMDC para os processos HOCl/UVC (◇) pH 3, (◁) sem controle de pH e (◆) HOCl/Fe<sup>2+</sup>/UVA. Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, 25 °C, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, 0,3 m s<sup>-1</sup>, pH 3, j = 10 mA cm<sup>-2</sup>. As barras de erros referem-se a duas repetições ..... 94

**FIGURA 24** – Fração remanescente de IMDC em função do tempo (t) para os processos **(a)** HOCl/UVC (◇) e **(b)** FEF-Fered/Fe<sup>2+</sup> (▽) na presença de ISO (×) e TBA (+). Outros processos como fotoquímico/UVC (△) em **(a)**; eletroquímico

(□), fotoquímico/UVA (◇) e foto-eletoassistido DDB-UVA (○) em (b) foram inclusos para comparação..... 97

**FIGURA 25** - Evolução da intensidade do sinal dos principais íons de fragmentos detectados em função do tempo (*t*) para o tratamento de soluções contendo IMDC utilizando os seguintes processos: (a) FEF-Fered/UVA/Fe<sup>2+</sup> e (b) HOCl/UVC. Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, 25 °C, 0,3 ms<sup>-1</sup>, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, pH 3, *j* = 10 mA cm<sup>-2</sup>. O sistema HOCl/UVC foi realizado sem controle de pH..... 99

**FIGURA 26** - Evolução dos principais ácidos carboxílicos detectados em função do tempo (*t*) durante o tratamento de soluções de IMDC para os processos (a) FEF-Fered/UVA/Fe<sup>2+</sup> e (b) HOCl/UVC (s/controle de pH). Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, 25 °C, 0,3 ms<sup>-1</sup>, pH 3, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup> e *j* = 10 mA cm<sup>-2</sup>. .... 101

**FIGURA 27** - Frações remanescentes de IMDC (a) e COT (b) em função do tempo (*t*) para os processos solar (✕), químicos (símbolos cheios), e processos combinados (químicos + solar: símbolos vazios): Proporção em nº de mols poluente:oxidante 1:25 (■, □), 1:20 (●, ○) e 1:15 (▲, △). As linhas pontilhadas referem-se à soma teórica das remoções química e fotoquímica do IMDC em (a). Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, 12 L, pH 3 e 40 °C. .... 106

**FIGURA 28** - Fração de IMDC (símbolos cheios) e fração de COT (símbolos vazios) (a) e período de exposição solar em (h) e fluência (kW m<sup>-2</sup>) (b) em função do tempo (*t*) para os processos combinados (químico + solar) usando as seguintes concentrações: 0,5 (◀,▶) e 1,0 (▷,◀) mmol L<sup>-1</sup> de íons Fe<sup>2+</sup> e na ausência (○). O símbolo ✕ refere-se à evolução de COT para o processo solar. Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, proporção em nº de mols entre o poluente:oxidante de 1:20 a cada hora, 12 L, pH 3 e 40 °C. Nenhuma repetição foi realizada para a determinação do IMDC. As barras de erro para os valores de COT referem-se a *dois* experimentos distintos. **Nota 1:** Os experimentos foram realizados na ausência de nuvens no período de Abril até Outubro de 2019. Apesar dos valores superiores de irradiação durante o verão (dados não mostrados), o número de dias chuvosos e nublados prejudicam os experimentos. **Nota 2:** Os valores de irradiância observados foram obtidos após integração de 310 a 280 nm. .... 109

**FIGURA 29** - Fração de IMDC (símbolos cheios) e TOC (símbolos vazios) em função do tempo (*t*) para os processos combinados (químico + solar) adicionado

HOCl (●,○), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (▶,▷), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (◇,◆), e HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> (▲,△). O símbolo × refere-se a evolução de COT do processo solar. Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, proporção em nº de mols entre o poluente:oxidante de 1:20 a cada hora, 12 L, pH 3 e 40 °C. As barras de erro para os valores de COT referem-se a dois experimentos distintos. Nenhuma repetição para a determinação do IMDC.. 111

**FIGURA 30** - Fração de IMDC (símbolos cheios) e TOC (símbolos vazios) em função do tempo (t) para os processos combinados (químico + solar) utilizando: (a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol (□) e (○) ausência, (b) PS e [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol (□) e (○) ausência e (c) PMS e [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol (□) e (○) ausência. Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, proporção em nº de mols entre o poluente:oxidante de 1:20 a cada hora, 12 L, pH 3 e 40 °C. Nenhuma repetição foi realizada para a determinação do IMDC. As barras de erros para os valores de COT referem-se a dois experimentos distintos. .... 113

**FIGURA 31:** Decaimento da concentração de IMDC na presença de agentes sequestrantes ISO e TBA para os radicais hidroxila (HO•) e sulfatos (SO<sub>4</sub>•-) e F.A. para a espécie não radicalar <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. Os oxidantes testados foram: (a) HOCl, (b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (c) S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> e (d) HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>. Medidas para os processos fotoquímico/luz (■), químico (●), químico+luz (▲) foram realizados a fim de separar os efeitos. Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, 4mmol L<sup>-1</sup> de oxidante a cada hora, 50 mL, pH 3 e 40 °C. Nota: PS = Persulfato de sódio, PMS = Peroximonossulfato de sódio e F.A = Furfuril álcool. .... 116

## RESUMO

ESTUDO DE DISTINTOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS (e-POA) E TESTE DE UM REATOR SOLAR EM ESCALA SEMI-PILOTO - Neste trabalho, dois diferentes processos de oxidação avançada (POA) foram investigados: *i*) processos eletroquímicos (eletro-Fered-Fenton e fotoeletro Fered-Fenton com eletrodos de Diamante Dopado com Boro (DDB) e Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE) sob irradiação UVA/UVC (9 W) e *ii*) POA baseado na radiação solar usando distintos oxidantes ( $\text{HOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{HSO}_5^-$ ) na presença e ausência de íons  $\text{Fe}^{2+}$  para oxidação e mineralização do imidacloprida (IMDC:  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ). O processo FEF-Fered (DDB/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /UVA-UVC/ $\text{Fe}^{2+}$ ), e o  $\text{HOCl}$ /UVC com DDB e ADE, respectivamente, tiveram desempenhos similares para a oxidação e mineralização do IMDC, alcançando ~90% de remoção com consumo energético (CE) de apenas  $\sim 0,3 \text{ kW h g}^{-1}$ . O IMDC foi prontamente oxidado ao se utilizar concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 50 e  $100 \text{ mg L}^{-1}$  (<30 min) em comparação a  $25 \text{ mg L}^{-1}$  (~90 min). Um comportamento similar em relação à remoção de COT foi observado ao usar 50 ( $6,4 \pm 0,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) e  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $5,91 \pm 0,04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ). Altos valores de oxidação (100%; <30 min) e de remoção do COT ( $\sim 9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) foram observados para o processo  $\text{HOCl}$ /UVC em ampla faixa de pH (3 a 6). A quantidade de oxidante ( $\text{HOCl}$ ) eletrogerado para o processo  $\text{HOCl}$ /UVC foi determinada e permaneceu entre 5 a  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . O processo  $\text{HOCl}$ /UVC conduziu à um ambiente químico mais oxidante, provocando a ruptura do anel imidazólico do IMDC, além de reações de hidroxilação em todos compostos analisados e descloração. Tais reações também foram observadas para o processo FEF-Fered/UVA/ $\text{Fe}^{2+}$ . Com relação aos ácidos carboxílicos, identificou-se os ácidos oxâmico, succínico, fórmico e propiônico para o processo FEF-Fered/UVA/ $\text{Fe}^{2+}$  além de maléico, oxâmico, malônico, glicólico, fórmico, acético e dicloroacético para o processo  $\text{HOCl}$ /UVC. Para o segundo POA investigado, baseado na radiação solar, todos os oxidantes promoveram a oxidação do IMDC em 3 h; entretanto, o teor de remoção de COT foi significativo quando se utilizou  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HOCl}$  (~70% e ~60%, respectivamente) após 6 h. O uso de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0,5$  ou  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) não apresentou melhora significativa na oxidação e mineralização do IMDC.

## ABSTRACT

ON THE PERFORMANCE OF DIFFERENT ADVANCED ELECTROCHEMICAL OXIDATION PROCESSES (e-AOP) AND ASSESSMENT OF A SEMI-PILOT SCALE SOLAR REACTOR - In this work, two different advanced oxidation processes (AOP) were investigated: *i*) electrochemical processes (electro Fered-Fenton and photoelectro Fered-Fenton with BDD and DSA<sup>®</sup> electrodes under UVA/UVC irradiation (9 W) and *ii*) AOP based on solar radiation and using distinct oxidants (HOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>) in the presence and absence of Fe<sup>2+</sup> ions for the oxidation and mineralization of imidacloprid insecticide (IMDC: 50 mg L<sup>-1</sup>). The FEF-Fered process, under UVA/UVC irradiation and HOCl/UVC with BDD and DSA<sup>®</sup>, respectively, had similar performances for the oxidation and mineralization of IMDC, reaching ~90% removal with an energy consumption of only ~0.3 kW hg<sup>-1</sup>. IMDC was readily oxidized when H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations of 50 and 100 mg L<sup>-1</sup> (<30 min) compared to 25 mg L<sup>-1</sup> (~90 min) were used. A similar behavior considering the removal of TOC was observed when using 50 (6.4 ± 0.6 × 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>) and 100 mg L<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5.91 ± 0.04 × 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>). High oxidation (100%; <30 min) and mineralization values (~9 × 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>) were observed for the HOCl/UVC process in a wide pH range (3 to 6). The amount of electrogenerated oxidant (HOCl) for the HOCl/UVC process was determined and remained among 5 to 15 mg L<sup>-1</sup>. The HOCl/UVC process led to a more oxidizing chemical environment leading to the rupture of the IMDC imidazolic ring, in addition to dechlorination and hydroxylation reactions in all analyzed compounds. Such reactions were also observed for the FEF-Fered/UVA/Fe<sup>2+</sup> process. Taking into account the main produced carboxylic acids, oxamic, succinic, formic and propionic acids were identified for the FEF-Fered/UVA/Fe<sup>2+</sup> process, in addition to maleic, oxamic, malonic, glycolic, formic, acetic and dichloroacetic for the HOCl/UVC process. For the second investigated AOP based on solar radiation, all oxidants led to oxidation of IMDC in 3 h; however, removal levels of TOC were only significant when H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HOCl (~70% and ~60%, respectively) were used after 6 h. The use of Fe<sup>2+</sup> (0.5 or 1.0 mmol L<sup>-1</sup>) did not show significant improvement in the oxidation and mineralization of IMDC.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	21
1.1. Cenário brasileiro sobre agrotóxicos.....	24
1.2. Métodos convencionais de tratamento de efluentes .....	28
1.3. Processos Oxidativos Avançados (POA).....	30
1.4. Diamante dopado com boro (DDB) e ânodos dimensionalmente estáveis (ADE).....	40
1.5. DDB e ADE em Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos (e-POA).....	43
1.6. Métodos de tratamento de efluentes utilizando a luz solar .....	46
<b>1.7. OBJETIVOS</b> .....	54
1.7.1. <i>Objetivos Gerais</i> .....	54
1.7.2. <i>Objetivos específicos</i> .....	55
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	57
2.1. Reagentes e solventes.....	57
2.2. Equipamentos e métodos .....	57
2.3. Sistema eletroquímico/fotoquímico em fluxo e reator eletroquímico tipo filtro-prensa para degradação do IMDC.....	62
2.4. Eficiência energética e grau de mineralização dos processos oxidativos avançados eletroquímicos (e-POA) .....	66
2.5. Reator Solar e experimentos em escala semi-piloto.....	67
2.5.1. Dados meteorológicos .....	68
2.5.2. Reator solar .....	68
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	72
3.1 Análises de voltametria cíclica dos eletrodos de DDB e ADE.....	72
3.2 Processos oxidativos avançados eletroquímicos (e-POA) para a oxidação e mineralização do IMDC.....	74
3.2.1 Processos baseados nas reações de Fenton .....	74
3.2.2 Processos HOCl/UVC e <i>tipo</i> Fenton.....	89
3.3 Identificação dos subprodutos de oxidação: comparação entre os processos.....	95
3.3.1 Agentes Sequestrantes – “ <i>scavengers</i> ” .....	96
3.3.2 Subprodutos de reação: ácidos carboxílicos e principais intermediários gerados de cadeia longa.....	98

3.4 Ativação de oxidantes via radiação solar e solar/Fe <sup>2+</sup> : estudo em escala semi-piloto.....	104
3.4.1 Estudo da relação poluente:oxidante.....	105
3.4.2 Processo HOCl/solar/Fe <sup>2+</sup> .....	107
3.4.3 Processo Ox (Ox = HOCl, PS, PMS e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/solar/Fe <sup>2+</sup> .....	110
3.4.4 Agentes Sequestrantes “scavengers” – simulador solar.....	114
<b>4. CONCLUSÕES .....</b>	<b>119</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>123</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>134</b>
A1 – Curva analítica para determinação da turbidez. ....	134
A2 – Avaliação da turbidez (FAU) em função do tempo de tratamento utilizando 0,5 e 1,0 mmol L <sup>-1</sup> de íons Fe <sup>2+</sup> . ....	134
B – Área cromatográfica integrada em função da concentração de imidacloprida analisada.....	135
C - Curva analítica para determinação da concentração do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	135
D – Curva analítica para determinação da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> durante o processo Fenton. ....	136
E – Tabela com medidas e valores obtidos experimentalmente para cálculos da vazão usada no reator solar.....	136
F - Tabela dos padrões de ácidos carboxílicos de cadeia curta que foram analisados em função do tempo de retenção de cada um.....	137
<i>Continuação:</i> Tabela dos padrões de ácidos carboxílicos de cadeia curta que foram analisados em função do tempo de retenção de cada um.....	138
G - Cromatogramas de íons extraídos e as propostas de fragmentação....	139
G1 - Processo FEF-Fered sob irradiação UVA, na presença de íons Fe <sup>2+</sup> e utilizando um eletrodo de DDB .....	139
G2 - Processo <i>tipo</i> -Fenton utilizando HOCl, sob irradiação UVC e com um eletrodo de ADE .....	145

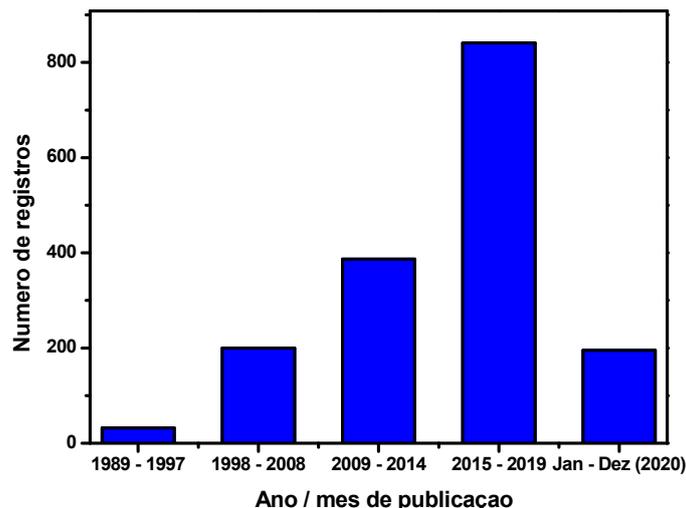
# **CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO**

# 1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da população global e a enorme atuação de atividades antropogênicas, como a utilização de água para consumo doméstico e grandes lavouras, no cenário agropecuário atual e industrial, é certo que a escassez de água é um problema atual que atinge todo mundo<sup>1-2</sup>. A falta d'água que é uma questão de sobrevivência, especialmente nas regiões áridas e semi-áridas do mundo todo, causa uma grande pressão global que está ameaçando o desenvolvimento social e econômico<sup>3,4,5</sup>.

Infelizmente, este cenário de escassez de água está afetando cada vez mais a população de uma maneira geral. Problema este, agravado em virtude também da desigualdade social e falta do manejo e usos sustentáveis dos recursos naturais. Diferenças registradas contrastando países desenvolvidos e os em desenvolvimento, mostram e evidenciam que a crise mundial hídrica está intimamente relacionada às desigualdades sociais<sup>6-7</sup>. Para exemplificar, observa-se em regiões onde a situação de falta de água atinge índices críticos de disponibilidade, como os países do continente africano que a média de consumo de água por pessoa é de 10 a 15 L/dia. Em contraste, Nova Iorque registra um consumo exagerado de água com valores que podem chegar a 2000L/dia por um cidadão<sup>8</sup>.

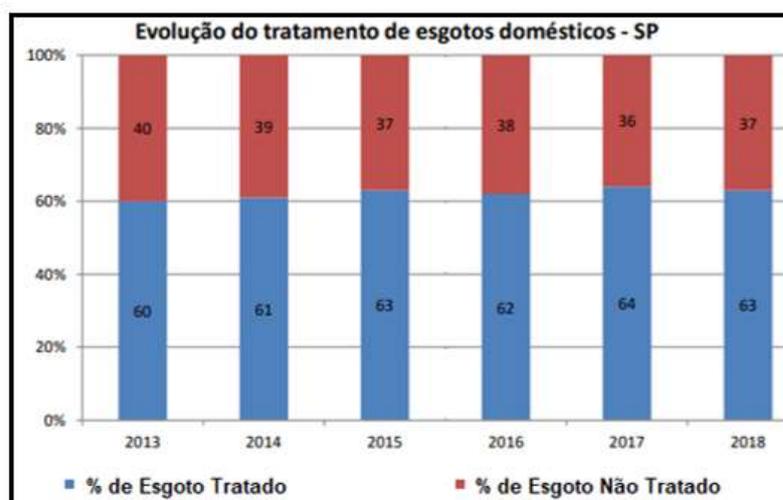
Realizando uma pesquisa em uma grande base de dados, a *Web of Science* – Portal Periódicos da CAPES; palavras-chaves como – escassez mundial de água; *do Inglês (world water scarcity)*, observa-se que há um grande número de registros. A Figura 1, a seguir, mostra o número de artigos publicados em função do seu ano/mês de publicação. Observa-se um crescimento exponencial acerca do tema *escassez de água*, com quase 1700 registros até o mês de dezembro/2020. O tema se tornou bastante intenso entre a década de 1998 a 2008, com 200 registros. Entre os anos de 2009 a 2019 chegou a incríveis 1228 registros, demonstrando-se dessa forma ser um tema bastante interessante e atual, fechando o ano de 2020 com 195 registros. Portanto, este é um problema cada vez mais evidente e, em pauta que merece atenção, uma vez que se trata de um assunto tão importante, os recursos hídricos.



**FIGURA 1** - Avaliação do número de registros em função da data de publicação. Informações retiradas do site: [www.webofscience.com](http://www.webofscience.com). Palavras chave: “*world water scarcity*”. Acessado em 08 de dezembro de 2020.

Outro grande desafio atual é a popularização do saneamento básico brasileiro. Sabe-se que muitas famílias em pleno século XXI não têm acesso ao saneamento básico. Esta problemática se torna ainda mais preocupante, uma vez que existe o lançamento de efluentes contendo compostos orgânicos nocivos, na maioria das vezes, aos rios e lagos sem um tratamento adequado.

O estado de São Paulo é composto por 645 municípios, onde a companhia ambiental do estado de São Paulo – CETESB é o órgão gerenciador do sistema de saneamento básico estadual. A avaliação do sistema de saneamento básico é uma ferramenta muito importante sobre a qualidade das águas, pois via o diagnóstico obtido dos municípios é possível obter informações sobre a coleta e o tratamento de esgoto<sup>6</sup>. Observa-se na Figura 2 que, nos últimos 10 anos, mais precisamente entre os anos de 2013 a 2018, houve uma paralização na evolução com que os esgotos dos municípios eram tratados no estado. Desta forma, fica evidente que apesar da região sudeste possuir aproximadamente 60% de seu esgoto tratado<sup>6</sup>, há um déficit a ser suprido pela rede de tratamento, uma vez que ainda ocorre o lançamento de efluentes e rejeitos aos mananciais, prejudicando a qualidade da água. Além disso, existe aproximadamente 40 municípios no estado de SP sem nenhum tipo de tratamento de esgoto o que agrava essa problemática sobre saneamento básico.



**FIGURA 2** - Evolução do tratamento de esgotos domésticos no Estado de São Paulo no período correspondente entre 2013 a 2018.<sup>6</sup>

É sabido por muitos, atualmente, que a população mundial está assombrada com a pandemia do novo coronavírus. A situação é ainda mais grave quando se analisam pessoas em situação de vulnerabilidade que, segundo dados do sistema nacional de informação sobre o saneamento (SNIS), não conseguem sequer lavar as mãos, seguindo as medidas de prevenção contra o novo coronavírus recomendadas pela organização mundial da saúde (OMS). Segundo dados do SNIS, cerca de 35 milhões de brasileiros não têm acesso a água tratada e 100 milhões não têm serviço de coleta de esgoto<sup>8-9</sup>.

Recentemente, no dia 06 de abril de 2020, em matéria publicada pelo Senado Federal, circula uma possível aceleração ao marco legal de um projeto sobre o saneamento básico no Brasil. Este projeto de lei (número 4.162/2019) tem como objetivo centralizar a regulação dos serviços de saneamento na esfera federal, instituindo a obrigatoriedade de licitações e regionalizações via blocos de municípios. Com o agravamento ocasionado pela pandemia, este projeto, como dito anteriormente, deve ter tramitação acelerada no Congresso Nacional. Ainda segundo o projeto de lei, a regulação do saneamento básico do Brasil ficaria a cargo da agência nacional de águas, ANA<sup>9</sup>.

## 1.1. Cenário brasileiro sobre agrotóxicos

Segundo a definição da lei número 7.802 de 1989, agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento. O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis– IBAMA é um dos órgãos federais responsáveis pelo registro e controle desses produtos no país, atuando conjuntamente com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA e com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA.

A utilização dos agrotóxicos remonta ao período da 2ª guerra mundial, onde eles foram empregados para evitar a proliferação de doenças causadas por insetos, sobretudo a malária, pois afetava uma grande quantidade de soldados. Os agrotóxicos foram desenvolvidos em meados do século XIX pelo químico austríaco Othmar Zeidler (1850-1911). Porém, somente no século XX (especificamente em 1939) suas propriedades pesticidas foram descobertas<sup>10</sup>.

O Brasil é considerado no setor agropecuário uma das maiores potências mundiais. Dados de um relatório emitido pelo IBAMA mostra os 10 ingredientes ativos mais vendidos no país, conforme exposto na Tabela 1. É possível observar nesta tabela que somente o glifosato, pesticida mais utilizado no ano de 2018, alcançou incríveis 195.056 toneladas de ingredientes ativos vendidos, ocupando a 1ª posição no ranking dos agrotóxicos. Na 8ª posição encontra-se o pesticida imidacloprido (ou imidacloprida - IMDC) que foi escolhido como molécula-modelo para o estudo nesta tese de doutorado, além do fato deste pesticida ser muito utilizado nas lavouras de cana de açúcar, laranja, milho e outras culturas. Somente no ano de 2018 o Brasil foi responsável pela comercialização de mais de 379 mil toneladas de ingredientes ativo de agrotóxicos<sup>11-12</sup>.

**TABELA 1** - 10 ingredientes ativos mais vendidos no Brasil em 2018. Boletim bienal segundo dados do IBAMA atualizados em 03 de outubro de 2019.

Os 10 ingredientes ativos mais vendidos – 2018		
<b>Unidade de medida: toneladas de Ingredientes ativos (IA)</b>		
<b>Ingrediente Ativo</b>	<b>Vendas / ton. IA</b>	<b>Ranking</b>
Glifosato e seus sais	195.056,02	1º
2,4-D	48.921,25	2º
Mancozebe	40.549,92	3º
Atrazina	28.799,34	4º
Acefato	24.656,79	5º
Dicloreto de paraquate	13.199,97	6º
Enxofre	10.409,69	7º
<b>IMIDACLOPRIDA</b>	<b>10.021,22</b>	<b>8º</b>
Óleo mineral	9.112,53	9º
Oxicloreto de cobre	8.018,65	10º

**Fonte:** IBAMA / Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto n° 4.074/2002

O uso de forma indiscriminada de agrotóxicos no Brasil e no mundo ao longo dos anos tem provocado um acúmulo destes resíduos no meio ambiente, ocasionando a contaminação de recursos hídricos, solos (de uma forma geral devido ao processo de lixiviação) e o ar (devido ao processo de vaporização do mesmo). O Estado de São Paulo ocupa uma colocação em destaque no cenário brasileiro, no quesito consumidor de agrotóxicos. Algo parecido acontece no que diz respeito à sua produção, pois, 80% dos agrotóxicos produzidos no país são fabricados no estado de São Paulo<sup>13</sup>.

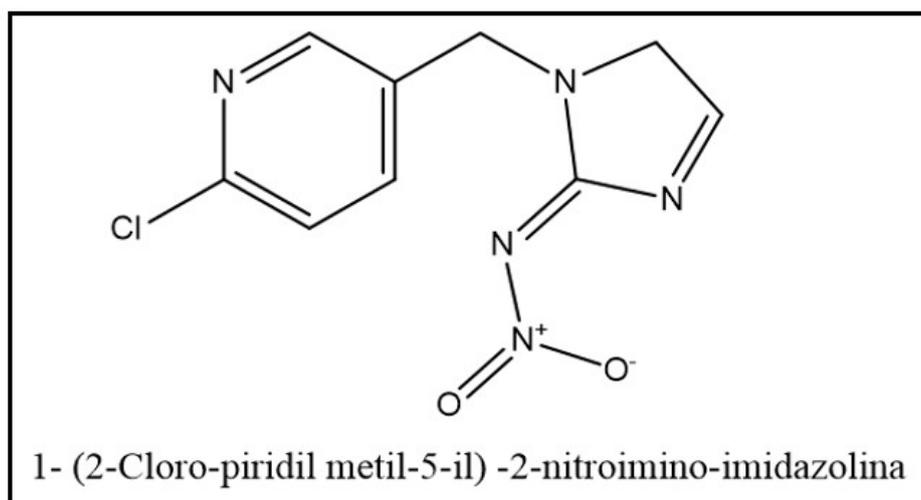
Segundo a sua classificação toxicológica, os agrotóxicos podem ocupar 4 classes. Estes podem ser extremamente tóxicos (I); altamente tóxicos (II); média toxicidade (III) e ainda, pouco tóxicos (IV), como ilustrado na Figura 3.



**FIGURA 3** - Classificação toxicológica dos agrotóxicos, segundo lei número 7.802 de 1989.

Um inseticida muito utilizado no Brasil, que ocupou 8º lugar em 2018 no ranking a respeito de sua comercialização e merece atenção é o IMDC. Este composto encontra-se no grupo químico dos neonicotinoídeos, classe III, possuindo toxicidade média. O IMDC é autorizado para utilização em aplicação foliar de culturas de hortaliças em geral, plantações de café; cana de açúcar e até no controle de cupins. Segundo a agência de proteção americana (U.S. EPA, sigla em inglês), o IMDC apresenta grande mobilidade em solos, com bastante resistência à degradação, permanecendo nos ambientes por longos períodos de tempo, podendo chegar a um ano, gerando um elevado potencial de contaminação de águas superficiais<sup>14</sup>.

Em suas diferentes formas, os agrotóxicos apresentam-se como inseticidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas dentre outros. Hoje, estas substâncias fazem parte de um importante problema de saúde pública, afetando diretamente a população exposta nas fábricas de agrotóxicos e em seu entorno. Indiretamente, podem afetar consumidores de alimentos e de água contaminados<sup>15</sup>. O uso intensificado destes produtos agrícolas aliado com a possível diminuição da qualidade da água e o potencial perigo à saúde das pessoas está fazendo com que governantes, pesquisadores e sociedade civil sejam cada vez mais conscientes dos problemas e exijam soluções. Por estes e outros fatores, como o uso extensivo do IMDC (Figura 4) nas lavouras, este composto foi escolhido como molécula-modelo para estudo nesta tese de doutorado.



**FIGURA 4** - Formula estrutural e nomenclatura do IMDC segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada - *do inglês*: International Union of Pure and Applied Chemistry.

O descarte e o correto lançamento de efluentes e resíduos líquidos no Brasil é estabelecido pela resolução de número 430/2011; que altera a resolução de número 357/2005, do conselho nacional do meio ambiente – CONAMA. Nesta legislação encontram-se definições sobre efluentes; esgotos sanitários; lançamento; fator de toxicidade; nível trófico; parâmetro de qualidade do efluente e testes de ecotoxicidade. Além disso, estabelece os tratamentos e as condições e padrões exigidos, entre outras definições importantes. Isto evidencia que há uma preocupação por parte do poder público em obrigar o gerador a tratar seus efluentes produzidos.

Com relação às condições e padrões de lançamentos de efluentes, destacado na seção II e Art. 16; encontram-se no *item I*, pH entre 5-9; temperatura que não deve exceder 40 °C (com variação de 3 °C); concentração de óleos minerais até 20 mg L<sup>-1</sup>; a concentração óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg L<sup>-1</sup>; ausência de materiais flutuantes e a demanda bioquímica de oxigênio DBO<sub>5</sub>-20 (DBO<sub>5</sub>-20: quantidade de oxigênio consumido durante 5 dias em uma temperatura de 20 °C.) com remoção mínima de 60%, limite que poderá ser reduzido em caso de existência de um estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

Atualmente, quando estes efluentes e resíduos líquidos chegam à estação de tratamento de esgoto – ETE; os mesmos passam por uma série de tratamentos para tornar a água própria para seus diversos usos pela população. No entanto, após os tratamentos convencionais, como por exemplo, os métodos físico-químicos e biológicos, compostos orgânicos dissolvidos podem continuar presentes e provocar danos ao consumo por humanos, assim como prejudicar sua utilização de outras formas como nas lavouras e setor industrial. Diante disto, a utilização dos processos oxidativos avançados (POA) apresentam-se como uma opção interessante, pois, após os processos iniciais de tratamento (tratamentos convencionais) estes processos podem ser utilizados para eliminação total dos possíveis compostos orgânicos ainda existentes.

## 1.2. Métodos convencionais de tratamento de efluentes

Os processos de tratamento de efluente podem variar de acordo com a natureza, nível desejado de tratamento ou ainda de acordo com as operações unitárias envolvidas. Portanto, tem-se uma classificação que pode ser dividida em: físico-químico; biológico e químico. Estes tratamentos também são conhecidos por tratamentos convencionais de efluentes<sup>16-17</sup>; estes métodos serão descritos a seguir:

Antes dos tratamentos propriamente ditos, os efluentes passam por um pré-tratamento (tratamento preliminar). Estes processos são realizados com interesse em facilitar o tratamento e evitar problemas futuros, como por exemplo, a abrasão de substâncias que venham a danificar tubulações, tanques, orifícios e sifões. Outra vantagem é a facilitação do transporte do efluente líquido, evitando desgastes nos equipamentos das ETEs. Estas etapas são constituídas por processos inteiramente físicos, ou seja, remoção de materiais em suspensão, através da utilização de grades e grandes crivos grosseiros (gradeamento). Outro procedimento é o de desarenação, que separa a água residual das areias a partir da utilização de canais de areia.

### 1) Tratamento físico-químico

Os tratamentos físico-químicos, também são conhecidos por tratamentos primários que empregam reações de precipitação. Os tratamentos podem ser procedimentos físicos (sem produtos químicos), como por exemplo decantação

e filtração, como também com produtos químicos, como flotação e floculação, ou ainda combinando os dois como floculação, decantação e filtração. Um exemplo bastante comum é a adsorção via carvão ativado. Este processo leva a principal vantagem de remover ou reduzir a concentração dos compostos orgânicos. Entretanto, uma desvantagem é que somente ocorre uma transferência de fases dos poluentes, sem contar que ainda pode haver poluentes dissolvidos que não foram capazes de ser degradados durante o tratamento.

## 2) Tratamento biológico

Os processos de tratamentos secundários ou biológicos se destacam muito dentre os tratamentos convencionais de efluentes uma vez que são de baixo custo, tratam uma grande quantidade de efluentes e não se utilizam produtos químicos. Este processo de tratamento está relacionado a atividade de microrganismos como fungos, bactérias e algas, que promovem a degradação dos compostos de forma biológica. O processo biológico pode ser aeróbio (presença de  $O_2$ ) ou ainda anaeróbio (ausência de  $O_2$ ). No entanto, necessita de grandes áreas para sua implementação e geram uma grande quantidade de lodo como subproduto.

## 3) Tratamento químico

O tratamento químico ou terciário envolve uma diversidade de processos realizados após o tratamento secundário (Físicos e/ou biológicos). Estes são empregados uma vez que os processos físicos e biológicos não atenderam às características desejadas para o efluente ou ainda para melhorar o desempenho do processo de tratamento. Dentre os processos destacam-se o uso do ozônio (ozonização/ $O_3$ ) e os íons hipoclorito ( $OCl^-$ ). O primeiro é bastante utilizado dentre os métodos químicos, entretanto, o segundo também tem bastante destaque, pois, alcança uma alta porcentagem de remoção dos compostos orgânicos e utiliza-se de um reagente bastante comum e não requer uma grande preocupação com riscos ao manipulador. Todavia, possui algumas desvantagens como a possível geração de compostos clorados mais tóxicos que os contaminantes iniciais.

Outro processo de tratamento de efluentes que tem chamado muita atenção nos últimos anos é a oxidação eletroquímica, que se apresenta como uma das técnicas existentes dentre os processos eletroquímicos. Há também os

processos oxidativos avançados (POA), que são capazes de levar à completa mineralização dos poluentes, pois, utilizam radicais hidroxilas ( $\text{HO}\cdot$ ) com alto poder oxidante e baixa seletividade. E, finalmente a combinação dos métodos eletroquímicos com os POA, para aumentar sua eficiência devido ao possível sinergismo entre os processos de tratamento.

Diante dos métodos apresentados, os que recebem destaque para remoção dos compostos orgânicos são: físico-químico, biológico, químico, eletroquímico (mais informações serão dadas adiante) e os processos oxidativos avançados<sup>18</sup> (POAs). Uma desvantagem dos três primeiros são a grande quantidade de reagentes e geração adicional de subprodutos. Uma saída economicamente viável dentre todos os métodos citados é o processo biológico, entretanto, demanda uma grande área para sua implementação e operação, além da necessidade de que o composto a ser tratado seja biodegradável e não apresente variação de sua composição<sup>19</sup>. Os dois últimos tipos têm recebido bastante atenção, uma vez que podem alcançar altos níveis de remoção dos compostos orgânicos.

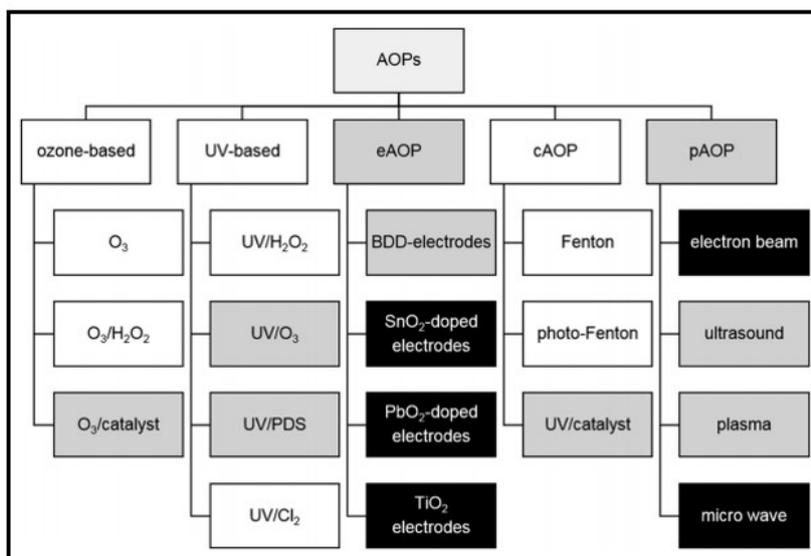
### 1.3. Processos Oxidativos Avançados (POA)

A utilização dos processos oxidativos avançados tem sido amplamente estudado. Estes processos caracterizam-se por obterem constantes de velocidades muito altas de remoção dos compostos orgânicos, pois, utiliza-se da geração de radicais altamente oxidantes e não seletivos, como o radical  $\text{HO}\cdot$ . Os POA destacam-se também por serem mais eficientes que os métodos convencionais de tratamento de efluentes, sendo capazes de oxidar a maioria dos compostos recalcitrantes<sup>20</sup>. Cabe destacar que os POA tornam-se uma alternativa, uma vez que os processos de oxidação eletroquímica (OE) convencionais são insuficientes, devido a uma diminuição na cinética do processo, limitações como a transferência de massa, consumo energético ou ainda devido à formação de subprodutos estáveis e às vezes mais tóxicos que suas composições iniciais<sup>21-22</sup>.

O conceito sobre os POA é extrapolado para os sistemas eletroquímicos que geram majoritariamente radicais  $\text{HO}\cdot$  na superfície do ânodo sob aplicação de uma densidade de corrente específica, como é o caso da OE utilizando anodo

de diamante dopado com boro (DDB - mais detalhes adiante), OE-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> e PbO<sub>2</sub>. Atualmente, classificados como POA existem os métodos que utilizam radicais sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) e cloro (Cl<sup>•</sup>) durante os processos<sup>23-24</sup>.

Segundo trabalho publicado recentemente<sup>23</sup>, os POA podem ser divididos basicamente em: *i*) baseados em O<sub>3</sub>, *ii*) baseados em UV (ultra-violeta), *iii*) eletroquímicos (e-POA), *iv*) catalíticos (c-POA) e *v*) físicos (f-POA) de acordo com a Figura 5. Dentre os métodos citados, destacam-se aqueles POA baseados em UV, em que uma lâmpada do tipo UVC é utilizada para a homólise de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (um dos processos mais investigados na literatura), as espécies O<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> e HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> (íon peroximonosulfato). Esses processos serão abordados com mais detalhes a seguir, mais especificamente os do tipo e-POA, c-POA e baseados em UV.



**FIGURA 5** - Classificação de diferentes processos oxidativos avançados – POA. Em escala de laboratório (**preto**), escala piloto (**cinza**) e larga escala (**branco**). Retirado de Miklos colaboradores<sup>23</sup>.

De acordo com dados eletroquímicos, o potencial padrão de redução ( $E^{\circ}$ ) do radical HO<sup>•</sup> é o segundo mais forte conhecido ( $E^{\circ} = 2,80$  V), ficando atrás somente do flúor ( $E^{\circ} = 3,05$  V), conforme observado na Tabela 2. Como o radical HO<sup>•</sup> apresenta constantes de velocidade para reações com muitos compostos orgânicos na faixa de 10<sup>6</sup> a 10<sup>10</sup> mol L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, o mesmo possui um tempo de meia vida bastante curto e da ordem de 10<sup>-9</sup> s.

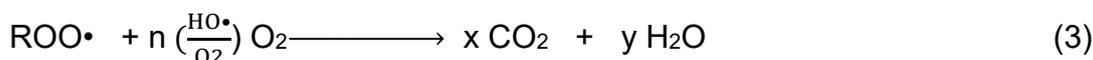
**TABELA 2** - Potenciais padrão de redução ( $E^0$ ) em meio aquoso dos agentes oxidantes mais comuns para degradação de poluentes orgânicos<sup>22</sup>.

Oxidante	Reação	$E^0$ / V ERH
Flúor	$F_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	3,05
	$F_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,87
Radical hidroxila	$^*OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80
Ânion radical sulfato	$SO_4^{\cdot-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,60
Ozônio	$O_{3(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O$	2,08
Íon peroxidissulfato	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01
Peróxido de hidrogênio	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76
Íon hidroperoxila (a)	$HO_2 + 3H^+ + 3e^- \rightarrow 2H_2O$	1,65
Ácido hipocloroso	$HOCl + Cl^- + H^+ \leftrightarrow Cl_2 + H_2O$	1,49
Íon hidroperoxila (b)	$HO_2 + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1,44
Cloro	$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
Oxigênio	$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23
Hipoclorito	$OCl^- + H^+ \leftrightarrow HOCl$	0,89

Os mecanismos de degradação dos compostos orgânicos via os POA podem ocorrer basicamente de *três* maneiras: i) desidrogenação/abstração de um átomo de H; ii) hidroxilação do composto orgânico por ataque do radical HO• nos sítios de alta densidade eletrônica (aromáticos) e, iii) transferência de carga por oxidação-redução<sup>18,25</sup>.

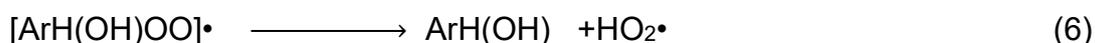
*i) Desidrogenação/abstração de um átomo de H*

A desidrogenação ou abstração de um átomo de hidrogênio da estrutura do composto ocorre caso o substrato tenha ligação do tipo C-H, formando água e um radical R• (equação 1). Em seguida, o radical R• juntamente com oxigênio molecular pode formar o radical peroxila (ROO•) de acordo com a equação 2 e finalmente, dando início a uma sequência oxidativa podendo chegar à mineralização do composto orgânico em questão (equação 3):



ii) *Hidroxilação do composto orgânico por ataque do HO• aos sítios de alta densidade eletrônica (aromáticos)*

Já o segundo tipo de mecanismo, ocorre via a hidroxilação dos compostos orgânicos por ataque dos radicais HO• aos sítios com alta densidade eletrônica (equação 4), atacando as ligações insaturadas dos compostos aromáticos ou alifáticos e começando reações em cadeia de oxidação (equações 5 e 6):



iii) *Transferência de carga por óxido-redução*

O último tipo de mecanismo aqui abordado e, não menos importante que os descritos anteriormente é o de transferência de carga por óxido-redução. Este tipo de mecanismo é realizado devido ao processo de ionização da molécula (equação 7).



Estes mecanismos radicalares envolvendo a espécie HO• são complexos e, passam por diversos tipos de espécies e reações, destacadas a seguir<sup>22,18,26</sup>:

- Reações de *iniciação* surgindo as espécies radicalares R• (equação 1)
- Etapa de *propagação* que pode seguir dois caminhos; (1) espécies radicalares do tipo R• que reagem juntamente com outras moléculas orgânicas neutras (equação 8) e (2) estas espécies radicalares R• reagem com o O<sub>2</sub> dissolvido em solução (equação 2).



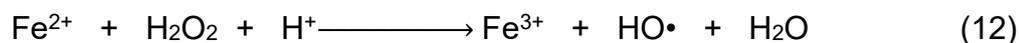
- E, finalmente a etapa de *terminação* com a combinação entre os radicais formados anteriormente (equações 9-11):





Por outro lado, dentre os POA existe o processo Fenton, muito importante para o avanço dos demais tipos de processos existentes, atualmente. Comparando-se-o aos demais POA, o processo Fenton é o mais popular, sendo caracterizado por uma mistura de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio ácido ( $\text{pH} = 3,0$ ) usado para degradação dos poluentes e compostos orgânicos<sup>23,27</sup>. Este processo foi descoberto via a oxidação catalítica do ácido tartárico, na presença de sais ferrosos e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , relatada por Fenton. Anos depois foi proposto que a espécie oxidante do sistema seria o radical  $\text{HO}\cdot$ , sendo capaz de oxidar várias espécies de compostos orgânicos de forma espontânea, na ausência de luz<sup>28</sup>.

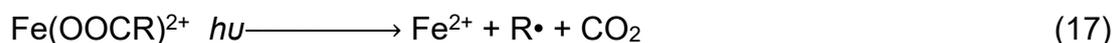
O método c-POA compreende principalmente os processos baseados na reação de Fenton (equação 12), realizado na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e íons  $\text{Fe}^{2+}$  como catalisador. Entretanto, existe outros íons de transição ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{+3}$  ou  $\text{Sn}^{2+}$ ) que podem funcionar como catalisadores<sup>29-30</sup>.



Como qualquer reação química, é muito importante salientar que o processo Fenton é afetado não somente pelo pH, mas, por diversos fatores como concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; temperatura; concentração do poluente; tempo de reação; presença ou não de ânions, dentre outros parâmetros. Um inconveniente bastante importante e acentuado neste processo é a concentração das espécies de íons ferro existente ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), pois de acordo com sua concentração é possível notar a formação de reações paralelas de acordo com as equações 13 e 14, a seguir. De acordo com os valores das constantes cinéticas é possível notar que o consumo de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) é mais rápido que sua regeneração a partir dos íons férricos  $\text{Fe}^{3+}$ , o que acaba comprometendo a eficiência deste processo<sup>31</sup>.



Outra maneira eficiente para amenizar o efeito da perda de Fe<sup>2+</sup> é realizada pela quebra dos complexos de Fe<sup>3+</sup> (aquo-complexos) como por exemplo [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> pela irradiação de luz UV, processo denominado por foto-Fenton<sup>31,32</sup>. A redução do Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> se dá via o processo de transferência de carga ligante-metal, LMCT (do inglês – Ligand to Metal Charge Transfer). Esta redução do ferro e oxidação do ligante gera o radical HO•, como visto na equação 15<sup>27</sup>. A irradiação de luz UVA na solução (foto-Fenton) para recuperar o íon Fe<sup>2+</sup> por meio da quebra dos complexos do íon Fe<sup>3+</sup> e consequente geração adicional de radicais HO• pode ser observada nas equações 16 e 17.



Dentre os processos de recuperação/regeneração de íons Fe<sup>2+</sup> para sua consequente oxidação a Fe<sup>3+</sup> e dar continuidade ao seu ciclo catalítico existe a utilização dos complexos citados anteriormente e há também a utilização de lâmpadas ultravioletas. Entretanto, um processo que tem se destacado bastante é o conhecido como Fered-Fenton, método que se utiliza da adição simultânea de íons Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

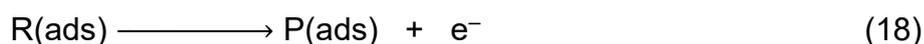
Por outro lado, métodos eletroquímicos (particularmente a eletroxidação ou oxidação anódica) aparecem como uma alternativa tecnologicamente viável para geração futura de métodos de tratamento de efluentes<sup>33</sup>, devido a alguns fatores como obtenção de altas constantes de velocidades para remoção do poluente alvo, não necessidade de se utilizar grandes quantidades de reagentes químicos bem como sua estocagem, além do controle cinético e fácil implementação<sup>34</sup>.

A oxidação anódica (eletroxidação) pode ser descrita como um processo de combustão dos compostos orgânicos a frio, com degradação ou mineralização (conversão a CO<sub>2</sub>) diretamente na superfície do material anódico via os produtos intermediários da eletroxidação da água (normalmente HO•). Vale enfatizar que cada tipo de material/ânodo possui um distinto desempenho, mecanismo e, portanto, eficiência na degradação dos efluentes.

A oxidação dos compostos orgânicos neste tipo de processo pode ocorrer basicamente de duas maneiras: *i*) diretamente na superfície do eletrodo, por meio da troca direta de elétrons entre o composto adsorvido e o material de eletrodo ou, *ii*) indiretamente, por meio da eletrogeração de espécies oxidantes como os radicais hidroxila (HO•) ou ainda as espécies oxidantes como as de cloro (Cl<sub>2</sub>, HClO e OCl<sup>-</sup>).

- Oxidação direta:

Neste tipo de reação os poluentes são adsorvidos e degradados na superfície do eletrodo, pela transferência direta dos elétrons (equação 18), onde R representa o poluente e P os produtos de degradação. Esta forma de oxidação possui como desvantagem a obrigação da utilização de um sistema em fluxo, uma vez que as espécies a oxidar necessitam chegar até a superfície do eletrodo, para tal reação de oxidação acontecer (ou seja, este mecanismo é fortemente dependente do transporte de massa).



Este processo depende da transferência de elétron entre a molécula e o eletrodo (transferência eletrônica dependente da atividade do eletrodo e da densidade de corrente)<sup>35</sup>. Ao se utilizar este tipo de mecanismo é aconselhável a aplicação de uma baixa densidade de corrente, a fim de evitar ou minimizar reações indesejadas como a reação de desprendimento de oxigênio (RDO).

- Oxidação indireta:

Este mecanismo de oxidação ocorre via a eletroxidação *in situ* de espécies reativas de oxigênio com alto poder oxidante como (HO•) que são geradas no sítio ativo da superfície do ânodo. De certa forma, a principal vantagem de se utilizar este tipo de oxidação é relacionada ao menor tempo de contato do composto orgânico com o material anódico, o que evita uma desativação do material através do processo de polimerização deste poluente na superfície do ânodo<sup>35</sup>. Diferentes são as formas de se gerar as espécies indiretamente, com destaque para *i*) espécies oxidantes radicalares como a hidroxila (HO•), *ii*) produção de intermediários oxidantes resultantes da reação de oxidação da água (região da RDO, em 1,23 V vs EPH), *iii*) íons persulfato (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>), perfosfato (P<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>), percarbonato (C<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>), quando íons sulfato, fosfato

e carbonato, respectivamente, são utilizados na eletrólise<sup>36</sup> (utilizando ânodo de DDB) e *iv*) O<sub>3</sub> (utilizando ânodo de PbO<sub>2</sub>).

Segundo Panizza e Cerisola<sup>36</sup> a eficiência do processo de oxidação indireta pode depender de alguns fatores como: *i*) fraca adsorção dos compostos orgânicos na superfície do ânodo; *ii*) cinética elevada na geração das espécies intermediárias e *iii*) a constante de velocidade de degradação do composto orgânico, pela espécie oxidante, deve ser mais elevada do que qualquer outra reação paralela em solução.

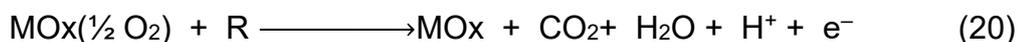
Além dos processos de oxidação direta e indireta há ainda um fator muito importante com relação à oxidação anódica. Segundo Comninellis<sup>37</sup> e Kapalka et al.<sup>38</sup>, este fator está relacionado ao material anódico, particularmente sua superfície, e a sua interação com a espécie HO• produzida. Segundo os autores, os materiais de eletrodo podem ser classificados em:

*i*) *ativos*, constituídos por uma mistura de óxidos ativos eletroquimicamente que são formados principalmente por óxido de irídio (IrO<sub>2</sub>), óxido de rutênio (RuO<sub>2</sub>) e óxido de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), e um ou mais óxidos semicondutores como óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), óxido de tântalo (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>), adicionados com interesse de melhorar suas propriedades mecânicas, eletroquímicas e catalíticas.

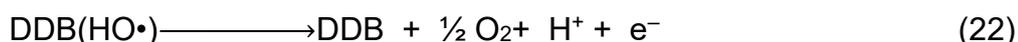
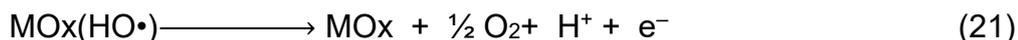
*ii*) *inativos* ou *não ativos*, capazes de gerar radicais HO• (via oxidação da H<sub>2</sub>O) que estão fracamente adsorvidos (fisicamente) na superfície do óxido metálico (MO<sub>x</sub>), mostrado na equação 19 a seguir, ilustrando a formação do óxido MO<sub>x</sub>(HO•).



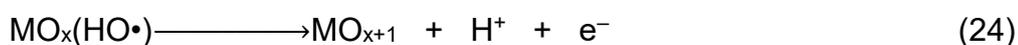
Após a formação do óxido MO<sub>x</sub>(HO•), o mesmo reage com os átomos de carbono (R) dos poluentes, levando a mineralização parcial ou completa dos compostos orgânicos (conversão a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos), conforme mostra a equação 20. Cabe destacar que os eletrodos que são capazes de promover tal evento são PbO<sub>2</sub> (na fase beta - β) e SnO<sub>2</sub>, além do eletrodo de DDB (neste caso, não um óxido metálico).



No entanto, não são todas as espécies radicalares produzidas que são utilizadas no processo de oxidação/mineralização (equação 20). Parte destas espécies são consumidas por reações parasitas, como é o caso da reação de desprendimento de oxigênio, mostradas nas equações 21 e 22 para qualquer eletrodo não-ativo e o eletrodo de DDB, respectivamente. E, parte ainda destas espécies são simplesmente decompostas em O<sub>2</sub>, de acordo com a equação 23.



Com relação aos eletrodos ativos, destaca-se o óxido de rutênio (RuO<sub>2</sub>) e irídio (IrO<sub>2</sub>), ocorrendo a geração dos radicais HO•; contudo, o óxido MO<sub>x</sub> pode interagir com o radical para formação do óxido superior MO<sub>x+1</sub>, agora através de uma ligação química (quimiossorção) entre o oxigênio (advindo da água) e o substrato, em destaque na equação 24:



O oxigênio quimiossorvido na rede cristalina do óxido (par redox MO<sub>x</sub>/MO<sub>x+1</sub>), é chamado de oxigênio “ativo”. A introdução do oxigênio no óxido MO<sub>x</sub> acontece pela possibilidade de acomodação na rede cristalina do óxido inicial. A formação do óxido superior (MO<sub>x+1</sub>), embora apresente um grau de oxidação maior que a espécie de partida, não se apresenta de forma eletroquimicamente viável para oxidação dos poluentes orgânicos à CO<sub>2</sub>. A formação deste óxido superior pode levar a uma oxidação branda (não ocorrendo a formação de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais inorgânicos) dos compostos orgânicos, o que gera uma elevada concentração de intermediários, equação 25.



No entanto, como mencionado anteriormente, pode ocorrer a reação parasita de desprendimento de O<sub>2</sub>, conforme equação 26.



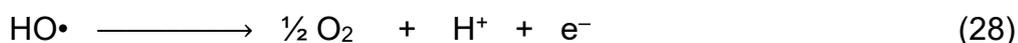
Uma maneira bastante importante para classificação dos materiais anódicos (eletrodos) foi proposta por Kapalka et al.<sup>38</sup> e envolve a interação entre os radicais HO• com os materiais de eletrodo. Segundo esta classificação, mais favorável será a reação de oxidação dos compostos orgânicos, em detrimento da reação de desprendimento de oxigênio (RDO), quanto menor for a interação entre o radical (HO•) e o material do ânodo. Assim, o anodo de RuO<sub>2</sub> possui baixo poder oxidante (quimiossorção) e os anodos de SnO<sub>2</sub> dopado com Sb, β-PbO<sub>2</sub> e DDB possuem alto poder oxidante (fisiossorção). A Tabela 3 resume o que foi descrito.

**TABELA 3** - Poder oxidante de vários materiais de eletrodo usados para oxidação de diversos compostos orgânicos (em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Tabela adaptada de Kapalka et al.<sup>38</sup>

Anodo	Potencial de oxidação / V	Sobrepotencial para a RDO / V	Entalpia de adsorção para a espécie M(HO)•	Poder de oxidação do anodo
RuO <sub>2</sub> – TiO <sub>2</sub> (ADE* – Cl <sub>2</sub> )	1,4 – 1,7	0,18	Quimiossorção	
IrO <sub>2</sub> – Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ADE* – O <sub>2</sub> )	1,5 – 1,8	0,25		
Ti-Pt	1,7 – 1,9	0,30		
Ti/PbO <sub>2</sub>	1,8 – 2,0	0,5		
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9 – 2,2	0,7		
p-Si/DDB	2,2 – 2,6	1,3	Fisiossorção	

\*Anodo dimensionalmente estável.

Como dito anteriormente, os eletrodos com alto poder oxidante se destacam devido a maior disposição do radical HO• para a reação com os poluentes orgânicos alvo do meio reacional e, conseqüentemente, menos susceptíveis a uma recombinação possível entre eles (podendo gerar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; equação 27) ou geração de oxigênio pela decomposição do mesmo, equação 28.



Segundo Anglada et al.<sup>39</sup>, há fatores importantes que devem ser levados em conta para um material de eletrodo ser considerado bom: i) condutividade elétrica elevada; ii) alta estabilidade física e química; iii) resistência à erosão, à corrosão e à formação de camadas de passivação (impedindo sua atividade eletroativa); iv) seletividade e boa atividade catalítica e v) baixa relação custo/tempo de vida (eletrodos que sejam baratos e duráveis ao longo do tempo).

Entretanto, diante dos diversos materiais para eletrodo existentes e utilizados para degradação dos poluentes orgânicos, destacam-se em situações opostas, segundo a classificação mostrada na Tabela 3, os eletrodos de DDB (alto poder oxidante) e o ADE (baixo poder de oxidação - composição nominal dada por  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ), que serão utilizados nesta tese de doutorado.

#### 1.4. Diamante dopado com boro (DDB) e ânodos dimensionalmente estáveis (ADE)

O eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) tem recebido muita atenção nos últimos anos com diversas aplicações. Entre as aplicações, destacam-se: eletroanálise<sup>40-41</sup>, eletrossíntese orgânica<sup>40-42</sup>, degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso e também a desinfecção de águas poluídas<sup>18,36,40,43-44</sup>. O eletrodo de DDB atua em aplicações diversas devido a suas excelentes propriedades como ótima estabilidade química em meios fortemente ácidos, ampla janela de potencial em meio aquoso (desde o início da reação de desprendimento de hidrogênio – RDH – até o da reação de desprendimento de oxigênio – RDO, ou seja, -1,25 V/EPH até 2,3 V/EPH) e, alto sobrepotencial para a RDO<sup>40-43</sup>.

Entretanto, este eletrodo (DDB) possui alguns inconvenientes, como exemplo principal, a não produção comercial no Brasil, elevado custo, baixa aderência em substratos metálicos durante sua produção, exigindo ainda altas temperaturas e escolhas adequadas dos substratos durante sua produção<sup>45-46</sup>. No entanto, com interesse em melhorar este aspecto da aderência, substratos como Ti, Si (frágil), e o Nb (custo elevado) são utilizados no processo de crescimento destes filmes.

Já os eletrodos conhecidos como anodos dimensionalmente estáveis - ADE foram descobertos pelo holandês Henry Bernard Beer por volta dos anos

de 1960. Fato este, contado no início dos anos 2000 por Trasatti em um artigo para comemoração do jubileu de ouro (50 anos) da Sociedade Internacional de Eletroquímica (do inglês – International Society Electrochemistry – ISE)<sup>47</sup>. Entretanto, inicialmente contado pelo próprio Henry Bernard Beer em um artigo na década de 1980<sup>48</sup>.

Este eletrodo surgiu através da busca por um material que substituísse o ânodo de grafite, utilizado na época pela indústria de cloro, uma vez que este demonstrava algumas desvantagens como o consumo do anodo de grafite (corrosão) levando a um consumo maior de energia, devido ao aumento do potencial e contaminação do  $\text{Cl}_2$ , além do alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de cloro (RDC $\text{l}$ )<sup>49</sup>. Tais problemas foram resolvidos após a introdução dos eletrodos/anodos de titânio recobertos com óxidos de metais de transição, em particular  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$ , dando origem aos ADE que conhecemos, atualmente.

Os estudos avançaram e as propriedades destes materiais de óxidos catalíticos ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) e óxidos semicondutores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) foram desenvolvidas resultando no melhoramento de propriedades mecânicas, eletroquímicas e catalíticas. Precisamente, os óxidos de Rutênio ( $\text{RuO}_2$ ) e Irídio ( $\text{IrO}_2$ ) apresentam-se como bons catalisadores para as RDO e RDC $\text{l}$ , sendo muito utilizados nas indústrias de cloro e soda<sup>36</sup>. O modo típico de preparo destes eletrodos se dá via decomposição térmica dos sais precursores dos metais em solução alcoólica e na presença de oxigênio.

Os ADE formados por óxidos de Irídio ( $\text{IrO}_2$ ) e Rutênio ( $\text{RuO}_2$ ) foram empregados na degradação eletroquímica de uma diversidade de poluentes orgânicos, tais como: álcoois, ácido carboxílicos, pesticidas, fenóis, quinonas e outros; no entanto, apresentaram baixo desempenho na eficiência de mineralização (conversão a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) dos compostos orgânicos. Isto foi devido a inativação/passivação do eletrodo por uma fina película de polímeros não condutores na superfície do eletrodo, resultante de reações consecutivas de íons orgânicos radicalares<sup>35</sup>.

Apesar destes eletrodos apresentarem uma baixa eficiência de degradação, uma saída para vencer está falta de atividade via oxidação direta é a utilização de íons  $\text{Cl}^-$  com formação de espécies de cloro ativo ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$  e

$\text{OCl}^-$ ). Esta geração das espécies acontece via eletroxidação *in situ* de íons  $\text{Cl}^-$  presentes no meio eletrolítico<sup>36,50-51</sup>.

Como visto anteriormente, o método eletroquímico possui várias vantagens por não utilizar (ou não utilizam) grandes quantidades de reagentes químicos, é de fácil implementação e usa o elétron como reagente principal. No entanto, existe um elevado consumo energético, o que pode levar a um problema de implementação em escala industrial; limitações com relação à transferência de massa, ou seja, há necessidade do transporte forçado (convecção) dos poluentes orgânicos até a superfície do ânodo além da exigência de condutividade elétrica da solução a ser tratada.

Desta maneira e considerando a baixa concentração dos poluentes orgânicos (menores que  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em águas superficiais, geralmente a aplicação do método eletroquímico convencional nas referidas concentrações resultaria em uma eficiência de corrente muito baixa, bem menor que 50% e, desta forma, um exagerado consumo energético. Em outras palavras, o método eletroquímico convencional é inadequado.

Com interesse em melhorar o desempenho dos tipos de tratamentos e processos para descontaminação de poluentes em meio aquoso, esforços têm sido praticados como o acoplamento de métodos, avaliando um possível efeito sinérgico. Uma alternativa, por exemplo, é a eletrogeração *in situ* de espécies oxidantes de cloro ativo ( $\text{Cl}_2$  e, principalmente,  $\text{HClO}$ ) e sua posterior homólise com utilização de radiação eletromagnética do tipo UVC para geração de radicais ( $\text{HO}\cdot$ ) *in situ*, de acordo como investigado recentemente em nosso grupo de pesquisa<sup>24,52</sup>.

Os POA, como dito anteriormente, são compostos por uma série de processos com busca principalmente pela geração de radicais  $\text{HO}\cdot$  via diferentes processos, inclusive métodos eletroquímicos utilizando DDB, ADE e  $\text{PbO}_2$ , classificados como processos oxidativos avançados eletroquímico e-POA<sup>23</sup>. Existem processos que utilizam radicais ( $\text{SO}_4\cdot^-$ ) e cloro ( $\text{Cl}\cdot$ ), que geram radicais ( $\text{HO}\cdot$ ) e, por sua vez, também são classificados como e-POA, processos estes abordados a seguir.

## 1.5. DDB e ADE em Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos (e-POA)

Uma maneira interessante para obtenção de uma alta eficiência no processo de descontaminação de águas e efluentes é a combinação de técnicas, como por exemplo, a reação de Fenton com a oxidação eletroquímica. De fato, uma grande variedade de processos oxidativos avançados eletroquímicos – eAOP (do inglês – Electrochemical Advanced Oxidation Process)<sup>18</sup>, vêm sendo estudados<sup>53-54</sup>.

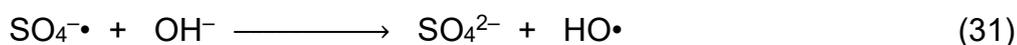
Uma alternativa promissora para o método eletroquímico é sua utilização para eletrogerar espécies oxidantes *in situ*, como espécies de cloro ativo ( $\text{Cl}_2$  e  $\text{HClO}$ ), com sua posterior homólise utilizando radiação eletromagnética do tipo UVC para a formação *in situ* de radicais hidroxila, conforme investigado recentemente em nosso grupo de pesquisa<sup>24-52</sup>. A utilização de ADE já é conhecida<sup>55</sup> e muito utilizada para eletrogeração *in situ* das espécies de cloro ativo, uma vez que um baixo sobrepotencial é necessário, ou seja, baixo consumo energético para a reação representada na equação 29.



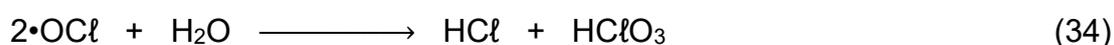
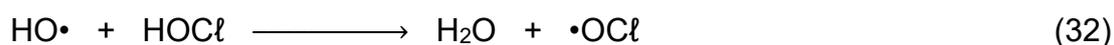
Em nosso grupo de pesquisa (LaPE), estudou-se ainda a homólise da espécie  $\text{HOCl}$  com íons  $\text{Fe}^{2+}$  e irradiação concomitante com luz do tipo UVA para a recuperação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  gerados e complexados com água ou ácidos carboxílicos<sup>24</sup>, em um processo conhecido como *tipo-Fenton*; contudo, devido à limitações do reservatório do sistema estudado e montado em bancada e, a baixa potência da lâmpada UVA utilizada (9 W), não foi possível atingir-se elevadas constantes de velocidades de mineralização (conversão da matéria orgânica à  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos). Mesmo assim, foi constatado por meio da hidroxilação do ácido benzoico e, conseqüente geração de ácido salicílico, que é possível a homólise do  $\text{HOCl}$  por íons  $\text{Fe}^{2+}$  para produção de  $\text{HO}\cdot$ . Diante disso, um dos objetivos desta tese de doutorado foi a utilização de reatores solares para o estudo da homólise do  $\text{HOCl}$ , bem como outros oxidantes como persulfato, peroximonosulfato e peróxido de hidrogênio ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ;  $\text{HSO}_5^-$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente), com e sem a adição de íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

Adicionalmente, existe a possibilidade de geração de radicais  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  partindo-se do sal precursor de persulfato sob irradiação UVC que apresenta uma eficiência quântica maior ( $\phi$  (254 nm,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )  $\sim 1,4 \text{ mol Es}^{-1(56)}$  em meio não oxigenado) do que aquela utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\phi$  (254 nm,  $\text{H}_2\text{O}_2$ )  $\sim 1,0 \text{ mol Es}^{-1(57)}$ ), potenciais de oxidação próximos (1,8 a 2,7 V para os radicais  $\text{HO}^\bullet$  dependendo do pH e de 2,5 a 3,1 V para os radicais  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  <sup>(58)</sup>) e maior tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ,  $\text{HO}^\bullet = <1 \mu\text{s}$  e  $t_{1/2}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-} \sim 30\text{-}40 \mu\text{s}$  <sup>(59)</sup>). Este maior tempo de meia-vida do radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  permite que ele se difunda pela solução, sem ocorrência de recombinação, ocorrendo desta forma a interação com o composto orgânico. A reação do radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  é principalmente ditada pela oxidação via 1 elétron (veja equação 30), além da abstração de hidrogênio e adição a duplas ligações do tipo C-C em compostos orgânicos<sup>60</sup>.

A depender do pH, o radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  pode também reagir com o íon  $\text{OH}^-$  (principalmente em pH > 9) para a produção de radicais  $\text{HO}^\bullet$ , conforme ilustrado na equação 31.



A geração de radicais  $\text{HO}^\bullet$  por meio da formação de espécies do tipo  $\text{HOCl}$  (eletrogerado *in situ* ou por meio da adição de  $\text{NaOCl}$ ) sob irradiação UVC é pouco explorada na literatura<sup>52</sup> em comparação com os oxidantes  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , apesar da equação 29 apresentar uma eficiência quântica ( $\phi$  (254 nm,  $\text{HOCl}$ )  $\sim 1,0 \text{ mol Es}^{-1(61)}$  similar à da homólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Conforme mostrado no trabalho de Bolton et al.<sup>61</sup>, a eficiência quântica da espécie  $\text{HOCl}$  pode aumentar com a concentração devido à reações de propagação parasitas em que o  $\text{HOCl}$  é consumido para a geração de outras espécies que não o radical  $\text{HO}^\bullet$ , conforme mostrado pelas equações 32 e 33.



Assim, apesar da facilidade de geração da espécie HOCl, problemas relacionados à possível geração de intermediários orgânicos clorados e formação de espécies inorgânicas do tipo oxihalatos, como o ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> (veja equação 34), fazem com que este oxidante seja pouco utilizado<sup>44</sup>. Por outro lado, a produção de tais espécies nocivas ao meio ambiente é dependente das condições operacionais utilizadas e não impedem que estudos básicos sejam feitos a fim de se avaliar comparativamente porcentagem de reação utilizando distintos oxidantes sob irradiação UVC.

Como dito anteriormente, o método catalítico (c-POA) compreende principalmente os processos baseados na reação de Fenton em que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em solução ácida (pH 3) e na presença de íons Fe<sup>2+</sup> produz o radical HO• (eq. 15). Frequentemente, luz do tipo UVA é irradiada na solução (foto-Fenton) para a recuperação dos íons Fe<sup>2+</sup> por meio da quebra dos complexos do íon Fe<sup>3+</sup> e geração adicional de radicais HO• (veja equações 16 e 17).

Os processos envolvendo a reação de Fenton, inclusive com sua vertente eletroquímica, ou seja, processos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton, foram e são extensivamente estudados na literatura<sup>32</sup>, incluindo processos do tipo-Fenton em que HOCl é utilizado como fonte de radicais hidroxilas (HO•)<sup>24,62</sup>, conforme descrito anteriormente, para a oxidação e mineralização de uma série de compostos orgânicos.

Apesar dos inúmeros trabalhos desenvolvidos na literatura, muito dos quais em distintas condições hidrodinâmicas e focados somente na eficiência de remoção dos compostos orgânicos, poucos trabalhos tentam estudar e entender as distintas reações de hidroxilação em distintas classes de compostos orgânicos, bem como as rotas de degradação para a geração de ácidos carboxílicos.

Desta forma, destaca-se recentemente, o estudo realizado em nosso grupo de pesquisa por Antonin et al.<sup>63</sup> para investigação do perfil de hidroxilação na molécula de cefalexina mediante o tratamento de suas soluções utilizando os métodos eletroquímico, eletroquímico foto-assistido (com luz UVA), eletro-Fered-Fenton e fotoeletro Fered-Fenton. Nestes dois últimos processos, tanto a adição de íons Fe<sup>2+</sup> como de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram feitas externamente, ou seja, não houve eletrogeração *in situ* destes compostos. Foi constatado que tanto nos processos eletroquímico e fotoeletro Fered-Fenton, as reações de hidroxilação foram mais

frequentes no anel beta-lactâmico do que no anel aromático. A única diferença observada nos ensaios de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas foi com relação às posições de hidroxilação no anel beta-lactâmico e no número e intensidade dos intermediários formados. Para o processo fotoeletro Fered-Fenton, houve um menor número e uma baixa intensidade no sinal dos intermediários ao passo que no processo eletroquímico houve um maior número de intermediários detectados com elevada intensidade no sinal. Estas características conduziram a uma diminuição acentuada da atividade antimicrobiana frente a bactéria *Escherichia coli* para a solução tratada com o método fotoeletro-Fenton, que é resultante da ruptura do anel beta-lactâmico, responsável pela toxicidade da cefalexina.

Assim, percebe-se que é fundamental o estudo mecanístico ao longo do processo de mineralização de um composto orgânico poluente, a fim de se entender as características de cada processo e suas constantes de velocidades de oxidação mediado pelo radical HO• frente à compostos orgânicos (estudo este que também faz parte desse projeto de doutorado).

No entanto, há uma preocupação com a desvantagem destes tipos de processos (e-AOP) e os demais que usam a energia elétrica e lâmpadas como fonte de energia, no que diz respeito ao elevado consumo de energia, apesar de alcançarem elevadas constantes de mineralização dos compostos orgânicos, até mesmo, os recalcitrantes. Além de serem processos que acontecem em sua grande maioria em escala de laboratório.

Desta forma, interessados em contornar estas desvantagens, surgem como uma alternativa a utilização de luz solar natural como uma forma de minimizar os custos, uma vez que as lâmpadas serão substituídas e, além disso, um maior volume de solução a ser tratada pode ser utilizado, tornando o processo mais sustentável.

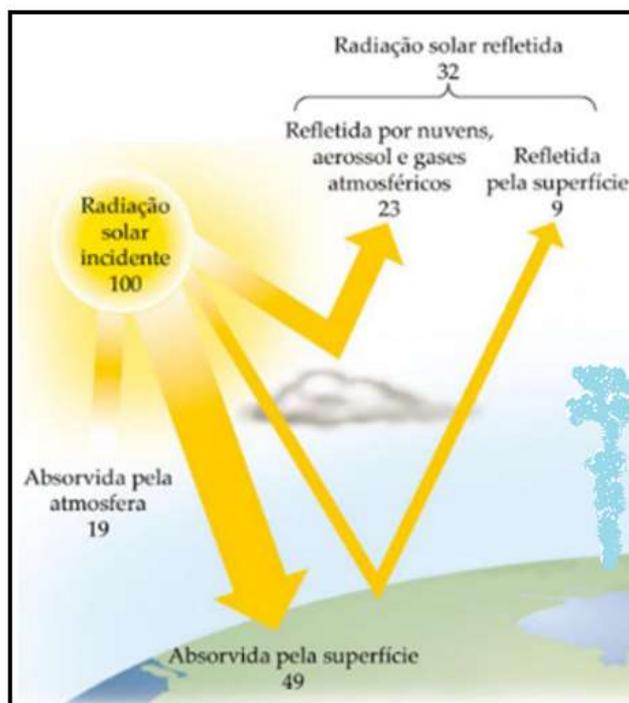
## 1.6. Métodos de tratamento de efluentes utilizando a luz solar

A busca por processos cada vez mais eficientes e, acima de tudo cada vez mais sustentáveis tem se destacado nos últimos anos. Diante disso, os POA e suas combinações, como é o caso do e-POA, destacam-se no quesito eficiência de mineralização dos compostos orgânicos e, dentre outras vantagens

como degradação de compostos não biodegradáveis<sup>64</sup>. No entanto, não são nem um pouco sustentáveis, uma vez que necessitam da utilização de lâmpadas e energia elétrica para sua aplicação. Dessa maneira, a utilização da luz solar surge como uma alternativa para o desenvolvimento de processos de descontaminação e remediação de águas contendo poluentes orgânicos de forma eficiente e sustentável<sup>65</sup>.

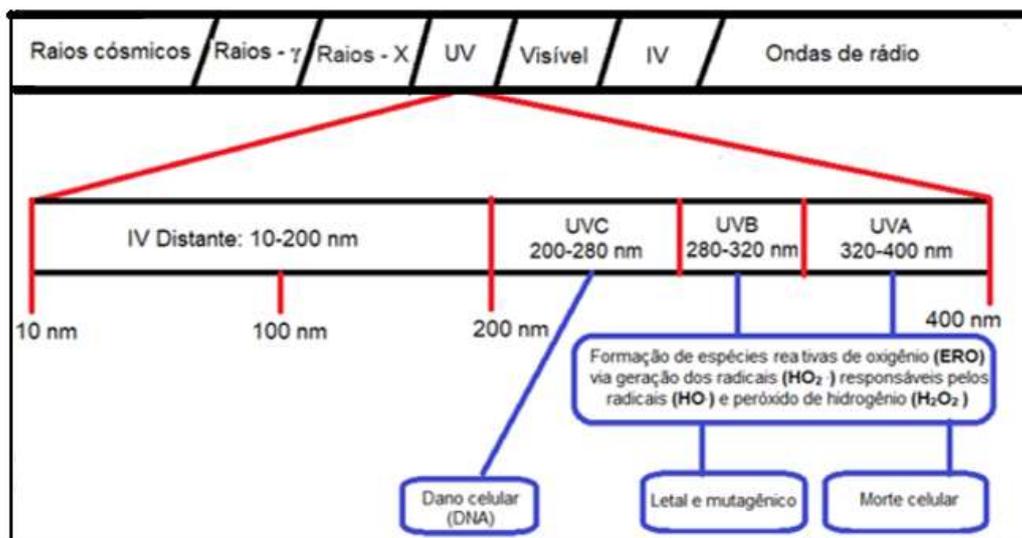
O Sol é uma estrela onde uma série de reações de fusão nuclear estão ocorrendo. Essas reações geram uma perda de massa que é transformada em energia e transmitida para fora do Sol como radiação solar. Já a radiação solar é um conjunto de radiações eletromagnéticas emitidas pelo Sol<sup>66</sup>. A radiação solar anual média que chega ao topo da superfície terrestre é de aproximadamente  $1366 \text{ W m}^{-2}$  (chamada “constante solar”) com uma variação de  $\pm 3\%$  devido a forma de elipse da órbita da Terra. No entanto, a radiação solar é atenuada quando os raios de sol passam pela atmosfera, como mostrada na Figura 6. Uma das formas de perda de energia é devido à capacidade terrestre de reflexão da energia solar. Aproximadamente 32% dessa energia é refletida de volta ao espaço por moléculas, aerossóis e nuvens na atmosfera ou pela própria superfície; 19% da radiação é absorvida pela atmosfera e, finalmente 49% atingem a superfície da terra<sup>67</sup>. Esta última pode ser dividida em duas componentes:

*Radiação direta* constituídas por radiação vinda diretamente do Sol e *radiação difusa* que são raios absorvidos pela atmosfera ou pela superfície da terra, modificando a direção original da luz solar até à superfície terrestre. A soma das duas radiações (direta e difusa) dá origem a radiação global. Como a Terra está continuamente exposta à radiação solar, sua intensidade em cada momento depende principalmente do ângulo de incidência determinado pela latitude, a estação e a hora do dia.



**FIGURA 6** - Distribuição da radiação solar incidente, absorvida e refletida sobre a superfície terrestre<sup>67</sup>. Adaptado de Carlesso et al. 2019.

A radiação ultravioleta (UV) é dividida em UVA (400-320 nm) conhecida como luz negra ou ondas longas; UVB (320-280 nm) ondas médias e por final UVC (280-200 nm) conhecida por UV-curta ou germicida (Figura 7). Quando a radiação solar atinge a estratosfera, a radiação de comprimento de onda inferior a 200 nm é absorvida na camada de ozônio. Em seguida, a atmosfera absorve fortemente a radiação entre 200-300 nm, e pouco menos entre 300-335 nm. Dessa forma, a radiação UV que chega à superfície é principalmente a radiação UVA, com pequena contribuição UVB. A quase totalidade (99%) da radiação ultravioleta que efetivamente chega a superfície terrestre é do tipo UVA, uma vez que a radiação UVB é parcialmente absorvida pelo ozônio da atmosfera e sua parcela que chega até a terra é responsável pelos danos à pele. Já a radiação UVC é totalmente absorvida pelo oxigênio e ozônio da atmosfera<sup>65</sup>. Um fato bastante interessante é a divisão e faixas da radiação UV. Cada faixa UV pode gerar diferentes danos e lesões em células de acordo com seu comprimento de onda, conforme apresentado na Figura 7.



**FIGURA 7** - Espectro eletromagnético: divisões, faixas de comprimento de onda e seus danos/lesões causados<sup>64</sup>. Adaptado de Malato et al. 2009.

Nos últimos anos, a fim de aumentar a eficiência e permitir a completa mineralização de compostos orgânicos, processos de degradação fotoquímica e fotoeletrocatalítica têm ganhado muita importância no estudo de tratamentos de águas residuárias, pois, permitem altas constantes de velocidades para mineralização e são operados em condições brandas com relação a temperatura e pressão<sup>68-69</sup>. Dentre os processos utilizados para degradação e mineralização dos compostos orgânicos, citados anteriormente, destacam-se principalmente os processos oxidativos avançados (POA) e os processos oxidativos eletroquímicos avançados (e-POA). Entretanto, devido seu alto custo (consumo energético) ele se torna inviável para uma futura aplicação industrial. Com isso, há um interesse muito grande na utilização de uma fonte alternativa de fótons. Neste sentido, o uso da radiação solar, inesgotável e livre como fonte geradora desses fótons em processos fotocatalíticos e fotoquímicos, apresenta-se de forma economicamente e ambientalmente sustentáveis.

Os métodos eletroquímicos (EQ) e fotoquímicos (FQ) baseiam-se tanto em reações com utilização da energia elétrica (eletroquímica) como auxílio da luz (fotoquímicas) para o mecanismo de degradação dos compostos orgânicos. A reação que ocorre via a absorção de energia na forma de luz tanto artificial, como natural (radiação eletromagnética) é conhecida como reação fotoquímica. Uma molécula orgânica (R) pode, após absorção de energia passar de seu

estado fundamental (R) para seu estado excitado (R\*) que são transitórios e, em seguida, apresenta-se com propriedades físicas e químicas diferentes do seu estado inicial (equação 35). No entanto, estas espécies geradas podem seguir dois caminhos distintos, serem degradadas ou retornarem a seu estado inicial.



Após a absorção de energia radiante pelas moléculas na forma de unidades quantizadas chamadas fótons, que deve conter uma energia necessária para excitação eletrônica específica e formação de radicais livres, acontece uma série de reações em cadeia<sup>69</sup>. Os processos fotoquímicos de oxidação ocorrem via transferência eletrônica para a seguinte geração do estado excitado (equação 35) e, em seguida, reagem com O<sub>2</sub> para formação de um cátion radical (C<sup>•+</sup>) e um ânion radical (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), de acordo com a equação 36. Estas espécies podem degradar-se ou formar novas moléculas, devido a sua alta reatividade<sup>69</sup>. Além disso, o composto orgânico (R) em questão pode sofrer homólise, equação 37, para formar os íons radicais que irão reagir com o O<sub>2</sub> (equação 38). Todavia, a geração de radicais via homólise de uma ligação do tipo C-X é ineficiente e complementar ao processo de degradação mediada por radicais HO•.



De acordo com Legrini e colaboradores<sup>69</sup>, alguns fatores como o comprimento de onda ( $\lambda$ ) de excitação (energia do fóton) correspondente a transição eletrônica; a secção transversal do meio de absorção; concentração de O<sub>2</sub> dissolvido e rendimento quântico são fatores cruciais para a fotodegradação dos compostos orgânicos. Com isso, espera-se que a reação da molécula poluente (R) com a radiação UV tenha inicialmente uma etapa de excitação (equação 35), seguida pela etapa de degradação e/ou retornando ao seu estado inicial (equação 39).



Uma equação bastante importante e que ajuda a entender os processos fotoquímicos que normalmente usam a radiação ultravioleta (UV) é a equação de Planck (40):

$$E(\lambda) = \frac{hc}{\lambda} \quad (40)$$

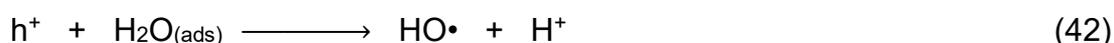
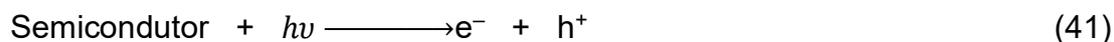
Onde  $E(\lambda)$  é a energia de um fóton associada a um determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação;  $h$  é a constante de Planck e possui o valor de  $6,626 \times 10^{-34}$  J s e  $c$  é a velocidade da luz com valor de  $3,0 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>. Além dos parâmetros descritos anteriormente sobre a fotodegradação dos compostos orgânicos, outro fator sobre os processos fotoquímicos diz respeito a: 1) capacidade de absorção da radiação incidente dos compostos a serem degradados; 2) o rendimento quântico e 3) estabilidade e simplicidade dos subprodutos de fotodegradação<sup>69-70</sup>.

De maneira geral, catálise segundo a IUPAC (do inglês: International Union of Pure and Applied Chemistry) é o processo pelo qual ocorre um aumento na constante de velocidade da reação após a adição de uma substância, isso sem modificar a energia de Gibbs padrão. A catálise pode acontecer de forma *homogênea* onde, tanto o catalisador como as espécies reativas estão no mesmo estado físico, ou, por outro lado, processos reacionais que ocorrem em uma interface ou próxima a ela entre as fases, ou seja, no limite entre duas fases (sólido-líquido; sólido-gás ou líquido-gás) são denominados de *heterogêneos*<sup>71</sup>.

Nos processos fotocatalíticos homogêneos, tanto o catalisador e as espécies reativas se encontram no mesmo estado físico, assim como os processos heterogêneos ocorrem no limite entre duas fases distintas. No entanto, neste procedimento há irradiação de luz, seja artificial ou natural para então ocorrer um aumento na constante de velocidade da fotorreação. Nos últimos anos, tanto a fotocatalise homogênea como a heterogênea têm ganhado muito destaque dentre os processos oxidativos avançados (POA), bem como nos processos oxidativos eletroquímicos avançados (e-POA). A seguir serão destacados a fotocatalise heterogênea e homogênea juntamente com suas vantagens e desvantagens.

Dentre os exemplos de fotocatalise heterogênea destaca-se principalmente o uso do semicondutor dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), devido a suas excelentes propriedades como inércia química, fotoestabilidade além de seu baixo custo. Entretanto, existem vários outros tipos de materiais como a série de calcogênios metálicos (CdS, ZnS, CdSe, ZnSe, CdTe) e também óxidos metálicos (TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>)<sup>64</sup>

O mecanismo de geração dos radicais HO• e, conseqüente oxidação dos compostos orgânicos, acontece via formação de pares elétron-lacuna e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> (equação 41). Após incidência da luz e fotogeração do par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> ocorre o processo de oxidação e redução, onde as moléculas de água adsorvidas ou ânions hidroxilas no semicondutor/catalisador são oxidadas dando origem aos radicais hidroxilas. Como normalmente o processo realiza-se em condições aeróbicas, ocorre a redução do oxigênio, formando o radical superóxido (equações 42 a 44). E, finalmente acontece a oxidação dos poluentes orgânicos adsorvidos na superfície do catalisador pelos radicais (HO•)<sup>64,70</sup>.



Dentre várias características que a fotocatalise heterogênea apresenta para tratamento de efluentes contaminados, destacam-se: 1) processos acontecem em temperatura e pressão ambiente; 2) o oxigênio requerido para reação é utilizado da atmosfera; 3) catalisador, podendo ser reutilizável (no caso do TiO<sub>2</sub>) e 4) a fonte de fótons pode ser renovável, o Sol<sup>64</sup>. Por outro lado, algumas desvantagens podem ser encontradas como 1) requerem técnicas específicas para separação do catalisador (no caso do TiO<sub>2</sub>); 2) baixo rendimento quântico (razão entre moléculas reagentes e fótons absorvidos) e 3) baixas constantes de velocidades de degradação.

Já a fotocatalise homogênea destaca-se com relação a heterogênea, pois, primeiramente evita-se problemas de transporte e não há necessidade de um meio material (substrato) para que a fotorreação aconteça, o que de certa forma

diminui o custo do processo. Sem contar que o tempo de tratamento pode ser aumentado, uma vez que seja dosado de tempos em tempos o oxidante. Em contrapartida, esse processo pode ser utilizado somente uma vez, no entanto, ainda pode ser mais barato que os materiais catalíticos (semicondutores), por exemplo, além de não necessitarem muitas vezes de um longo e oneroso processo de produção. O que tornaria mais distante em uma aplicação industrial<sup>32,64</sup>.

Por outro lado, os métodos caracterizados pelo uso da radiação UV juntamente com espécies oxidantes, aqui denominados baseados em UV, são interessantes e usam a radiação UV juntamente com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ); espécies de cloro ( $Cl_2$  e  $NaOCl$ ); persulfato ( $PS/S_2O_8^{2-}$ ) e peroximonosulfato ( $PMS/HSO_5^-$ ). Estes compostos podem sofrer uma ruptura homolítica e gerar radicais com alto poder de oxidação como hidroxila ( $HO\bullet$ ), espécies radicalares de cloro ( $Cl\bullet$  e  $ClO\bullet$ ) e radicais sulfatos ( $SO_4^{\bullet-}$ ), lembrando que todas essas espécies ( $Cl\bullet$ ;  $ClO\bullet$  e  $SO_4^{\bullet-}$ ) possuem capacidade de reagirem, gerando o radical hidroxila ( $HO\bullet$ ) com alto poder oxidante (seção 1.5 ) e, finalmente ajudar durante o processo de degradação dos compostos orgânicos em questão<sup>23</sup>. Cabe ressaltar que nesta tese será utilizada a radiação solar para homólise dos oxidantes  $H_2O_2$ ;  $HOCl$ ;  $S_2O_8^{2-}$  e  $HSO_5^-$  na presença de íons  $Fe$ , uma vez que parte da radiação do espectro solar é similar a radiação de comprimento de onda do tipo UVA. Esta radiação caracteriza-se por ser capaz de quebrar os complexos de íons  $Fe$  com  $H_2O$  e ácidos orgânicos de 2 ou 3 átomos de carbono e gerar os radicais oxidantes de interesse<sup>24</sup>.

Considerando o exposto acima e, principalmente, o interesse na investigação do estudo comparativo de distintos processos oxidativos avançados eletroquímicos (e-POA), esta tese de doutorado teve como objetivo a comparação de distintos processos e-POA sob irradiação UVA e UVC, na presença ou ausência de íons  $Fe^{2+}$ . Além disso, foi testado um reator solar em escala semi-piloto para a homólise *in situ* dos oxidantes  $H_2O_2$ ;  $HOCl$ ;  $S_2O_8^{2-}$  e  $HSO_5^-$  na presença de íons  $Fe^{2+}$ . Uma possível aplicação destes processos de tratamento seria uma indústria de venda e comercialização de agrotóxicos, por exemplo. Uma vez que a mesma é responsável por suas embalagens, que na maioria das vezes não passam por um processo de lavagem e remoção dos constituintes químicos nocivos, como por exemplo os agrotóxicos. Após o estudo

realizado durante este projeto de doutorado, acredita-se que seria possível a realização de um tratamento descentralizado, onde inicialmente a empresa recolheria as embalagens contaminadas para sua lavagem e consecutiva eliminação dos contaminantes restantes via o processo utilizando o reator solar de forma barata e sustentável. Além disso, diminuiria também o lançamento e descarte das embalagens, pois, após o processo de lavagem e descontaminação esse frasco retornaria para linha de produção. No entanto, cabe destacar que um estudo detalhado com relação à análise de custos para implementação, se faz necessário, uma vez que foi realizado somente experimentos de caráter técnico-científico para os processos de degradação do poluente-modelo.

## 1.7. OBJETIVOS

### 1.7.1. Objetivos Gerais

O presente projeto de doutorado teve por finalidade:

i) comparar o desempenho, em condições previamente estudadas, de distintos processos oxidativos avançados eletroquímicos (e-POA) sendo eles o eletroquímico, eletroquímico foto-assistido (UVA e UVC), eletro Fered-Fenton, fotoeletro Fered-Fenton, HOCl/UVC e *tipo*-Fenton (HOCl/UVA/Fe<sup>2+</sup>) durante a oxidação e mineralização do imidacloprida. Pretendeu-se fazer um estudo mecanístico detalhado dos principais intermediários orgânicos de elevada massa molar gerados;

ii) montar e utilizar um reator solar empregando processos Fenton solar e *tipo*-Fenton solar para a oxidação e mineralização do inseticida imidacloprida via homólise *in situ* de oxidantes como o ácido hipocloroso, peróxido de hidrogênio, persulfato de sódio e peroximonosulfato (HOCl; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> e HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>, respectivamente) na presença de íons Fe<sup>2+</sup>;

iii) estudar os principais radicais (HO• e SO<sub>4</sub>•-) atuantes durante o processo de oxidação do IMDC, processos não-radicalares (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) em escala de bancada e utilizando um simulador solar.

### 1.7.2. Objetivos específicos

Especificamente, pretendeu-se:

- i) Realizar e comparar ensaios de degradação do inseticida imidacloprida utilizando os seguintes métodos: a) eletroquímico, b) eletroquímico foto-assistido com lâmpadas UVA ou UVC, c) eletro Fered-Fenton, d) fotoeletro Fered-Fenton com lâmpadas UVA ou UVC na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e) *tipo*-fotoeletro-Fenton sem ou com lâmpadas UVA e UVC na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{HOCl}$  produzido *in situ* e f)  $\text{HOCl/UVC}$  com a eletrogeração *in situ* de  $\text{HOCl}$  e irradiação com luz UVA, *tipo*-Fenton ( $\text{HOCl/UVA/Fe}^{2+}$ );
- ii) Analisar o consumo de oxidantes por meio de técnicas analíticas específicas;
- iii) Analisar o decaimento da concentração do inseticida imidacloprida por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e análise do teor de carbono orgânico total (COT);
- iv) Identificar os principais intermediários gerados (cadeia longa ou curta) por meio de CLAE acoplada à espectrometria de massas (CLAE-EM/EM). Para os intermediários de cadeia curta, neste caso representados pelos ácidos carboxílicos, a identificação foi efetuada apenas por CL;
- v) Identificar os principais radicais atuantes durante o processo de oxidação do imidacloprida, utilizando agentes sequestrantes como isopropanol ( $\text{HO}\cdot$ ), álcool terc-butílico ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ;  $\text{HO}\cdot$  e processos não-radicalares com a utilização do álcool furfurílico ( $^1\text{O}_2$ ), em escala de bancada e experimentos realizados utilizando simulador solar;
- vi) Montar um reator solar aproveitando a estrutura já existente no Departamento de Gestão de Resíduos - DeGR da UFSCar;
- vii) Testar o reator solar frente à homólise *in situ* dos oxidantes  $\text{HOCl}$  (adicionado na forma de  $\text{NaOCl}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (PS) e  $\text{HSO}_5^-$  (PMS) na presença e ausência de íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

# **CAPÍTULO 2 – MATERIAL E MÉTODOS**

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

A seguir neste capítulo serão apresentados o material e os métodos utilizados para a realização experimental desta tese de doutorado. A execução da parte experimental desta pesquisa está dividida basicamente em *duas etapas*: primeiramente, experimentos na escala de *bancada* (Reator de 1 L) e, depois em maior escala (Reator 20 L) utilizando um *reator solar* situado na UFSCar, no Departamento de Geração de Resíduos - DeGR. Serão descritos adiante os equipamentos, soluções, eletrodos, sistema eletroquímico, reator solar e procedimentos experimentais utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

### 2.1. Reagentes e solventes

Os reagentes e solventes químicos utilizados neste trabalho foram de grau analítico, utilizados sem purificação prévia e estão listados na Tabela 4. As soluções aquosas usadas foram preparadas utilizando água ultra-pura, a partir do sistema Millipore Milli-Q<sup>®</sup> com condutividade de 18,2 MΩ cm. O pH das soluções, quando necessário, foi ajustado com soluções diluídas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH.

### 2.2. Equipamentos e métodos

Antes de quaisquer medidas os equipamentos eram aferidos e, quando necessário, todas as metodologias vistas e revisadas de acordo com suas normas e procedimentos.

Medidas de pH foram realizadas em um aparelho de medição de pH da marca Micronal modelo AJX-511. O aparelho era calibrado antes de todas as leituras com soluções-padrão de pH 3,0 e 7,0.

**TABELA 4** - Solventes e reagentes utilizados

<i>Reagentes e solventes</i>	<i>Procedência</i>	<i>Pureza / Concentração</i>
Imidacloprida (IMDC)	Milenia AgrociênciasS/A	200 g L <sup>-1</sup>
Ácido Sulfúrico	J.T. Baker	97,9 %
Ácido Clorídrico	J.T. Baker	37,0 %
Ácido Fosfórico	Synth	85,0 %
Ácido Fórmico	J.T. Baker	88,0 %
Peróxido de Hidrogênio	Synth	29,0 %
Cloreto de Sódio	Qhemis	99,0 %
Cloridrato de Hidroxilamina	Mallinckrodt	99,0 %
1,10 – Fenantrolina Monohidratada	Sigma Aldrich	99,0 %
Tiocianato de Potássio	Merck	99,0 %
Iodeto de Potássio	Synth	99,0 %
Hidróxido de Sódio	Qhemis	99,0 %
Persulfato de Sódio	Sigma Aldrich	99,0 %
Sulfato heptahidratado de Ferro	Sigma Aldrich	99,9 %
Dicromato de Potássio	J.T. Baker	99,9 %
Metanol	J.T. Baker	99,9 %
Ácidos Carboxílicos	Sigma-Aldrich ( <i>Todos</i> )	Grau HPLC
Metavanadato de Amônio	Riedel-de Haën	99,5 %
Formazina	SpecSol®	99,0 %

**Fonte:** Próprio autor

Todas as medidas de massa foram feitas com auxílio de uma balança analítica Mettler Toledo, modelo AB204. Antes de todos os procedimentos de medição verificava-se o nível da mesma com a bancada na qual estava disposta. Quando necessário, os reagentes sólidos eram dissolvidos e solubilizados com auxílio de uma lavadora ultrassônica Unique, modelo Ultra Cleaner USC-2850A.

Para as medidas de turbidez foi construída uma curva de calibração (Apêndice A) via método colorimétrico com uma solução padrão de turbidez de

formazina 4000 NTU. As medidas foram realizadas em um colorímetro da marca Hach e modelo DR/890.

As análises de CLAE para o acompanhamento da degradação foram medidas com auxílio de um cromatógrafo Shimadzu, modelo 20A, constituído por duas bombas LC-20AD, detector UV-Vis SPD-20AD e um injetor automático SIL-20AD, gerenciados por um controlador CBM-20AD. Nas condições otimizadas, o acompanhamento da concentração do IMDC em função do tempo de eletrólise foi realizado por CLAE. As condições de medidas cromatográficas para eluição do IMDC foram: i) fase móvel, mistura de uma solução aquosa de ácido fórmico 0,1% (em volume) e metanol na proporção 80:20, utilizando uma vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup>; ii) fase estacionária, uma coluna Kinetex C18-Phenomenex (fase reversa), compostas por partículas de 5 µm, dimensões de 4,60 mm de diâmetro interno e 150 mm de comprimento. A temperatura de injeção e o volume das análises foram 23 °C e 25 µL, respectivamente. De acordo com essas condições cromatográficas, a molécula de IMDC apresenta um pico de absorção em  $\lambda = 270$  nm com um tempo de retenção em torno de 5,4-5,6 min. Uma curva de calibração foi construída a fim de se obter uma relação linear entre a concentração do IMDC e a área do pico cromatográfico no intervalo de concentrações que variou de 1,5 a 120 mg L<sup>-1</sup> (Apêndice B). Devido à boa linearidade da curva obtida e o valor de R<sup>2</sup>, o acompanhamento da diminuição da concentração do poluente ao longo da eletrólise pode ser correlacionado diretamente com a área do pico no cromatograma.

Após estudos da otimização dos processos de oxidação e mineralização do IMDC, a determinação dos intermediários reacionais foi acompanhada por análises de CLAE acoplada a espectrometria de massas (CLAE-EM/EM). O equipamento de CLAE era da marca Shimadzu Nexera X2 equipado com duas bombas LC-30AD, autoinjeter SIL-30AC, forno para coluna CTO-20A e controladora CBM-20A. O cromatógrafo era acoplado com um espectrômetro de massas da marca AB SCIEX, modelo 3200 QTRAP®. Estes equipamentos estavam ligados a uma interface via um computador e eram controlados pelo software Lightsight®. Antes dos ensaios de CLAE-EM/EM, as amostras foram congeladas em N<sub>2</sub> líquido, desidratadas por um liofilizador (marca Terroni - modelo Enterprise I) durante um período de 24h. Após este período, as amostras

foram ressuspensas em metanol e filtradas com filtro do tipo seringa de PVDF e porosidade de 0,22  $\mu\text{m}$ . A Tabela 5 mostra as condições otimizadas dos parâmetros do espectrômetro de massas obtidos durante o processo de ionização no modo positivo.

**TABELA 5** - Condições operacionais utilizadas durante os processos de ionização para análise dos intermediários gerados via espectrometria de massas:

<i>Parâmetro / unidade</i>	<i>Valor</i>
Gás de cortina / psi	20
Temperatura da fonte / °C	650
Voltagem do electrospray / V	5500
Gás de aquecimento 1 / psi	50
Gás nebulizador 2 / psi	50
Potencial de orifício / V	36
Potencial de entrada / V	7,5

**Fonte:** Próprio autor

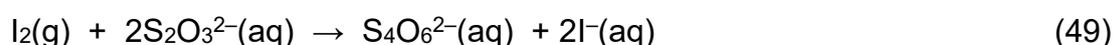
A eficiência do processo de degradação e conseqüente conversão a  $\text{CO}_2$  em termos de mineralização, foi avaliada após medidas de carbono orgânico total (COT) utilizando-se um equipamento da General Electric, modelo Sievers InnovOx ligado a um autoinjeter. Alíquotas de 10 ou 15 mL de amostra eram retiradas e diluídas convenientemente nos tempos 0, 1, 2, 4 e 6 h de tratamento. A análise do COT era baseada na diferença entre a medição do carbono total (CT: medidas realizadas nas condições supercríticas da  $\text{H}_2\text{O}$ , ou seja,  $\sim 220$  atm e  $375$  °C) e inorgânico (CI). Para a análise do CT era utilizada uma alíquota de uma solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  30% (m/V) e para a análise de CI uma alíquota de uma solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  6 mol  $\text{L}^{-1}$ . A concentração de CT e CI foi obtida pela análise do  $\text{CO}_2$  produzido por meio de um detector de infravermelho próximo em comparação com uma curva de calibração previamente construída.

Nas condições otimizadas, foram identificados também os ácidos carboxílicos de cadeia curta através de CLAE. As condições de medidas cromatográficas utilizadas para o analito foram: i) fase móvel, uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,5 mmol  $\text{L}^{-1}$ , com uma vazão de 0,5 mL  $\text{min}^{-1}$ ; ii) fase estacionária, uma coluna Rezex<sup>TM</sup> ROA-organic acid  $\text{H}^+$  (8%), da marca Phenomenex<sup>®</sup>, com

dimensões de 30 cm de comprimento e 7,8 mm de diâmetro interno, composta por partículas de 8 µm de diâmetro. O volume de injeção foi de 25 µL em temperatura ambiente. Os ácidos carboxílicos foram identificados e quantificados através da comparação dos tempos de retenção com curvas analíticas dos padrões previamente analisados em  $\lambda = 210$  nm (Apêndice F).

A fim de se desvendar os principais radicais atuantes na degradação do IMDC, medidas com agentes sequestrantes (*scavengers*) foram realizadas. Para tal, experimentos na presença de um álcool secundário (2-propanol) e um álcool terciário (2-metil-2-propanol ou álcool terc-butílico) foram realizados, ambos na concentração de 0,4 mol L<sup>-1</sup>. Medidas na presença de álcool furfúrico com concentração 0,05 mol L<sup>-1</sup> também foram realizadas. A concentração do IMDC foi monitorada por CLAE conforme as condições cromatográficas já descritas anteriormente, todas em tempos pré-determinados.

Titulações iodométricas<sup>73</sup> foram realizadas para a quantificação das espécies de cloro ativo nos experimentos que envolviam a utilização do ânodo dimensionalmente estável - ADE, como eletrodo de trabalho. As análises envolviam a retirada de alíquotas de 5 mL, em tempos pré-estabelecidos, e as determinações eram realizadas com uma solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> previamente padronizado. Antes das titulações, era adicionado um pequeno excesso de KI seguido da adição controlada de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1 mL de solução de amido (5%) como indicador. Desta forma, após as espécies de cloro eletrogeradas oxidam o íon I<sup>-</sup> presente na solução de amido (reação 46) para I<sub>2</sub>. Este último na presença de excesso de íon I<sup>-</sup> forma I<sub>3</sub><sup>-</sup> (reação 47) que se complexa com a macromolécula amilose formando um composto de coloração azul (reação 48). Com a adição dos íons S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ocorre a redução do I<sub>2</sub> a I<sup>-</sup> (reação 49) e fazendo com que o equilíbrio das reações 47 e 48 sejam deslocados. Ao final, a descoloração indica que todo o I<sub>2</sub> resultante da reação com Cl<sub>2</sub> foi consumido.



O acompanhamento do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante o processo e nas condições inicialmente estudadas foram avaliados via método colorimétrico (UV-Vis). Este método forma o complexo peroxomolibdato levemente amarelo em meio ácido, após adição de íons molibdato em presença de peróxido de hidrogênio. Após formação do complexo, sua leitura foi realizada por espectrofotometria UV-Vis, em  $\lambda = 350$  nm; para tais determinações, foi construída uma curva de calibração, utilizando soluções de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] na faixa de 0,010 a 1,0 mmol L<sup>-1</sup> (Apêndice C). As medidas de absorvância na região do UV-Vis foram realizadas usando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800. Tais determinações foram realizadas após modificações feitas por Wächter, 2019<sup>74</sup>.

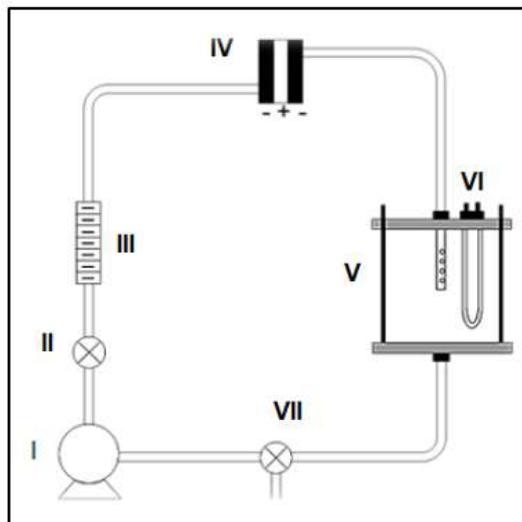
Já para as medidas do acompanhamento do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para os experimentos de eletrólise fotoassistidas ou não que envolviam a adição de íons Fe<sup>2+</sup> (1mmol L<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (25; 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>), utilizou-se um procedimento adaptado de Nogueira et al.<sup>75</sup>. A curva de calibração (Apêndice D) com concentração entre 1,70 a 109 mg L<sup>-1</sup> foi utilizada para as determinações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 2.3. Sistema eletroquímico/fotoquímico em fluxo e reator eletroquímico tipo filtro-prensa para degradação do IMDC

A seguir, será descrito o sistema eletroquímico e fotoquímico, bem como o reator eletroquímico tipo filtro-prensa utilizado para a realização dos experimentos de eletrólise.

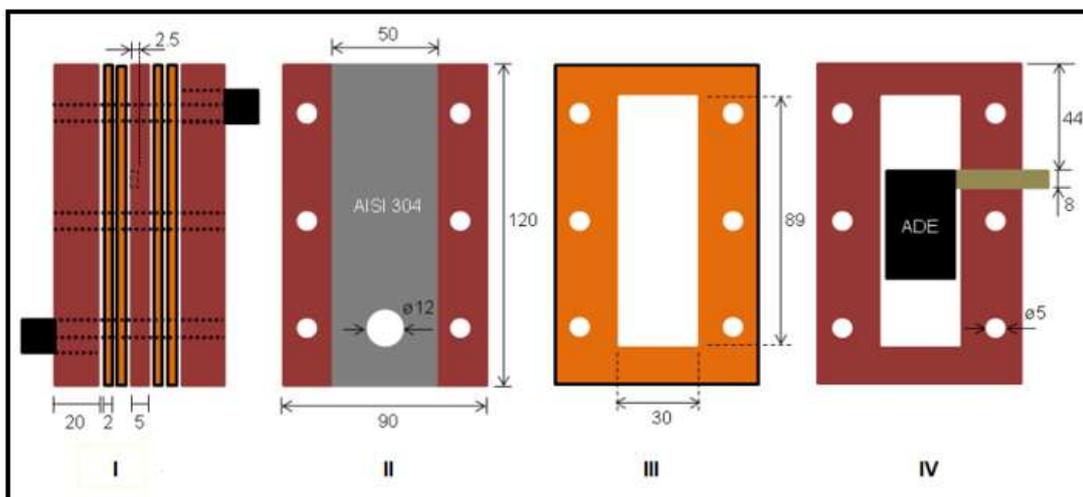
O sistema em fluxo utilizado na degradação eletroquímica e fotoquímica do IMDC está esquematizado na Figura 8. O sistema apresenta tubos e conexões em PVC sendo composto por: (I) bomba centrífuga (alimentação do sistema, em circulação); (II) válvula para ajuste da vazão; (III) rotâmetro; (IV) reator (célula) eletroquímico(a) em fluxo do tipo filtro-prensa; (V) reator fotoquímico/reservatório termostatizado (continha um termômetro, além de um medidor de pH); (VI) tubo de quartzo para inserção da lâmpada e (VII) válvula para dispensar a solução. Uma fonte de corrente/potencial da marca Impac, modelo 3645 DC, com voltagem nominal máxima de 36 V e 3 A; um banho termostático da marca Ethik Technology, modelo 521-2D; uma bomba centrífuga

magnética da marca Bomax, modelo NH-40PX-T com potência de 20 W foram utilizados no sistema de degradação eletroquímica.



**FIGURA 8** - Esquema do sistema em fluxo utilizado para os ensaios de eletrólise. Figura adaptada do trabalho de Coledam et al.<sup>24</sup> Figura reproduzida com permissão de Applied Catalysis. B, Environmental (2016). Copyright© 2016, Applied Catalysis. B, Environmental.

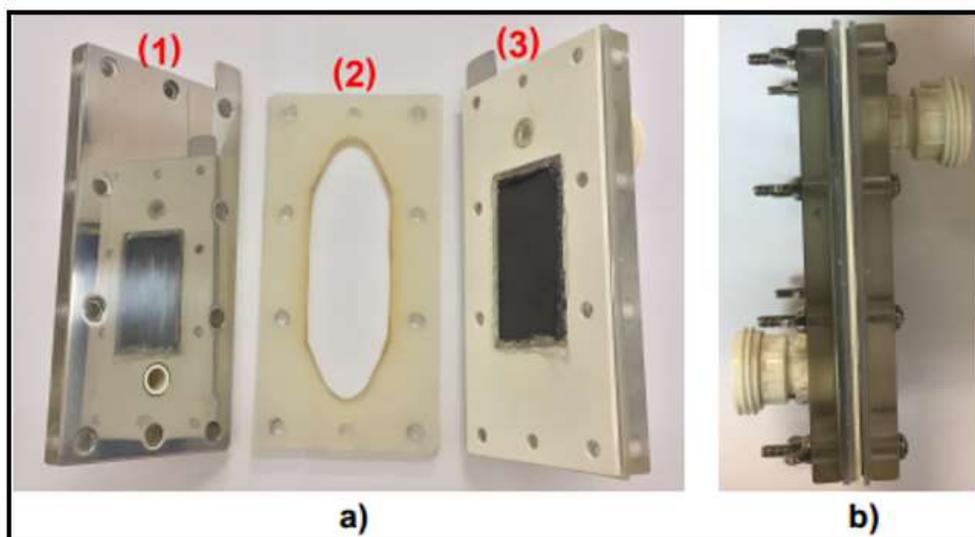
Para a realização dos estudos de comparação entre os distintos processos, experimentos de eletrólises foram realizados com dois tipos de reatores eletroquímicos do tipo filtro-prensa. O primeiro reator continha o anodo dimensionalmente estável (ADE – Fabricante: De Nora do Brasil S.A. e de composição nominal:  $Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ ) com  $24\text{ cm}^2$  de área geométrica exposta, e duas placas de aço inoxidável AISI 304 que foram utilizadas como contra-eletrodo. Estes dois eletrodos eram fixados em placas de acrílico e a célula, quando montada, era presa por parafusos. A fim de manter a vedação da célula, duas mantas de silicone (2 mm de espessura) eram posicionadas entre cada placa de acrílico. Maiores informações podem ser consultadas no trabalho de Montes et al.<sup>73</sup> e Coledam et al.<sup>24</sup> A Figura 9 adaptada do trabalho de Coledam et al.<sup>24</sup> a seguir representa o esquema do reator eletroquímico fechado (I) e aberto, com suas respectivas partes (II), (III) e (IV).



**FIGURA 9** - Representação esquemática do reator eletroquímico utilizado durante o processo de degradação da IMDC: I) célula montada e fechada contendo duas membranas de silicone; II) placa de aço inoxidável AISI 304 presa em uma placa acrílica; III) membrana de silicone e IV) placa acrílica contendo o eletrodo de ADE. Todas as dimensões mostradas na figura são em milímetros. Figura adaptada de Coledam et al.<sup>24</sup>

Para o segundo tipo de sistema utilizado, o reator eletroquímico estava equipado com um anodo de diamante dopado com boro - DDB (substrato de Si, dopagem nominal de 100 ppm e fabricante NeoCoat – Suíça), com 24 cm<sup>2</sup> de área geométrica exposta à solução e um contra-eletrodo de aço inox (AISI 304). O mesmo sistema em fluxo conforme citado anteriormente foi utilizado.

No reservatório do sistema (Figura 8) foi colocado um tubo de quartzo ( $\varnothing_{EXT} = 3,44$  cm, espessura da parede = 0,22 cm e comprimento = 16,0 cm), o qual foi submerso no reservatório com a solução a degradar. Dependendo do tipo de processo a ser investigado, utilizava-se uma lâmpada que emitia luz na região do UVC ou UVA. O reator eletroquímico contendo o eletrodo de DDB pode ser visto na Figura 10, retirado do trabalho de Wächter, 2019<sup>74</sup> aberto em (a) e fechado (b).



**FIGURA 10** - Reator eletroquímico tipo filtro-prensa: a) aberto, constituído por: 1) contra-eletrodo de aço inoxidável, 2) manta de silicone e 3) anodo de DDB; b) montado. Figura retirada do trabalho de Wächter, 2019<sup>74</sup>.

Na primeira parte, quatro processos distintos foram investigados para a oxidação e mineralização do inseticida IMDC ( $50 \text{ mg L}^{-1}$  ou  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ): *i*) oxidação eletroquímica (OE) usando um eletrodo de DDB (100 ppm de boro depositado sobre substrato de Si, adquirido da NeoCoat SA - Suíça) com  $24 \text{ cm}^2$  de área exposta como ânodo e placa de aço inoxidável AISI 304 como cátodo; *ii*) oxidação eletroquímica fotoassistida usando uma lâmpada 9W UVA ( $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ ) ou UVC (254 nm) protegida por um tubo de quartzo posicionado dentro do reservatório; *iii*) eletro Fered-Fenton (EF-Fered) por meio da adição prévia à solução de IMDC a ser tratada de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$  ( $0,278 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e  $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  ( $136 \mu\text{L L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrado a cada hora - otimizado em trabalho anterior [43]); *iv*) fotoeletro Fered-Fenton (FEF-Fered) usando as mesmas condições descritas em *iii*) e irradiado por um UVA de 9W ( $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ ) ou UVC (254 nm) conforme descrito em *ii*). A irradiância das lâmpadas UVA e UVC foram  $6,0$  e  $20,2 \text{ mW cm}^{-2}$ , respectivamente, medida a uma distância de 1 cm do tubo de quartzo (detalhes ver [25]).

Para o processo eletroquímico fotoassistido usando um ADE sob irradiação UVC (processo HOCl/UVC), um ânodo ADE (Ti /  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  de composição nominal da De Nora Brasil Ltda) com  $24 \text{ cm}^2$  ( $4,16 \text{ cm} \times 2,75 \text{ cm}$  -

cada face) da área exposta e foram utilizadas duas placas de aço inoxidável AISI 304 como cátodo. A distância entre os eletrodos foi em torno de 5 mm para ambas as células de fluxo. Uma lâmpada UVC de 9 W (mesma irradiância anterior) também foi posicionada no reservatório do sistema eletroquímico e protegida por um tubo de quartzo.

Ambos os sistemas estudados e os distintos processos de degradação e mineralização do IMDC foram investigados mantendo as seguintes condições experimentais constantes: volume de solução (1,05 L), concentração de IMDC (50 mg L<sup>-1</sup>), eletrólito-suporte (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>), velocidade de escoamento (0,3 m s<sup>-1</sup>), pH (3), densidade de corrente (10 mA cm<sup>-2</sup>) e temperatura (25 °C). A fim de se manter a mesma velocidade de escoamento para ambas as células em fluxo, a vazão das células em fluxo contendo o ADE e DDB foram de 7 e 3 L min<sup>-1</sup>, respectivamente. Quando o estudo foi realizado com ADE, o poluente foi solubilizado na presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e NaCl 1 g L<sup>-1</sup>. Nos experimentos envolvendo adição de Fe<sup>2+</sup>, somente com o DDB, suas concentrações foram de 1 mmol L<sup>-1</sup>. Os valores mantidos constantes são frutos de vários trabalhos publicados e condições estudadas pelo nosso grupo de pesquisa.

Antes de iniciar os ensaios de degradação, era realizada uma limpeza do reator eletroquímico com água deionizada, seguido de um pré-tratamento em condições anódicas do eletrodo utilizado (DDB ou ADE) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e aplicando-se 20 mA cm<sup>-2</sup> durante 15 min, a fim de oxidar possíveis espécies orgânicas adsorvidas.

#### 2.4. Eficiência energética e grau de mineralização dos processos oxidativos avançados eletroquímicos (e-POA)

A eficiência de corrente de mineralização (*ECM*) pode ser calculada de acordo com a equação (50) proposta no trabalho de Brillas et al.<sup>22</sup>:

$$ECM(\%) = \frac{\Delta(COT)_t n F V}{4,32 \times 10^7 m I t} \times 100 \quad (50)$$

onde  $\Delta(COT)_t$  é a remoção de COT (mg L<sup>-1</sup> de carbono) após um tempo  $t$  (h);  $n$  é o número de elétrons trocados na reação, considerando a mineralização

completa da molécula de IMDC (66, vide equação 51 e assumindo que somente íons  $\text{NO}_3^-$  são formados<sup>76</sup>),  $F$  a constante de Faraday,  $V$  é o volume da solução (L),  $4,32 \times 10^7$  fator de conversão ( $3600 \text{ s h}^{-1} \times 1200 \text{ mg mol}^{-1}$  de carbono),  $m$  o número de átomos de carbono da molécula de IMDC e  $I$  a corrente elétrica aplicada (A). Este parâmetro é muito importante para estudos sobre o processo de mineralização, uma vez que o mesmo fornece a fração de corrente total aplicada gasta no processo de mineralização.



Outro parâmetro bastante importante é o grau de conversão a  $\text{CO}_2$  ( $\varphi$ ) que foi calculado pela relação (equação 52) das percentagens de remoção de COT e do IMDC, conforme proposto por Miwa et al.<sup>77</sup>:

$$\varphi = \frac{\%[\text{COT}]_{\text{removido}}}{\%[\text{IMDC}]_{\text{removido}}} \quad (52)$$

O valor de  $\varphi$  fornecido estima a conversão das moléculas de IMDC e seus intermediários a  $\text{CO}_2$ . Desta forma,  $\varphi$  pode assumir valores entre 1 (mineralização total) e 0 (não mineralização).

Finalmente, o consumo de energia por unidade de massa de COT removido ( $w$ ) para os e-POA foram calculados de acordo com Aquino et al.<sup>78</sup>:

$$w = \frac{UIt}{\Delta[X]V} \quad (53)$$

Onde  $U$  é o potencial de célula médio;  $I$  é a corrente elétrica aplicada ao sistema (A);  $t$  o tempo de reação (h);  $P$  é a potência nominal da lâmpada UVA/UVC utilizada (W),  $\Delta[X]$  é a variação de concentração de IMDC ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ou COT ( $\text{mg L}^{-1}$ ) após um certo tempo, e  $V$  o volume da solução tratada.

## 2.5. Reator Solar e experimentos em escala semi-piloto

A seguir, serão descritos os equipamentos e métodos utilizados para os experimentos realizados em maior escala, ou seja, no reator solar que está situado no Departamento de Gestão de Resíduos - DeGR e que possui

capacidade de operação máxima de 20 L. Extrações de dados via estação meteorológica para realização das pesquisas e demais informações sobre estes experimentos também serão detalhados.

### 2.5.1. Dados meteorológicos

Informações sobre os dados meteorológicos relacionados a temperatura e a radiação solar incidente no reator durante os experimentos foram coletados na internet, no site do Instituto Nacional de Meteorologia - INMET. Dados estes acessados online (Site: <http://www.inmet.gov.br/portal/>) durante a execução dos experimentos, diariamente. As coletas dos dados eram feitas online e a estação meteorológica de observação de superfície automática (Figura 11) se encontrava instalada em local próximo ao DeGR, aproximadamente 100 metros de distância do local onde eram realizados os experimentos de degradação, e situada no interior do campus da UFSCar.



**FIGURA 11** - Estação Meteorológica para coleta de dados online via INMET, situada na UFSCar.

### 2.5.2. Reator solar

Para a execução experimental e coleta dos dados de degradação, um reator solar foi modificado aproveitando-se da estrutura existente no DeGR, conforme mostrado na Figura 12. O fotoreator era composto basicamente por três partes: I) estrutura metálica; II) reservatório e, III) tubos de vidro.

A estrutura metálica tinha 2,0 m de largura, 1,0 m de profundidade (parte mais alta) e 0,75 m de altura (parte mais baixa) estando situada na parte inferior à esquerda (vide Figura 12). Havia também uma caixa metálica para proteção

da bomba utilizada, o reservatório composto por um barrilete com capacidade para 20 L era colocado sobre uma estrutura metálica e, finalmente, a terceira parte composta pelos tubos de vidros (10 tubos de vidro borossilicato de 1,5 m de comprimento e 13 cm de diâmetro externo) dispostos paralelamente e que eram conectados por tubos PVC de ½ polegada. O reator solar era conectado ao tanque (barrilete de PVC) por tubulações e válvulas a uma bomba centrífuga (marca Mark Grunfos, modelo Nxdp-2,0 com potência nominal de 0,5 CV ou ~367 W), a qual fechava o sistema para recirculação do efluente. A vazão foi monitorada e ajustada por meio da coleta de volumes de H<sub>2</sub>O (Apêndice E).

As medidas de pH eram realizadas com auxílio de um aparelho de pH da marca Micronal modelo AJX-512. O aparelho era calibrado antes de todas as leituras com soluções-padrões de pH 3,0 e 7,0. A leitura da temperatura era realizada com um termômetro imerso no reservatório do sistema, onde havia um trocador de calor, permanecendo constante e em torno de 40 °C.



**FIGURA 12** - Visão frontal do reator solar montado do departamento de gestão de resíduos da UFSCar, utilizado para os experimentos de degradações.

O processo de fotodegradação foi acompanhado ao longo do tempo de irradiação solar e com início às 10 h da manhã até às 16 h da tarde, por meio de medidas de COT e CLAE. Antes do início de todos os experimentos, o reservatório era preenchido com 12 L de solução de IMDC e o pH era justado com NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para 3,0. Após ajuste, o sistema era deixado coberto sob agitação por cerca de 30 min. A adição manual de diferentes tipos de oxidantes (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HOCl, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> e HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>) em meio aquoso e já contendo IMDC na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, era efetuado de hora em hora, a fim de avaliar a constante de velocidade de oxidação e mineralização. Após estudos prévios, iniciou-se os testes no reator solar investigando-se a concentração de oxidante

(HOCl) nos seguintes valores: 3, 4 e 5 mmol L<sup>-1</sup>. Após estudos destes valores frente à oxidação e mineralização da IMDC, investigou-se a influência da adição de íons Fe<sup>2+</sup> (0,5 e 1,0 mmol L<sup>-1</sup>). Finalmente e após otimização da proporção em n° de mols entre o poluente/oxidante e concentração de íons Fe<sup>2+</sup>, novos experimentos foram realizados com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> e HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>. Ao finalizar cada experimento de degradação, o reator solar era lavado com água e depois com solução aquosa de HCl 10 % (em volume) durante no mínimo 30 min.

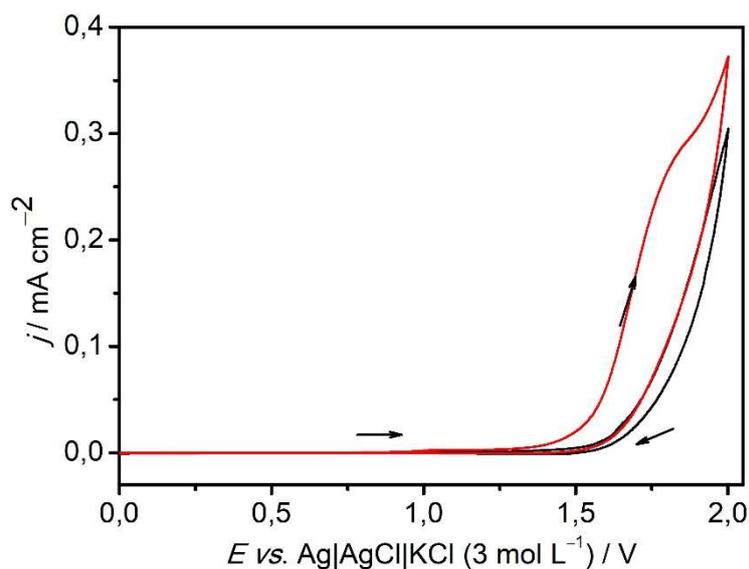
# **CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

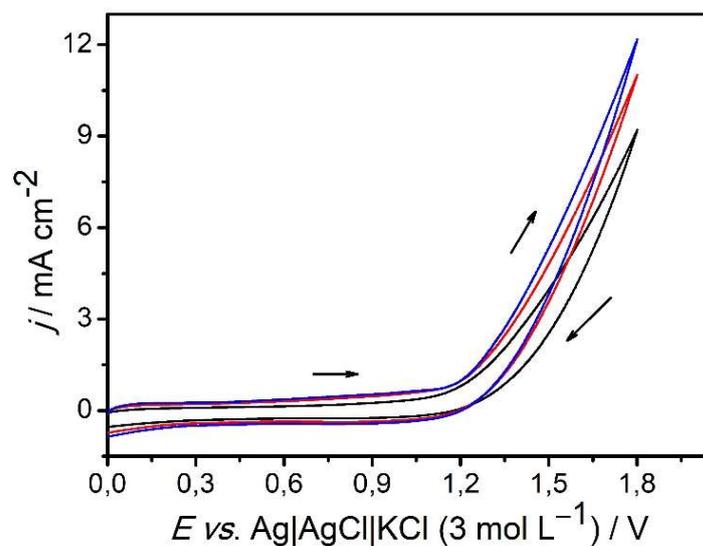
A seguir serão apresentados os resultados e discussão desta tese de doutorado. A avaliação e discussão do trabalho foi dividido em duas partes. Na primeira, serão discutidos os resultados em escala de laboratório em um reator do tipo filtro-prensa com capacidade de 1 L utilizando eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) e anodos dimensionalmente estáveis (ADE) combinado com irradiação UV. Já na segunda parte, serão discutidos os resultados para os experimentos realizados em escala semi-piloto para ativação dos oxidantes  $\text{HOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  e  $\text{HSO}_5^-$  em um reator solar montado no DeGR – UFSCar com capacidade máxima para 20 L. Ambos os estudos tiveram como alvo a oxidação e mineralização do IMDC.

#### 3.1 Análises de voltametria cíclica dos eletrodos de DDB e ADE

As Figuras 13 e 14 mostram as curvas de voltametria cíclica (VC) dos eletrodos de DDB e ADE, respectivamente, na ausência e presença de IMDC. Todas as medidas foram realizadas em um sistema eletroquímico composto por três eletrodos: eletrodo de trabalho (DDB/ADE); eletrodo de referência de  $\text{Ag/AgCl}$  ( $\text{KCl}$  3 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e contra-eletrodo de aço inox (AISI 304). Como esperado, as densidades de corrente medidas para o DDB foram pelo menos uma ordem de magnitude menor que para o ADE. Para o eletrodo DDB, um pico anódico próximo a 1,75 V pode ser atribuído à oxidação da molécula de IMDC por espécies reativas de oxigênio em comparação com a curva sem IMDC (ou seja,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Por outro lado, nenhum pico de oxidação foi observado quando o ADE foi usado devido à baixa quantidade de espécies reativas de oxigênio produzidas (principalmente  $\text{HO}\cdot$ ) em sua superfície, inclusive quando os íons  $\text{Cl}^-$  foram adicionados. Em ambos os casos, as densidades de corrente em 2,0 V (DDB) e 1,8 V (ADE) na presença de IMDC aumentaram, quando comparado em sua ausência. Esse comportamento sugere que o IMDC não está bloqueando a superfície do ânodo, mas provavelmente está sendo oxidado. No caso do ADE, um aumento adicional na densidade de corrente pode ser observado, pois também foram produzidas espécies de cloro.



**FIGURA 13** - Voltametria cíclica na ausência (**preto**) e presença (**vermelho**) de  $[IMDC] = 50 \text{ mg L}^{-1}$  usando o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB). Condições:  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

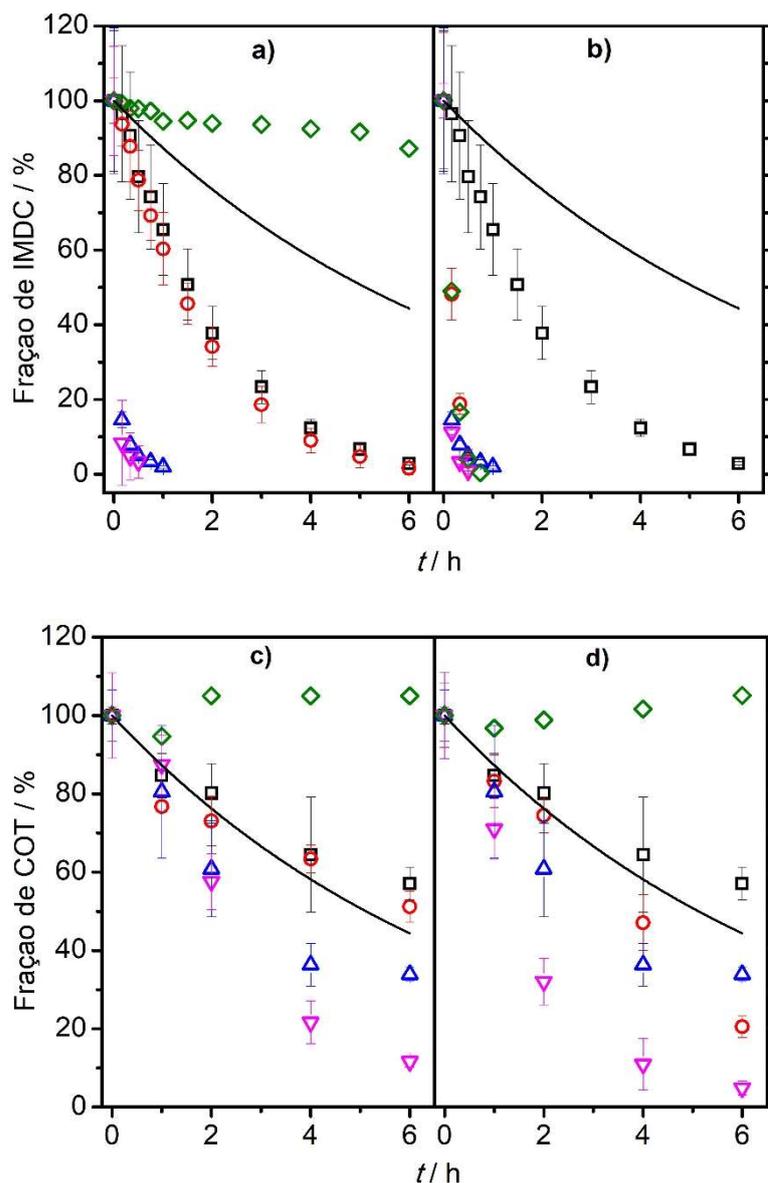


**FIGURA 14** - Voltametria cíclica usando um eletrodo de ânodo dimensionalmente estável (ADE) na ausência (**preto**) e presença (**vermelho**) de IMDC e em (**azul**)  $Na_2SO_4 + IMDC + NaCl$ . Condições:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[NaCl] = 1 \text{ g L}^{-1}$  e  $[IMDC] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ .

## 3.2 Processos oxidativos avançados eletroquímicos (e-POA) para a oxidação e mineralização do IMDC

### 3.2.1 Processos baseados nas reações de Fenton

Com base nos trabalhos previamente desenvolvidos em nosso laboratório<sup>63</sup>, onde foi realizado o estudo da degradação do antibiótico  $\beta$ -lactâmico cefalexina (CEX) via diferentes processos oxidativos avançados eletroquímico (e-POA), esta tese se norteou nos resultados prévios, utilizando parâmetros já otimizados no trabalho acima citado. Desta forma, os experimentos realizados para avaliação das reações de Fenton durante a oxidação e mineralização do IMDC foram feitos usando um eletrodo de DDB (100ppm) nas seguintes condições experimentais:  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $0,3 \text{ m s}^{-1}$ , pH 3,  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$  a cada hora, para os processos eletro Fered-Fenton (EF-Fered) e fotoeletro Fered-Fenton (FEF-Fered), sob irradiação do tipo UVA ou UVC. A Figura 15a-d mostra a evolução da fração remanescente de IMDC ( $x\text{IMDC}_{rem} = [\text{IMDC}]_t / [\text{IMDC}]_0$ ) e COT ( $x\text{COT}_{rem} = [\text{COT}]_t / [\text{COT}]_0$ ), respectivamente, em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para os processos fotoquímico (FQ), eletroquímico (EQ), eletroquímico fotoassistido (EFA), sob irradiação UVA (Figuras 15a e 15c) e UVC (Figuras 15b e 15d). O método EQ mostrou um decaimento exponencial esperado para um sistema controlado por transporte de massa com oxidação completa do IMDC após 6 h. O nível de oxidação e as constantes de velocidades atingidas ( $9,3 \pm 0,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) foram maiores do que o teórico ( $2,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  - ver linha contínua da Figura 15) provavelmente devido à contribuição da oxidação indireta mediada por oxidantes eletrogerados.



**FIGURA 15** - Frações remanescentes de IMDC e COT em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o experimento ( $\diamond$ ) fotoquímico (FQ), ( $\square$ ) eletroquímico (EQ), ( $\circ$ ) eletroquímico fotoassistido (EFA), ( $\triangle$ ) eletro Fered-Fenton (EF-Fered), ( $\nabla$ ) fotoeletro Fered-Fenton (FEF-Fered) usando luz UVA (a) e (c) e UVC (b) e (d). Condições:  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de IMDC,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,3 \text{ m s}^{-1}$ , pH 3,  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a cada hora para os processos EF-Fered e FEF-Fered com eletrodo de DDB 100 ppm. Linha contínua de decaimento teórica (—) baseada em um processo de difusão simples controlado unicamente por transporte de massa. Barras de erro referem-se a *duas* repetições.

Os valores teóricos foram baseados em um modelo de difusão simples do IMDC através da camada estagnada, como mostrado na equação<sup>79</sup> 54:

$$[IMDC]_t = [IMDC]_0 \exp\left(-\frac{Ak_m}{V} t\right) \quad (54)$$

onde  $[IMDC]_t$  e  $[IMDC]_0$  são as concentrações ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de IMDC após um certo tempo  $t$  e, no início do experimento, respectivamente;  $A$  é a área geométrica ( $\text{m}^2$ ) de DDB,  $V$  o volume tratado ( $\text{m}^3$ ),  $t$  os tempos de eletrólise e  $k_m$  o coeficiente de transferência de massa ( $1,57 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ ). Este último parâmetro foi calculado após a obtenção do coeficiente de difusão do IMDC ( $8,05 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) através do uso da equação de correlação de Wilke-Chang<sup>79</sup> e da espessura da camada de difusão por um ensaio eletroquímico ( $5,14 \times 10^{-5} \text{ m}$ )<sup>80</sup>. Para o método EFA, quando a radiação UVA foi utilizada (Figura 15a), não foi obtida melhora significativa da constante de velocidade de oxidação ( $11 \pm 1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) em comparação ao método EQ ( $9,3 \pm 1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), devido à baixa energia (incapaz de promover clivagens de ligação) ou até mesmo devido à estabilidade do IMDC frente a essa fonte de radiação. Observou-se que o método FQ utilizando a luz UVA (Figura 15a) removeu 10% do IMDC após 6 h. No entanto, para os processos EFA e FQ sob irradiação UVC (ver Figura 15b), foi obtido um nível e constante de oxidação rápida e semelhante para ambos processos ( $91,1 \pm 0,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ). Esta observação era esperada, pois, isto ocorre principalmente devido à linha de emissão mais energética de 254 nm, quando comparada a do tipo UVA, menos energética, acima de 350 nm. Ou seja, como a radiação do tipo UVC possui alta energia, pode promover as clivagens de ligações C-C e O-O em compostos orgânicos e inorgânicos. Desta forma, a constante de velocidade de oxidação foi alta para o processo EFA/UVC já que a eletrooxidação usando BDD é conhecida por produzir pequenas quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que podem levar às espécies  $\text{HO}\cdot$  através de uma reação de homólise (equação 55) no interior da solução. Esse comportamento pode ser devido à baixa quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  eletrogerado.



Os processos EF-Fered e FEF-Fered sob radiação UVA e UVC mostraram níveis e constantes de velocidade de oxidação cada vez mais altos, de  $38,4 \pm 0,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para o processo EF-Fered e  $125,5 \pm 0,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para o FEF-

Fered usando UVC (Tabela 6). Ao analisar as constantes cinéticas de reação, assumindo um processo de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ), como observado na Tabela 6, este resultado fica ainda mais evidente. Ao compararmos os processos FEF-Fered/UVA e FEF-Fered/UVC observamos um aumento maior que 4 vezes nas constantes de velocidade, com um valor de ( $k_{1^a}$ ) ( $30 \pm 2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) para o primeiro, e ( $125,5 \pm 0,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) para o segundo. Esse comportamento é devido aos processos heterogêneo (eletroquímico) e homogêneo (reação de Fenton - equação 56) ocorrendo simultaneamente, bem como, pelas reações de redução fotoquímica das equações 57 e 58 (fotoredução) e ainda devido à reação de homólise mediada por radiação UVC (equação 55), aumentando as espécies HO• disponíveis.



**TABELA 6** - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a oxidação do IMDC, usando métodos distintos.

Método	$k_{1^a}$ (IMDC) / $\text{min}^{-1}$		$R^2$	
	Valor médio	Desvio padrão	Valor médio	Desvio padrão
EQ	0,0093	0,0007	0,9955	0,0007
EFA/UVA	0,011	0,001	0,992	0,003
EFA/UVC	0,0911	0,0008	0,98	0,01
EF-Fered	0,0384	0,0007	0,96	0,02
FEF-Fered/UVA	0,03	0,02	0,9	0,1
FEF-Fered/UVC	0,1255	0,0004	0,9910	0,0001

Condições:  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,3 \text{ ms}^{-1}$ ,  $\text{pH } 3$ ,  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$  adicionado de hora em hora para os processos EF e FEF-Fered. (\*) duas repetições.

Ainda com relação ao comprimento de onda e intensidade da radiação ultra-violeta (UVA/B/C), Brillas<sup>81</sup> destaca a importância destes parâmetros frente à constante de velocidade de oxidação dos compostos orgânicos. Para os processos baseados na reação de Fenton, ocorre o fenômeno responsável pela

reação de oxidação e mineralização dos compostos orgânicos. Fenômeno este, baseado na transferência eletrônica do íon  $\text{Fe}^{2+}$  para o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , resultando na geração dos radicais  $\text{HO}\cdot$ , responsável pela conversão a  $\text{CO}_2$ . Por outro lado, complexos de íons  $\text{Fe}^{3+}$  (aquo-complexos) são encontrados em solução aquosa e a medida que o pH da solução se torna maior, ocorre a formação de espécies hidroxiladas<sup>27</sup> [ $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ] de acordo com a equação 59



No entanto, ao incidir radiação nos complexos de  $\text{Fe}^{3+}$ , ocorre o processo denominado de transferência de carga ligante-metal, ou seja, ocorre a transferência de um elétron do orbital do ligante para um orbital do metal, desta forma, os íons  $\text{Fe}^{3+}$  se reduzem a  $\text{Fe}^{2+}$  (fotoredução) e há a oxidação do ligante ligado ao íon  $\text{Fe}^{3+}$ , como observado na equação 57, anteriormente. Este íon  $\text{Fe}^{2+}$ , gerado durante a irradiação UV e presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , é então novamente oxidado ao íon  $\text{Fe}^{3+}$ , processo denominado de foto-Fenton. Assim, um ciclo é estabelecido, onde íons  $\text{Fe}^{2+}$  são sempre regenerados, formando uma reação catalítica, como estudado por Nogueira et al.<sup>27</sup>.

Por outro lado, avaliou-se a constante de velocidade de conversão a  $\text{CO}_2$ , ou seja, a mineralização do IMDC. A Figura 15c-d, mostra as frações remanescentes de COT em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para os experimentos FQ, EQ, EFA, EF-Fered, FEF-Fered usando luz UVA e UVC, respectivamente. Quando a evolução do COT é analisada na Figura 15c e 15d, o processo EQ está próximo dos valores teóricos, como observado nas linhas contínuas de decaimento teórica (—), pois a conversão a  $\text{CO}_2$  do IMDC e seus subprodutos dependem de reações de hidroxilação consecutivas que ocorrem na superfície do ânodo (Figuras 13 e 14). Para o processo EFA usando irradiação UVA (Figura 15c), nenhum nível significativo de remoção de COT foi observado em comparação com o método EQ, demonstrando que não houve um efeito somatório (sinérgico) ao adicionar a lâmpada UVA no sistema EQ; no entanto, diferentemente do processo anterior, no sistema sob irradiação UVC (Figura 15d), foi obtido um aumento acentuado da remoção de COT (~30%), demonstrando haver um efeito sinérgico expressivo, alcançando uma excelente constante de velocidade para mineralização. Este aumento, pode ser atribuído à

reação de homólise da equação 57, uma vez que a irradiação do tipo UVC ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) é capaz de romper a ligação existente no  $\text{H}_2\text{O}_2$  e formar radicais  $\text{HO}\cdot$  com alto poder oxidante e, também devido o método FQ usando as duas lâmpadas não exibir remoção de matéria orgânica, como observado na Figura 15c-d. Esse comportamento também pode ser visto claramente pela comparação dos métodos EFA e FQ usando luz UVA e UVC.

Os resultados apresentados acima, podem ser corroborados ao se calcular as constantes cinéticas de reação para os métodos estudados, assumindo um processo de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a *mineralização* do IMDC, de acordo com a Tabela 7. Ao analisar, observa-se a existência de uma excelente constante de velocidade de mineralização para o método EFA com irradiação do tipo UVC ( $4,3 \pm 0,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) com redução do COT próxima à encontrada no método EF-Fered ( $4,4 \pm 0,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), no qual uma adição contínua de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a cada hora) foi realizada neste último. Além disso, a remoção de matéria orgânica atingiu um platô na última hora para o método EF-Fered, ao contrário do que foi observado com o processo EFA utilizando irradiação do tipo UVC. Outras constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a mineralização do IMDC podem ser vistas na Tabela 7. No caso dos processos FEF-Fered usando lâmpadas do tipo UVA e UVC, níveis e constantes de velocidade de remoção semelhantes ( $6,4 \pm 0,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e  $10 \pm 1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ao usar UVA e UVC, respectivamente) foram obtidos. É interessante ressaltar que, para o processo FEF-Fered, a escolha entre a utilização da luz UVA e UVC não é o ponto principal em comparação com os processos EFA, pois o uso de ambas as fontes de radiação são capazes de produzir espécies  $\text{HO}\cdot$  por meio das equações 56-58, destacadas anteriormente.

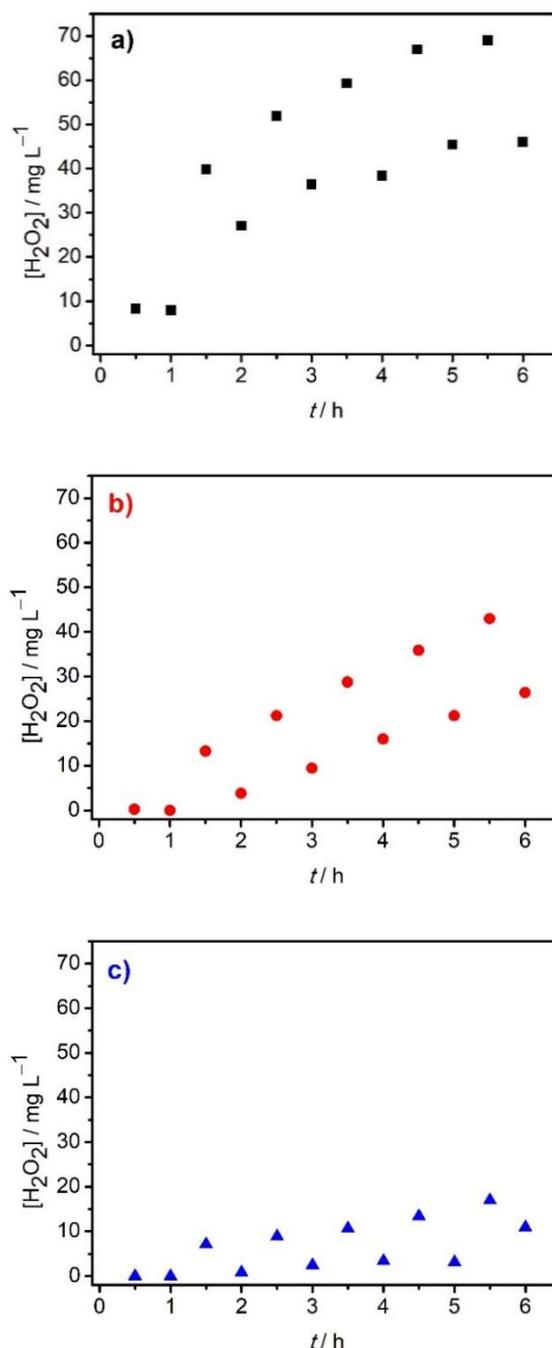
**TABELA 7** - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a mineralização do IMDC usando métodos distintos.

Método	$k_{1^a}$ (IMDC) / min <sup>-1</sup>		R <sup>2</sup>	
	Valor médio	Desvio padrão	Valor médio	Desvio padrão
EQ	0,00128*	0,00005	0,99	0,02
EFA/UVA	0,00149*	0,00007	0,94	0,05
EFA/UVC	0,0043*	0,0004	0,93	0,01
EF-Fered	0,0044*	0,0004	0,999	0,002
FEF-Fered/UVA	0,0064**	0,0006	0,970	0,009
FEF-Fered/UVC	0,010**	0,001	0,97	0,02

Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, 25 °C, 0,3 m s<sup>-1</sup>, pH 3,  $j = 10$  mA cm<sup>-2</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 50 mg L<sup>-1</sup> adicionado de hora em hora para os processos EF e FEF-Fered. (\*) duas repetições e (\*\*) três repetições.

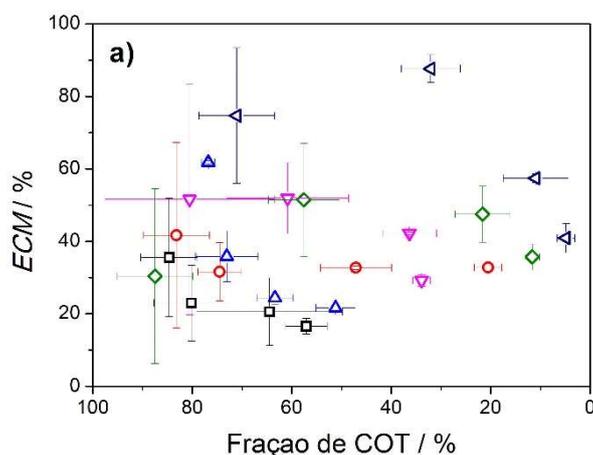
Cabe destacar que, além das espécies radicalares como HO•, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também é um agente oxidante de grande importância durante o processo de tratamento dos compostos orgânicos. Desta forma, investigar a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remanescente em cada processo se torna relevante devido à razões econômicas, além deste composto evitar o crescimento de microrganismos em situações reais<sup>82</sup>. Assim, a Figura 16a-c mostra a evolução da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para os seguintes processos estudados EF-Fered **(a)**, FEF-Fered/UVA **(b)** e FEF-Fered/UVC **(c)**. A ordem crescente da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acumulada durante os processos foi a seguinte: FEF-Fered/UVC < FEF-Fered/UVA < EF-Fered. Como esperado, um acúmulo acentuado e crescente na concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi observado durante o processo EF-Fered, pois, o mesmo é realizado sem a utilização de lâmpada, em comparação aos processos FEF-Fered/UVA e FEF-Fered/UVC. Os dois últimos processos em relação ao EF-Fered, obtiveram um acúmulo menor na concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, devido ao consumo ocasionado via a reação homolítica adicional (ver equação 57) por estes processos que utilizam a irradiação UVA e UVC. Ao analisar a Figura 16a-c, um consumo rápido nos primeiros 30 min de reação é observado e após decorrido esse tempo inicia-se o acúmulo, ou seja, a constante de velocidade de homólise é mais acentuada imediatamente ao adicionar o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De forma geral, houve um acúmulo gradual para o processo

EF-Fered (Figura 16a) e gradual e linear para os processos FEF-Fered/UVA e UVC, respectivamente (Figura 16b-c).

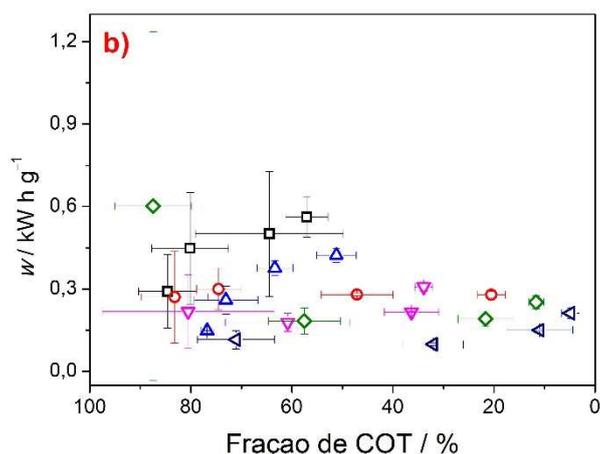


**FIGURA 16** - Evolução da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em função do tempo de tratamento ( $t$ ) em horas, durante o tratamento de soluções contendo IMDC usando os processos: **a)** EF-Fered, **b)** FEF-Fered/UVA, e **c)** FEF-Fered/UVC. Condições experimentais:  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,3 \text{ ms}^{-1}$ ,  $\text{pH } 3$ ,  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$  adicionado de hora em hora para os processos EF e FEF-Fered.

Outros aspectos importantes que foram calculados e avaliados durante os processos de tratamento são a eficiência de corrente de mineralização (*ECM*) e o consumo de energia por unidade de massa de COT removida (*w*). A *ECM* (a) e o *w* (b) em função da fração de COT para os processos EQ, EFA, EF-Fered e FEF-Fered podem ser observados na Figura 17a-b. Como esperado, os maiores valores de *ECM* foram obtidos para o processo FEF-Fered sob irradiação UVC e UVA, pois apresentaram a maior remoção de COT durante todo o tempo de tratamento, seguido pelo processo EF-Fered e EFA sob irradiação UVC. O processo EQ apresentou baixa remoção de COT e, conseqüentemente, menor *ECM*. Os mesmos processos também exibiram os valores mais baixos de *w*, ou seja, a ordem crescente para os processos foi: FEF-Fered/UVC < FEF-Fered/UVA < EFA/UVC ~ EF-Fered), com valores semelhantes em torno de 0,3 e 0,2 kW h g<sup>-1</sup> ao usar a irradiação UVA e UVC após 6 h de tratamento, respectivamente. Observa-se que a diferença entre o *w* para o processo utilizando uma lâmpada do tipo UVA é similar ao usar uma do tipo UVC. Desta forma, a lâmpada do tipo UVA torna-se uma opção mais interessante visto que esta faixa de radiação está presente no espectro solar natural. Este fato torna o processo FEF-Fered/UVA interessante para uma aplicação utilizando o Sol como fonte natural de energia.



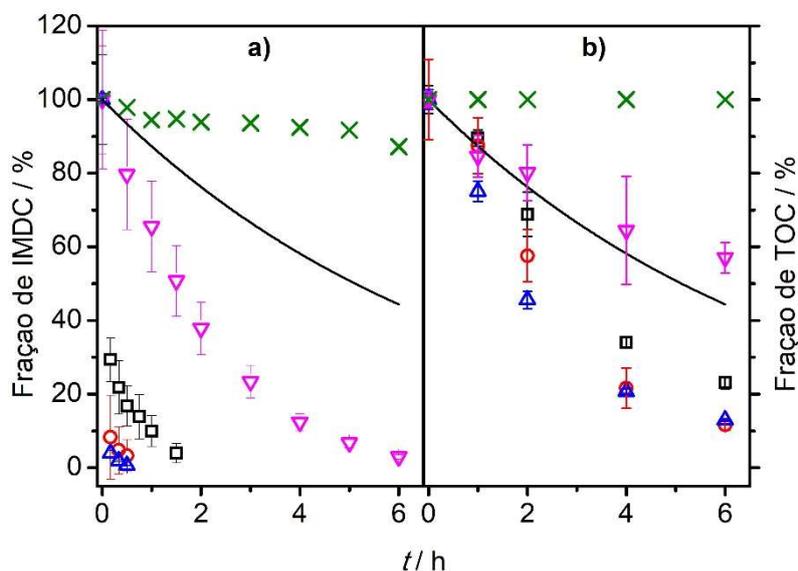
**FIGURA 17 - ECM (a) e *w* (b) em função da fração remanescente de COT de IMDC utilizando os processos: EQ (□), EFA/UVA (△), EFA/UVC (○), EF-Fered (▽), FEF-Fered/UVA (◇) e FEF-Fered/UVC (◁). Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, 25 °C, 0,3 m s<sup>-1</sup>, pH 3, *j* = 10 mA cm<sup>-2</sup>. As barras de erro referem-se a duas repetições para os processos (EQ, EFA, EF-Fered) e três para os (FEF-Fered).**



**Continuação: FIGURA 17 - ECM (a) e  $w$  (b) em função da fração remanescente de COT de IMDC utilizando os processos: EQ ( $\square$ ), EFA/UVA ( $\triangle$ ), EFA/UVC ( $\circ$ ), EF-Fered ( $\nabla$ ), FEF-Fered/UVA ( $\diamond$ ) e FEF-Fered/UVC ( $\triangleleft$ ). Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, 25 °C, 0,3 m s<sup>-1</sup>, pH 3,  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ . As barras de erro referem-se a *duas* repetições para os processos (EQ, EFA, EF-Fered) e *três* para os (FEF-Fered).**

Outro aspecto importante do processo FEF-Fered agora somente sob irradiação UVA (FEF-Fered/UVA) é a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada durante o tratamento. Desta forma, para avaliar o desempenho desse parâmetro na remoção do IMDC e COT, outros experimentos adicionais foram realizados com 25 e 100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A Figura 18a-b mostra a evolução da fração remanescente de IMDC e COT em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo FEF-Fered/UVA, usando 25, 50 e 100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os processos EQ e FQ foram incluídos, assim como uma linha teórica (—) para fins de referência, pois as discussões foram feitas desta forma, anteriormente. Para todas as quantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estudadas houve a eliminação total do IMDC, (<2 h de experimento), com exceção do que precisou 6 h. Como esperado, ao usar concentrações de 50 e 100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o IMDC foi facilmente e rapidamente oxidado (<30 min de experimento) em comparação com o experimento usando 25 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (~90 min), como visto na Figura 18a. Os níveis de remoção de COT também foram avaliados e podem ser observados na Figura 18b. Os níveis de remoção de COT para os processos foram semelhantes, no entanto, uma ligeira diferença é observada ao se comparar a concentração

de 25 com 50 e 100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, onde a primeira possui uma pequena redução da eficiência de remoção do COT.



**FIGURA 18** - Frações remanescentes de IMDC (a) e COT (b) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo FEF-Fered/UVA e concentrações distintas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: (□) 25, (○) 50 e (△) 100 mg L<sup>-1</sup>. Os pontos dos processos eletroquímico (▽), fotoquímico (×) foram incluídos para fins de comparação, assim como a linha teórica (—), sendo que esta última é baseada em um processo de difusão simples. Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, 25 °C, 0,3 ms<sup>-1</sup>, pH 3,  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ . As barras de erro referem-se a *duas* repetições para experimentos de oxidação do IMDC e *três* ao usar 50 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para COT.

Um ajuste cinético para o processo FEF-Fered/UVA foi realizado para o cálculo das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) durante a oxidação e mineralização do IMDC. Estes ajustes foram feitos utilizando diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (25, 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>) e podem ser vistos nas Tabelas 8 e 9. Como dito anteriormente, o comportamento da oxidação do IMDC apresentou um decaimento exponencial e semelhante ao comparar as concentrações de 25 e 50 mg L<sup>-1</sup>, com valores da  $k_{1^a}$  igual a  $2,5 \pm 6,0 \times 10^{-3}$  e  $3,0 \pm 2,0 \times 10^{-3}$ . No entanto, ao comparar o estudo das concentrações entre 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>, observa-se um aumento na  $k_{1^a}$  de oxidação maior que 3x com valores de  $3,0 \pm 2,0 \times 10^{-2}$  e  $9,1 \pm 0,3 \times 10^{-3}$ , respectivamente. Como esperado,

um comportamento semelhante em relação à proximidade dos níveis e constantes de velocidade de mineralização (remoção do COT) foi observado ao utilizar concentrações de 50 ( $6,4 \pm 0,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) e 100  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $5,91 \pm 0,04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ). Ao comparar o processo de oxidação frente ao de mineralização, observa-se que o último é em todas as concentrações estudadas (25, 50 e 100  $\text{mg L}^{-1}$ ) uma ordem de grandeza mais lento, ou seja, possui  $k_{1^a}$  sempre menores. Isto reforça a hipótese de que o processo de mineralização ocorre em várias etapas severas de oxidação, ou seja, lentamente com a conversão da matéria orgânica a  $\text{CO}_2$ , água e alguns íons inorgânicos, ocorrendo via ataques sucessivos dos radicais hidroxila à molécula do poluente<sup>45</sup>.

**TABELA 8** - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a oxidação do IMDC utilizando o processo FEF-Fered sob irradiação UVA e diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] / $\text{mg L}^{-1}$	$k_{1^a}$ (IMDC) / $\text{min}^{-1}$		$R^2$	
	Valor médio	Desvio padrão	Valor médio	Desvio padrão
25	0,025	0,006	0,976	0,003
50	0,03	0,02	0,9	0,1
100	0,091	0,003	0,98	0,01

Desvios padrões se referem a *duas* repetições.

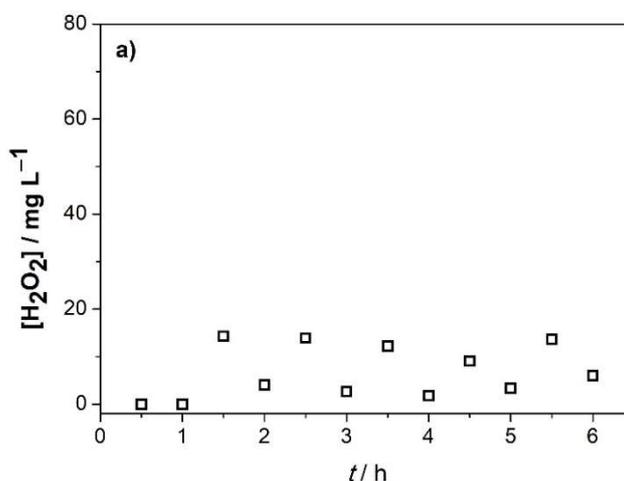
**TABELA 9** - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a mineralização do IMDC utilizando o processo FEF-Fered sob irradiação UVA e diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

$\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{mg L}^{-1}$	$k_{1^a}$ (IMDC) / $\text{min}^{-1}$		$R^2$	
	Valor médio	Desvio padrão	Valor médio	Desvio padrão
25	0,0045	0,0002*	0,97	0,01*
50	0,0064	0,0006**	0,97	0,01**
100	0,00591	0,00004*	0,981	0,003*

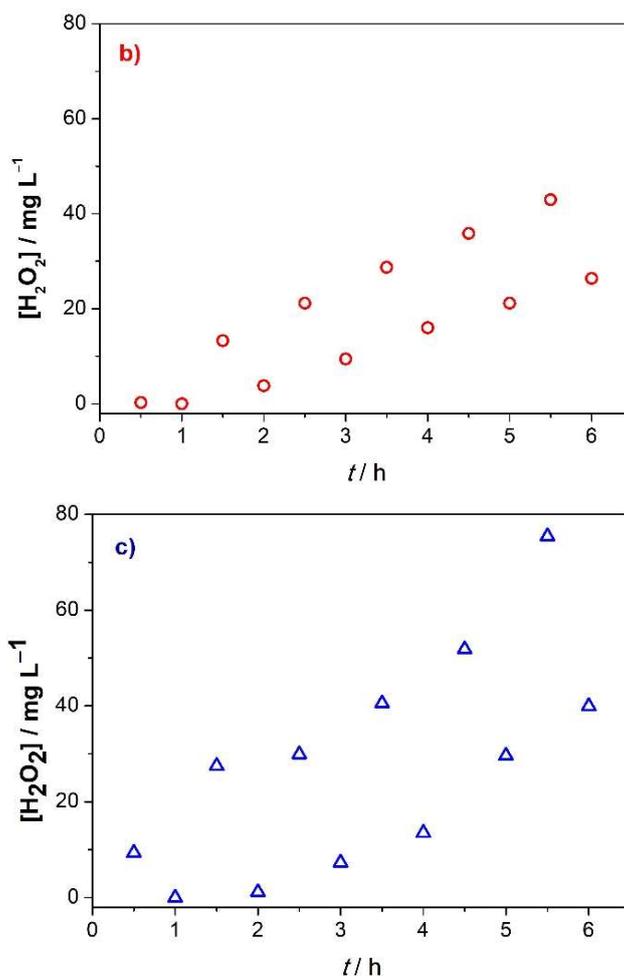
Desvios padrões se referem a (\*) *duas* e (\*\*) *três* repetições.

Além da avaliação da constante de velocidade de oxidação e mineralização para o processo FEF-Fered/UVA, outro ponto importante foi estudado, a concentração remanescente de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A evolução da concentração

de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo FEF-Fered/UVA adicionando quantidades de 25, 50 e 100  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser vista na Figura 19a-c, respectivamente. Com exceção da concentração de 25  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi observado um aumento crescente na concentração adicionada do oxidante. Para as demais concentrações adicionadas, observa-se um acúmulo crescente de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nas condições utilizando 50 e 100  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com variações de 15 até 25 para o primeiro caso e de 30 até 40  $\text{mg L}^{-1}$  para a última concentração. O que contrasta com a concentração constante de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (permanecendo em torno de 3  $\text{mg L}^{-1}$ ) na condição de 25  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esta última condição parece ser crítica para atingir maior remoção (oxidação) e mineralização (conversão a  $\text{CO}_2$ ) do IMDC, uma vez que houve um menor acúmulo de oxidante após o término do tratamento e também ter alcançado uma remoção de COT muito próxima ao comparar com as maiores concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionado (vide Figura 18a-b). Em relação a aplicação em um processo de tratamento real, a concentração de 25  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  parece ser crítica, pois em concentrações maiores estudadas (50 e 100  $\text{mg L}^{-1}$ ) não houve diferença significativa na remoção de COT.



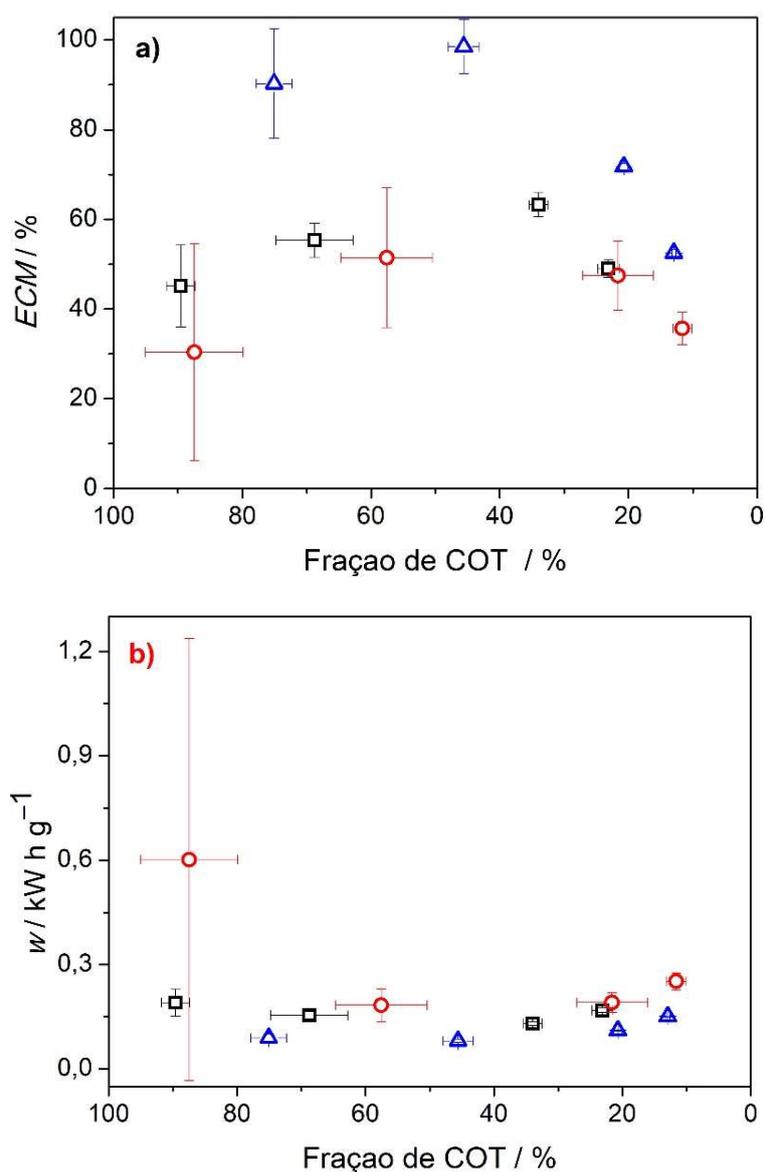
**FIGURA 19** - Evolução da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em função do tempo ( $t$ ) durante o tratamento de soluções contendo IMDC usando o processo FEF-Fered/UVA: **a)** 25, **b)** 50 e **c)** 100  $\text{mg L}^{-1}$ . As determinações foram realizadas antes da adição (hora em hora) de uma alíquota da solução estoque de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condições:  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $0,3 \text{ m s}^{-1}$ ,  $\text{pH } 3$ ,  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ .



**Continuação: FIGURA 19** - Evolução da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função do tempo (*t*) durante o tratamento de soluções contendo IMDC usando o processo FEF-Fered/UVA: **a)** 25, **b)** 50 e **c)** 100 mg L<sup>-1</sup>. As determinações foram realizadas antes da adição (hora em hora) de uma alíquota da solução estoque de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, 25 °C, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, 0,3 m s<sup>-1</sup>, pH 3, *j* = 10 mA cm<sup>-2</sup>.

Assim como anteriormente, para o processo FEF-Fered/UVA foi calculado a *ECM* e o *w*. Considerando os valores de *ECM* e *w* obtidos para os diferentes valores de concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> analisados, de acordo com a Figura 20a-b, os maiores valores de *ECM* obtidos ao longo do processo de tratamento foram obtidos com 100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para as outras condições (25 e 50 mg L<sup>-1</sup>), os valores da *ECM* permaneceram muito próximos, de acordo com a Figura 20a. Os valores de *w* também foram próximos para todas as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> analisadas e permaneceram sempre abaixo de 0,3 kW h g<sup>-1</sup>, como observado na Figura 20b. Assim, e considerando todos os parâmetros analisados, o uso de

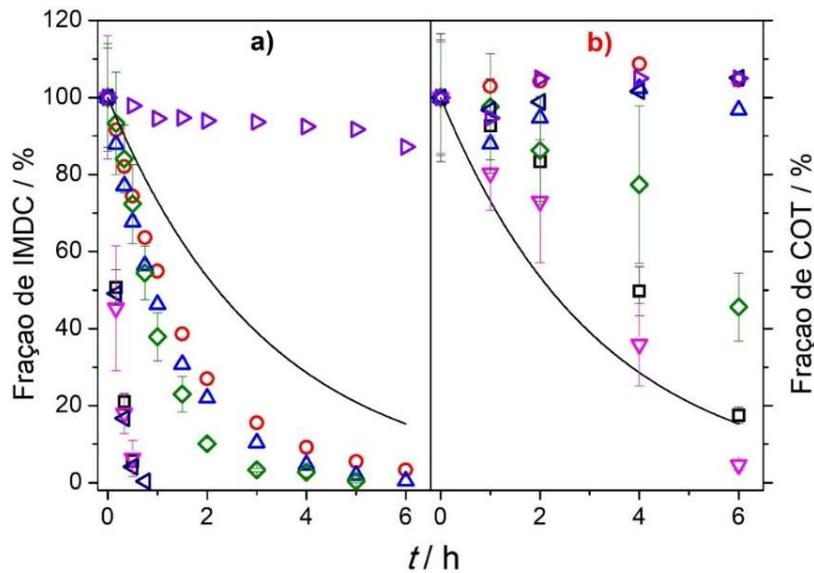
50 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parece ser adequado para atingir as maiores constantes de velocidade de oxidação e mineralização e sem desperdício excessivo de oxidante. Cabe destacar que, essa concentração restante apesar de não ser muito alta ao final do tratamento, pode ajudar na inibição do crescimento de possíveis microorganismos existentes.



**FIGURA 20** - ECM (a) e  $w$  (b) em função da fração remanescente de COT de soluções contendo IMDC usando o processo FEF-Fered/UVA utilizando: (□) 25, (○) 50 e (△) 100 mg L<sup>-1</sup>. Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, 25 °C, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, 0,3 m s<sup>-1</sup>, pH 3,  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ . As barras de erro referem-se a *duas* (25 e 100 mg L<sup>-1</sup>) e *três* (50 mg L<sup>-1</sup>) repetições.

### 3.2.2 Processos HOCl/UVC e *tipo* Fenton

A seguir serão apresentados resultados após realização dos experimentos para os sistemas HOCl/UVC e *tipo* Fenton (HOCl/UVA/Fe<sup>2+</sup>). Ambos os processos foram realizados utilizando um ADE (Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>) como eletrodo de trabalho<sup>24,52</sup>, nas condições experimentais: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>, [NaCl] = 1 g L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>,  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $0,3 \text{ m s}^{-1}$ , 25 °C, pH 3 ou sem controle e sob irradiação UVA ou UVC. Na Figura 21, observa-se a evolução da fração remanescente de IMDC e COT em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para os processos HOCl/UVC (pH 3 e sem controle) e do *tipo* Fenton (HOCl/UVA/Fe<sup>2+</sup>), bem como os experimentos EQ e FQ para efeitos de comparação. Mais uma vez, a linha teórica baseada em um modelo de difusão simples também foi incluída para fins de referência. Neste caso, o valor de  $k_m$  foi de  $3,78 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ . Constantes cinéticas de pseudo-primeira ( $k_{1^a}$ ) para a oxidação do IMDC via os processos HOCl/UVC e *tipo* Fenton (HOCl/UVA/Fe<sup>2+</sup>), bem como seus experimentos controles EQ e FQ em pH 3 e EQ sem controle de pH, foram realizados. Como pode-se observar, após ajuste cinético, altos níveis de remoção do IMDC foram alcançados (100% ≤ 30 min) e constantes de velocidade próximas foram obtidas para o processo HOCl/UVC, independentemente do pH da solução ( $96 \pm 6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  em pH 3 e  $84 \pm 0,06 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  sem controle de pH). Por outro lado, quando o método FQ/UVC é analisado, uma constante de remoção alta e semelhante foi obtida, como pode ser visto na Tabela 10. Ou seja, não foi possível observar um efeito sinérgico entre os processos acima citados.



**FIGURA 21** - Frações remanescentes de IMDC (a) e COT (b) em função do tempo ( $t$ ) para os experimentos ( $\triangle$ ) EQ/pH 3, ( $\circ$ ) EQ Sem controle de pH, ( $\triangleleft$ ) FQ/UVC, ( $\triangleright$ ) FQ/UVA, ( $\square$ ) HOCl/UVC/pH 3, ( $\nabla$ ) HOCl/UVC, ( $\diamond$ )HOCl/Fe<sup>2+</sup>/UVA sem controle de pH e linha contínua teórica (—). Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, 25 °C, 0,3 m s<sup>-1</sup>,  $j$  = 10 mA cm<sup>-2</sup> e pH 3. As barras de erro referem-se a *duas* repetições para experimentos de IMDC e COT, exceto nos processos de EQ e FQ.

**TABELA 10** - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ( $k_{1^a}$ ) para a *oxidação* do IMDC via os processos HOCl/UVC e *tipo-Fenton* (HOCl/Fe<sup>2+</sup>/UVA), bem como seus experimentos controles EQ e FQ em pH 3 e EQ sem controle de pH.

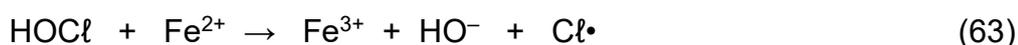
Processos	$k_{1^a}$ (IMDC) / min <sup>-1</sup>		R <sup>2</sup>	
	Valor médio	Desvio padrão	Valor médio	Desvio padrão
HOCl/UVC (pH 3)	0,096*	0,006	0,96*	0,03
HOCl/UVC (S/cont. pH)	0,08427*	0,00006	0,999*	0,001
HOCl/Fe <sup>2+</sup> /UVA (pH 3)	0,021*	0,004	0,988*	0,006
EQ (pH 3)	0,0096**	-	0,997**	-
EQ (S/cont. pH)	0,0130**	-	0,999**	-
FQ/UVC	0,126**	-	0,970**	-

Desvios padrões referem-se a (\*) *duas* e (\*\*) *sem* repetições

Assim, a contribuição esperada da reação de homólise do HOCl (equação 60) para produzir as espécies HO• e Cl• (sinergismo) não pôde ser estabelecida. Para o processo do *tipo* Fenton (HOCl/Fe<sup>2+</sup>/UVA), nenhum nível significativo de remoção foi alcançado em comparação com o método EQ (pH 3) e o FQ sob irradiação UVA, ou seja, se a soma das duas linhas (EQ e FQ) for realizada, nenhum nível de remoção adicional será obtido. Considerando a linha teórica, todos os processos EQ (independentes do pH da solução) apresentaram maiores constantes de velocidade de remoção devido à oxidação indireta mediada pelas espécies ativas de cloro.



Quando a fração de COT é analisada (ver Figura 21b), a contribuição dos métodos EQ (em ambas as condições de pH) e FQ (sob irradiação UVC e UVA) para a conversão a CO<sub>2</sub> desaparece. O processo HOCl/UVC em pH 3 e sem controle de pH (valor inicial de 6,0 ao final de 3,8) teve um desempenho muito melhor (a condição sem controle de pH levou a uma mineralização quase completa após 6 h) do que o processo do *tipo* Fenton. A eficiência do processo HOCl/UVC (também conhecido como UV/cloro) sem HOCl eletrogerado *in situ* também foi relatada em trabalhos anteriores na literatura durante a degradação do ibuprofeno<sup>83</sup>, atrazina<sup>84</sup> e imidacloprida<sup>85</sup>. Claramente, os resultados obtidos sugerem que a equação 60 e 61 para o processo HOCl/UVC, como confirmado anteriormente por Fang et al.<sup>86</sup> e equações 61, 62 e 63<sup>87</sup> (em conjunto com as equações 56 e 57 para regeneração de Fe<sup>2+</sup>) para o processo HOCl/Fe<sup>2+</sup>/UVA são as principais reações ativas para produzir as espécies HO• e/ou Cl• (possivelmente Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>) no interior da solução para converter subprodutos da oxidação em CO<sub>2</sub> (mineralização).



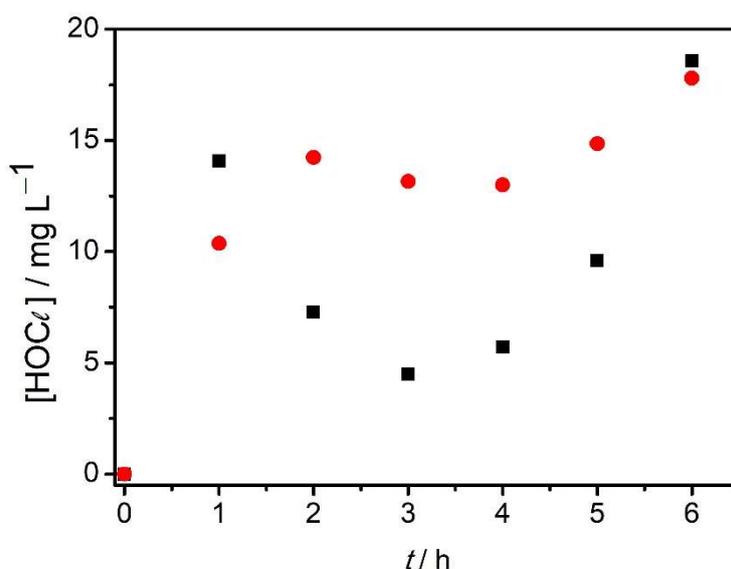
Apesar da baixa constante de velocidade de conversão a CO<sub>2</sub> obtida no processo HOCl/Fe<sup>2+</sup>/UVA, o que está de acordo com artigo anteriormente publicado<sup>24</sup>, o possível uso da luz solar em larga escala é uma opção muito

interessante, no sentido de eliminar a utilização da lâmpada (diminuição de custos), quando comparado a um experimento em escala de bancada. No caso do processo HOCl/UVC, o mesmo possui a vantagem de ser usado em condições ácidas até neutra. Conforme relatado anteriormente e devido aos baixos níveis de mineralização alcançados, as condições alcalinas não são adequadas para usar o processo HOCl/UVC devido à predominância do hipoclorito ( $OCl^-$ ), que possui baixa eficiência quântica para homólise sob a irradiação com comprimento de onda de 254 nm<sup>61</sup>.

Os processos HOCl/UVC foram os melhores, independentemente do pH, inclusive como já demonstrado anteriormente<sup>24</sup>. Isto está relacionado a produção de radicais com alto poder oxidantes ( $HO\bullet$ ) e provavelmente a espécies de cloro radicalares, conforme equação 60 e 61. Como pode ser observado na Figura 21a-b, a utilização da irradiação UVC trouxe uma melhoria ao processo, devido à maior energia dos fótons (equação 60) que promovem a geração de radicais ( $HO\bullet$  e  $Cl\bullet$ ). Por outro lado, o bom desempenho em pH 3 pode ser atribuído à existência da espécie HOCl que também contribui para a geração de espécies radicalares, como os mencionados anteriormente. Essas duas espécies ( $HO\bullet$  e  $Cl\bullet$ ) possuem uma baixa seletividade, o que as tornam mais capazes de oxidar, diferentemente quando comparamos a espécie de cloro inicial (HOCl), que possui uma maior seletividade e menor potencial oxidante<sup>81,88-89</sup>.

Foi investigado o comportamento e concentração das espécies de cloro ativo (oxidantes), neste caso (HOCl). Desta forma, para este processo, avaliou-se indiretamente a homólise do oxidante mediada pela irradiação de luz UVC no processo em pH 3 e sem controle de pH, durante o tratamento. A concentração da espécie (HOCl em  $mg L^{-1}$ ) eletrogerada *in situ* em função do tempo de tratamento ( $t$ ) utilizando processo HOCl/UVC foi determinada via titulação iodométrica<sup>73</sup> e pode ser vista na Figura 22, após titulação em tempos pré-estabelecidos para os processos em questão. Durante o tratamento, a concentração de HOCl permaneceu na faixa de 5 a 15  $mg L^{-1}$  e, como a fração de COT diminuiu a concentração de HOCl aumentou na última hora para aproximadamente 20  $mg L^{-1}$ . No entanto, observa-se uma diferença entre o processo HOCl/UVC/pH 3 e HOCl/UVC/sem controle de pH. Nestes, houve entre a segunda e quinta hora (2 h até 5 h), um aumento do consumo/homólise ( $[HOCl]$  chegando em  $\sim 5 mg L^{-1}$ ) para a primeira condição de pH, comparando

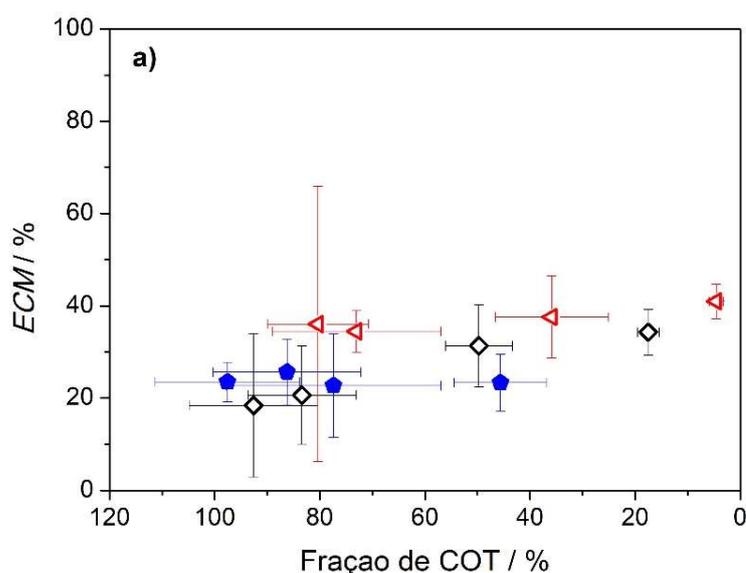
com a segunda ( $[\text{HOCl}]$  alcançando  $\sim 13 \text{ mg L}^{-1}$ ), observando uma maior concentração. Segundo Chen & Kelsall<sup>90</sup>, a predominância destas espécies de cloro ativo seguem a seguinte ordem:  $\text{pH} < 3$ , predomina a espécie  $\text{Cl}_2$ ;  $3 \leq \text{pH} \leq 7,5$  a espécie  $\text{HOCl}$  e  $\text{pH} > 7,5$  a espécie  $\text{OCl}^-$ . Além disso, outro aspecto importante é que o  $\text{pH}$  da solução se apresenta de maneira importante na constante de velocidade de remoção do IMDC, pois estas espécies, apresentam diferentes poderes oxidantes como descrito pelos respectivos valores de potenciais-padrão de redução ( $E^0$ ):  $1,36 \text{ V}$  ( $\text{Cl}_2$ ),  $1,49 \text{ V}$  ( $\text{HOCl}$ ) e  $0,89 \text{ V}$  ( $\text{OCl}^-$ )<sup>91</sup>. Outro aspecto importante e que cabe destacar, é a eficiência quântica do  $\text{HOCl}$  ( $(\phi(254 \text{ nm}, \text{HOCl}) \sim 1,0 \text{ mol Es}^{-1})$  ser maior que a do  $\text{OCl}^-$  ( $(\phi(254 \text{ nm}, \text{OCl}^-) \sim 0,9 \text{ mol Es}^{-1})$ )<sup>61</sup>, ou seja, o primeiro possui uma maior absorção, frente ao segundo, levando a uma maior concentração de  $\text{HOCl}$ . Nenhuma medida confiável da concentração das espécies de cloro foi obtida para o processo *tipo* Fenton ( $\text{HOCl}/\text{UVA}/\text{Fe}^{2+}$ ) devido à interferência dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ .



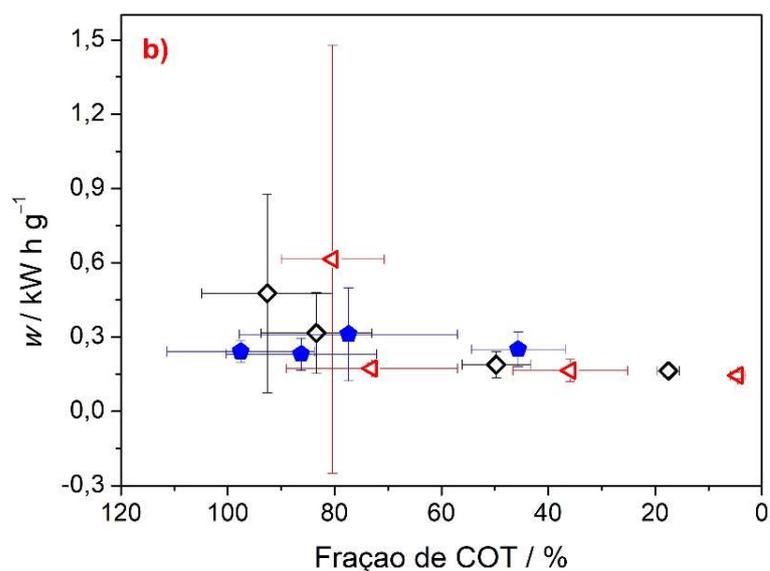
**FIGURA 22** - Evolução da concentração de  $\text{HOCl}$  eletrogerado *in situ* em função do tempo ( $t$ ) durante experimentos com soluções contendo IMDC via o processo  $\text{HOCl}/\text{UVC}$  em  $\text{pH} 3$  (■) e (●) sem controle do  $\text{pH}$ . Condições:  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,3 \text{ m s}^{-1}$  e  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Assim como para os processos anteriores, foi calculado a  $ECM$  e o  $w$  para os processos utilizando  $\text{HOCl}$  via radiação UVA e UVC. A eficiência da corrente de mineralização ( $ECM$ ) e o consumo de energia por unidade de massa de COT

removido ( $w$ ) para os processos  $\text{HOCl}/\text{UVC}$  e  $\text{HOCl}/\text{Fe}^{2+}/\text{UVA}$  podem ser vistos na Figura 23. Como esperado para os valores mais altos de COT removido, o processo  $\text{HOCl}$  (independente do pH da solução) apresentou os maiores valores de  $\text{ECM}$ , que foram ligeiramente inferiores aos relatados anteriormente para os processos denominados EF-Fered e FEF-Fered sob irradiação UVA (o processo FEF-Fered sob irradiação UVC exibiu os maiores valores de  $\text{ECM}$  que foram próximos a 80%). Esse comportamento é devido à adição contínua de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos processos baseados em Fenton, diferente do método  $\text{HOCl}/\text{UVC}$ , onde os oxidantes são eletrogerados *in situ* através da oxidação de íons  $\text{Cl}^-$ . Os valores de  $w$  permaneceram baixos e por volta de  $0,3 \text{ kW h g}^{-1}$  para o processo  $\text{HOCl}/\text{Fe}^{2+}/\text{UVA}$  (semelhantes aos valores para os processos EF-Fered e FEF-Fered usando luz UVA) e cerca de  $0,2 \text{ kW h g}^{-1}$  para o processo  $\text{HOCl}/\text{UVC}$  (semelhante aos valores encontrados para o processo FEF-Fered usando luz UVC) após 6 h de tratamento.



**FIGURA 23** - ECM (a) e ( $w$ ) (b) em função do tempo ( $t$ ) de soluções contendo IMDC para os processos  $\text{HOCl}/\text{UVC}$  ( $\diamond$ ) pH 3, ( $\triangleleft$ ) sem controle de pH e ( $\bullet$ )  $\text{HOCl}/\text{Fe}^{2+}/\text{UVA}$ . Condições:  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $0,3 \text{ m s}^{-1}$ , pH 3,  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ . As barras de erros referem-se a duas repetições



**Continuação: FIGURA 23** - ECM (a) e (w) (b) em função do tempo (t) de soluções contendo IMDC para os processos HOCℓ/UVC (◇) pH 3, (◁) sem controle de pH e (●) HOCℓ/Fe<sup>2+</sup>/UVA. Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, 25 °C, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, 0,3 m s<sup>-1</sup>, pH 3,  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ . As barras de erros referem-se a duas repetições

Outro aspecto avaliado foi a evolução da concentração de íons de Ferro em função do tempo de tratamento. Os processos EF-Fered, FEF-Fered-UVA e FEF-Fered-UVC com DDB e HOCℓ/UVC e *tipo* Fenton (HOCℓ/UVA/Fe<sup>2+</sup>) com ADE foram analisados. Todos os íons de Fe detectados encontram-se em seu estado de oxidação Fe<sup>3+</sup> durante o tratamento de solução de IMDC. De maneira geral, não houve detecção apreciável das espécies Fe<sup>2+</sup>, pois a mesma é prontamente oxidada a Fe<sup>3+</sup>. Este comportamento foi observado em ambos processos, tanto utilizando o eletrodo de DDB como o ADE (dados não mostrados).

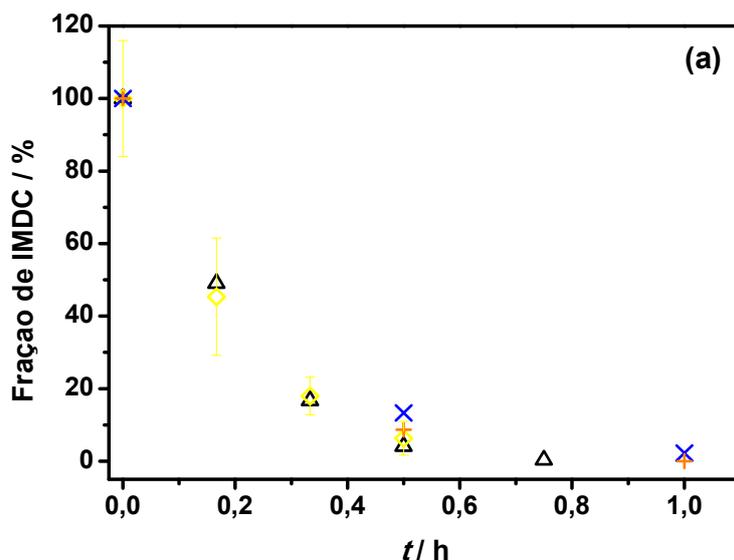
### 3.3 Identificação dos subprodutos de oxidação: comparação entre os processos

Com interesse em identificar os intermediários gerados durante o processo de degradação do IMDC, utilizando os distintos métodos com os eletrodos de DDB e ADE, realizou-se ensaios de CLAE-EM/EM. Os experimentos foram realizados em um tempo total de tratamento de 6 h. Além

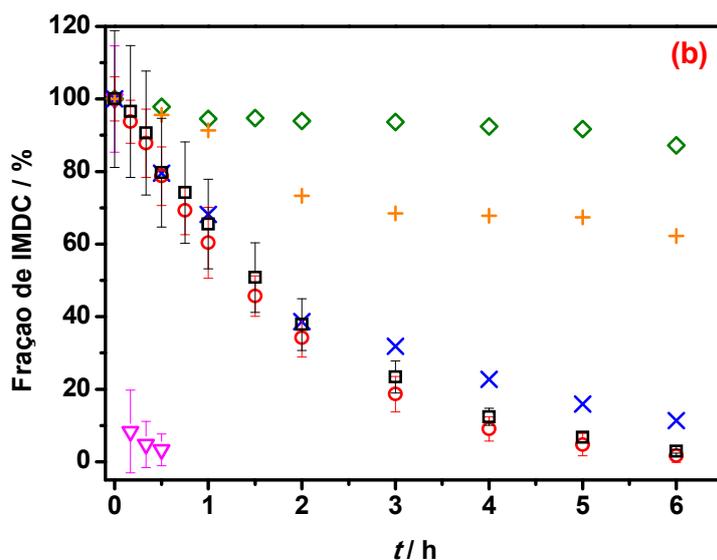
da identificação dos intermediários reacionais via medidas de CLAE-EM/EM, foi realizada a identificação e quantificação dos ácidos carboxílicos de cadeia curta. Estas medidas foram feitas via comparação de tempos de retenção de curvas analíticas de padrões previamente analisados com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,5 mmol  $\text{L}^{-1}$  e vazão de 0,5 mL  $\text{min}^{-1}$ . Todas as condições operacionais de CLAE e CLAE-EM/EM, podem ser observadas na seção de materiais e métodos desta tese. Finalmente, a seguir serão apresentados os resultados e discussão dos processos otimizados: FEF-Fered/UVA e HOCl/UVC para todas medidas mencionadas, anteriormente.

### 3.3.1 Agentes Sequestrantes – “scavengers”

Medidas de cromatografia líquida para o acompanhamento do decaimento do IMDC foram realizadas na presença de agentes sequestrantes das espécies ( $\text{HO}\cdot$  ou  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) e podem ser observadas na Figura 24a-b. Os ensaios foram realizados para os processos **(a)** HOCl/UVC ( $\diamond$ ) e **(b)** fotoeletro Fered-Fenton. Experimentos na presença de um álcool secundário, (isopropanol - ISO) e um álcool terciário (álcool terc-butílico - TBA) foram realizados para tentar prever as principais espécies radicalares ( $\text{HO}\cdot$  ou  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) responsáveis pela oxidação e mineralização do IMDC e seus intermediários. Como pode ser visto na Figura 24a-b, o uso de ISO e TBA (sequestrantes comuns para as espécies  $\text{HO}\cdot$ ) não alterou o nível de remoção de IMDC no processo HOCl/UVC (Figura 24a), isto foi devido à molécula de IMDC ser suscetível à irradiação UVC. No caso do processo FEF-Fered sob irradiação UVA e íons  $\text{Fe}^{2+}$ , o uso de ISO levou a uma diminuição no nível de remoção e na constante de velocidade de oxidação do IMDC, devido à diminuição das espécies  $\text{HO}\cdot$  disponíveis. Quando o TBA foi utilizado, que preferencialmente reage com  $\text{HO}\cdot$ , um comportamento similar com relação ao ISO era esperado, já que a reação entre as espécies  $\text{HO}\cdot$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (eletrólito suporte) não seria favorável para produção de  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  devido ao radical  $\text{HO}\cdot$  ser sequestrado pelo TBA (Figura 24b). Desta forma, a menor degradação da molécula de IMDC (constante após 3 h) na presença de TBA pode ser devido à inativação do eletrodo de DDB. De forma geral, observa-se a geração de diferentes espécies radicalares como hidroxilas ( $\text{HO}\cdot$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), capazes de provocar a oxidação e mineralização do IMDC.



**FIGURA 24(a)** – Fração remanescente de IMDC em função do tempo ( $t$ ) para o processo HOCt/UVC (◇) na presença de ISO (×) e TBA (+). Outros processos como fotoquímico/UVC (△) foi incluso para comparação.



**Continuação: FIGURA 24(b)** – Fração remanescente de IMDC em função do tempo ( $t$ ) para o processo (b) FEF-Fered/Fe<sup>2+</sup> (▽) na presença de ISO (×) e TBA (+). Outros processos como eletroquímico (□), fotoquímico/UVA (◇) e foto-assistido DDB-UVA (○) foram inclusos para comparação.

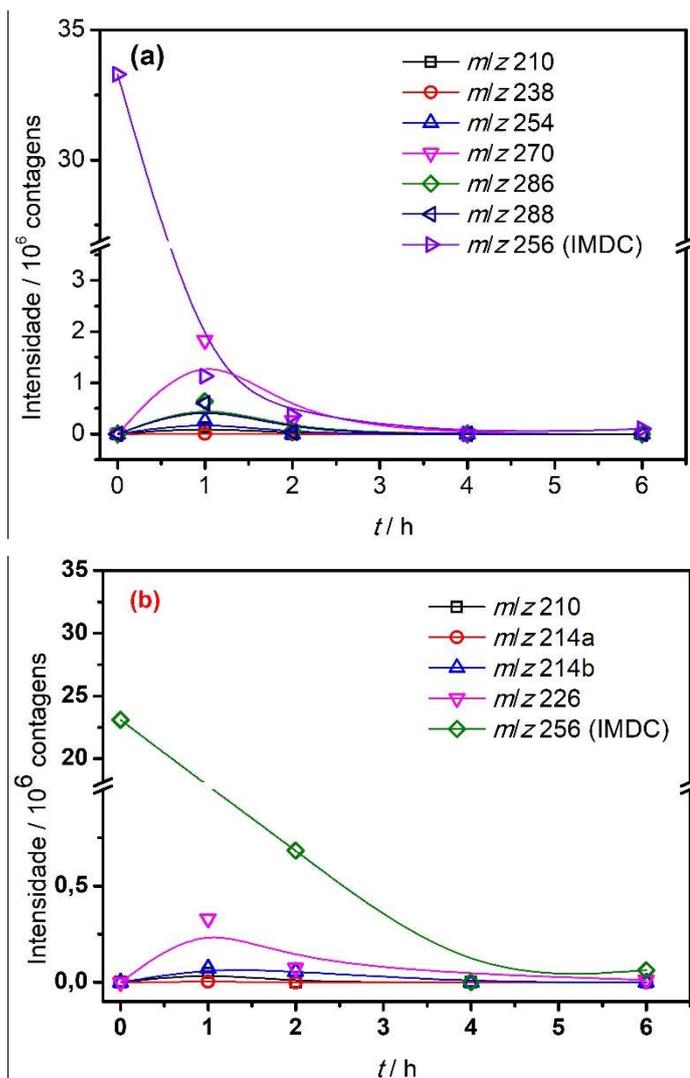
### 3.3.2 Subprodutos de reação: ácidos carboxílicos e principais intermediários gerados de cadeia longa

Os compostos orgânicos a serem degradados, antes da mineralização, ou seja, conversão das moléculas de IMDC a CO<sub>2</sub> passam, dependendo do caso, por inúmeros intermediários reacionais. Sendo assim, os ácidos carboxílicos de cadeia curta são comumente os intermediários em que quase todas as moléculas são transformadas antes do processo de conversão a CO<sub>2</sub>. Desta forma, os ácidos carboxílicos foram identificados para os processos estudados: FEF-Fered/UVA e HOCl/UVC.

Considerando que os processos FEF-Fered sob irradiação UVA e UVC tiveram bons desempenhos, foram parecidos e, levando em conta uma possível aplicação destes sob a irradiação de luz solar (consulte a próxima seção), uma comparação adicional com o processo HOCl/UVC foi realizada em relação aos principais subprodutos da oxidação produzidos e de cadeia longa durante estes processos estudados. Estes subprodutos podem ser observados nas Tabelas 11 (FEF-Fered/UVA/Fe<sup>2+</sup>) e 12 (HOCl/UVC), respectivamente, referentes aos principais subprodutos e seus respectivos íons fragmentos gerados na análise de EM/EM, assim como o tempo de retenção, resultantes do tratamento de soluções contendo IMDC.

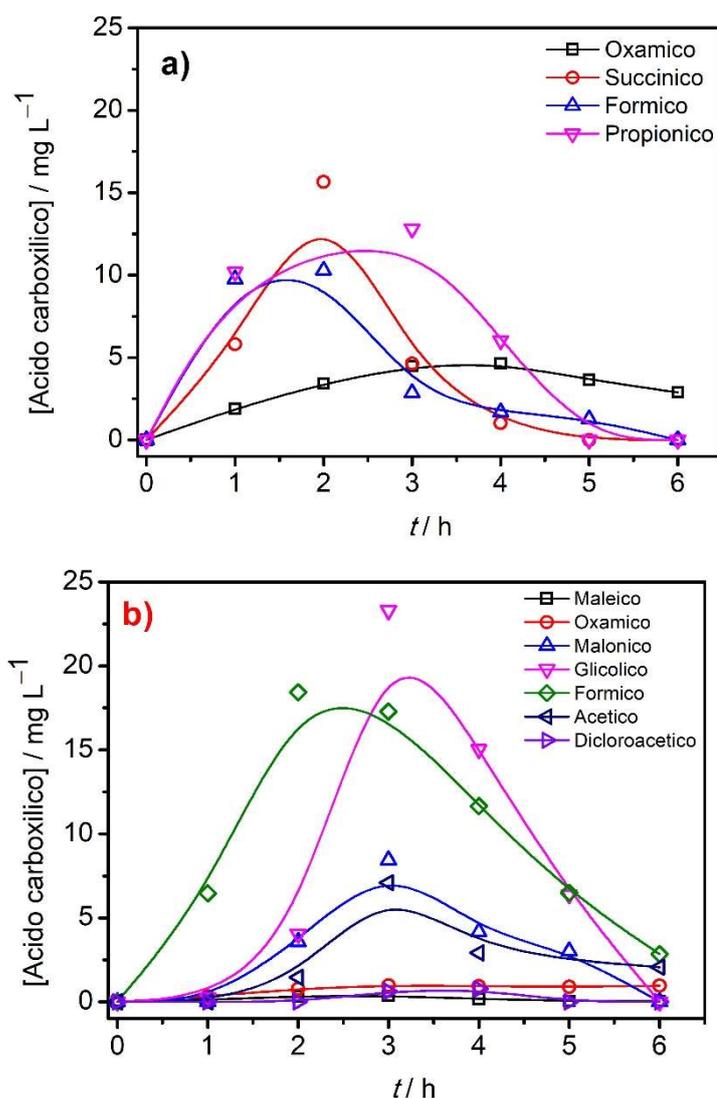
A Figura 25a-b apresenta o sinal de intensidade dos intermediários formados em função do tempo de tratamento (*t*) para os seguintes processos: **(a)** FEF-Fered/UVA/Fe<sup>2+</sup> e **(b)** HOCl/UVC. Após análise desta figura, observa-se que todos os intermediários detectados foram produzidos e consumidos em até 3 h após o tratamento para todos os processos. Este último, apresentou uma ligeira diferença, onde o sinal foi totalmente eliminado em aproximadamente 4 h de tratamento e, conseqüentemente, gerando uma quantidade maior de subprodutos, ou seja, ácidos carboxílicos de cadeia curta, Figura 25b. Entretanto, o número e a intensidade são menores quando o processo HOCl/UVC é comparado aos processos FEF-Fered/UVA/Fe<sup>2+</sup>. Tal comportamento pode ser devido à irradiação com luz UVC com conseqüente produção de radicais HO• e Cl• resultando na mineralização do IMDC de forma mais eficiente, quando comparado ao processo FEF-Fered/UVA/Fe<sup>2+</sup> utilizando o eletrodo de DDB, como já mencionado anteriormente. Conforme relatado no trabalho de Yin et al.<sup>85</sup>

e Seifrtova et al.<sup>92</sup>, o composto imidacloprida-uréia, que resulta da fotólise do IMDC, não foi detectado neste trabalho. Entretanto, observou-se outros compostos intermediários com valores semelhantes da relação massa-carga em comparação à literatura ( $m/z$  como 210, 226, 254 e 288) e resultantes de processos de fotólise<sup>93</sup>, UV/cloro<sup>85</sup> e fotocatalise<sup>94</sup>. No entanto, apenas a estrutura química do composto intermediário  $m/z$  288 estava de acordo com o trabalho de Thurman et al.<sup>95</sup>, que investigaram metabólitos do IMDC na cebola.



**FIGURA 25** - Evolução da intensidade do sinal dos principais íons de fragmentos detectados em função do tempo ( $t$ ) para o tratamento de soluções contendo IMDC utilizando os seguintes processos: **(a)** FEF-Fered/UVA/Fe<sup>2+</sup> e **(b)** HOCl/UVC. Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, 25 °C, 0,3 ms<sup>-1</sup>, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, pH 3,  $j$  = 10 mA cm<sup>-2</sup>. O sistema HOCl/UVC foi realizado sem controle de pH.

A Figura 26a-b mostra as áreas integradas dos picos cromatográficos de alguns dos ácidos identificados em função do tempo de tratamento para os processos FEF-Fered/UVA/Fe<sup>2+</sup> e HOCl/UVC, respectivamente. Com exceção do processo HOCl/UVC (sem controle de pH), os demais foram realizados em pH 3. Observando a evolução dos ácidos formados durante o tratamento na Figura 26a-b e levando em conta a comparação dos tempos de retenção para os compostos padrões, é possível identificar a formação dos ácidos: oxâmico, succínico, fórmico e propiônico para o processo FEF-Fered/UVA/Fe<sup>2+</sup> estudado. Já para o processo HOCl/UVC, observou-se a formação dos ácidos: maleico, oxâmico, malônico, glicólico, fórmico, acético e dicloroacético. Todos os ácidos formados durante o tratamento alcançaram um máximo de concentração (<17 mg L<sup>-1</sup>) e foram praticamente eliminados (<3 mg L<sup>-1</sup>), ao final de todos os processos estudados, conforme Figura 26a-b. Apesar da alta eficiência de mineralização, ou seja, eliminação de praticamente todos os ácidos formados (baixas concentrações), o que reforça mais ainda a eliminação da fração de COT para este trabalho, houve a formação de somente um ácido clorado (dicloroacético). A formação deste último ácido foi observada durante o tratamento utilizando o sistema HOCl/UVC, (assim como observado por Coledam et al<sup>24</sup>, e Montes et al<sup>52</sup>), entretanto, apresentou uma concentração muito baixa, com valores menores que 1 mg L<sup>-1</sup>. Outro aspecto importante é que não houve a formação de composto refratário/recalcitrante durante os processos, como por exemplo o ácido oxálico. Por outro lado, como ponto negativo, houve a formação do composto recalcitrante, ácido oxâmico, isto é, de difícil mineralização, em maiores concentrações para o processo FEF-Fered/UVA/Fe<sup>2+</sup> (~4,6 mg L<sup>-1</sup>), como demonstrado por Garcia-Segura et al<sup>96</sup>, o que corrobora com a não mineralização total durante os processos.



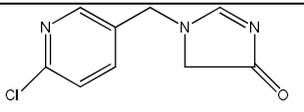
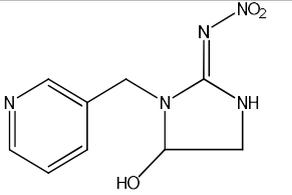
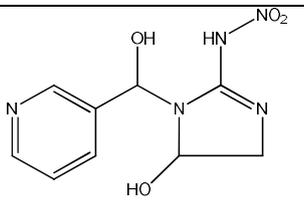
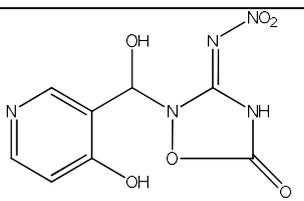
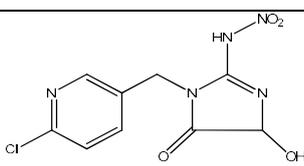
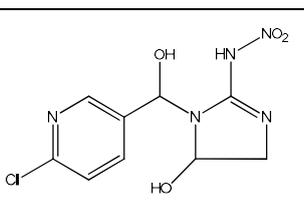
**FIGURA 26** - Evolução dos principais ácidos carboxílicos detectados em função do tempo ( $t$ ) durante o tratamento de soluções de IMDC para os processos **(a)** FEF-Fered/UVA/ $\text{Fe}^{2+}$  e **(b)**  $\text{HOCl}/\text{UVC}$  (s/controlado de pH). Condições:  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,3 \text{ ms}^{-1}$ ,  $\text{pH } 3$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Os principais subprodutos de oxidação ( $[\text{M-H}]^+$ ) e seus íons fragmentos, assim como o tempo de retenção detectados por CLAE-EM/EM, resultantes durante o tratamento de soluções contendo IMDC podem ser observados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente, para os processos FEF-Fered/UVA/ $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{HOCl}/\text{UVC}$ . As estruturas químicas propostas foram baseadas na rota de fragmentação de cada composto intermediário, após ensaios de CLAE acoplado a espectrometria de massas e podem ser observadas na secção de apêndices (Apêndice G) desta tese. Outros compostos intermediários foram detectados para os processos; no entanto, suas intensidades eram muito baixas para

realizar análises via CLAE-EM/EM. Considerando as estruturas químicas propostas, o processo HOCl/UVC levou a um ambiente oxidante mais elevado para a oxidação do IMDC, o que provocou a ruptura do anel imidazólico (compostos 2 e 4 na Tabela 12), além de reações de hidroxilação em todos compostos analisados e descloração (estruturas 1, 2 e 3 Tabela 12). As últimas reações também foram observadas durante o processo FEF-Fered/UVA/Fe<sup>2+</sup>, com reações de hidroxilação nos compostos de número 2, 3, 4, 5 e 6 para o primeiro processo (Tabela 11) e todos os compostos para o segundo.

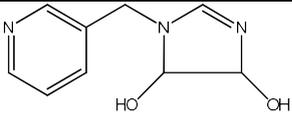
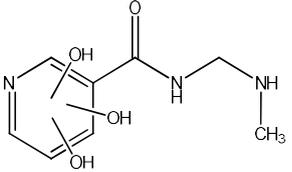
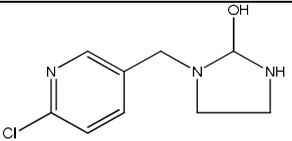
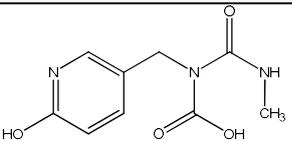
O processo de descloração ocorreu nos compostos 2, 3 e 4 (Tabela 11) para o processo FEF-Fered/UVA/Fe<sup>2+</sup>. Para todos os processos, não foi proposta a ruptura do grupo piridil, exceto as reações de adição mediadas pelos radicais hidroxila, que ocorreram para o processo HOCl/UVC. A capacidade de oxidação superior do processo HOCl/UVC pode ser confirmada comparando-se o número e as intensidades dos compostos intermediários produzidos, como pode ser visto na Figura 25a-b, assim como nas Tabelas 11 e 12.

**TABELA 11** - Dados de espectrometria de massas dos principais intermediários reacionais detectados durante a degradação do inseticida IMDC utilizando o processo FEF-Fered/UVA/Fe<sup>2+</sup> e um eletrodo de DDB.

	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Tempo de retenção / min	Íon molecular (M+H) <sup>+</sup> / Da	Principais íons fragmentos / Da	Estrutura química proposta
1	209	5,22	210	182, 128 e 101	
2	237	4,40	238	209, 175 e 126	
3	253	5,29	254	236, 207, 205, 173, 171 e 126	
4	269	6,09	270	226, 223, 195, 189, 161, 133 e 126	
5	285	5,98	286	242, 240, 211, 205, 183, 177, 169 149 e 132	
6	287	5,18	288	244, 241, 223, 207, 195, 189, 171, 169, 161, 149 e 133	

Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, + [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>; 25 °C; 0,3 m s<sup>-1</sup>, pH 3, [Fe<sup>2+</sup>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 50 mg L<sup>-1</sup> (a cada hora) e j = 10 mA cm<sup>-2</sup>.

**TABELA 12** - Dados de espectrometria de massas dos principais intermediários reacionais detectados durante a degradação do inseticida IMDC utilizando o processo *tipo*-Fenton (HOCl/UVC/pH = 3) e um eletrodo de ADE.

	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Tempo de retenção / min	Íon molecular (M+H) <sup>+</sup> / Da	Principais íons fragmentos / Da	Estrutura química proposta
1	209	5,16	210	174, 126, 109 e 91	
2	213a	4,24	214a	176, 129, 128, 101 e 91	
3	213b	5,27	214b	171, 169, 151, 133 e 126	
4	225	5,30	226	190, 169, 162, 151, 133 e 126	

Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup> + [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,1 mol L<sup>-1</sup> + [NaCl] = 1 g L<sup>-1</sup>; sem controle de pH; 0,3 ms<sup>-1</sup>; 25 °C e  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ .

### 3.4 Ativação de oxidantes via radiação solar e solar/Fe<sup>2+</sup>: estudo em escala semi-piloto

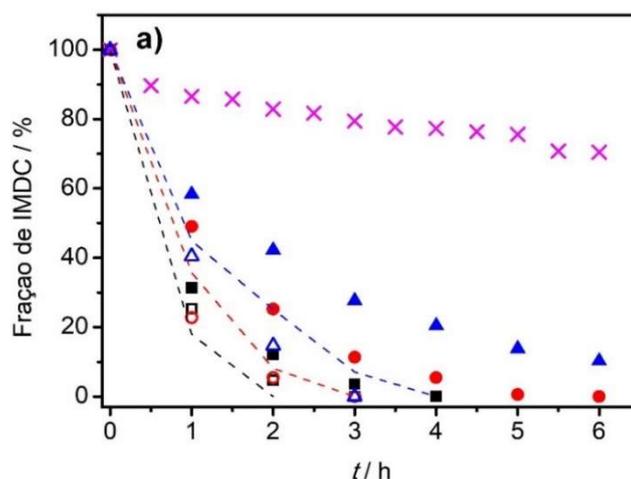
Além dos ensaios em escala de bancada, com capacidade para tratamento de 1 L de solução, experimentos em escala semi-piloto com capacidade máxima de 20 L foram realizados. Estes experimentos, foram executados em um reator solar montado no Departamento de Gestão de Resíduos – DeGR situado na UFSCar. As concentrações dos oxidantes estudados foram previamente estudadas, levando sempre em consideração a proporção entre o número de mols do poluente e oxidante (*poluente:oxidante*). Para a utilização do HOCl como oxidante, uma solução de hipoclorito de sódio (NaOCl ~10-12% em volume) era previamente titulada via iodometria<sup>73</sup>. De maneira similar, a concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> era determinada via espectrofotometria UV-vis<sup>74</sup> (Apêndice C). Já para as espécies oxidantes persulfato (PS/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) e

peroximonosulfato (PMS/HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>), soluções eram utilizadas após dissolução de seus respectivos sais em água ultra-pura. Os resultados a seguir estão relacionados aos testes realizados no reator solar em escala semi-piloto, onde a possível homólise dos diferentes oxidantes: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; HOCl; S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> e HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> na ausência e presença de íons Fe<sup>2+</sup> foram estudadas. A seguir, serão apresentados os resultados referentes a *três* distintos tópicos: estudos da relação poluente:oxidante, adição de íons Fe<sup>2+</sup> e, finalmente, homólise dos oxidantes (Ox) e Fe<sup>2+</sup> usando radiação solar, ou seja, os processos denominados como Ox (Ox = HOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PS, PMS)/solar/Fe<sup>2+</sup>.

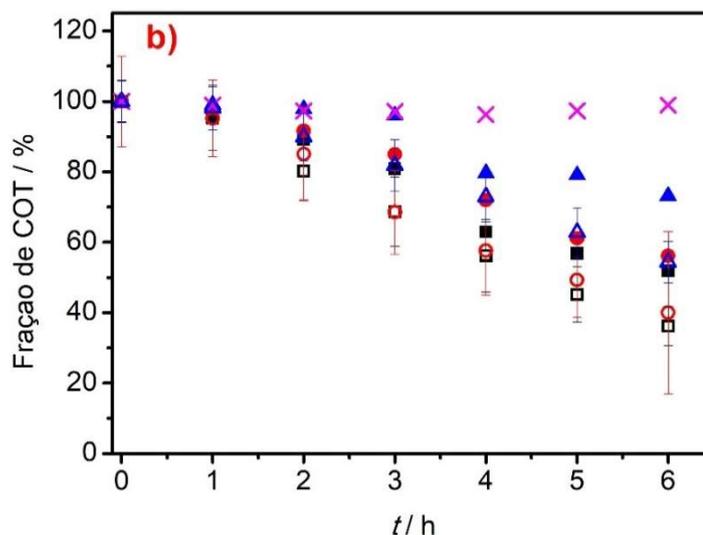
### 3.4.1 Estudo da relação poluente:oxidante

Antes do estudo da homólise dos diferentes oxidantes, foi avaliada a concentração de oxidante adicionado durante o tratamento. Inicialmente, este procedimento foi realizado para o oxidante HOCl em *três* diferentes proporções. O desempenho da homólise do HOCl foi observado via a oxidação e mineralização de soluções contendo IMDC. Todos estudos foram realizados em pH 3 e com adição de oxidante de hora em hora. A Figura 27a-b mostra a fração remanescente de IMDC e COT em função do tempo de tratamento (*t*) baseado em um POA-Solar para distintas razões de IMDC:HOCl, isto é, 1:15, 1:20 e 1:25, correspondentes a 3, 4 e 5 mmol L<sup>-1</sup>. Em todos os casos analisados, nenhum efeito significativo de sinergismo parece ter ocorrido durante a oxidação, pois as linhas pontilhadas responsáveis pela soma dos processos químico (*símbolos cheios*) e fotoquímico, estão próximas dos pontos experimentais quando esses métodos são combinados (Figura 27a). No entanto, para todos os processos químicos (*símbolos cheios*) analisados, houve a eliminação (oxidação) total do IMDC somente após 4 h e 5 h de tratamento, para as proporções de 1:25 e 1:20, respectivamente. Não houve eliminação total para a menor proporção em nº de mols estudada de 1:15, no entanto, alcançou-se valores próximos a 90%. Por outro lado, quando se observa a oxidação via a combinação (químico + solar) dos métodos (*símbolos vazios*), não se observa uma diferença significativa, com exceção de uma redução de 1 h para a eliminação total do IMDC que foi de 3 h, ao comparar os métodos químicos (*símbolos cheios*) em separado, que foram alcançadas ao final de 4 h (proporção 1:25). O processo de mineralização durante o tratamento foi realizado e pode ser visto na Figura 27b. Quando a

conversão a  $\text{CO}_2$  é analisada, é possível notar uma pequena contribuição do processo combinado para todas as razões molares investigadas, pois o processo fotoquímico sob irradiação solar isolado não levou à mineralização. A remoção do COT aumentou para o processo combinado (*símbolos vazios*) devido à contribuição do radical  $\text{HO}\cdot$  produzido pela fotólise da luz solar<sup>97</sup>. Os maiores valores de mineralização alcançados foram observados ao se utilizar as proporções de 1:20 e 1:25, com valores próximos a 65%, para ambas as proporções estudadas. Entre as razões molares testadas, o valor 1:20 parece ser suficiente para atingir a conversão máxima a  $\text{CO}_2$  após 6h de tratamento, pois, ao realizar experimentos com proporções maiores de 1:25 nenhum aumento significativo foi observado. O cálculo das constantes cinéticas não foi realizado, pois nenhuma mineralização completa foi alcançada e ainda restam incertezas quanto a uma ordem zero ou de primeira ordem. Após o estudo da proporção em nº de mols poluente:oxidante foi realizada a avaliação da adição de íons  $\text{Fe}^{2+}$  durante o processo de oxidação e mineralização de soluções contendo IMDC.



**FIGURA 27** - Frações remanescentes de IMDC (a) e COT (b) em função do tempo ( $t$ ) para os processos solar ( $\times$ ), químicos (*símbolos cheios*), e processos combinados (químicos + solar: *símbolos vazios*): Proporção em nº de mols poluente:oxidante 1:25 ( $\blacksquare$ ,  $\square$ ), 1:20 ( $\bullet$ ,  $\circ$ ) e 1:15 ( $\blacktriangle$ ,  $\triangle$ ). As linhas pontilhadas referem-se à soma teórica das remoções química e fotoquímica do IMDC em (a). Condições:  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ , 12 L, pH 3 e 40 °C.



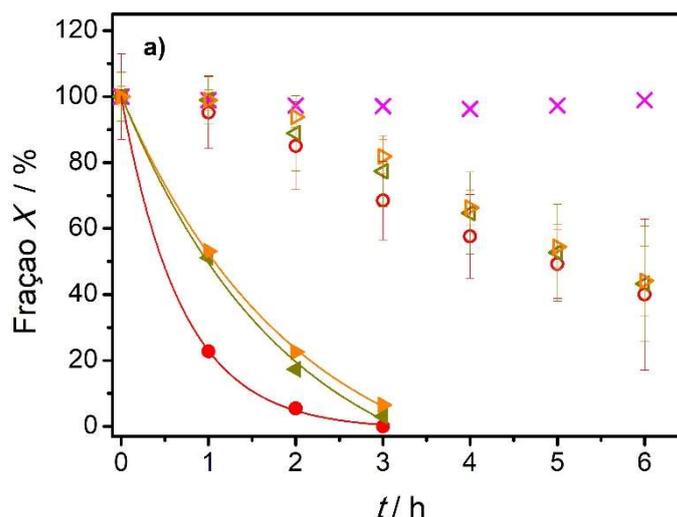
**Continuação: FIGURA 27** - Frações remanescentes de IMDC (a) e COT (b) em função do tempo ( $t$ ) para os processos solar (x), químicos (símbolos cheios), e processos combinados (químicos + solar: símbolos vazios): Proporção em nº de mols poluente:oxidante 1:25 (■, □), 1:20 (●, ○) e 1:15 (▲, △). As linhas pontilhadas referem-se à soma teórica das remoções química e fotoquímica do IMDC em (a). Condições: [IMDC] = 50 mg L<sup>-1</sup>, 12 L, pH 3 e 40 °C. Nenhuma repetição foi realizada para a determinação do IMDC. As barras de erros para os valores de COT referem-se a *dois* experimentos distintos.

### 3.4.2 Processo HOCl/solar/Fe<sup>2+</sup>

Os resultados a seguir serão apresentados tomando como base o processo utilizando o HOCl como oxidante. O estudo da concentração de íons Fe<sup>2+</sup> foi realizada com interesse em avaliar o possível aumento na eficiência catalítica do processo, uma vez que o ferro pode catalisar reações do *tipo* foto-Fenton solar. Os resultados a seguir serão analisados ao utilizar uma proporção poluente:oxidante igual a 1:20 e concentrações de íons Fe<sup>2+</sup> com valores de 0,5 e 1,0 mmol L<sup>-1</sup>. O uso de íons Fe<sup>2+</sup> para aumentar as constantes de velocidade de remoções de IMDC e COT foi avaliado, e pode ser visto na Figura 28a. Para ambas as concentrações avaliadas, não foram observadas contribuições significativas para oxidação do IMDC, no entanto, houve uma ligeira diminuição da constante de velocidade na presença dos íons Fe<sup>2+</sup> ( $1,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) do que na sua ausência ( $2,3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ). Ou seja, uma diminuição da eficiência, demonstrando-se de forma contrária ao esperado (veja discussão abaixo). Por

outro lado, ao comparar os processos anteriores sem adição de íons  $\text{Fe}^{2+}$  (Figura 27a), com adição de ferro, observa-se um aumento na constante de velocidade de eliminação total do IMDC do último, que foi atingida ao final de 3 h de tratamento, quando comparado a 4 h sem adição de íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Ambos os processos utilizando a mesma proporção em nº de mols entre o poluente:oxidante de 1:20.

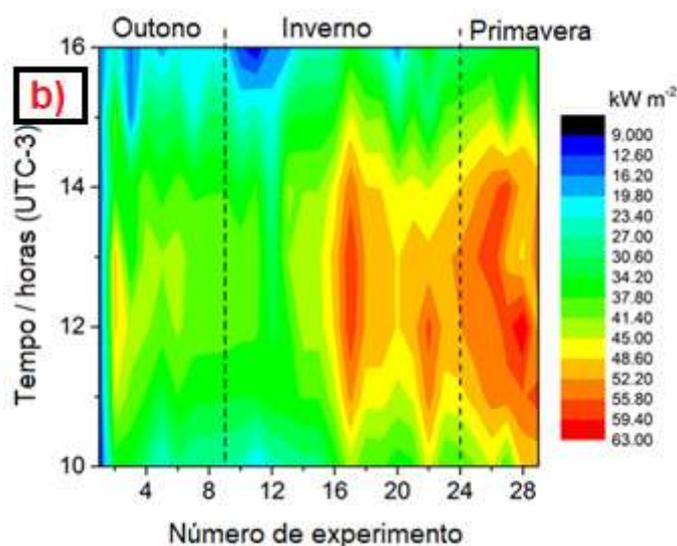
As constantes de velocidade de mineralização para o IMDC apresentaram-se de maneira muito similar, alcançando valores máximos de 60%, o que já havia sido alcançado na ausência de íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Com exceção a constante de velocidade de oxidação, a adição de íons  $\text{Fe}^{2+}$  durante o tratamento não demonstrou ser um parâmetro de relevância, uma vez que não houve um acréscimo na eficiência durante os processos. Esse comportamento mostrou-se de maneira contrária com o obtido em experimentos em escala de laboratório, nos quais foi obtido um ligeiro aumento na remoção de COT (Figura 15a-b) e pode ser principalmente devido à menor irradiância recebida durante a exposição a energia solar (de 20 a 50  $\text{kW m}^{-2}$  – Figura 28b) em comparação a irradiação do tipo UVA ( $\sim 60 \text{ kW m}^{-2}$ ), bem como a configuração experimental. Após otimização da proporção em número de mols entre o poluente e oxidante, avaliou-se a influência na concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  adicionado durante o processo  $\text{HOCl}/\text{solar}/\text{Fe}^{2+}$  como pode ser observado acima. Foi decidido após análise dos resultados que a utilização da concentração de 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  de íons  $\text{Fe}^{2+}$  seria a mais adequada, uma vez que não observou-se diferença significativa entre as concentrações estudadas, o que está de acordo com os resultados já experimentados anteriormente em nosso laboratório de pesquisa<sup>24</sup> e também relatados na literatura<sup>98</sup>. Cabe destacar que o aumento da concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  durante o tratamento pode prejudicar o processo de tratamento, tanto a oxidação quanto à mineralização, pois o aumento destes íons em solução pode diminuir a penetração da radiação solar, ou seja, ocasionando um aumento na turbidez das soluções contendo IMDC. Estes resultados podem ser confirmados ao observar maiores concentrações de íons  $\text{Fe}^{2+}$  (Apêndices A1 e A2). Desta forma, o próximo passo foi testar os oxidantes  $\text{HOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , PS e PMS, com interesse em avaliar a homólise durante os processos de tratamento de soluções contendo IMDC, nas condições ótimas de proporção poluente:oxidante (1:20) e concentração (1,0  $\text{mmol L}^{-1}$ ) de íons  $\text{Fe}^{2+}$ .



**FIGURA 28** - Fração de IMDC (*símbolos cheios*) e fração de COT (*símbolos vazios*) **(a)** e período de exposição solar em (h) e irradiância ( $\text{kW m}^{-2}$ ) **(b)** em função do tempo ( $t$ ) para os processos combinados (químico + solar) usando as seguintes concentrações: 0,5 ( $\triangleleft, \triangleleft$ ) e 1,0 ( $\triangleright, \triangleright$ )  $\text{mmol L}^{-1}$  de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e na ausência ( $\circ$ ). O símbolo  $\times$  refere-se à evolução de COT para o processo solar. Condições:  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ , proporção em nº de mols entre o poluente:oxidante de 1:20 a cada hora, 12 L, pH 3 e 40 °C. *Nenhuma* repetição foi realizada para a determinação do IMDC. As barras de erro para os valores de COT referem-se a *dois* experimentos distintos.

**Nota 1:** Os experimentos foram realizados na ausência de nuvens no período de Abril até Outubro de 2019. Apesar dos valores superiores de irradiação durante o verão (dados não mostrados), o número de dias chuvosos e nublados prejudicam os experimentos.

**Nota 2:** Os valores de fluência observadas foram obtidos após integração de 310 a 2800 nm.



**Continuação: FIGURA 28-** Fração de IMDC (*símbolos cheios*) e fração de COT (*símbolos vazios*) (a) e período de exposição solar em (h) e fluência ( $\text{kW m}^{-2}$ ) (b) em função do tempo ( $t$ ) para os processos combinados (químico + solar) usando as seguintes concentrações: 0,5 ( $\triangleleft, \triangleleft$ ) e 1,0 ( $\triangleright, \triangleright$ )  $\text{mmol L}^{-1}$  de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e na ausência ( $\circ$ ). O símbolo  $\times$  refere-se à evolução de COT para o processo solar. Condições:  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ , proporção em nº de mols entre o poluente:oxidante de 1:20 a cada hora, 12 L, pH 3 e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nenhuma repetição foi realizada para a determinação do IMDC. As barras de erro para os valores de COT referem-se a *dois* experimentos distintos.

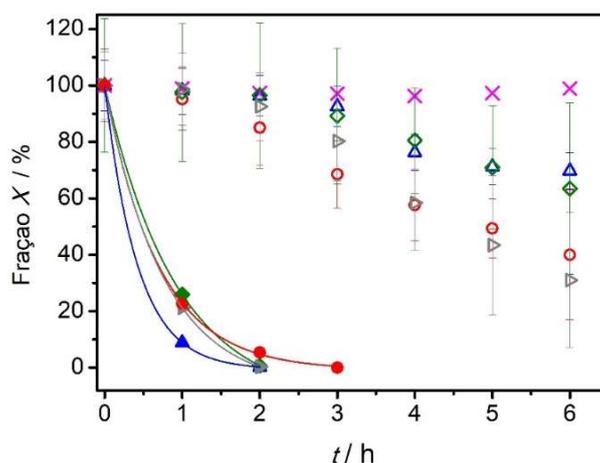
**Nota 1:** Os experimentos foram realizados na ausência de nuvens no período de Abril até Outubro de 2019. Apesar dos valores superiores de irradiação durante o verão (dados não mostrados), o número de dias chuvosos e nublados prejudicam os experimentos.

**Nota 2:** Os valores das irradiâncias observadas foram obtidos após integração de 310 a 2800 nm.

### 3.4.3 Processo Ox (Ox = HOCl, PS, PMS e $\text{H}_2\text{O}_2$ )/solar/ $\text{Fe}^{2+}$

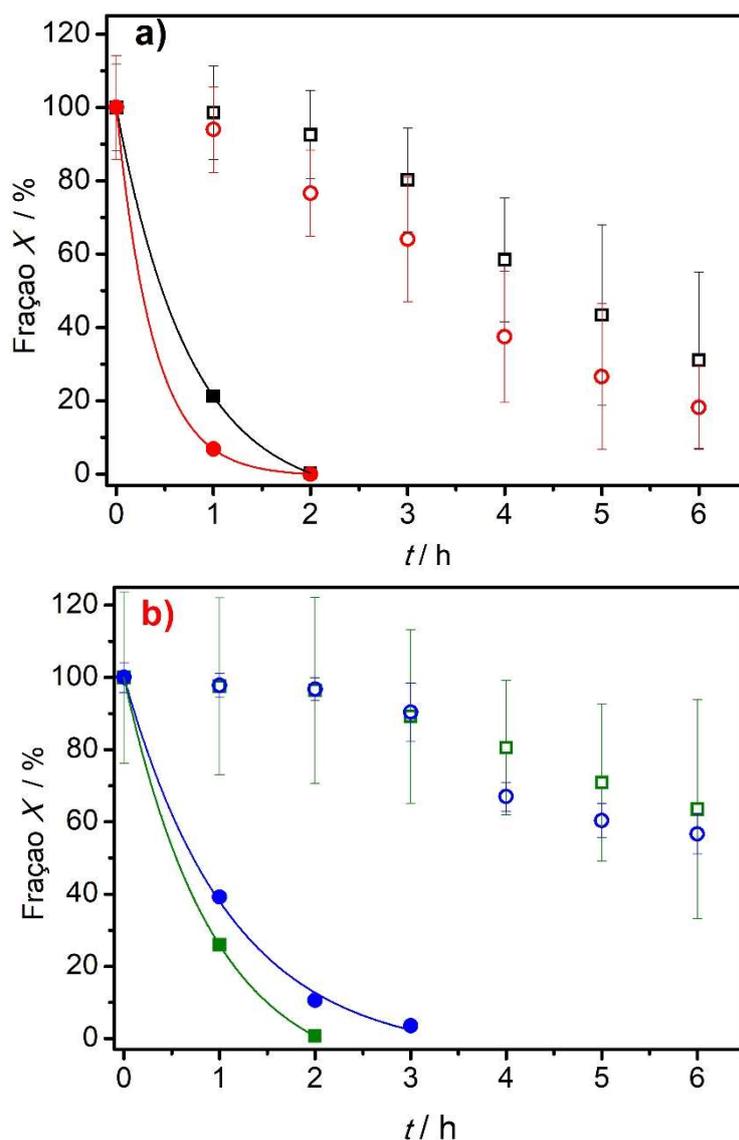
A seguir serão apresentados os resultados para os distintos oxidantes HOCl,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , PS e PMS na ausência e presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  com concentrações igual a  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ . Entretanto, inicialmente avaliou-se o comportamento de cada oxidante sem adição dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ . O desempenho destes agentes oxidantes foi estudado quanto a oxidação e mineralização do IMDC, como pode ser visto na Figura 29. Os níveis e constantes de velocidade de oxidação ( $\sim 2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ )

alcançados para o processo combinado usando distintos oxidantes na mesma concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ) apresentaram-se de maneira semelhante e parecem depender da etapa de oxidação química do IMDC, conforme relatado anteriormente para as espécies  $\text{HOCl}$ . Para todos os processos, houve a eliminação total do IMDC em aproximadamente 2 h de tratamento, independente do tipo de oxidante utilizado e sem a adição de íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Um aspecto interessante que cabe destacar, foi o desempenho inesperado e superior alcançado ao utilizar o  $\text{HOCl}$  como oxidante sem adicionar íons  $\text{Fe}^{2+}$ , quando comparado com o mesmo processo utilizando íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Isto reforça a hipótese de que em determinadas concentrações estes íons em solução podem bloquear a entrada de luz solar durante o processo e prejudicar o tratamento. Por outro lado, a mineralização do IMDC e seus subprodutos de oxidação para os processos combinados usando  $\text{HOCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  tiveram bons desempenhos, alcançando remoções com valores de  $\sim 60\%$  e  $\sim 70\%$ , respectivamente. Resultados estes muito melhores que os oxidantes que geram as espécies radicalares do tipo  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  e  $\text{HSO}_5^-$ ), pois a remoção de COT não alcançou 40% utilizando estes oxidantes durante o processo de tratamento. Estes últimos valores apresentam-se de forma semelhante e, em alguns casos melhores que determinados trabalhos relatados na literatura<sup>99</sup>.

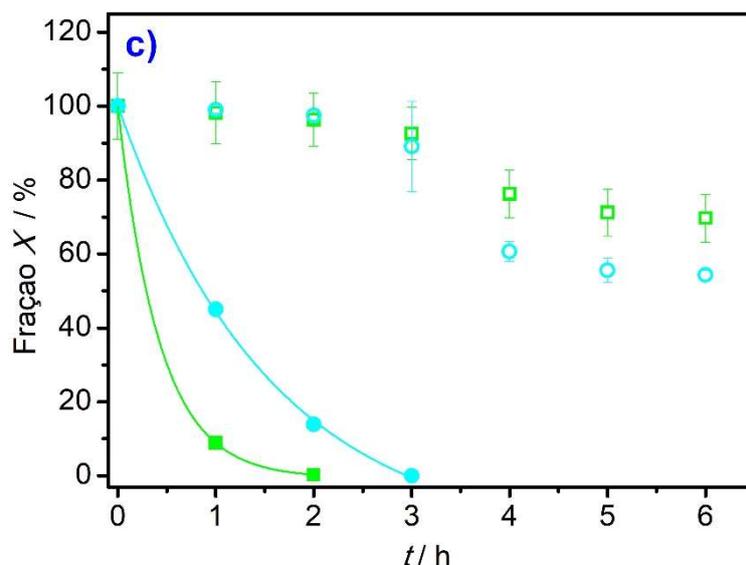


**FIGURA 29** - Fração de IMDC (*símbolos cheios*) e TOC (*símbolos vazios*) em função do tempo ( $t$ ) para os processos combinados (químico + solar) adicionado  $\text{HOCl}$  (●, ○),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (▲, △),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (◇, ◆), e  $\text{HSO}_5^-$  (▲, △). O símbolo x refere-se à evolução de COT do processo solar. Condições:  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ , proporção em nº de mols entre o poluente:oxidante de 1:20 a cada hora, 12 L, pH 3 e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

O desempenho do processo combinado usando os oxidantes  $\text{H}_2\text{O}_2$ , PS e PMS foi avaliado quanto à degradação do IMDC na presença de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , conforme mostrado na Figura 30a-c. Dois comportamentos diferentes foram observados para os processos ao usar PS e PMS, quando comparado ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , ou seja, uma ligeira diminuição da constante de velocidade de oxidação em comparação com um pequeno aumento durante a adição somente de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esse comportamento pode ser devido à baixa ativação do oxidante para PS e PMS na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  no início do processo (primeira hora), pois os níveis mais altos de irradiância ainda não haviam sido atingidos (consulte a Figura 28b). Esta última afirmação parece estar de acordo com a baixa remoção de COT na primeira hora e também é corroborada pelos valores crescentes da turbidez da solução que afeta a penetração da luz solar ao usar íons de Fe (Apêndices A1 e A2). Posteriormente, a ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pelas espécies  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  mostrou-se mais eficaz do que quando se utiliza os oxidantes PS e PMS, comportamento este observado em trabalhos anteriores<sup>100</sup>. Cabe destacar, que mesmo de maneira sutil, foi observado assim como na oxidação um aumento da constante de velocidade de remoção de COT ao adicionar íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Uma característica interessante da Figura 30b-c é que foi observada uma diferença significativa na remoção de COT entre os experimentos na presença e ausência de íons  $\text{Fe}^{2+}$  após 3 h de experimento, o que coincide com os valores máximos de irradiação solar relatados na Figura 28b. Esse comportamento pode ser devido à recuperação de  $\text{Fe}^{2+}$  dos complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  com  $\text{H}_2\text{O}$  e ácidos carboxílicos<sup>31-32</sup>. Finalmente, como relatado anteriormente e inesperadamente levando em consideração as experiências de laboratório, o oxidante  $\text{HOCl}$  não mostrou ativação significativa na remoção de COT na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$ .



**FIGURA 30** - Fração de IMDC (*simbolos cheios*) e TOC (*simbolos vazios*) em função do tempo ( $t$ ) para os processos combinados (químico + solar) utilizando: **(a)**  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mmol}$  ( $\square$ ) e ( $\circ$ ) ausência, **(b)** PS e  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mmol}$  ( $\square$ ) e ( $\circ$ ) ausência e **(c)** PMS e  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mmol}$  ( $\square$ ) e ( $\circ$ ) ausência. Condições:  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ , proporção em nº de mols entre o poluente:oxidante de 1:20 a cada hora, 12 L, pH 3 e 40 °C. *Nenhuma* repetição foi realizada para a determinação do IMDC. As barras de erros para os valores de COT referem-se a *dois* experimentos distintos.



**Continuação: FIGURA 30** - Fração de IMDC (*simbolos cheios*) e TOC (*simbolos vazios*) em função do tempo ( $t$ ) para os processos combinados (químico + solar) utilizando: **(a)**  $H_2O_2$  e  $[Fe^{2+}] = 1,0$  mmol ( $\square$ ) e ( $\circ$ ) ausência, **(b)** PS e  $[Fe^{2+}] = 1,0$  mmol ( $\square$ ) e ( $\circ$ ) ausência e **(c)** PMS e  $[Fe^{2+}] = 1,0$  mmol ( $\square$ ) e ( $\circ$ ) ausência. Condições:  $[IMDC] = 50$  mg  $L^{-1}$ , proporção em nº de mols entre o poluente:oxidante de 1:20 a cada hora, 12 L, pH 3 e 40 °C. *Nenhuma* repetição foi realizada para a determinação do IMDC. As barras de erros para os valores de COT referem-se a *dois* experimentos distintos.

#### 3.4.4 Agentes Sequestrantes “scavengers” – simulador solar

Com intuito de se avaliar a presença de distintas espécies radicalares ( $HO\bullet$  e  $SO_4^{\bullet-}$ ) e não radicalar ( $^1O_2$ ) durante o processo de ativação dos oxidantes, via radiação solar, experimentos de degradação do IMDC foram realizados na presença de sequestrantes. Para isto, utilizou-se um simulador solar constituído por uma lâmpada de Xe, utilizando uma irradiância em torno de  $100$   $mW\ cm^{-2}$ , controle de temperatura (40 °C) e adição de oxidantes em tempos pré-determinados (hora em hora). Os experimentos foram realizados para os seguintes oxidantes  $HOCl$ ,  $H_2O_2$ ,  $S_2O_8^{2-}$  e  $HSO_5^-$ , na presença de luz e ausência (processo químico), a fim de comprovar a existência das espécies oxidantes, conforme pode ser observado na Figura 31a-d.

Todos os oxidantes estudados (Figura 31b-d), com exceção do  $HOCl$  geram prioritariamente radicais hidroxilas ( $HO\bullet$ ), uma vez que o uso do ISO levou

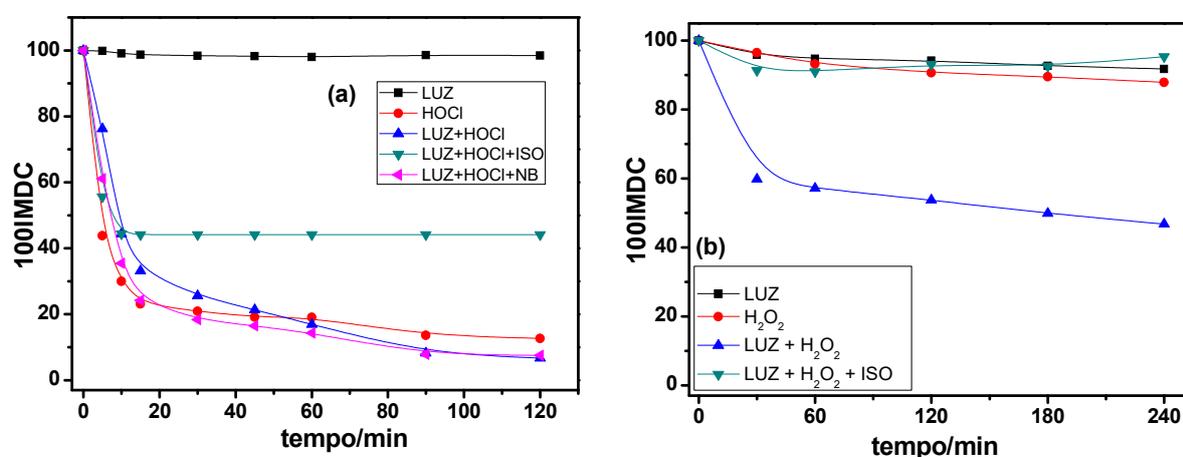
ao consumo das espécies radicalares em questão e, conseqüentemente, uma diminuição no nível de remoção e na constante de velocidade de oxidação do IMDC. No entanto, para o processo HOCl, Figura 31a, observa-se somente ~50% de remoção, uma vez que este processo leva à geração de espécies radicalares de cloro<sup>101-102</sup>. Medidas foram realizadas com nitrobenzeno (em diferentes concentrações), agente sequestrador de espécies de cloro ativo, no entanto, não foi possível observar uma diminuição na oxidação do IMDC. Isto, pode estar relacionado ao alto poder oxidante que as espécies de cloro ativo provocam, não permitindo a separação dos efeitos.

Entretanto, ao observar a oxidação do IMDC utilizando o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante, é notório e característico<sup>103</sup> que o radical hidroxila é o único atuante durante o processo de degradação do poluente (Figura 31b). Isto fica mais claro ao avaliar a oxidação via o processo químico frente ao químico + fotoquímico na presença do ISO, que gera os radicais hidroxilas.

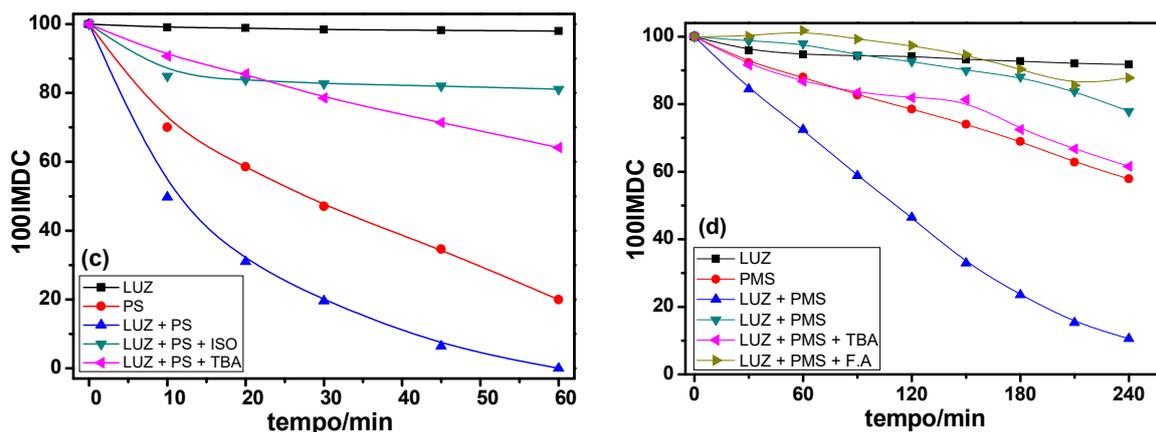
Outros oxidantes estudados foram o PS e PMS (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> e HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>), candidatos a formarem radicais sulfato (SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>) que possui a capacidade de reagir com água e gerar radicais (HO•), somando ao processo de degradação<sup>104</sup>. Ao analisar a Figura 31c, observa-se uma pequena contribuição dos radicais hidroxila (após usar ISO) e sulfato (após usar TBA), onde os valores da oxidação para estes oxidantes não ultrapassaram 30% de remoção do IMDC. No entanto, ao observar o processo não radicalar para o oxidante PMS (Figura 31d), é notório a elevada contribuição da espécie não radicalar de oxigênio singleto (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>), ao utilizar álcool furfurílico como agente sequestrante. Por outro lado, uma pequena contribuição para os radicais HO• e SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> (20 e 30% de remoção de IMDC) foi observado, quando ISO e TBA foram utilizados.

Os oxidantes PS e PMS tem ganhado muita atenção nos últimos anos, para o desenvolvimento de processos oxidativos baseados em radicais sulfatos, pois, possuem potenciais-padrão de redução para formação de radicais SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> (+2,60 – 3,10 V<sub>ENH</sub>) maiores que o radical HO• (+1,90 – 2,70 V<sub>ENH</sub>), além de serem baratos e de fácil manipulação, por exemplo, quando comparados aos oxidantes líquidos e instáveis, além de mais caros como o HClO e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Além de serem seletivos e envolverem processos radicalares e não radicalares, bem como poderem ser utilizados na presença de radiação solar, um dos objetivos deste projeto de doutorado.

As equações a seguir (64-67) apresentam a formação de radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), cloro ( $\text{Cl}\cdot$ ) bem como espécies não radicalar, como  $^1\text{O}_2$ , presente durante a oxidação do IMDC com o PMS (Figura 31d). Cabe lembrar que a formação de espécies  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  aumenta a produção de  $\text{HO}\cdot$  (equação 67).



**FIGURA 31:** Decaimento da concentração de IMDC na presença de agentes sequestrantes **ISO** e **TBA** para os radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) e sulfatos ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) e **F.A.** para a espécie não radicalar  $^1\text{O}_2$ . Os oxidantes testados foram: **(a)**  $\text{HOCl}$ , **(b)**  $\text{H}_2\text{O}_2$ , **(c)**  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  e **(d)**  $\text{HSO}_5^-$ . Medidas para os processos fotoquímico/luz (■), químico (●), químico+luz (▲) foram realizadas a fim de separar os efeitos. Condições:  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $4 \text{ mmol L}^{-1}$  de oxidante a cada hora, 50 mL, pH 3 e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . **Nota:** PS = Persulfato de sódio, PMS = Peroximonossulfato de sódio e F.A = Furfuril álcool.



**Continuação: Figura 31:** Decaimento da concentração de IMDC na presença de agentes sequestrantes **ISO** e **TBA** para os radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) e sulfatos ( $\text{SO}_4\cdot^-$ ) e **F.A.** para a espécie não radicalar  $^1\text{O}_2$ . Os oxidantes testados foram: **(a)**  $\text{HOCl}$ , **(b)**  $\text{H}_2\text{O}_2$ , **(c)**  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  e **(d)**  $\text{HSO}_5^-$ . Medidas para os processos fotoquímico/luz (■), químico (●), químico+luz (▲) foram realizadas a fim de separar os efeitos. Condições:  $[\text{IMDC}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $4 \text{ mmol L}^{-1}$  de oxidante a cada hora, 50 mL, pH 3 e 40 °C. **Nota:** PS = Persulfato de sódio, PMS = Peroximonosulfato de sódio e F.A = Furfuril álcool.

# **CONCLUSÕES**

## 4. CONCLUSÕES

Os experimentos e resultados obtidos em escala de bancada (1 L) e semi-piloto (20 L) em um reator solar para oxidação e mineralização do imidacloprida nesta tese de doutorado, levam às seguintes conclusões:

Todos os processos em escala de bancada (1 L): FEF-Fered (DDB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVA/Fe<sup>2+</sup>) e *tipo* Fenton (HOCl/UVC) estudados, apresentaram resultados satisfatórios tanto em relação a constante de velocidade de oxidação quanto mineralização do IMDC. Além disso, estes processos podem ser classificados como processos oxidativos avançados eletroquímicos (e-POA), pois, utilizaram-se de radicais HO• com alto poder oxidante. Estes desempenhos podem ser observados ao visualizarmos suas constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_1^a$ ) para oxidação e mineralização do IMDC. Valores similares para *ECM* e *w* foram encontrados para os processos FEF-Fered; e *tipo* Fenton estudados. O processo HOCl/UVC mostrou-se mais eficiente na oxidação e mineralização em relação aos demais, uma vez que se utilizam de espécies radicalares com alto poder de oxidação e mineralização.

Após a realização de medidas de CLAE ao final os processos estudados, pode ser observado a eliminação de praticamente todos os ácidos de cadeias curtas formados, restando somente um ácido clorado (dicloroacético) durante o tratamento utilizando o sistema HOCl/UVC, entretanto, em concentrações menores de que 1 mg L<sup>-1</sup>. Cabe destacar que, não houve a formação de compostos refratários/recalcitrantes durante os processos como por exemplo ácido oxálico. Por outro lado, como desvantagem houve a formação do ácido oxâmico em maiores concentrações para o processo FEF-Fered (~2,7 mg L<sup>-1</sup>) estudados, o que concorda com não se ter observado a total mineralização durante os processos.

Considerando as estruturas químicas dos principais intermediários reacionais identificados, o processo HOCl/UVC propicia um ambiente mais oxidante o que levou a ruptura da fração do grupamento imidazol, além de reações de hidroxilação e descloração em todos compostos analisados. Estas últimas reações também aconteceram para o processo FEF-Fered/UVA/Fe<sup>2+</sup>. Está hipótese do mecanismo proposto também pôde ser reforçada após

realização dos testes com os agentes sequestrantes de radicais como o isopropanol ( $\text{HO}\cdot$ ) e álcool terc-butílico ( $\text{HO}\cdot$ ;  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ).

Após análises dos experimentos e parâmetros, a utilização de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  parece ser adequada para atingir as maiores constantes de velocidade de oxidação e mineralização e sem desperdício excessivo de oxidante. Um aspecto interessante é que esta concentração utilizada não conduz à resquícios excessivos do oxidante ao final. Assim, este oxidante pode contribuir para a inibição de possíveis microorganismos existentes no efluente tratado e que não foram investigados nesta tese.

Considerando todos os parâmetros analisados em bancada, bem como as análises dos distintos e-POA utilizados, o processo  $\text{HOCl}/\text{UVC}$  apresenta-se bastante eficiente com relação à degradação e mineralização de poluentes orgânicos, além de não gerar compostos orgânicos refratários/recalcitrantes de difícil eliminação ao final do processo. Apesar dos baixos valores de *ECM* (~40%), uma completa eliminação do IMDC foi obtida com valores de consumo de energia por unidade de COT removido por volta de  $0,3 \text{ kW h g}^{-1}$

Com relação à ativação dos oxidantes por radiação solar em escala semi-piloto, a relação molar apropriada entre o poluente e oxidante foi de 1:20, pois, demonstrou-se suficiente para atingir conversões totais à  $\text{CO}_2$  após 6 h de tratamento.

Não houve influência significativa na constante de velocidade de oxidação do IMDC nas concentrações de íons  $\text{Fe}^{2+}$  estudadas ( $0,5$  e  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ), entretanto, um ligeiro aumento na degradação foi observado na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O aumento da turbidez pode ter ocasionado uma diminuição da eficiência do processo de degradação, uma vez que isto provoca a diminuição da penetração da luz solar.

Todos os processos estudados [ $\text{Ox}(\text{Ox} = \text{HOCl}, \text{H}_2\text{O}_2, \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  e  $\text{HSO}_5^-)/\text{solar}/\text{Fe}^{2+}$ ] alcançaram eliminação (oxidação) total do IMDC em um período de aproximadamente 2 h, independentemente do tipo de oxidante utilizado e sem adição de íons  $\text{Fe}^{2+}$ . No entanto, os oxidantes  $\text{HOCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentaram maior remoção de COT de aproximadamente 60% e 70%, respectivamente, quando comparado aos oxidantes  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  e  $\text{HSO}_5^-$  que alcançaram valores próximos a 40% na presença do sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{solar}$ .

Com relação aos processos oxidativos avançados utilizando o reator solar e processos Fenton-solar e *tipo* Fenton-solar a remoção do IMDC pode ser alcançada em um tempo de 2 h de tratamento, sendo assim, um processo promissor a ser utilizado em maior escala e de forma sustentável. Todos os oxidantes HOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PS e PMS podem ser utilizados para oxidação, no entanto, um maior destaque para utilização de HOCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, deve ser evidenciado com relação a mineralização do composto orgânico IMDC.

Experimentos com agentes sequestrantes foram realizados com interesse em avaliar os radicais que atuam na degradação do IMDC, tanto nos experimentos de bancada como também com um simulador solar. Após medidas do decaimento da concentração de IMDC para avaliação dos agentes sequestrantes, observou-se a formação dos seguintes radicais: hidroxila (HO•), sulfato (SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup>), bem como espécies não radicalar, como <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, durante a oxidação do IMDC e seus intermediários.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shannon, M. A. *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* **452**, 301–310 (2008).
2. Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T. & Melin, T. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination* **216**, 1–76 (2007).
3. Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A. & Agarwal, S. Chemical treatment technologies for waste-water recycling - An overview. *RSC Adv.* **2**, 6380–6388 (2012).
4. Mekonnen, M. M. & Hoekstra, A. Y. Sustainability: Four billion people facing severe water scarcity. *Sci. Adv.* **2**, 1–7 (2016).
5. Ihsanullah *et al.* Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Sep. Purif. Technol.* **157**, 141–161 (2016).
6. Midaglia., M. H. R. B. M. N. M. J. M. C. L. F. N. M. C. L. V. M. *Qualidade das águas interiores no estado de SP - CETESB; SÃO PAULO - CETESB; 2019.*
7. Srinivasan, A. & Viraraghavan, T. Biological processes for removal of oil from wastewater - A review. *Fresenius Environmental Bulletin* vol. 16 1532–1543 (2007).
8. United Nations Children’s Fund (UNICEF) & World Health Organization (WHO). Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2017: Special focus on inequalities. *Launch version July 12 Main Rep. Prog. Drink. Water , Sanit. Hyg.* (2019).
9. SECRETARIA DE COMUNICAÇÃO SOCIAL DO SENADO FEDERAL. ‘Regulação dos serviços de saneamento básico no Brasil’. Em discussão. Brasília, 2020.
10. Bombardi, L. M. *Bombardi, Larissa Mies, 1972 - Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia / Larissa Mies Bombardi. - São Paulo: FFLCH - USP, 2017.296 p. Fflch - Usp* vol. 1 (2017).
11. Albuquerque, A. F. *et al.* Pesticides in Brazilian freshwaters: A critical review. *Environ. Sci. Process. Impacts* **18**, 779–787 (2016).
12. Montagner, C. C. *et al.* Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from

- São Paulo State, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* **30**, 614–632 (2019).
13. Maschinen, B., Investition, A., Beschaffungen, G., Ersatzbeschaffungen, B. & Mittelherkunft, S. *Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida. – Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011.*
  14. United States Environmental Protection Agency. Label Review Manual Chapter 8: Environmental Hazards. 1–14 (2012).
  15. Comercialização, G. D. P. & Preços, M. Projeções do Agronegócio no Brasil nos anos de 2011-2012 a 2021-2022. Comercialização, Grupo de Pesquisa, Preços e Mercados. 1–20 (2012).
  16. Maschinen, B., Investition, A., Beschaffungen, G., Ersatzbeschaffungen, B. & Mittelherkunft, S. RAJESHWAR, K. & IBANEZ, J. G. 'Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement'. California, Academic press Inc., 1997.
  17. Mohan, S. V., Bhaskar, Y. V. & Karthikeyan, J. Biological decolourisation of simulated azo dye in aqueous phase by algae *Spirogyra* species. *Int. J. Environ. Pollut.* **21**, 211–222 (2004).
  18. Brillas, E. & Martínez-Huitle, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B Environ.* **166–167**, 603–643 (2015).
  19. Kümmerer, K. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part II. *Chemosphere* **75**, 435–441 (2009).
  20. Oller, I., Malato, S. & Sánchez-pérez, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination — A review. *Sci. Total Environ.* **409**, 4141–4166 (2011).
  21. Rodrigo, M. A., Oturan, M. A. & Oturan, N. Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water: A review. *Chem. Rev.* **114**, 8720–8745 (2014).
  22. Brillas, E., Sirés, I. & Oturan, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.* **109**, 6570–6631 (2009).
  23. Miklos, D. B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Res.* **139**, 118–131 (2018).

24. Coledam, D. A. C., Sánchez-Montes, I., Silva, B. F. & Aquino, J. M. On the performance of HOCl/Fe<sup>2+</sup>, HOCl/Fe<sup>2+</sup>/UVA, and HOCl/UVC processes using in situ electrogenerated active chlorine to mineralize the herbicide picloram. *Appl. Catal. B Environ.* **227**, 170–177 (2018).
25. Ciências, C. D. E. & Humanas, N. E. UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC VANESSA DA SILVA ANTONIN Degradação do Ciprofloxacino – Investigando a Eficácia de Diferentes Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados VANESSA DA SILVA ANTONIN Degradação do Ciprofloxacino – Investigando a Eficácia de Dife. (2016).
26. Buxton, G. V, Greenstock, C. L., Helman, W. P. & Ross, A. B. Pure food bill. *J. Am. Med. Assoc.* **XLV**, 1805 (1905).
27. Pupo Nogueira, R. F., Trovó, A. G., Da Silva, M. R. A., Villa, R. D. & De Oliveira, M. C. Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. *Quim. Nova* **30**, 400–408 (2007).
28. Weiss, J. The Free Radical Mechanism in the Reactions of Hydrogen peroxide. *Adv. Catal.* **4**, 343–365 (1952).
29. Li, Y., Sun, J. & Sun, S. P. Mn<sup>2+</sup>-mediated homogeneous Fenton-like reaction of Fe(III)-NTA complex for efficient degradation of organic contaminants under neutral conditions. *J. Hazard. Mater.* **313**, 193–200 (2016).
30. Zheng, J., Gao, Z., He, H., Yang, S. & Sun, C. Efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by iron ore tailing Fenton-like process. *Chemosphere* **150**, 40–48 (2016).
31. Babuponnusami, A. & Muthukumar, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 557–572 (2014).
32. Moreira, F. C., Boaventura, R. A. R., Brillas, E. & Vilar, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl. Catal. B Environ.* **202**, 217–261 (2017).
33. Radjenovic, J. & Sedlak, D. L. Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 11292–11302 (2015).

34. Vasudevan, S. & Oturan, M. A. Electrochemistry: As cause and cure in water pollution-an overview. *Environ. Chem. Lett.* **12**, 97–108 (2014).
35. Belhadj Tahar, N. & Savall, A. Electrochemical removal of phenol in alkaline solution. Contribution of the anodic polymerization on different electrode materials. *Electrochim. Acta* **54**, 4809–4816 (2009).
36. Panizza, M. & Cerisola, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.* **109**, 6541–6569 (2009).
37. Comninellis, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment". *Electrochim. Acta*, 39(11–12): 1857–1862, 1994. *Electrochim. Acta* **39**, 1857–1862 (1994).
38. Kapałka, A., Fóti, G. & Comninellis, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* **38**, 7–16 (2008).
39. Anglada, Á., Urtiaga, A. & Ortiz, I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **84**, 1747–1755 (2009).
40. Pleskov, Y. V. Diamond Electrochemistry, Fujishima, A., Einaga, Ya., Rao, T.N., and Tryk, D.A., Eds., Tokyo: BKC; Amsterdam: Elsevier, 2005, 546 + XXII. *Elektrokhimiya* **41**, 1401–1403 (2005).
41. Medeiros, R. A. *et al.* Comparative Study of Basal-Plane Pyrolytic Graphite, Boron-Doped Diamond, and Amorphous Carbon Nitride Electrodes for the Voltammetric Determination of Furosemide in Pharmaceutical and Urine Samples. *Electrochim. Acta* **197**, 179–185 (2016).
42. Wiebe, A., Schollmeyer, D., Dyballa, K. M., Franke, R. & Waldvogel, S. R. Selective Synthesis of Partially Protected Nonsymmetric Biphenols by Reagent- and Metal-Free Anodic Cross-Coupling Reaction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 11801–11805 (2016).
43. Kraft, A. Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2**, 355–385 (2007).
44. Sánchez-Montes, I. *et al.* Assessing the performance of electrochemical oxidation using DSA® and BDD anodes in the presence of UVC light. *Chemosphere* **238**, (2020).
45. Aquino, J. M., Rocha-Filho, R. C., Sáez, C., Cañizares, P. & Rodrigo, M. A.

- High efficiencies in the electrochemical oxidation of an anthraquinonic dye with conductive-diamond anodes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **21**, 8442–8450 (2014).
46. Souza, R. B. A. & Ruotolo, L. A. M. Electrochemical treatment of oil refinery effluent using boron-doped diamond anodes. *J. Environ. Chem. Eng.* **1**, 544–551 (2013).
  47. Trasatti, S. Electrocatalysis: Understanding the success of DSA®. *Electrochim. Acta* **45**, 2377–2385 (2000).
  48. Beer, H. B. The Invention and Industrial Development of Metal Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **127**, 303C (1980).
  49. Hass, K. & Schmittinger, P. Developments in the electrolysis of alkali chloride solutions since 1970. *Electrochim. Acta* **21**, 1115–1126 (1976).
  50. PANIZZA, M. 'Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants'. IN: (Ed.). *Electrochemistry for the Environment*. COMNINELLIS, C. & CHEN, G. (Eds.). New York, Springer, 2010. p.25-54. (New York, Springer, 2010, 2010).
  51. Do, J. S., Yeh, W. C. & Chao, I. Y. Kinetics of the Oxidative Degradation of Formaldehyde with Electrogenerated Hypochlorite Ion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 349–356 (1997).
  52. Montes, I. J. S., Silva, B. F. & Aquino, J. M. On the performance of a hybrid process to mineralize the herbicide tebuthiuron using a DSA® anode and UVC light: A mechanistic study. *Appl. Catal. B Environ.* **200**, 237–245 (2017).
  53. Brillas, E. *et al.* Wastewaters by electrochemical advanced oxidation processes using a BDD anode and electrogenerated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with Fe(II) and UVA light as catalysts. *Port. Electrochim. Acta* **26**, 15–46 (2008).
  54. Martínez-Huitle, C. A. & Ferro, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 1324–1340 (2006).
  55. Perea, L. A. *et al.* Efficient cephalixin degradation using active chlorine produced on ruthenium and iridium oxide anodes: Role of bath composition, analysis of degradation pathways and degradation extent. *Sci. Total Environ.* **648**, 377–387 (2019).

56. Mark, G., Schuchmann, M. N., Schuchmann, H. P. & von Sonntag, C. The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence of tert-butanol: a simple actinometer for 254 nm radiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **55**, 157–168 (1990).
57. Liao, C. H. & Gurol, M. D. Chemical Oxidation by Photolytic Decomposition of Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 3007–3014 (1995).
58. Yang, Q., Choi, H., Chen, Y. & Dionysiou, D. D. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by supported cobalt catalysts for the degradation of 2,4-dichlorophenol in water: The effect of support, cobalt precursor, and UV radiation. *Appl. Catal. B Environ.* **77**, 300–307 (2008).
59. Oh, W. Da, Dong, Z. & Lim, T. T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. *Appl. Catal. B Environ.* **194**, 169–201 (2016).
60. Lutze, H. V. *et al.* Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 1673–1680 (2015).
61. Feng, Y., Smith, D. W. & Bolton, J. R. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl<sup>-</sup>) with 254 nm ultraviolet light. *J. Environ. Eng. Sci.* **6**, 277–284 (2007).
62. Candeias, L. P., Stratford, M. R. L. & Wardman, P. Formation of hydroxyl radicals on reaction of hypochlorous acid with ferrocyanide, a model IRON(II) complex. *Free Radic. Res.* **20**, 241–249 (1994).
63. Antonin, V. S., Aquino, J. M., Silva, B. F., Silva, A. J. & Rocha-Filho, R. C. Comparative study on the degradation of cephalexin by four electrochemical advanced oxidation processes: Evolution of oxidation intermediates and antimicrobial activity. *Chem. Eng. J.* **372**, 1104–1112 (2019).
64. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J. & Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today* **147**, 1–59 (2009).
65. Malato, S., Blanco, J., Vidal, A. & Richter, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale : an overview. **37**, 1–15 (2002).
66. STEPANIAK, K. E. T. and D. P. The flow of energy through the earth's

- climate system. **130**, 2677–2701 (2004).
67. Carlesso, F. *et al.* Conceitos básicos de radiômetros de substituição elétrica para medidas da Irradiância Solar Total. **41**, 1–10 (2019).
  68. Muralikrishna, I. V. & Manickam, V. *Industrial wastewater treatment, recycling and reuse. Environmental Management* (2017). doi:10.1016/b978-0-12-811989-1.00013-0.
  69. Legrini, O., Oliveros, E. & Braun, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* **93**, 671–698 (1993).
  70. Dionysios D Dionysiou; Gianluca Li Puma; Jinhua Ye; Jenny Schneider; Detlef Bahnemann. The Royal Society of Chemistry, 2016. *Photocatalysis:application*. (The Royal Society of Chemistry, 2016).
  71. Eaborn, C. Compendium of chemical Terminology: IUPAC Recommendations. *J. Organomet. Chem.* **356**, C76–C77 (1988).
  72. EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W. & GREENBERG, A. E. 'Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater'. 20 ed. Baltimore, Port City Press, 1999. *Amer. Pub. Heal. Assoc. Washingt. DC* (1998).
  73. Química, P. D. E. P. E. M., Híbrido, S., Fotoquímico, E., José, I. & Montes, S. Universidade federal de são carlos. (2016).
  74. Química, P. D. E. P. E. M. "EFEITO DA PROMOÇÃO DE TURBULÊNCIA NA HIDRODINÂMICA DE UM REATOR TIPO FILTRO-PRENSA E NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO BISFENOL S". (2019).
  75. Nogueira, R. F. P., Oliveira, M. C. & Paterlini, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta* **66**, 86–91 (2005).
  76. Martin De Vidales, M. J., Millán, M., Sáez, C., Cañizares, P. & Rodrigo, M. A. What happens to inorganic nitrogen species during conductive diamond electrochemical oxidation of real wastewater? *Electrochem. commun.* **67**, 65–68 (2016).
  77. Miwa, D. W., Malpass, G. R. P., Machado, S. A. S. & Motheo, A. J. Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes. *Water Res.* **40**, 3281–3289 (2006).
  78. Aquino, J. M., Parra, K. N., Miwa, D. W. & Motheo, A. J. Removal of phthalic acid from aqueous solution using a photo-assisted electrochemical method.

- J. Environ. Chem. Eng.* **3**, 429–435 (2015).
79. Wilke, C. R. & Chang, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.* **1**, 264–270 (1955).
  80. Coñizares, P., García-Gómez, J., Fernández de Marcos, I., Rodrigo, M. A. & Lobato, J. Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique. *J. Chem. Educ.* **83**, 1204–1207 (2006).
  81. Brillas, E. A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-fenton and solar photoelectro-fenton. *J. Braz. Chem. Soc.* **25**, 393–417 (2014).
  82. Toki, T. *et al.* Synergistic interaction between wavelength of light and concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in bactericidal activity of photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J. Biosci. Bioeng.* **119**, 358–362 (2015).
  83. Xiang, Y., Fang, J. & Shang, C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process. *Water Res.* **90**, 301–308 (2016).
  84. Kong, X. *et al.* Degradation of atrazine by UV/chlorine: Efficiency, influencing factors, and products. *Water Res.* **90**, 15–23 (2016).
  85. Yin, K. *et al.* Kinetics, pathways and toxicity evaluation of neonicotinoid insecticides degradation via UV/chlorine process. *Chem. Eng. J.* **346**, 298–306 (2018).
  86. Fang, J., Fu, Y. & Shang, C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 1859–1868 (2014).
  87. Folkes, L. K., Candeias, L. P. & Wardman, P. Kinetics and mechanisms of hypochlorous acid reactions. *Arch. Biochem. Biophys.* **323**, 120–126 (1995).
  88. Brillas, E. *et al.* Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochim. Acta* **49**, 4487–4496 (2004).
  89. Chen, F., Liu, H., Bagwasi, S., Shen, X. & Zhang, J. Photocatalytic study of BiOCl for degradation of organic pollutants under UV irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **215**, 76–80 (2010).
  90. Cheng, C. Y. & Kelsall, G. H. Models of hypochlorite production in electrochemical reactors with plate and porous anodes. *J. Appl.*

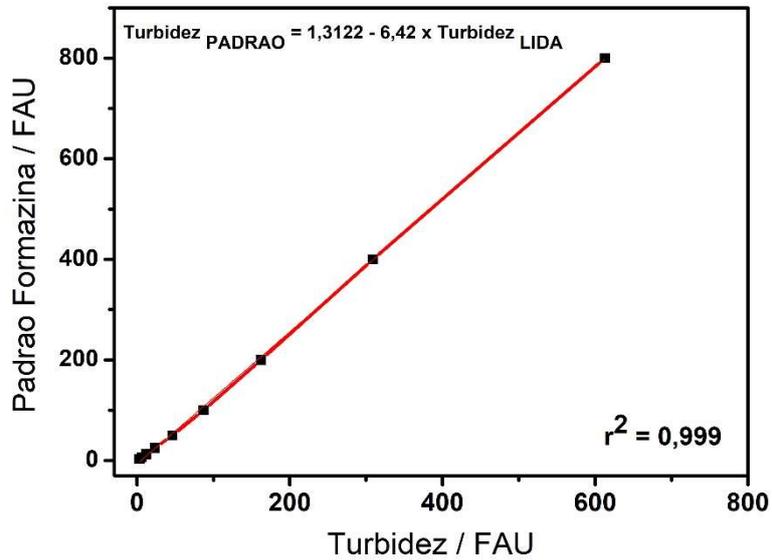
- Electrochem.* **37**, 1203–1217 (2007).
91. Brillas, E. & Martínez-Huitle, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B Environ.* **166–167**, 603–643 (2015).
  92. Seifrtova, M., Halesova, T., Sulcova, K. & Erban, T. Distributions of imidacloprid, imidacloprid-olefin and imidacloprid-urea in green plant tissues and roots of rapeseed (*Brassica napus*) from artificially contaminated potting soil. (2016) doi:10.1002/ps.4418.
  93. Taylor, P., Lavine, B. K., Ding, T. & Jacobs, D. LC-PDA-MS Studies of the Photochemical Degradation of Imidacloprid. 37–41 (2010) doi:10.1080/00032711003654013.
  94. Komel, T., Fabjan, J., Bavcon, M. & Trebše, P. Photocatalytic degradation with immobilised TiO<sub>2</sub> of three selected neonicotinoid insecticides: Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin. **89**, 293–301 (2012).
  95. Thurman, E. M., Ferrer, I., Zavitsanos, P. & Zweigenbaum, J. A. Identification of imidacloprid metabolites in onion (*Allium cepa* L.) using high-resolution mass spectrometry and accurate mass tools. 1891–1903 (2013) doi:10.1002/rcm.6637.
  96. Garcia-Segura, S. & Brillas, E. Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. *Water Res.* **45**, 2975–2984 (2011).
  97. Nowell, L. H. & Hoigné, J. Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths—II. Hydroxyl radical production. *Water Res.* **26**, 593–598 (1992).
  98. Brillas, E. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. *Chemosphere* **250**, 126198 (2020).
  99. Khandarkhaeva, M., Batoeva, A., Aseev, D., Sizykh, M. & Tsydenova, O. Oxidation of atrazine in aqueous media by solar-enhanced Fenton-like process involving persulfate and ferrous ion. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **137**, 35–41 (2017).
  100. Álvarez, M. A. *et al.* Removal of parabens from water by UV-driven advanced oxidation processes. *Chem. Eng. J.* **379**, 122334 (2020).

101. Bulman, D. M. & Remucal, C. K. Role of Reactive Halogen Species in Disinfection Byproduct Formation during Chlorine Photolysis. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 9629–9639 (2020).
102. Liu, H. *et al.* Effect of Radical Species and Operating Parameters on the Degradation of Sulfapyridine Using a UV/Chlorine System. *Ind. Eng. Chem. Res.* **59**, 1505–1516 (2020).
103. Liu, Y., Zhao, Y. & Wang, J. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects. *J. Hazard. Mater.* **404**, 124191 (2021).
104. Lee, J., Von Gunten, U. & Kim, J. H. Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 3064–3081 (2020).

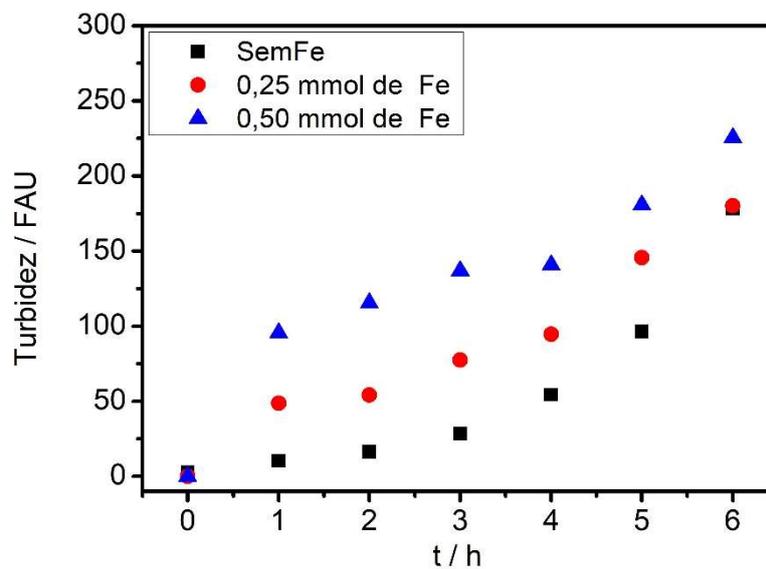
# APÊNDICE

## APÊNDICE

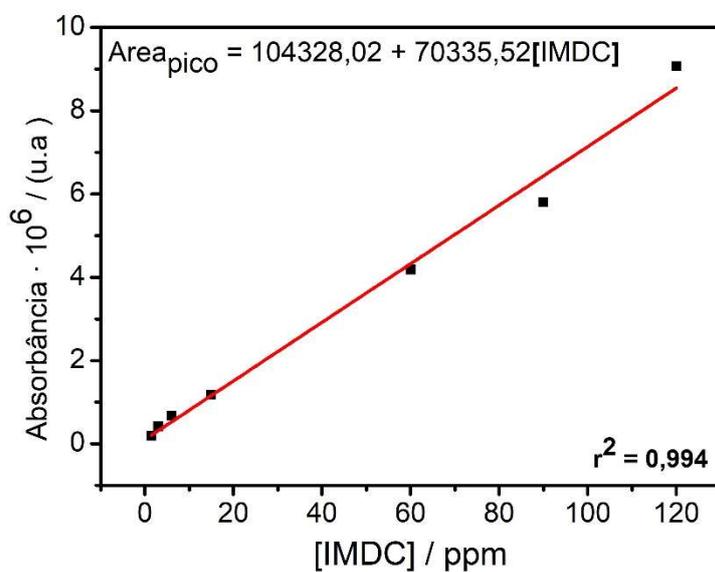
A1 – Curva analítica para determinação da turbidez.



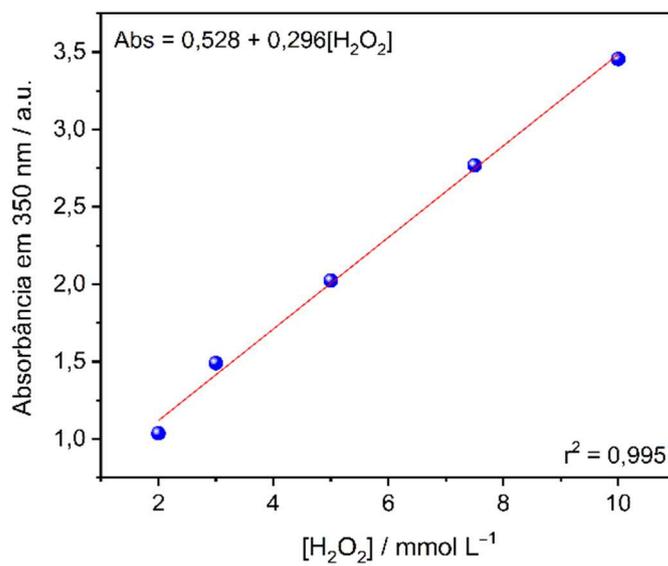
A2 – Avaliação da turbidez (FAU) em função do tempo de tratamento utilizando 0,5 e 1,0 mmol L<sup>-1</sup> de íons Fe<sup>2+</sup>.



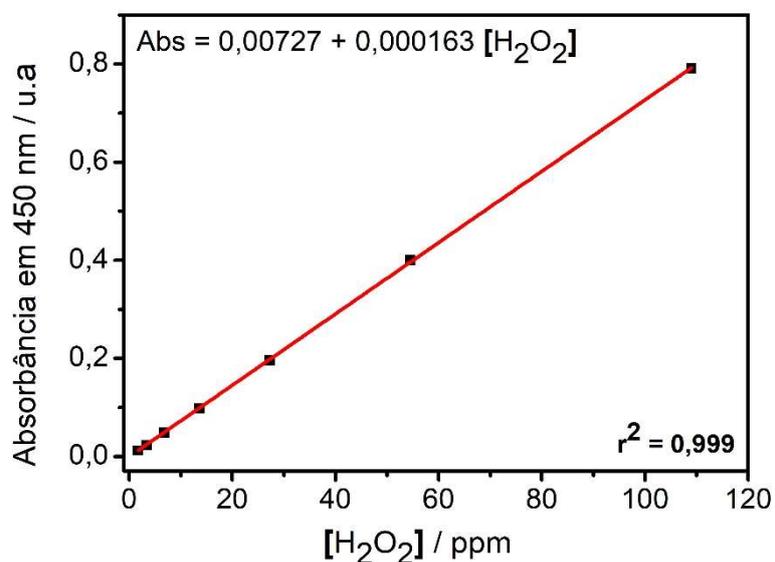
B – Área cromatográfica integrada em função da concentração de imidacloprida analisada.



C - Curva analítica para determinação da concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



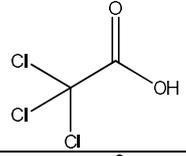
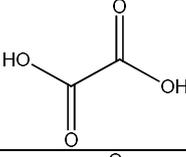
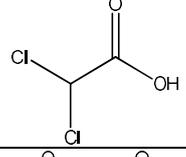
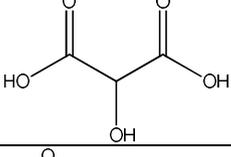
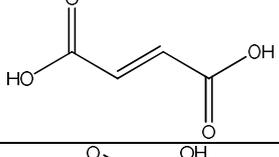
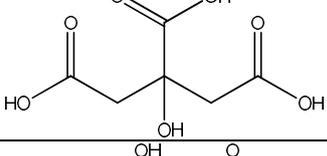
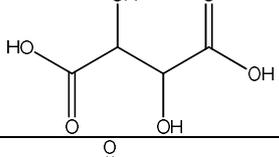
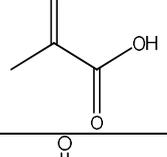
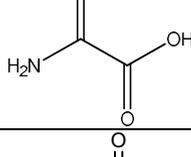
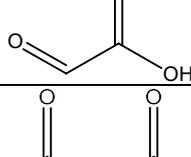
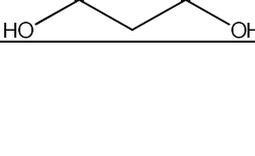
D – Curva analítica para determinação da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante o processo Fenton.



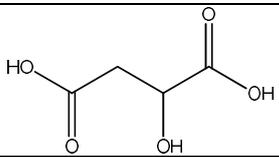
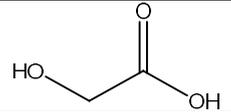
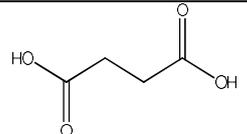
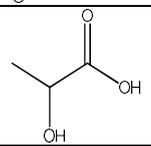
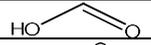
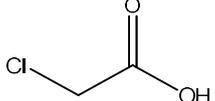
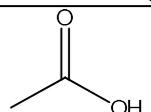
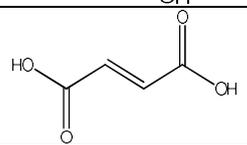
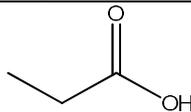
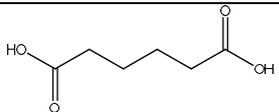
E – Tabela com medidas e valores obtidos experimentalmente para cálculos da vazão usada no reator solar.

Medição	Tempo (s)			
	1 <sup>a</sup>	7,51	20,50	5,8
2 <sup>a</sup>	7,51	20,21	5,83	3,65
3 <sup>a</sup>	7,50	20,77	5,9	3,98
Média (s)	7,51	20,49	5,84	3,71
Média (min)	0,125	0,342	0,097	0,062
Volume medido (1L)	1	-		
Vazão média (L min <sup>-1</sup> )	7,99			

F - Tabela dos padrões de ácidos carboxílicos de cadeia curta que foram analisados em função do tempo de retenção de cada um

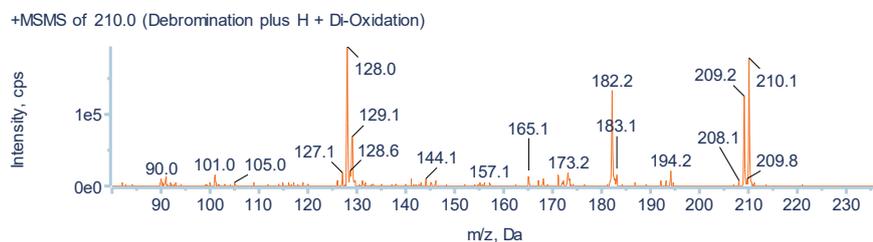
Nome	Tempo de retenção / min	Fórmula estrutural
Tricloroacético	8,45	
Oxálico	8,76	
Dicloroacético	9,75	
Tartrônico	10,29	
Maleico	10,38	
Cítrico	11,02	
Tartárico	11,58	
Pirúvico	11,68	
Oxâmico	11,73	
Glioxílico	12,59	
Malônico	13,04	

*Continuação:* Tabela dos padrões de ácidos carboxílicos de cadeia curta que foram analisados em função do tempo de retenção de cada um

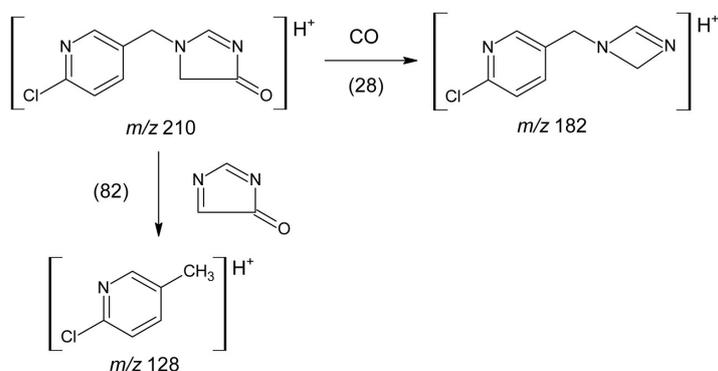
Málico	13,12	
Glicólico	16,23	
Succínico	16,48	
Lático	16,53	
Fórmico	17,98	
Cloroacético	18,81	
Acético	19,69	
Fumárico	20,55	
Propiônico	23,22	
Adípico	25,26	

## G - Cromatogramas de íons extraídos e as propostas de fragmentação

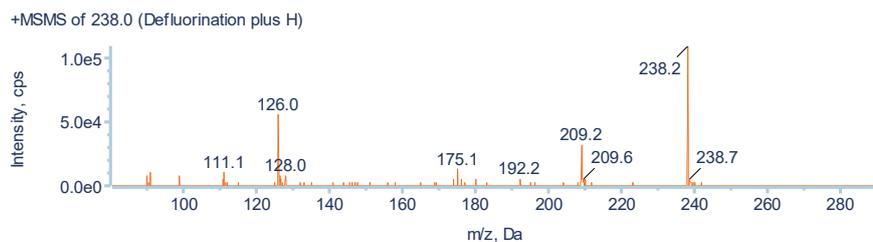
G1 - Processo FEF-Fered sob irradiação UVA, na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e utilizando um eletrodo de DDB



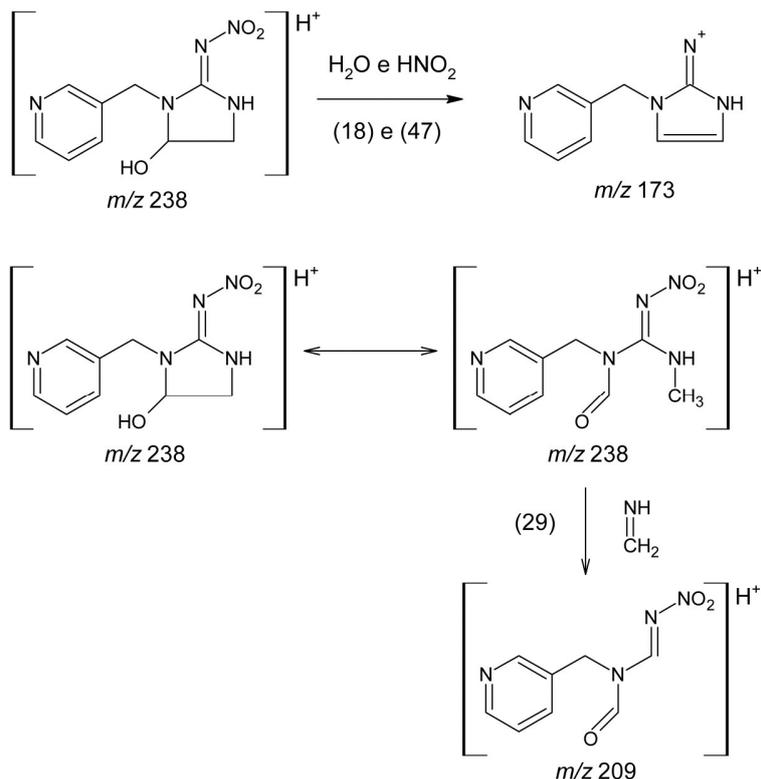
**FIGURA A1** - Cromatograma de íons extraídos de  $m/z$  210 e espectro de íons fragmentos.



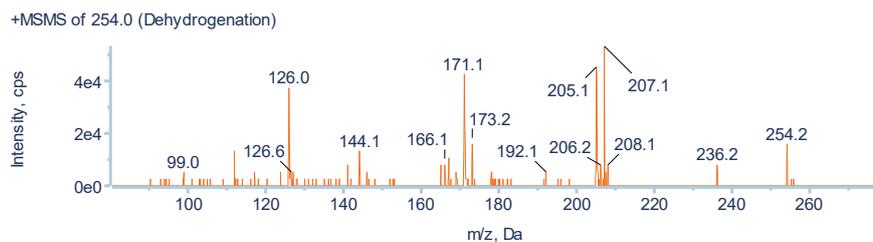
**FIGURA A2** - Proposta de fragmentação do composto intermediário com relação  $m/z$  210 identificado durante o tratamento da IMDC utilizando o processo FEF-Fered sob irradiação UVA, na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e utilizando um eletrodo de DDB.



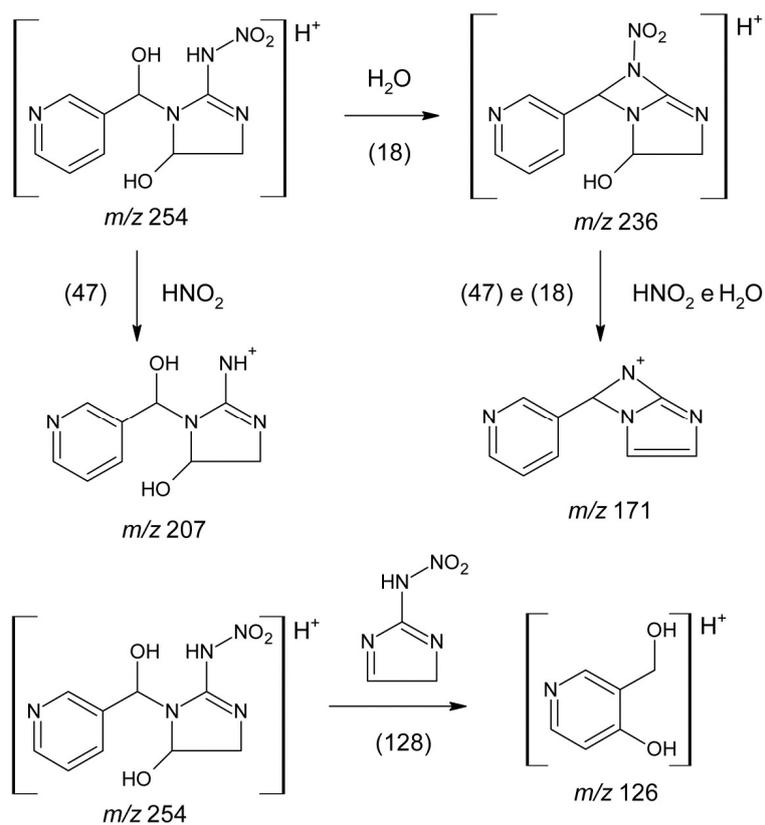
**FIGURA A3** - Cromatograma de íons extraídos de  $m/z$  238 e espectro de íons fragmentos.



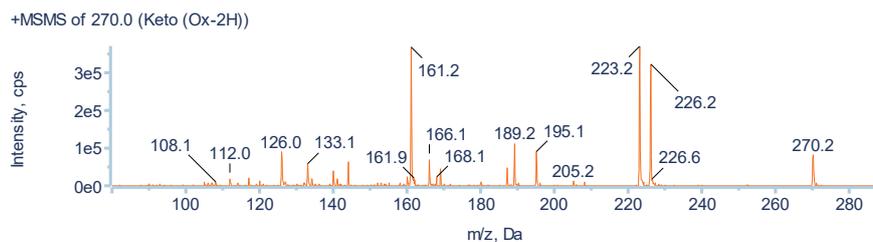
**FIGURA A4** - Proposta de fragmentação do composto intermediário com relação  $m/z$  238 identificado durante o tratamento da IMDC utilizando o processo FEF-Fered sob irradiação UVA, na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e utilizando um eletrodo de DDB.



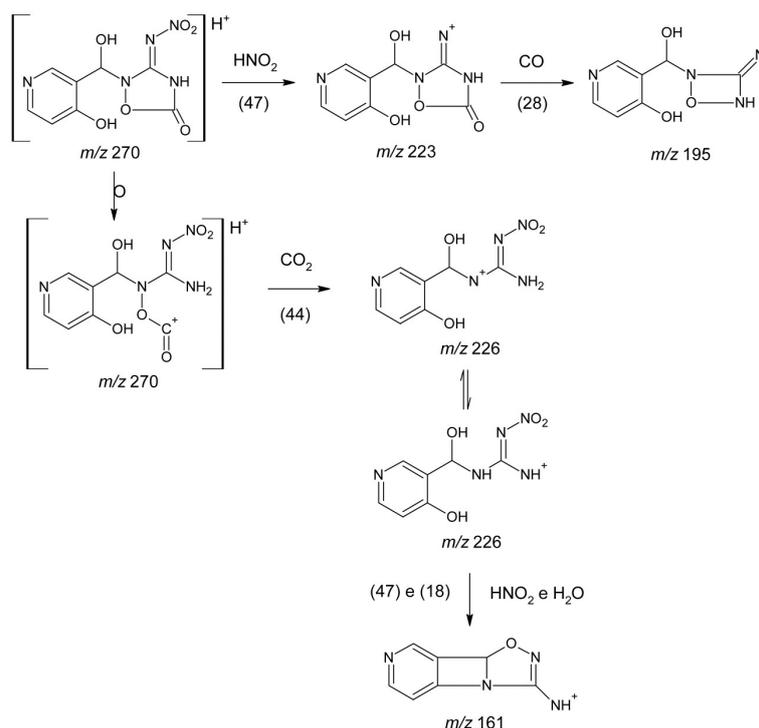
**FIGURA A5** - Cromatograma de íons extraídos de  $m/z$  254 e espectro de íons fragmentos.



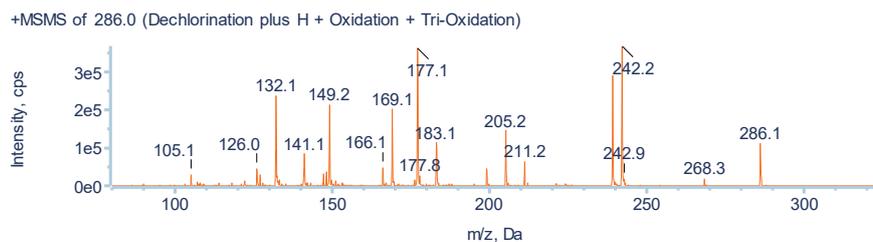
**FIGURA A6** - Proposta de fragmentação do composto intermediário com relação  $m/z$  254 identificado durante o tratamento da IMDC utilizando o processo FEF-Fered sob irradiação UVA, na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e utilizando um eletrodo de DDB.



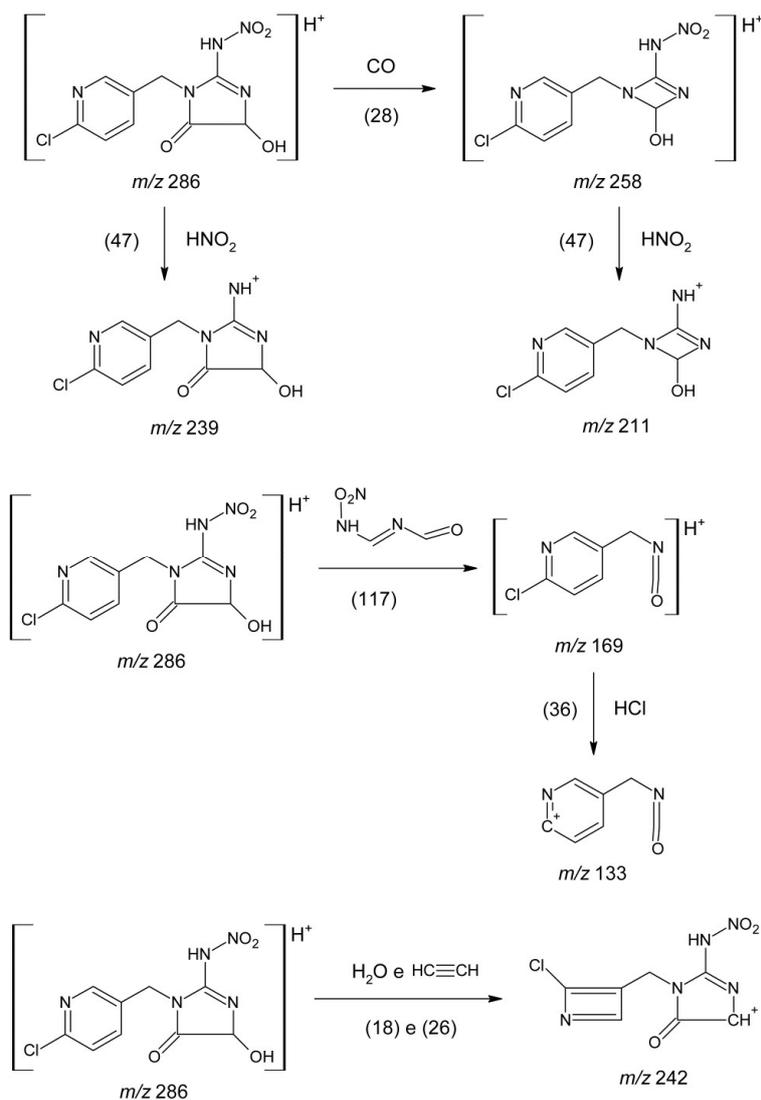
**FIGURA A7** - Cromatograma de íons extraídos de  $m/z$  270 e espectro de íons fragmentos.



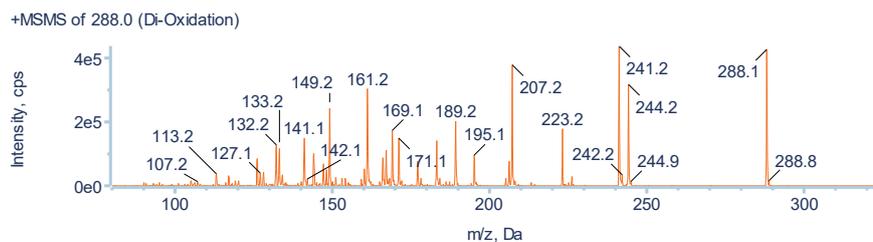
**FIGURA A8** - Proposta de fragmentação do composto intermediário com relação  $m/z$  270 identificado durante o tratamento da IMDC utilizando o processo FEF-Fered sob irradiação UVA, na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e utilizando um eletrodo de DDB.



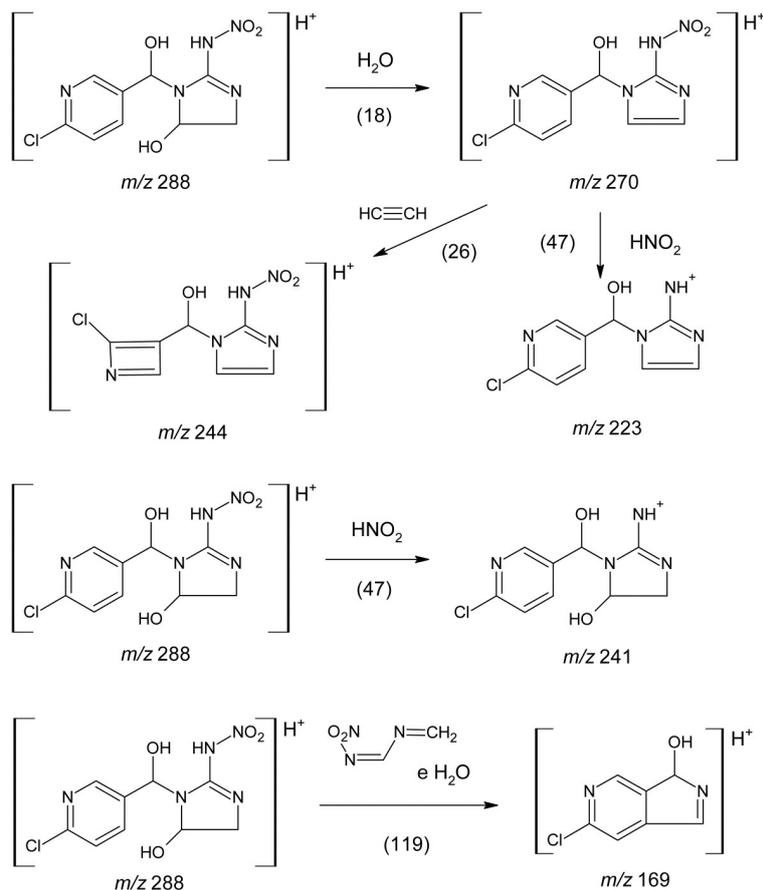
**FIGURA A9** - Cromatograma de íons extraídos de  $m/z$  286 e espectro de íons fragmentos.



**FIGURA A10** - Proposta de fragmentação do composto intermediário com relação  $m/z$  286 identificado durante o tratamento da IMDC utilizando o processo FEF-Fered sob irradiação UVA, na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e utilizando um eletrodo de DDB.

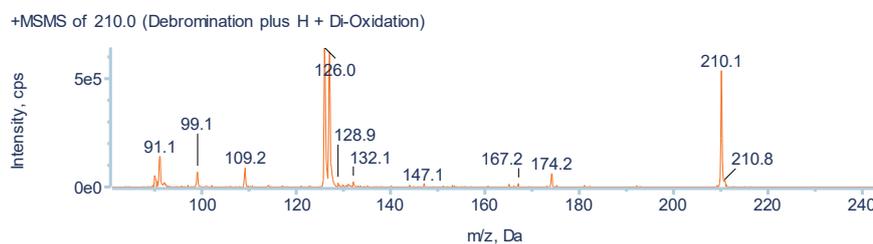


**FIGURA A11** - Cromatograma de íons extraídos de  $m/z$  288 e espectro de íons fragmentos.

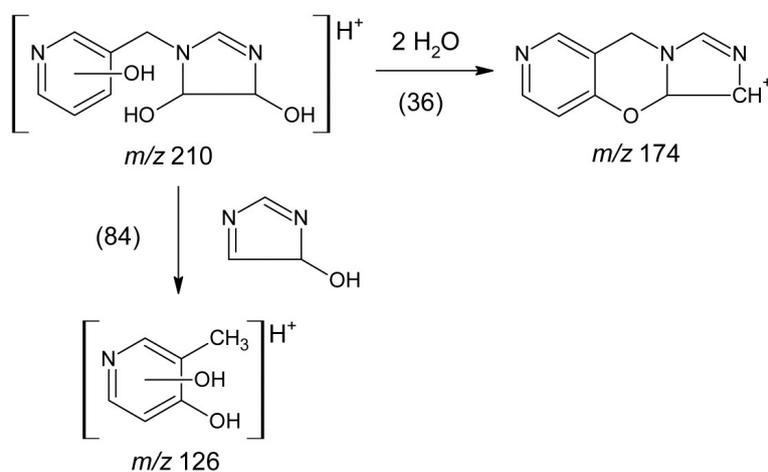


**FIGURA A12** - Proposta de fragmentação do composto intermediário com relação  $m/z$  288 identificado durante o tratamento da IMDC utilizando o processo FEF-Fered sob irradiação UVA, na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e utilizando um eletrodo de DDB.

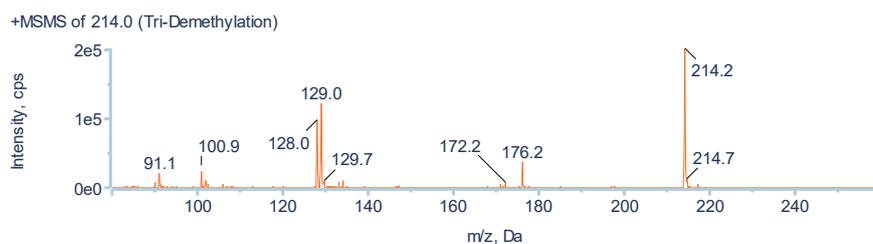
G2 - Processo *tipo*-Fenton utilizando HOCl, sob irradiação UVC e com um eletrodo de ADE



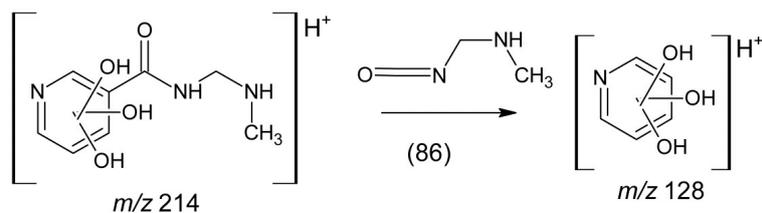
**FIGURA A33** - Cromatograma de íons extraídos de  $m/z$  210 e espectro de íons fragmentos.



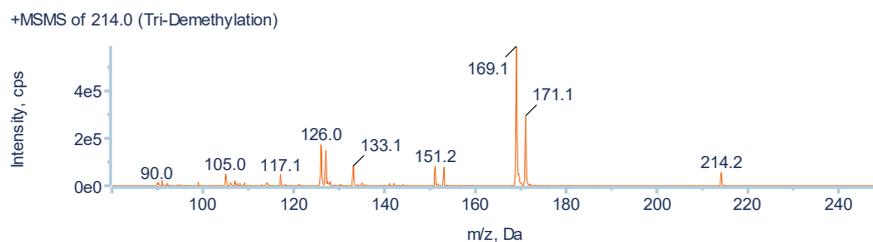
**FIGURA A34** - Proposta de fragmentação do composto intermediário com relação  $m/z$  210 identificado durante o tratamento da IMDC utilizando o processo *tipo*-Fenton com HOCl, sob irradiação UVC e com um eletrodo de ADE.



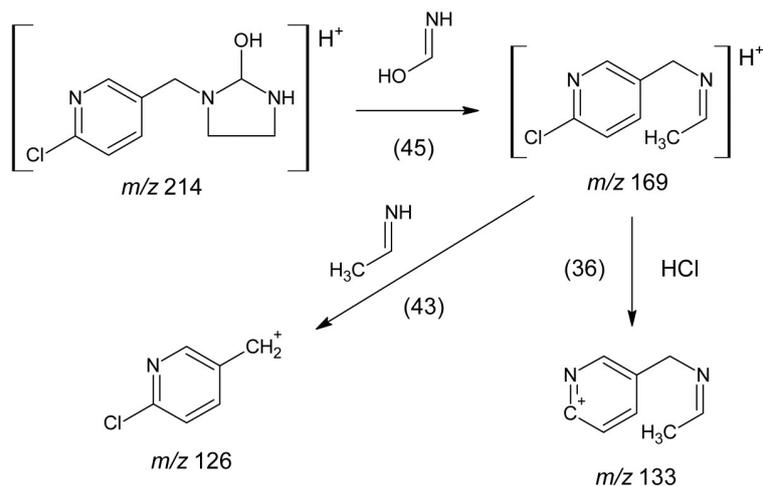
**FIGURA A35** - Cromatograma de íons extraídos de  $m/z$  214a e espectro de íons fragmentos.



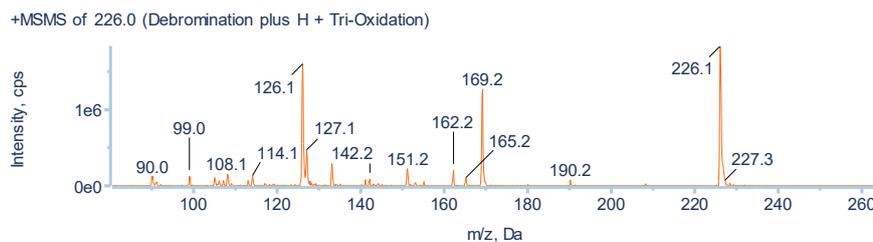
**FIGURA A36** - Proposta de fragmentação do composto intermediário com relação  $m/z$  214a identificado durante o tratamento da IMDC utilizando o processo *tipo*-Fenton com HOCl, sob irradiação UVC e com um eletrodo de ADE.



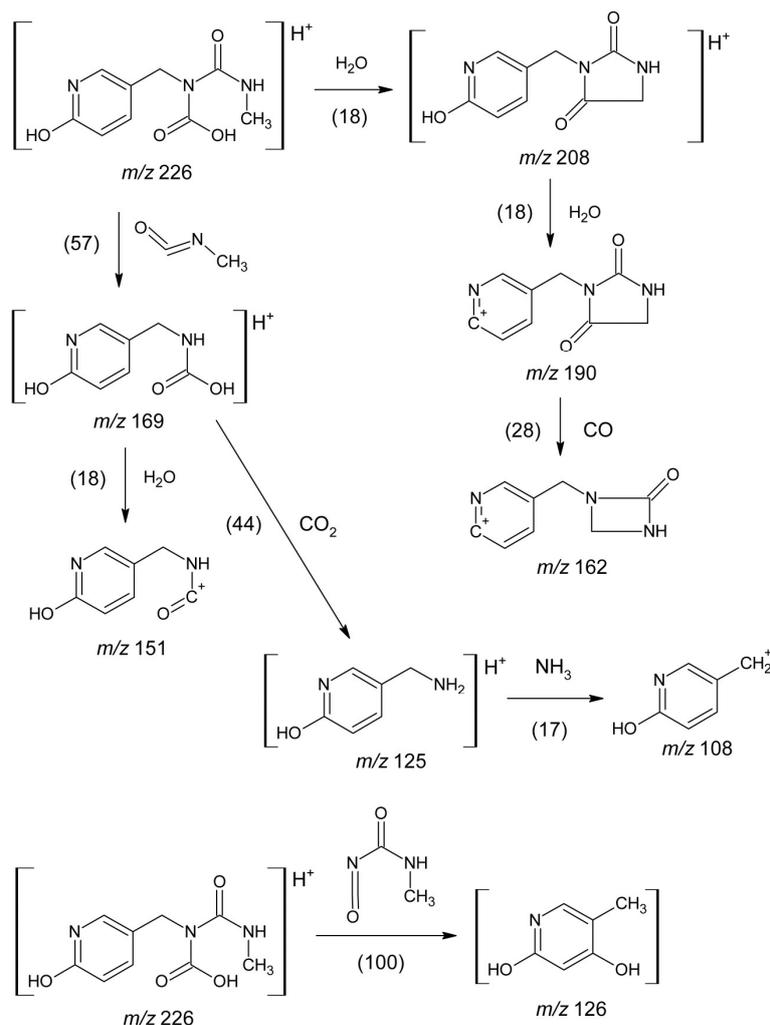
**FIGURA A37** - Cromatograma de íons extraídos de  $m/z$  214b e espectro de íons fragmentos.



**FIGURA A38** - Proposta de fragmentação do composto intermediário com relação  $m/z$  214b identificado durante o tratamento da IMDC utilizando o processo *tipo*-Fenton com HOCl, sob irradiação UVC e com um eletrodo de ADE.



**FIGURA A39** - Cromatograma de íons extraídos de  $m/z$  226 e espectro de íons fragmentos.



**FIGURA A40** - Proposta de fragmentação do composto intermediário com relação  $m/z$  226 identificado durante o tratamento da IMDC utilizando o processo *tipo-Fenton* com HOCl, sob irradiação UVC e com um eletrodo de ADE.