

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

**“SISTEMA HÍBRIDO ELETROQUÍMICO–FOTOQUÍMICO PARA A  
MINERALIZAÇÃO DO HERBICIDA TEBUTIURON”**

**Isaac José Sánchez Montes\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA

**Orientador: Prof. Dr. José Mario de Aquino**

**\* bolsista CAPES**

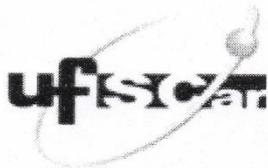
**São Carlos - SP  
2016**

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

M779s Montes, Isaac José Sánchez  
Sistema híbrido eletroquímico-fotoquímico para a  
mineralização do herbicida tebutiuron / Isaac José  
Sánchez Montes. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
99 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2016.

1. Compostos orgânicos sintéticos. 2. Anodo  
dimensionalmente estável. 3. Radiação UVC. 4.  
Processo híbrido. 5. Efeito sinérgico. I. Título.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

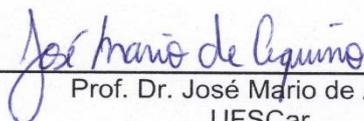
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Isaac Jose Sanchez Montes, realizada em 24/02/2016:



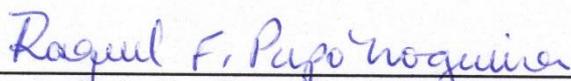
---

Prof. Dr. José Mário de Aquino  
UFSCar



---

Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo  
UFSCar



---

Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira  
UNESP

*In memoriam* de José Manuel Sánchez Martínez

Es puerta de la luz un libro abierto,  
entra por ella niño y de seguro  
que para ti serán en lo futuro  
Dios más visible, su poder más cierto.

Elías Calixto Pompa

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço especialmente:

Aos meus pais José e Anselma por dar-me a oportunidade de ser o fruto do seu amor e pelo incentivo ao longo da minha trajetória, aos meus irmãos: Delia, Miver, Durley e Adriel por apoiar-me incondicionalmente na realização deste sonho. De forma geral, agradeço a toda minha família pela compressão e carinho.

A minha namorada Liany pelo grande apoio, por sua paciência e suporte emocional durante meu mestrado.

Ao Prof. Dr. José Mario de Aquino, pela orientação, dedicação e confiança para a realização deste trabalho, especialmente por todos seus ensinamentos.

Aos Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho, Prof. Dr. Nerilso Bocchi e Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio por permitir-me pertencer ao grupo de pesquisas em eletroquímica (LaPE), além das discussões científicas que contribuíram para meu crescimento profissional.

Aos amigos do LaPE, que sempre estiveram disponíveis para auxiliar-me tanto em assuntos profissionais quanto pessoais, tornando minha estadia no Brasil uma experiência prazerosa.

Ao programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da UFSCar, por permitir a ponte entre a Colômbia e o Brasil, e pela eficiência nos serviços burocráticos prestados.

Ao Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo, pela disponibilização da célula de diafragma.

À Dra. Bianca Ferreira da Silva (IQ-UNESP), pela colaboração nas medidas de CL-EM/EM.

Aos órgãos de fomento, em especial à CAPES pela bolsa concedida.

**LISTA DE ABREVIATURAS**

- ADE<sup>®</sup> – anodo dimensionalmente estável  
CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência  
CL-EM/EM – cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas  
CL<sub>50</sub> – concentração letal média  
COS – compostos orgânicos sintéticos  
COT – carbono orgânico total  
*D* – coeficiente de difusão das espécies  
DDB – diamante dopado com boro  
ECM – eficiência de corrente de mineralização  
EQ-FQ – eletroquímico-fotoquímico  
*F* – constante de Faraday  
*I* – corrente elétrica  
*I*<sub>lim</sub> – corrente limite  
*j*<sub>lim</sub> – densidade de corrente limite  
*k*<sub>*m*</sub> – coeficiente de transporte de massa  
*k*<sub>ox</sub> – constante de velocidade de oxidação  
*k*<sub>ox-q</sub> – constante de velocidade de oxidação química  
LSS – lauril sulfato de sódio  
LQ – limite de quantificação  
*m/z* – relação massa carga  
*P* – Potência  
POA – processos oxidativo avançado  
PVDF – fluoreto de polivinilideno  
*Q*<sub>ap</sub> – carga elétrica aplicada por unidade de solução eletrolisada  
*t* – tempo  
TBT – tebutiuron  
*U* – potencial elétrico  
UVC – radiação ultravioleta de onda curta (280–100 nm)  
*V*<sub>R</sub> – volume do reservatório  
*w* – consumo energético por unidade de massa  
100TBT<sub>rel</sub> – decaimento relativo da concentração do tebutiuron  
100COT<sub>rel</sub> – decaimento relativo do carbono orgânico total  
 $\beta$  – constante geométrica da célula de diafragma  
 $\delta$  – camada limite difusiva  
 $\lambda_{MÁX}$  – comprimento de onda máximo  
 $\Phi$  – eficiência quântica  
 $\varphi$  – grau de conversão a CO<sub>2</sub>  
 $\varnothing_{EXT}$  – diâmetro externo

**LISTA DE TABELAS**

|   |    |
|---|----|
| TABELA 1.1 – Classificação toxicológica dos agrotóxicos no Brasil <sup>7</sup> . .....  | 3  |
| TABELA 2.1 – Planejamento univariacional: variáveis experimentais investigadas e seus respectivos níveis de variação. ....  | 25 |
| TABELA 2.2 – Parâmetros utilizados durante o processo de ionização para a análise dos intermediários gerados por espectrometria de massas. ....   | 27 |
| TABELA 2.3 – Medidas de irradiância das distintas lâmpadas de vapor de Hg utilizadas nos experimentos. ....   | 29 |
| TABELA 3.1 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a degradação do TBT usando o sistema fotoquímico com lâmpadas de vapor de Hg de distintas potencias nominais. ....                        | 34 |
| TABELA 3.2 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a degradação do TBT usando o sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) com lâmpadas de vapor de Hg de distintas potências nominais. ....  | 39 |
| TABELA 3.3 – Constantes cinéticas de ordem zero ( $k_0$ ) para a remoção do COT usando o sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) com lâmpadas de vapor de Hg de distintas potencias nominais.....                     | 40 |
| TABELA 3.4 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a degradação do TBT utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) para distintas condições de pH. ....                           | 55 |
| TABELA 3.5 – Constantes cinéticas de ordem zero ( $k_0$ ) para a remoção do COT utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) para distintas condições de pH. ....   | 55 |
| TABELA 3.6 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ )* para a degradação do TBT utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) para distintas concentrações de NaCl. ....                    | 58 |
| TABELA 3.7 – Constantes cinéticas de ordem zero ( $k_0$ ) para a remoção do COT utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) para distintas concentrações de NaCl. ....                                       | 59 |
| TABELA 3.8 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a degradação do TBT utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) para distintas densidades de corrente elétrica aplicadas. .... | 62 |
| TABELA 3.9 – Constantes cinéticas de ordem zero ( $k_0$ ) para a remoção do COT utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) para distintas densidades de corrente elétrica aplicadas. ....                   | 62 |
| TABELA 3.10 – Concentrações de TBT testadas para a determinação da CL <sub>50</sub> . ....  | 71 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1.1 – Participação das classes de pesticidas na quantidade vendida de defensivos agrícolas, em produto comercial, no Brasil em 2010. Fonte: Sindicato nacional da indústria de produtos para defesa agrícola <sup>9</sup> – SINDAG. Dados básicos. São Paulo, 2011. ....  | 4  |
| FIGURA 1.2 – Estrutura molecular do herbicida tebutiuron (TBT).....  | 5  |
| FIGURA 1.3 – Fração molar das espécies oxidantes de cloro ( $x_i$ ) em função do pH. Condições: 35 °C, 1,17 g L <sup>-1</sup> de NaCl, e força iônica de 0,3 mol L <sup>-1</sup> . Figura retirada de Aquino et al. <sup>44</sup> .....  | 13 |
| FIGURA 2.1 – Sistema eletroquímico e fotoquímico em série: 1) bomba; 2) válvulas; 3) rotâmetro; 4) reator filtro-prensa; 5) reservatório termostatizado; 6) tubo de quartzo contendo uma lâmpada de vapor de Hg. ....  | 20 |
| FIGURA 2.2 – Curva de polarização obtida por cronoamperometria para a determinação da corrente limite ( $I_{lim}$ ). Figura retirada e adaptada de Cañizares et al. <sup>53</sup> .....  | 21 |
| FIGURA 2.3 – Esquema do sistema utilizado para a determinação de coeficientes de difusão: a) vista global do sistema de difusão b) vista interna da célula a diafragma. Figura retirada de Gubulin e Freire <sup>54</sup> .....  | 23 |
| FIGURA 2.4 – Imagens reais do sistema utilizado para a criação das larvas de <i>Artemia salina</i> : a) vista superior do sistema composto de forma geral por um aquário, uma lâmpada fluorescente, um separador de plástico e, uma bomba de aquário e b) vista lateral do sistema contendo uma solução salina artificial e cistos de <i>Artemia salina</i> (região da solução mais escura, oposta à iluminação).....  | 32 |
| FIGURA 3.1 – a) Decaimento relativo da concentração do TBT (100TBT <sub>rel</sub> ) e b) do COT (100COT <sub>rel</sub> ) em função do tempo ( $t$ ) de tratamento para o experimento puramente eletroquímico (■) e puramente fotoquímico utilizando lâmpadas UVC de 5 W (★), 9 W (●), 80 W (◆) e 125 W (▼). Condições: 2 g L <sup>-1</sup> de NaCl, pH 3 e utilizando 20 mA cm <sup>-2</sup> a 25 °C. A linha contínua representa o decaimento teórico considerando um sistema puramente eletroquímico controlado por transferência de massa. .... | 33 |
| FIGURA 3.2 – a) Decaimento relativo da concentração do TBT (100TBT <sub>rel</sub> ) e b) do COT (100COT <sub>rel</sub> ) em função do tempo ( $t$ ) de tratamento para o experimento puramente eletroquímico (■) e para os experimentos utilizando o processo  |    |

|  |    |
|--|----|
| eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) com lâmpadas UVC de 5 W (★), 9 W (●), 80 W (◆) e 125 W (▼). Condições: 2 g L <sup>-1</sup> de NaCl, pH 3 e utilizando 20 mA cm <sup>-2</sup> a 25 °C. A linha contínua representa o decaimento teórico considerando um sistema eletroquímico puramente controlado por transferência de massa. ....   | 37 |
| FIGURA 3.3 – Eficiência quântica para a homólise do HOCl em pH 5 (temperatura de 21 ± 2 °C): a) concentração < 71 mg L <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup> b) concentração > 71 mg L <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup> . Figura retirada e adaptada de Feng et al. <sup>52</sup> .....   | 42 |
| FIGURA 3.4 – Eficiência quântica para a homólise do OCl <sup>-</sup> em pH 10 (temperatura de 21 ± 2 °C). Figura retirada e adaptada de Feng et al. <sup>52</sup> .....  | 43 |
| FIGURA 3.5 – a) e c) Decaimento relativo da concentração do TBT (100 TBT <sub>rel</sub> ) e b) e d) decaimento relativo do carbono orgânico total (100COT <sub>rel</sub> ) em função do tempo (t) de tratamento para o método puramente eletroquímico (■), puramente fotoquímico com a lâmpada de 125 W (▼, a e b) e de 80 W (◆, c e d), eletroquímico-fotoquímico (+) e a curva teórica resultante da soma dos processos puramente eletroquímico e fotoquímico (---). Condições: 2 g L <sup>-1</sup> de NaCl, pH 3, e utilizando 20 mA cm <sup>-2</sup> a 25 °C. .... | 45 |
| FIGURA 3.6 – a) e c) Decaimento relativo da concentração do TBT (100TBT <sub>rel</sub> ) e b) e d) decaimento relativo do carbono orgânico total (100COT <sub>rel</sub> ) em função do tempo (t) de tratamento para o método puramente eletroquímico (■), puramente fotoquímico com a lâmpada de 9 W (●, a e b) e de 5 W (★, c e d), eletroquímico-fotoquímico (+) e a curva teórica resultante da soma dos processos puramente eletroquímico e fotoquímico (---). Condições: 2 g L <sup>-1</sup> de NaCl, pH 3, e utilizando 20 mA cm <sup>-2</sup> a 25 °C. ....     | 46 |
| FIGURA 3.7 – Volume gasto do titulante (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) em função do tempo (t) de tratamento somente para o sistema eletroquímico (■) e para o sistema eletroquímico na presença de irradiação UVC e utilizando lâmpadas de Hg de distintas potências nominais: 5 W (★), 9 W (●), 80 W (◆) e de 125 W (▼). Condições: 2 g L <sup>-1</sup> de NaCl, pH 3, utilizando 20 mA cm <sup>-2</sup> e a 25 °C. ....   | 48 |
| FIGURA 3.8 – a) Medida do grau de conversão total a CO <sub>2</sub> (φ) e da b) eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada (Q <sub>ap</sub> ) para o processo eletroquímico-fotoquímico utilizando lâmpadas de Hg de distintas potências nominais: 5 W (★), 9 W (●), 80 W (◆) e de 125 W (▼). Condições: 2 g L <sup>-1</sup> de NaCl, pH 3, e utilizando 20 mA cm <sup>-2</sup> a 25 °C.....   | 50 |

- FIGURA 3.9 – Consumo de energético por unidade de massa removida ( $w$ ) em função da a) percentagem de remoção do TBT ( $100(1-TBT_{rel})$ ) e b) em função da percentagem de remoção do COT ( $100(1-COT_{rel})$ ) para o processo eletroquímico-fotoquímico utilizando lâmpadas de Hg de distintas potências nominais: 5 W (★), 9 W (●), 80 W (◆) e de 125 W (▼). Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3, e utilizando  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 52
- FIGURA 3.10 – Decaimento relativo (a) do TBT ( $100TBT_{rel}$ ) e (b) do COT ( $100COT_{rel}$ ) em função do tempo ( $t$ ) de tratamento sob irradiação UVC e utilizando uma lâmpada de vapor de Hg de 9 W, para distintos valores de pH: 3 (■), 7 (●), 11 (▲) e sem controle (◆). Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl e utilizando  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 54
- FIGURA 3.11 – Decaimento relativo (a) do TBT ( $100TBT_{rel}$ ) e (b) do COT ( $100COT_{rel}$ ) em função do tempo ( $t$ ) de tratamento sob irradiação UVC e utilizando uma lâmpada de vapor de Hg de 9 W, para distintas concentrações de NaCl:  $0 \text{ g L}^{-1}$  (◆),  $1 \text{ g L}^{-1}$  (■),  $2 \text{ g L}^{-1}$  (●) e  $4 \text{ g L}^{-1}$  (▲). Condições: sem controle de pH e utilizando  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 57
- FIGURA 3.12 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1a}$ ) em função da concentração de NaCl para o sistema acoplado sob irradiação UVC e utilizando uma lâmpada de vapor de Hg de 9 W. O coeficiente angular e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtidos para um ajuste linear foram de  $0,00118 \text{ L (g min)}^{-1}$  e 0,998, respectivamente. Condições: Sem controle de pH e utilizando  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 59
- FIGURA 3.13 – Decaimento relativo (a) do TBT ( $100TBT_{rel}$ ) e (b) do COT ( $100COT_{rel}$ ) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ) sob irradiação UVC e utilizando uma lâmpada de vapor de Hg de 9 W, para distintas densidades de corrente aplicadas:  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  (■),  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  (●) e  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  (▲). Condições: sem controle de pH e utilizando  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 61
- FIGURA 3.14 – Possível rota de degradação do TBT, baseando-se nos principais intermediários reacionais, utilizando o sistema EQ-FQ nas condições ótimas de operação durante 8 h de tratamento. ..... 64
- FIGURA 3.15 – Decaimento relativo da concentração do TBT ( $100TBT_{rel}$ ) e do carbono orgânico total ( $100COT_{rel}$ ) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ), para os sistemas eletroquímico-fotoquímico

- (●) e puramente eletroquímico com anodo de DDB (■). Condições ótimas de operação: lâmpada UVC de 9 W (somente para o sistema acoplado), sem controle de pH, 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl e utilizando 20 mA cm<sup>-2</sup>. ..... 66
- FIGURA 3.16 – Medida do grau de conversão a CO<sub>2</sub> (φ) e da eficiência de corrente da mineralização (ECM) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada (Q<sub>ap</sub>), para os sistemas eletroquímico-fotoquímico (●) e puramente eletroquímico com anodo de DDB (■). Condições ótimas de operação: lâmpada de 9 W (somente para o sistema acoplado), sem controle de pH, 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl e utilizando 20 mA cm<sup>-2</sup>. ..... 67
- FIGURA 3.17 – Consumo energético por unidade de massa removida (w) de TBT e de COT em função da percentagem de remoção de TBT ou COT para os sistemas eletroquímico-fotoquímico (●) e puramente eletroquímico com anodo de DDB (■). Condições ótimas de operação: lâmpada de 9 W (somente para o sistema acoplado), sem controle de pH, 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl e utilizando 20 mA cm<sup>-2</sup>. ..... 68
- FIGURA 3.18 – Área integrada dos picos cromatográficos referentes aos ensaios de determinação dos ácidos carboxílicos em função do tempo (t) de tratamento para os sistemas a) EQ-FQ e b) puramente eletroquímico utilizando o anodo de DDB. Ácido acético (▲), ácido adípico (▶), ácido butírico (▼), ácido cloroacético (►), ácido dicloroacético (◄), ácido málico (●), ácido malônico (★), ácido propiônico (◆) e ácido tartárico (■). ..... 69
- FIGURA 3.19 – Percentagem (%) de mortalidade do microcrustáceo *Artemia salina* em uma função do tempo (t) de tratamento para os sistemas eletroquímico-fotoquímico (●) e puramente eletroquímico utilizando um anodo de DDB (■). A barra de erro é referente a um ensaio em duplicata. .... 72

## RESUMO

SISTEMA HÍBRIDO ELETROQUÍMICO–FOTOQUÍMICO PARA A MINERALIZAÇÃO DO HERBICIDA TEBUTIURON – Um sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) utilizando um anodo dimensionalmente estável (ADE®) foi usado para oxidar e mineralizar o herbicida tebutiuron (TBT), que é um potencial contaminante de águas superficiais e subterrâneas. O processo eletroquímico foi realizado utilizando um reator do tipo filtro-prensa e o fotoquímico por meio da irradiação da solução no reservatório utilizando uma lâmpada de vapor de Hg (tipo UVC). As variáveis estudadas no processo foram: *i*) potência nominal da lâmpada de vapor de mercúrio (5, 9, 80 e 125 W), *ii*) pH (3, 7, 11 e sem controle), *iii*) concentração de NaCl (0, 1, 2 e 4 g L<sup>-1</sup>) e *iv*) densidade de corrente (10, 20 e 30 mA cm<sup>-2</sup>). Outros parâmetros constantes foram a vazão (420 L h<sup>-1</sup>) e a temperatura da solução (25 °C). As soluções eletrolisadas continham 100 mg L<sup>-1</sup> de TBT na presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, como eletrólito suporte. A eficiência do processo híbrido quanto à oxidação e à mineralização do TBT e de seus intermediários foi acompanhada por análises de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (CLAE-EM/EM), quando necessário, e de carbono orgânico total (COT). O experimento com a lâmpada de 9 W resultou na completa oxidação e mineralização do TBT e de seus intermediários na presença de NaCl e em soluções ácidas, neutras ou sem nenhum controle, independentemente da densidade de corrente elétrica aplicada. Altas conversões a CO<sub>2</sub> foram atingidas ao final do tratamento utilizando-se o sistema EQ-FQ, devido à geração de radicais hidroxila (HO•), advindos da reação de homólise do HOCl, que também promoveram a formação de vários intermediários orgânicos hidroxilados. Apesar da formação de um composto organoclorado, este foi completamente eliminado após 3 h de tratamento; além disso, nenhuma toxicidade frente ao microcrustáceo *Artemia salina* foi constatada. As taxas de remoção do TBT também foram similares às obtidas em comparação com um sistema puramente eletroquímico e utilizando um anodo de diamante dopado com boro; contudo, o sistema EQ-FQ apresentou um consumo de energia elétrica ligeiramente mais alto para a remoção da carga orgânica. Finalmente, somente um ácido carboxílico clorado foi detectado, porém, este foi completamente eliminado ao final do tratamento EQ-FQ. Estes resultados permitem classificar o sistema EQ-FQ como sendo um processo oxidativo avançado.

## ABSTRACT

A HYBRID ELECTROCHEMICAL–PHOTOCHEMICAL SYSTEM TO MINERALIZE TEBUTHIURON HERBICIDE – An electrochemical-photochemical system (EC-PC) using a dimensionally stable anode (DSA<sup>®</sup>) was used to oxidize and mineralize tebuthiuron (TBT) herbicide, which is a potential contaminant to the surface and ground water. The electrochemical process was conducted using a filter-press flow cell and the photochemical one by irradiation of the solution inside the reservoir using Hg vapor lamps (type UVC). The studied variables were: *i*) nominal power of Hg lamps (5, 9, 80, and 125 W), *ii*) pH (3, 7, 11, and no control), *iii*) NaCl concentration (0, 1, 2, and 4 g L<sup>-1</sup>), and *iv*) current density (10, 20, and 30 mA cm<sup>-2</sup>). Other parameters were kept constant, such as the flow rate (420 L h<sup>-1</sup>) and the solution temperature (25 °C). The electrolyzed solution was composed of 100 mg L<sup>-1</sup> TBT and 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, as supporting electrolyte. The oxidation and mineralization performances of the TBT and its intermediates using the hybrid process were assessed through high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry (HPLC-MS/MS), depending on the experiment, and total organic carbon (TOC) analyses. The experiment using a 9 W Hg lamp led to the complete oxidation and mineralization of TBT and its intermediate compounds in the presence of NaCl from acidic to neutral solutions, including the one with no control, and independently of the applied electrical current density. High CO<sub>2</sub> conversions were attained after 6 h using the combined EC-PC process, due to the generation of hydroxyl radicals (HO•) from HOCl homolysis. The HO• also favored the formation of many hydroxylated organic compounds. Despite the formation of an organochlorine byproduct, this compound was completely eliminated after 3 h treatment. Moreover, no toxicity was observed when using the *Artemia salina* microcrustacean. Similar removal rates of TBT were attained when only using an electrochemical method with boron-doped diamond as anode. In addition, the EC-PC process showed a slightly higher electrical energy consumption for the removal of organic matter in comparison to the electrochemical one. Finally, only a chlorinated carboxylic acid was detected; however, this compound was completely eliminated in the final stages of the EC-PC treatment. All these features enables the classification of this method as an advanced oxidation process.

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. - INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1. - Considerações gerais .....   | 1         |
| 1.2. - Compostos orgânicos sintéticos (COS).....  | 1         |
| 1.3. - Métodos de tratamento de águas contaminadas com COS .....                                | 5         |
| 1.4. - Mecanismo da oxidação eletroquímica .....  | 8         |
| 1.4.1. - Oxidação indireta e anodos dimensionalmente estáveis (ADE®) .....                      | 8         |
| 1.5. - Degradação eletroquímica fotoassistida utilizando um ADE®.....                           | 14        |
| 1.6. - Degradação eletroquímica-fotoquímica (EQ-FQ) .....                                       | 15        |
| 1.7. - Objetivos.....   | 17        |
| 1.7.1. - Objetivo geral .....   | 17        |
| 1.7.2. - Objetivos específicos.....   | 17        |
| <b>2. - MATERIAL E MÉTODOS .....</b>  | <b>19</b> |
| 2.1. - Reagentes e soluções .....   | 19        |
| 2.2. - Sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ).....   | 19        |
| 2.2.1. - Caracterização das condições hidrodinâmicas do sistema em fluxo .....                  | 20        |
| 2.2.2. - Planejamento experimental .....  | 24        |
| 2.2.3. - Técnicas de análise .....  | 25        |
| 2.2.4. - Quantificação de cloro ativo.....  | 28        |
| 2.2.5. - Ensaio de eletroxidação utilizando um anodo de diamante dopado com boro (DDB) .....    | 29        |
| 2.2.6. - Eficiência energética e de mineralização do processo eletroquímico-fotoquímico .....   | 29        |
| 2.2.7. - Testes de toxicidade com o microcrustáceo <i>Artemia salina</i> .....                  | 31        |
| <b>3. - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>   | <b>33</b> |
| 3.1. - Sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) para a degradação e mineralização do TBT ..... | 33        |
| 3.1.1. - Efeito da potência da lâmpada de vapor de mercúrio utilizada .....                     | 33        |
| 3.1.1.1. - Ensaio eletroquímico e fotoquímico separados.....                                    | 33        |
| 3.1.1.2. - Sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) .....                                      | 37        |
| 3.1.1.3. - Eficiência quântica da fotodecomposição do cloro ativo .....                         | 41        |
| 3.1.1.4. - Efeito sinérgico do processo EQ-FQ .....   | 44        |
| 3.1.1.5. - Análise de parâmetros de importância .....   | 49        |
| 3.1.2. - Efeito do pH.....  | 53        |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.1.3. - Efeito da concentração de NaCl .....  | 56        |
| 3.1.4. - Efeito da densidade de corrente .....   | 60        |
| 3.1.5. - Intermediários reacionais e possível rota de degradação .....                               | 63        |
| 3.1.6. - Análise comparativa com um sistema puramente eletroquímico utilizando um anodo de DDB ..... | 65        |
| 3.1.6.1. - Determinação de ácidos carboxílicos de cadeia curta .....                                 | 68        |
| 3.1.6.2. - Ensaios de toxicidade com <i>Artemia salina</i> .....                                     | 70        |
| <b>4. - CONCLUSÕES .....</b>   | <b>74</b> |
| <b>5. - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.. .....</b>   | <b>76</b> |
| <b>APÊNDICE.....</b>   | <b>82</b> |

## 1. - INTRODUÇÃO

### 1.1. - Considerações gerais

Aproximadamente 70% de nosso planeta está coberto por água, no entanto, apenas 0,00192% daquele percentual está disponível para o consumo humano. Como resultado, aproximadamente 1 bilhão de pessoas no mundo não têm acesso à água potável e um total de 2,7 bilhões sofre com a escassez de água pelo menos um mês ao ano. O saneamento inadequado é também um problema para 2,4 bilhões de pessoas que estão expostas a doenças como a cólera, a febre tifóide e outras doenças transmitidas pela água. A previsão para 2025 é que 2/3 da população mundial enfrentem problemas de escassez de água. Um fator que contribui tanto para a escassez como para a geração de doenças é a poluição das fontes de água, principalmente as de água potável. Tal poluição provém de muitas fontes humanas, incluindo compostos orgânicos sintéticos como pesticidas e fertilizantes, além de águas residuais domésticas e industriais sem tratamento adequado. Mesmo as águas subterrâneas não estão a salvo da poluição, devido à possível lixiviação de muitos poluentes para aquíferos subterrâneos.

Diante desta problemática, nos últimos anos tem-se desenvolvido muitos métodos para o tratamento e recuperação deste importante recurso natural. A maior parte da pesquisa realizada atualmente tem como objetivo a busca, ou mesmo a combinação, por novas tecnologias de tratamento de águas contaminadas, que sejam cada vez mais eficazes, viáveis energeticamente e ambientalmente amigáveis para a remoção de matéria orgânica indesejável.

### 1.2. - Compostos orgânicos sintéticos (COS)

Uma grande variedade de compostos orgânicos sintéticos (COS) são usados no dia a dia pela sociedade para uma grande variedade de fins, incluindo a produção e conservação de alimentos, processos industriais, bem como para o cuidado da saúde humana e animal. Nas últimas décadas tem havido um interesse crescente no monitoramento da ocorrência destes compostos no ambiente terrestre e aquático, além do estudo dos efeitos devido a sua acumulação e potencial toxicidade<sup>1,2</sup>, já que a maioria destes compostos são biorefratários<sup>3</sup>. Os COS são indispensáveis para a sociedade moderna e abrangem uma vasta quantidade de produtos químicos sintéticos, tais como pesticidas, cosméticos, produtos de higiene

pessoal e domésticos, fármacos, entre outros. A principal forma de entrada destes compostos no ecossistema está relacionada às atividades antropogênicas, como: produção, derrames durante o transporte e utilização em diferentes aplicações.

Entre os diversos produtos químicos encontrados nas águas superficiais e subterrâneas, os pesticidas ocupam uma posição única, uma vez que são deliberadamente usados no controle de pragas na agricultura e na saúde pública. Idealmente, a ação tóxica de um pesticida deveria ser específica para os organismos alvos, porém, na realidade, carecem de tal especificidade sendo tóxicos para muitas espécies, incluindo os seres humanos. Além disso, muitos pesticidas são persistentes e podem, portanto, bioacumular na natureza<sup>4</sup>.

Os pesticidas, também conhecidos por agrotóxicos, produtos fitossanitários, defensivos agrícolas e agroquímicos, são substâncias químicas com ação tóxica (dependendo da quantidade) que abrangem os fertilizantes, herbicidas, inseticidas, acaricidas, fungicidas, nematicidas e rodenticidas. Tais substâncias têm como ingredientes ativos compostos químicos formulados para aumentar o potencial produtivo dos solos, prevenir, combater, ou destruir espécies indesejáveis ou doenças que possam interferir na produção, no processamento, armazenamento e transporte de alimentos, agroprodutos, madeiras e seus derivados<sup>5</sup>.

O modelo de cultivo com o uso intensivo de agrotóxicos gera grandes malefícios, como poluição ambiental e intoxicação de trabalhadores e da população em geral. As intoxicações agudas por agrotóxicos são as mais conhecidas e afetam, principalmente, as pessoas expostas em seu ambiente de trabalho (exposição ocupacional). Os efeitos devido à intoxicação aguda são caracterizados por irritação da pele e olhos, coceira, cólicas, vômitos, diarreias, espasmos, dificuldades respiratórias, convulsões e até a morte. Já as intoxicações crônicas podem afetar toda a população, pois são decorrentes da exposição múltipla aos agrotóxicos, isto é, da presença de resíduos de agrotóxicos em alimentos e no ambiente, geralmente em doses baixas e por um longo período. Dentre os efeitos associados à exposição crônica a ingredientes ativos de agrotóxicos podem ser citados a infertilidade, impotência sexual, aborto, malformações, neurotoxicidade, desregulação hormonal, efeitos sobre o sistema imunológico e câncer<sup>6</sup>.

O Brasil, por meio da lei 7.802 de 1989 classificou os efeitos tóxicos dos agrotóxicos em quatro classes, conforme apresentado na Tabela 1.1<sup>7</sup>:

TABELA 1.1 – Classificação toxicológica dos agrotóxicos no Brasil<sup>7</sup>.

| <b>CLASSE</b>     | <b>GRAU</b>                 | <b>COR DA FAIXA</b> |
|-------------------|-----------------------------|---------------------|
| <b>Classe I</b>   | <b>Extremamente tóxicos</b> | <b>Vermelha</b>     |
| <b>Classe II</b>  | <b>Altamente tóxicos</b>    | <b>Amarela</b>      |
| <b>Classe III</b> | <b>Medianamente tóxicos</b> | <b>Azul</b>         |
| <b>Classe IV</b>  | <b>Pouco tóxicos</b>        | <b>Verde</b>        |

No Brasil, a poluição da água provocada pelo uso de agrotóxicos ou fertilizantes é um problema para 16,2% (901) dos municípios. Nas bacias costeiras do sul, a água de 31% dos municípios está poluída com agrotóxicos, e nas bacias do Rio da Prata e costeira do sudeste, a proporção é de 19%<sup>5</sup>. Este cenário preocupante de contaminação deve-se principalmente à ineficiência das estações de tratamento de água em remover tais contaminantes e, paralelamente, também ao grande crescimento do mercado de defensivos agrícolas no país. Entre 2001 e 2008, a venda de agrotóxicos saltou de US\$ 2 bilhões para mais de US\$ 7 bilhões, alcançando valores recordes de US\$ 8,5 bilhões em 2011. Assim, já em 2009, o Brasil converteu-se no maior consumidor de agrotóxicos no mundo, ultrapassando a marca de 1 milhão de toneladas, o que equivale a um consumo médio de 5,2 kg de agrotóxico por habitante<sup>8</sup>. Neste contexto, a Figura 1.1 mostra as percentagens de participação das distintas classes de pesticidas utilizadas no Brasil. Como pode ser observado, a classe de pesticidas que tem respondido pelo maior valor percentual das vendas são os herbicidas. Em 2010 os herbicidas foram os responsáveis por 33,2% do faturamento total, ou seja, US\$ 2,43 bilhões, o que representou 415.171 toneladas (52,5%)<sup>9</sup>. As vendas de herbicidas foram voltadas principalmente para as culturas de soja, cana-de-açúcar, milho safra e safrinha, algodão, café, arroz de sequeiro e pastagem.

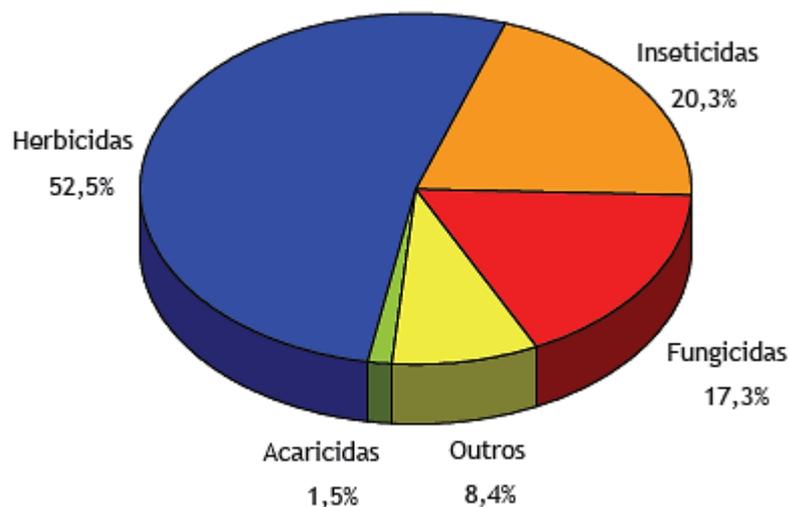


FIGURA 1.1 – Participação das classes de pesticidas na quantidade vendida de defensivos agrícolas, em produto comercial, no Brasil em 2010. Fonte: Sindicato nacional da indústria de produtos para defesa agrícola<sup>9</sup> – SINDAG. Dados básicos. São Paulo, 2011.

Um pesticida ainda muito utilizado no Brasil é o tebutiuron (TBT), que é um herbicida sistêmico pertencente ao grupo das uréias substituídas, usado no controle das plantas daninhas de folhas largas e lenhosas. O TBT (veja a estrutura química na Figura 1.2) é aplicado antes e durante o crescimento das plantas na cultura da cana-de-açúcar, soja e milho. A agência de proteção ambiental americana (U.S. EPA, na sigla em inglês) considera o TBT altamente persistente e móvel, e um potencial contaminante das águas subterrâneas, devido a sua alta solubilidade ( $2,3 \text{ g L}^{-1}$ ). Possui um tempo de meia vida no solo maior que 1200 dias, tanto em condições de decomposição aeróbia quanto anaeróbia<sup>10</sup>. O risco de contaminação de águas superficiais também é alto devido a seu alto potencial para escoamento superficial em distintos tipos de solos<sup>11</sup>.

Devido ao uso extensivo do TBT no Brasil, este produto tem despertado grande preocupação ambiental, principalmente em relação à contaminação dos lençóis freáticos. Neste sentido, a literatura tem reportado a presença do TBT em zonas aquíferas de elevada importância<sup>12</sup>, assim como em águas superficiais<sup>13</sup>. Diante do quadro anterior e, conhecendo a importância deste herbicida na agricultura brasileira, o TBT foi escolhido como o contaminante problema para a realização deste trabalho.

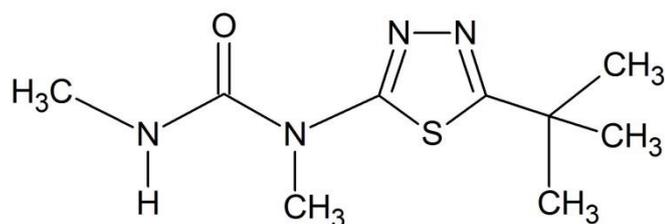
1-(5-*t*-Butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetiluréia

FIGURA 1.2 – Estrutura molecular do herbicida tebutiuron (TBT).

### 1.3. - Métodos de tratamento de águas contaminadas com COS

Nas últimas décadas tem-se acentuado a importância da elaboração e implementação de métodos para otimizar o uso da água em diferentes ambientes (indústria, residências, etc.). A sociedade precisa promover o consumo sustentável, para garantir que a água continue sendo um recurso renovável. É por isso que as técnicas de descontaminação que permitem reutilizá-la, ou até mesmo potabilizá-la, têm adquirido muita importância na pesquisa.

Os seguintes métodos são recomendados pela sua seletividade na remoção de COS em águas. As tecnologias estão resumidas a seguir<sup>14,15</sup>:

*i)* Remoção de poluentes com ar

Esta técnica é realizada em uma torre empacotada utilizando-se de aeração, por meio do qual os compostos orgânicos da fase aquosa são removidos com o ar. Esta metodologia se baseia no princípio da lei de Henry, ou seja, nos valores dos coeficientes de partição do soluto entre a fase aquosa e a fase gasosa. Assim, esta tecnologia tem duas limitações: é aplicável apenas a compostos orgânicos voláteis (COVs) e, contamina a fase gasosa ao mesmo tempo em que remove os contaminantes da fase líquida.

*ii)* Tratamento biológico

Estes ensaios são realizados em biorreatores utilizando-se microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas, que promovem a degradação biológica de compostos orgânicos na presença (processo aeróbio) ou ausência (processo anaeróbio) de O<sub>2</sub>. Embora seja um tratamento de baixo custo, apresenta problemas de geração de altas quantidades de lodo, utilização de grandes áreas físicas, emissão de odores, e pouca ou nenhuma remoção de compostos orgânicos biorefratários.

*iii)* Tratamentos químicos

Baseiam-se no emprego de substâncias químicas altamente oxidantes, como o ozônio ( $O_3$ ) e os íons hipoclorito ( $OCl^-$ ). A ozonização (emprego do  $O_3$ ) é um dos métodos químicos mais utilizados para o tratamento de águas contendo COS. No entanto, esta metodologia não atinge a remoção total dos contaminantes, além de promover, em alguns casos e na presença de  $OCl^-$ , a formação de compostos organoclorados mais tóxicos que os contaminantes iniciais.

*iv)* Tratamentos físico-químicos

A adsorção é um dos principais métodos físico-químicos junto com a coagulação e a filtração para o tratamento de águas contaminadas ou efluentes aquosos contendo COS. Geralmente, este tratamento é realizado em um leito empacotado com carvão ativado granular, por onde passa a fase fluida contendo o adsorvato (contaminante). O limitante desta tecnologia é a regeneração do carvão ativado, o qual é aquecido a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  para provocar a combustão dos compostos adsorvidos. Porém, embora os compostos orgânicos sejam removidos da água, quando incinerados, são produzidos poluentes gasosos.

*v)* Processos oxidativos avançados (POAs)

Esses processos se caracterizam pela geração de radicais livres do tipo hidroxila ( $HO^\bullet$ ) que, devido a sua elevada reatividade e alto poder oxidante, é capaz de oxidar qualquer composto orgânico recalcitrante, ou seja, é um oxidante não seletivo. Os principais métodos que se baseiam nesta metodologia são descritos a seguir:

- Fotólise homogênea ( $UV/H_2O_2$  e  $UV/O_3$ ): aplica-se luz ultravioleta (UV) para a fotólise do  $H_2O_2$  ou  $O_3$  para gerar o  $HO^\bullet$ ;
- Radiólise: aplicação de radiação gama ao efluente; a geração do  $HO^\bullet$  ocorre pela decomposição da água;
- Processos de oxidação sem radiação: a geração do  $HO^\bullet$  se dá por meio da decomposição catalítica do  $H_2O_2$  (reação de Fenton) ou  $O_3$  em soluções alcalinas.
- Fotólise heterogênea ou fotocatalise: utiliza-se de uma fonte de luz (geralmente radiação do tipo UVB ou UVC) para irradiar a superfície de um material semiconductor; isto é feito para a geração de espécies elétron ( $-$ ) e vacância ( $+$ ). Essa última espécie promove a oxidação de moléculas de água adsorvidas na superfície das partículas do catalisador, originando os  $HO^\bullet$ ;

As limitações destes processos se devem principalmente ao curto tempo de meia vida do HO•, além dos elevados custos de investimento e de estocagem de reagentes que requer estas metodologias.

Outra técnica utilizada para o tratamento de efluentes contendo COS e que tem adquirido muita importância nos últimos anos é a oxidação eletroquímica, que se apresenta como uma das possíveis técnicas dentro dos processos eletroquímicos. Nessa metodologia, uma corrente elétrica é aplicada em uma célula eletrolítica contendo a solução a ser tratada como eletrólito. Outro fator importante é o tipo de material de eletrodo utilizado na célula, principalmente com relação ao anodo. Esta tecnologia pode degradar completamente os poluentes orgânicos (combustão eletroquímica) ou, pelo menos, torná-los biodegradáveis (conversão eletroquímica). A oxidação eletroquímica apresenta as seguintes características<sup>16,17,18</sup>.

- Versatilidade: é aplicável a uma grande quantidade de meios reacionais e pode ser adaptada para operar em distintas configurações;
- Eliminação do uso de reagentes perigosos: utiliza o elétron como único reagente, apesar dos custos e impactos ambientais associados;
- Condições suaves de operação: não há necessidade de condições elevadas de temperatura e de pressão;
- Alta eficiência energética: dependendo das condições hidrodinâmicas e de operação escolhidas, quase a totalidade da corrente elétrica aplicada é utilizada na degradação dos COS;
- Fácil automatização: as principais variáveis (corrente e potencial) são facilmente controláveis.

Nos últimos anos têm sido reportados vários trabalhos<sup>19,20,21</sup> combinando a metodologia de oxidação eletroquímica com outros processos, tais como: biológico, fotoquímico e os POAs. Obtendo-se altas taxas de degradação, boa conversão de matéria orgânica a CO<sub>2</sub> e elevada eficiência energética. Diante do quadro anterior, a oxidação eletroquímica e/ou a sua combinação com outras técnicas é uma alternativa viável para a descontaminação de águas contendo COS quando comparada aos métodos convencionais.

## 1.4. - Mecanismo da oxidação eletroquímica

A oxidação eletroquímica pode ser descrita como um processo de combustão a frio, uma vez que a matéria orgânica pode ser completamente degradada ou mineralizada (conversão a CO<sub>2</sub>) diretamente na superfície do material do anodo pelos produtos intermediários da eletroxidação da água (comumente o HO•). Uma variedade de materiais de anodo é capaz de oxidar os compostos orgânicos; assim, cada material terá um mecanismo próprio de oxidação e, portanto, uma eficiência de degradação característica.

De forma geral a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos pode ocorrer de duas formas: *i*) direta, pela troca eletrônica entre as espécies orgânicas e o eletrodo, ou *ii*) indireta, através da ação dos HO• gerados a partir da decomposição da água e/ou mediada por espécies oxidantes advindas de sais inorgânicos. A oxidação direta ocorre quando o composto orgânico a ser degradado se adsorve e oxida na superfície do anodo por meio da transferência de elétrons. O processo é mostrado na equação (1), em que R representa o poluente e P os produtos de degradação:



Este mecanismo deve ser realizado em condições potencioestáticas e a baixos potenciais, principalmente para evitar a reação parasita de desprendimento de oxigênio (RDO: 1,23 V vs. eletrodo padrão de hidrogênio - EPH). No entanto, a principal desvantagem da utilização deste tipo de oxidação, é a baixa taxa de degradação do contaminante, além da desativação do material anódico (dependendo do material) devido à formação de uma camada de polímeros na superfície do eletrodo<sup>22</sup>.

### 1.4.1. - Oxidação indireta e anodos dimensionalmente estáveis (ADE®)

Os eletrodos de titânio revestidos com finas camadas condutoras de óxidos de metais de transição, também descritos como óxidos mistos, são conhecidos como os anodos dimensionalmente estáveis (ADE®, e do inglês DSA®),

tendo sido estudados e desenvolvidos desde 1969<sup>23</sup>. A mistura de óxidos eletrocataliticamente ativos é formada principalmente por  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , e um ou mais óxidos semicondutores (como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) adicionados para melhorar as propriedades mecânicas, eletroquímicas e catalíticas. Estes óxidos têm condutividades elétricas muito elevadas e são muito estáveis do ponto de vista químico, térmico e mecânico. Precisamente, os óxidos de rutênio ( $\text{RuO}_2$ ) e irídio ( $\text{IrO}_2$ ) são bons catalisadores para as reações de evolução de cloro e de oxigênio, sendo amplamente utilizados pela indústria de cloro e soda<sup>15</sup>. A preparação típica destes eletrodos se dá via decomposição térmica dos correspondentes sais metálicos precursores em solução alcoólica e na presença de oxigênio.

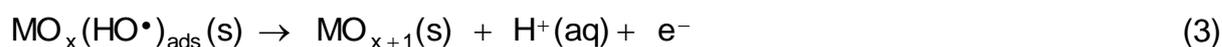
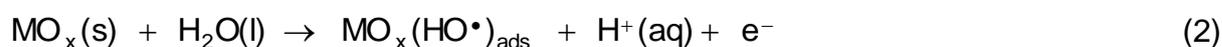
Os ADE<sup>®</sup> baseados em  $\text{IrO}_2$  e  $\text{RuO}_2$  têm sido empregados na oxidação eletroquímica de distintos compostos orgânicos, tais como: pesticidas, fenóis, quinonas, ácidos carboxílicos, álcoois, e outros <sup>24,25,26,27,28</sup>, porém, apresentando baixas eficiências na conversão dos COS a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Sob condições de oxidação sem decomposição da água (oxidação direta), verificou-se que esses materiais são inativados devido à deposição de uma película de polímeros não condutores, resultante de reações consecutivas de íons orgânicos radicalares formados na superfície do eletrodo<sup>22</sup>.

Com o objetivo de melhorar as propriedades eletrocatalíticas e aumentar a eficiência na oxidação de compostos orgânicos, vários grupos de pesquisa têm sintetizado e avaliado eletrodos baseados em óxidos mistos de outros metais de transição. Neste sentido, Coteiro e De Andrade<sup>29</sup> avaliaram óxidos quaternários de titânio, rutênio, estanho e antimônio, sintetizados em duas rotas distintas (decomposição térmica dos sais ou polímeros precursores), para a degradação do p-clorofenol. Ao final de 6 h de tratamento de 100 mL das soluções contendo  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de p-clorofenol, obtiveram a completa remoção deste composto e aproximadamente 50% de remoção do carbono orgânico total (COT) para os distintos eletrodos produzidos. Também foi relatada a oxidação seletiva em diferentes eletrodos ( $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{-IrO}_2$ ) de uma solução contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de lignina, obtendo-se a completa degradação do composto após 2 h de tratamento utilizando o eletrodo de  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ <sup>30</sup>. Os esforços também têm sido relatados na utilização de ADEs<sup>®</sup>, baseados somente em  $\text{RuO}_2$  e com composição nominal igual a  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ , que é dentre os ADEs<sup>®</sup> o mais amplamente utilizado<sup>31,32,33</sup>. Dentre as propriedades anteriormente descritas para os ADEs<sup>®</sup>, o

baixo sobrepotencial para a reação de evolução de cloro, tem sido explorada e utilizada para a oxidação indireta da matéria orgânica por espécies de cloro ativo ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$  e  $\text{OCl}^-$ ), geradas *in situ* a partir da eletrooxidação de íons  $\text{Cl}^-$  presentes no meio eletrolítico<sup>15,34,35,36</sup>. Todos estes trabalhos têm sido realizados com o objetivo de combinar sinergicamente as propriedades destes materiais, com outros processos de remoção, tais como: fotocatalise, fotodecomposição, etc. Tais aspectos serão discutidos adiante.

Os distintos materiais anódicos podem ser classificados segundo o grau de oxidação que promovem ao longo do tratamento, podendo resultar em oxidação branda e, portanto, parcial da matéria orgânica (pouca ou nenhuma conversão a  $\text{CO}_2$ ), como os ADEs<sup>®</sup> e os metais nobres. Outros materiais, como o diamante dopado com boro (DDB) e o dióxido de chumbo na fase beta ( $\beta\text{-PbO}_2$ ), favorecem a oxidação severa, ou seja, a mineralização quase completa dos compostos orgânicos (conversão total a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos). Outra classificação destes materiais também diz respeito ao mecanismo de oxidação, sendo os mesmos descritos como anodos ativos e não-ativos, respectivamente.

Uma forma de explicar a classificação segundo o mecanismo de oxidação está relacionada diretamente como o mecanismo proposto no trabalho de Comninellis<sup>37</sup>. Inicialmente, ocorre a oxidação de uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  na superfície de um óxido metálico ( $\text{MO}_x$ ), para produzir um  $\text{HO}^\bullet$  adsorvido na superfície do mesmo (equação 2 - fisissorção). Subsequentemente, o oxigênio do radical pode interagir com a estrutura do óxido  $\text{MO}_x$  para formar um óxido superior  $\text{MO}_{x+1}$  (equação 3 - quimissorção).

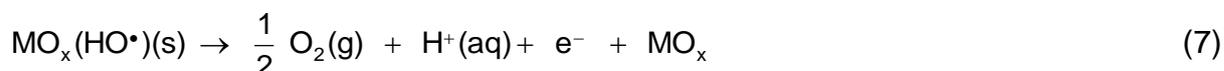


O oxigênio quimissorvido na rede cristalina do óxido, ou seja, o par redox  $\text{MO}_x/\text{MO}_{x+1}$  é conhecido como oxigênio “ativo”, podendo participar na oxidação branda ou seletiva de compostos orgânicos (dependendo do potencial aplicado) ou produzir oxigênio, conforme descrito pelas equações (4) e (5), respectivamente:



A incorporação do oxigênio para a geração do óxido superior ( $\text{MO}_{x+1}$ ) ocorre devido à possibilidade de acomodação na rede cristalina do óxido de partida. Embora a espécie  $\text{MO}_{x+1}$  possa aumentar o grau de oxidação das moléculas orgânicas, não tem a capacidade eletroquímica de oxidá-las até  $\text{CO}_2$ . Assim, os anodos que se comportam desta forma são denominados ativos.

Para uma combustão completa, o oxigênio "ativo" deve manter-se na sua maior parte como oxigênio fisissorvido, ou seja, como  $\text{HO}\cdot$ , ao invés de ser incorporado na rede cristalina do óxido. Isto acontece quando a superfície do eletrodo tem um elevado número de locais ativos para a adsorção de radicais e poucos locais livres para acomodar o oxigênio na rede cristalina (rede cristalina densamente empacotada). Nesta situação, os metais (na forma de seus óxidos metálicos) encontram-se em seu máximo estado de oxidação ou, não tem mais locais disponíveis para acomodar o oxigênio "ativo". Os eletrodos que têm este comportamento são chamados não-ativos. A equação (6) e (7) mostram as reações de oxidação e de evolução de oxigênio para eletrodos não-ativos:



De acordo com a interação entre o  $\text{HO}\cdot$  e a superfície do material de eletrodo, Kapálka et al.<sup>18</sup>, classificaram os materiais anódicos como de alto e baixo poder oxidante (eletroxidação em solução ácida). Desta forma, quanto mais forte é a interação eletrodo- $\text{HO}\cdot$  (entalpia de adsorção mais alta), mais branda será a reação de oxidação de compostos orgânicos e, portanto, mais favorecida será a reação de evolução de oxigênio. Consequentemente, este material será de baixo poder oxidante. Por outro lado, uma interação mais fraca (entalpia de adsorção mais baixa)

promoverá uma oxidação mais severa da matéria orgânica, em detrimento da reação parasita de evolução de oxigênio. Desse modo, este tipo de material é descrito como sendo de alto poder oxidante. Em geral um anodo ativo terá baixo poder oxidante e um anodo não-ativo terá um alto poder oxidante.

Como mencionado anteriormente, uma forma de aproveitar o baixo sobrepotencial para a reação de evolução de cloro do ADE<sup>®</sup> (particularmente o Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>), é a oxidação indireta mediada por espécies de cloro ativo eletrogeradas, cuja metodologia tem sido utilizada por vários autores<sup>38,39,40,41,42</sup>. O processo de formação de cloro ativo começa com a difusão do íon Cl<sup>-</sup> para a superfície do eletrodo, onde é oxidado a cloro molecular, conforme mostrado pelas equações (8) a (10):



A espécie de cloro fracamente adsorvida na superfície do eletrodo se difunde para o seio da solução, onde sofre uma reação de desproporcionamento para produzir ácido hipocloroso (HOCl) ou o íon hipoclorito (OCl<sup>-</sup>), após uma reação de desprotonação, de acordo com as equações (11) e (12). Desta forma, possibilita-se a oxidação de poluentes no seio da solução<sup>43</sup>.



Estas espécies dependem fortemente do pH, como mostrado na Figura 1.3, assim como também da concentração de cloreto, da temperatura e da força iônica do meio reacional<sup>44</sup>. Geralmente, e tendo-se como limitação as variáveis mencionadas anteriormente, a região que compreende um valor de pH menor que 3, predomina o Cl<sub>2</sub>. Para valores de pH entre 3 e 7,5 a espécie predominante é o HOCl

e, por fim, o íon  $\text{OCl}^-$  é a espécie predominante em valores de pH maiores que 7,5. Devido a estas três regiões bem definidas, a eficiência de remoção de contaminantes orgânicos deverá depender destas espécies, bem como de suas concentrações, já que elas possuem distintos potenciais de oxidação.

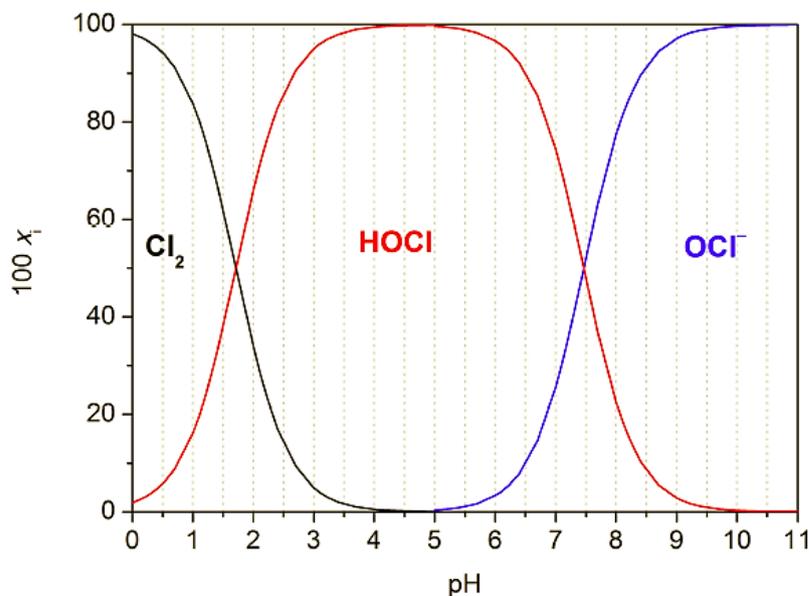


FIGURA 1.3 – Fração molar das espécies oxidantes de cloro ( $x_i$ ) em função do pH. Condições: 35 °C, 1,17 g L<sup>-1</sup> de NaCl, e força iônica de 0,3 mol L<sup>-1</sup>. Figura retirada de Aquino et al.<sup>44</sup>

Segundo Martinez-Huitl e Brillas<sup>45</sup>, espera-se que a oxidação mediada pela espécie de cloro ativo seja mais eficiente em condições ácidas do que em condições básicas, devido ao maior potencial padrão das espécies de  $\text{Cl}_2$  e de  $\text{HOCl}$  ( $E^\circ = 1,36$  e  $1,49$  V vs. EPH, respectivamente) quando comparado ao potencial da espécie  $\text{OCl}^-$  ( $E^\circ = 0,89$  V vs. EPH). Um claro exemplo do efeito dos parâmetros descritos anteriormente na oxidação mediada por cloro ativo foi o trabalho realizado por Aquino et al.<sup>46</sup>. Observou-se que em condições ácidas, atingiam-se as maiores taxas de descoloração de soluções contendo o corante têxtil Vermelho Reativo 141.

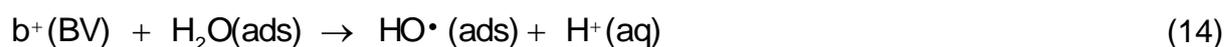
Uma das principais desvantagens da oxidação eletroquímica na presença de íons  $\text{Cl}^-$  é que não se atinge a remoção total do contaminante, devido principalmente ao baixo poder oxidante destas espécies cloradas. Além disso, pode conduzir a formação de compostos organoclorados mais tóxicos e/ou recalcitrantes que o composto original. O mesmo pode ser dito para os íons inorgânicos mais

oxidados, como os íons  $\text{ClO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$ , gerados principalmente quando o anodo de DDB é empregado<sup>47</sup>.

### 1.5. - Degradação eletroquímica fotoassistida utilizando um ADE<sup>®</sup>

Com intuito de melhorar a eficiência da oxidação de compostos orgânicos utilizando um ADE<sup>®</sup>, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos combinando o método eletroquímico, com este tipo de eletrodo, e outras técnicas. Vários trabalhos reportados na literatura<sup>48,49</sup> mostram especificamente a combinação do processo eletroquímico com a técnica fotoquímica. Este processo combinado deu origem ao método denominado de processo eletroquímico fotoassistido.

O eletrodo de ADE<sup>®</sup> geralmente utilizado neste tipo de processo é aquele com composição nominal do tipo  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ , devido às características anteriormente descritas e, principalmente, porque tem uma grande percentagem de  $\text{TiO}_2$  na sua estrutura cristalina, que é um semicondutor muito utilizado em fotocatalise ou fotoeletrocatalise. A maior parte dos trabalhos que utiliza a tecnologia eletroquímica fotoassistida, monta a célula eletroquímica com janelas de quartzo para a irradiação direta da superfície do ADE<sup>®</sup> com luz UVC (principal linha de emissão em 254 nm), geralmente lâmpadas de vapor de mercúrio de alta potência nominal. Tal característica faz com que o aparato experimental seja de difícil montagem, além de ser frágil. O processo de irradiação da superfície do ADE<sup>®</sup> com luz UVC tem como objetivo promover um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do semicondutor, gerando vacâncias (ou buracos positivos- $b^+$ ) na BV. Estas vacâncias, positivas, reagem com a água adsorvida na superfície do eletrodo para produzir  $\text{HO}\cdot$  *in situ*. As equações abaixo ilustram o processo descrito anteriormente:



Outra característica deste processo é a possível formação de  $\text{HO}\cdot$  via a fotodecomposição das espécies de cloro ativo eletrogeradas (conforme será melhor explicado na subseção seguinte) quando se utiliza íons  $\text{Cl}^-$  na solução eletrolisada.

Alguns dos principais pontos negativos do processo eletroquímico fotoassistido são: *i)* utilização de lâmpadas de radiação UV de alta pressão, geralmente de 400 e 250 W, que conduz a um elevado consumo de energia elétrica<sup>48</sup>, *ii)* o baixo teor da fase anatase, em relação a fase rutila na estrutura cristalina dos ADEs<sup>®</sup>, leva a uma baixa eficiência de formação do par elétron/vacância, o que se traduz em uma pequena taxa de degradação e de mineralização de compostos orgânicos, *iii)* possível formação de compostos organoclorados<sup>50</sup> (aromáticos ou ácidos carboxílicos de cadeia curta). Diante deste quadro, acredita-se que este processo possa ser melhorado em termos energéticos, resultando em elevadas taxas de remoção de COS, podendo assim ser classificado como um POA.

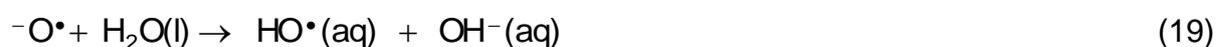
### 1.6. - Degradação eletroquímica-fotoquímica (EQ-FQ)

Diante do exposto acima, a proposta desta dissertação foi a elaboração de um sistema eletroquímico e fotoquímico alternativo e simplificado, em que a irradiação do tipo UVC fosse feita apenas no reservatório do sistema. Esse tipo de montagem do sistema torna dispensável a confecção de células em fluxo complexas, ou seja, com janelas de quartzo, além de tornar mais eficiente a formação de espécies radiculares com alto poder oxidante, resultantes da fotodecomposição do cloro ativo eletrogerado e utilizando um ADE<sup>®</sup> comercial, produzido nacionalmente, na presença de íons Cl<sup>-</sup>.

Uma reação fotoquímica é uma reação química iniciada pela absorção de energia na forma de luz. A consequente absorção de luz por parte da molécula faz com que ela alcance estados excitados transitórios, cujas propriedades químicas e físicas diferem enormemente da molécula original (ver equação 15). Estas novas espécies químicas podem degradar-se, mudar de estrutura, ou combinar-se entre si para dar lugar a outras moléculas. A velocidade de fotodegradação de um composto orgânico depende da secção transversal do meio de absorção, do rendimento quântico do processo e, comprimento de onda do fóton<sup>51</sup>. Portanto, é esperado que a reação da molécula do poluente (R) com a luz UVC no reservatório do sistema, passe primeiro por uma etapa de excitação e, depois, por uma etapa de degradação e/ou retorno a seu estado fundamental (inicial), conforme mostrado pela equação (16):



As equações (8) a (12) mostraram tanto a formação das espécies de cloro ativo, a partir da oxidação de íons  $Cl^-$  na superfície do eletrodo, como a reação de desproporcionamento e de desprotonação. Como dito anteriormente, a estabilidade destas espécies depende de vários parâmetros, entre os quais se destaca o pH da solução. Estas espécies cloradas, especialmente o HOCl e o  $OCl^-$ , são convertidas em espécies radicalares de maior poder oxidante pela absorção de luz UVC em 254 nm (ver equações 17 a 19), conforme descrito no trabalho de Feng et al.<sup>52</sup> Desse modo, um acoplamento entre as metodologias propostas neste trabalho, geraria tais espécies radicalares pela homólise do cloro ativo mediada pela radiação UVC, no reservatório do sistema. A principal modificação, portanto, em relação aos trabalhos na literatura, é desconsiderar o processo de fotoeletrocatalise. Nesta dissertação, o acoplamento destas metodologias é denominado indistintamente como processo eletroquímico-fotoquímico, eletroquímico e fotoquímico em série, processo EQ-FQ, híbrido ou acoplado. Os processos de homólise das espécies oxidantes de cloro podem ser resumidos de acordo com as seguintes equações químicas:



Na equação (17), o HOCl formado pela reação de desproporcionamento do  $Cl_2$  em condições ácidas e neutras, absorve luz UVC para formar os radicais  $HO^\bullet$  e  $Cl^\bullet$ . Em condições alcalinas, a espécie predominante  $OCl^-$  absorve um fóton de energia para gerar o  $Cl^\bullet$  e o íon radical  $^-O^\bullet$ . Esta última gera outra espécie  $HO^\bullet$  por hidrólise. Com base nessas descrições e devido à geração de  $HO^\bullet$ , o processo acoplado pode ser considerado um POA.

De forma geral, espera-se que com o acoplamento dessas metodologias, ocorra um aumento nas taxas de remoção dos COS em relação aos métodos realizados de forma individual, já que as taxas totais de degradação e de mineralização terão a contribuição de ambas as metodologias, além de um possível sinergismo entre elas devido à geração de HO•.

Outro ponto a ser investigado e que carece de dados na literatura é a otimização da potência da lâmpada UVC, um parâmetro que é muito importante visando à eficiência energética do processo híbrido. Outras variáveis importantes para a análise da eficiência de remoção dos COS utilizando o processo acoplado diz respeito a concentração de NaCl e a consequente quantidade de espécies eletrogeradas na presença de radiação UVC. Todos esses parâmetros serão investigados e comparados com o método eletroquímico convencional utilizando o anodo de DDB. A principal contribuição para a literatura será comparar a eficiência energética e a cinética dos processos controlados por transferência de massa, com aquele mediado pela oxidação química utilizando o ADE<sup>®</sup>, como gerador de cloro ativo, na presença de luz UVC. Desse modo, pretende-se conseguir um processo alternativo e barato em relação àquele utilizando o anodo de DDB.

## 1.7. - Objetivos

### 1.7.1. - Objetivo geral

O presente trabalho tem por finalidade investigar a degradação eletroquímica e fotoquímica em série do herbicida tebutiuron (TBT), utilizando uma célula em fluxo composta por um eletrodo comercial conhecido como anodo dimensionalmente estável (ADE<sup>®</sup>).

### 1.7.2. - Objetivos específicos

Especificamente, pretende-se:

- a) Investigar a influência de parâmetros operacionais como potência nominal da lâmpada UVC, pH da solução, concentração de NaCl e densidade de corrente na taxa de remoção e mineralização do TBT, bem como na eficiência energética;

- b) Investigar a variação da concentração de oxidantes produzida em função dos parâmetros operacionais investigados e a potência da lâmpada utilizada;
- c) Identificar os principais intermediários reacionais produzidos e propor uma rota de degradação para a remoção do TBT;
- d) Comparar os resultados obtidos, nas melhores condições operacionais, com relação àqueles utilizando um anodo de DDB, inclusive na identificação de intermediários reacionais de cadeia curta.
- e) Realizar ensaios de toxicidade utilizando o microcrustáceo *Artemia salina*, a fim de verificar a compatibilidade ambiental do método eletroquímico-fotoquímico

## 2. - MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. - Reagentes e soluções

Os reagentes químicos utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho foram os seguintes: tebutiuron (solução comercial de 500 g L<sup>-1</sup> de Adama Brasil, esta solução continha uma percentagem desconhecida de ingredientes inorgânicos), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (P.A., Qhemis), NaCl (P.A., Qhemis), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98,5% Mallinckrodt), NaOH (P.A., Impex), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (P.A., Qhemis), KI (P.A., Synth), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%, Mallinckrodt), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (P.A., Sigma Aldrich), acetonitrila (grau HPLC, JT Baker), cistos de *Artemia salina* (Rio grande do norte, Brasil), sal de mar (Blue Treasure), lauril sulfato de sódio (99%, Fisher Scientific), ácidos carboxílicos (acético, adípico, butírico, cítrico, cloro acético, dicloro acético, maleico, málico, malônico, propiônico, tartárico) da Sigma Aldrich. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, ou seja, sem nenhum tratamento prévio. Todas as soluções foram preparadas utilizando água desionizada (sistema MilliQ<sup>®</sup> Academic - Millipore - 18,2 MΩ cm<sup>-1</sup>).

### 2.2. - Sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ)

Os ensaios de degradação eletroquímica e fotoquímica em série para uma solução contendo 100 mg L<sup>-1</sup> (0,438 mmol L<sup>-1</sup>) de TBT em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram realizados no sistema híbrido esquematizado na Figura 2.1. O sistema era composto por uma célula eletroquímica (ou reator) do tipo filtro-prensa confeccionado em acrílico e contendo um anodo dimensionalmente estável (ADE<sup>®</sup>), como eletrodo de trabalho. A composição nominal e a área geométrica eram de Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> e 23 cm<sup>2</sup>, respectivamente. Duas placas de aço inoxidável AISI 304 foram utilizadas como catodo e duas mantas de silicone foram posicionadas entre os dois eletrodos (0,5 cm de distância), também a fim de vedar o reator. No reservatório do sistema foi colocado um tubo de quartzo ( $\varnothing_{EXT} = 3,44$  cm, espessura da parede = 0,22 cm e comprimento = 16,0 cm) contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio (radiação do tipo UVC e  $\lambda_{MAX} = 254$  nm). Quando foram realizados os ensaios para a determinação da contribuição individual de cada processo na degradação e mineralização do TBT, utilizou-se o mesmo sistema, sendo que dependendo do experimento, somente foi fornecida a corrente elétrica para a célula eletroquímica ou para a lâmpada.

Antes de cada ensaio foi realizada uma limpeza do sistema em fluxo com água desionizada e, em seguida, um pré-tratamento oxidativo em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , mediante a aplicação de uma densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  por 15 minutos, a fim de remover qualquer impureza aderida à superfície do eletrodo de trabalho.

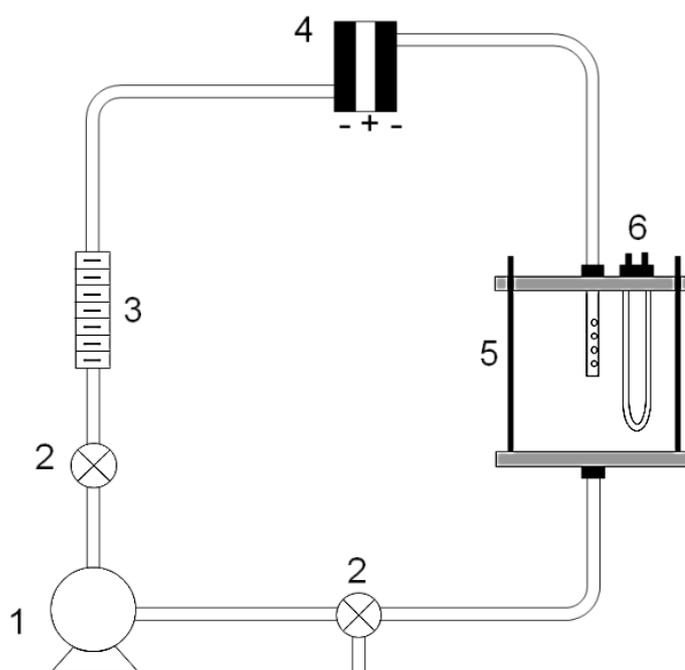


FIGURA 2.1 – Sistema eletroquímico e fotoquímico em série: 1) bomba; 2) válvulas; 3) rotômetro; 4) reator filtro-prensa; 5) reservatório termostaticado; 6) tubo de quartzo contendo uma lâmpada de vapor de Hg.

### 2.2.1. - Caracterização das condições hidrodinâmicas do sistema em fluxo

De acordo com o método relatado por Cañizares et al.<sup>53</sup>, mediu-se a corrente limite ( $i_{lim}$ ) do sistema em fluxo, baseando-se na técnica de cronoamperometria, caracterizada pela medição da corrente elétrica gerada por uma reação de óxido-redução com o tempo, a um dado potencial aplicado e para uma certa velocidade de escoamento (ou vazão). O ensaio foi feito mediante a aplicação de intervalos de potencial (0,4 a 2 V) a uma solução aquosa composta por  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ , este

último como eletrólito suporte, no sistema em fluxo da Figura 2.1 que estava operando com uma velocidade de escoamento máxima de  $0,27 \text{ m s}^{-1}$  (a vazão correspondente era de  $420 \text{ L h}^{-1}$ ). Antes de cada experimento, a solução anterior foi previamente desaerada por 10 min com  $\text{N}_2$  grau industrial (99,9%), isolada da luz ambiente e mantida a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A variação da corrente em função do tempo (cronoamperometria), após cada potencial aplicado, foi monitorada até se atingir um valor constante (em torno de 1 min). As medidas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato (PGSTAT20 da marca Ecochemie-Autolab) interfaciado a um computador e gerenciado pelo software GPES da Metrohm-Autolab. Em seguida, fez-se um gráfico da corrente medida (média dos últimos trinta pontos) em função do potencial aplicado. A corrente limite obtida corresponde àquela em que ocorre o patamar, conforme mostrado no gráfico da Figura 2.2.

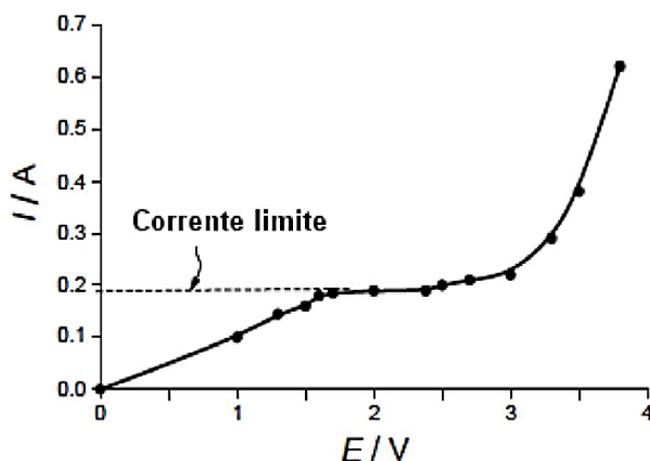


FIGURA 2.2 – Curva de polarização obtida por cronoamperometria para a determinação da corrente limite ( $I_{lim}$ ). Figura retirada e adaptada de Cañizares et al.<sup>53</sup>

Com o valor da corrente limite ( $0,375 \text{ A}$ ), foi possível a determinação do coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ) da espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  através da seguinte equação:

$$k_m = \frac{I_{lim}}{nFAC_B} \quad (20)$$

onde  $n$  é o número de elétrons trocados na oxidação da espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  para  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$  (1, neste caso),  $F$  a constante de Faraday ( $96.485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $A$  a área geométrica do anodo e  $C_B$  a concentração da espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  no seio da solução. A relação  $I_{\text{lim}}/A$  na equação é denominada densidade de corrente limite e é denotada como  $j_{\text{lim}}$ .

O valor de  $k_m$  ( $3,38 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ ) obtido para a oxidação das espécies de ferro, e o valor do coeficiente de difusão do íon  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $D = 7,19 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), foram utilizados para a determinação da espessura da camada limite difusiva ( $\delta$ ) do sistema por meio da equação (21):

$$\delta = \frac{D}{k_m} \quad (21)$$

Após o cálculo do valor de  $\delta$  ( $2,13 \times 10^{-5} \text{ m}$ ), determinou-se o coeficiente de difusão do TBT ( $D_{\text{TBT}}$ ), como descrito por Gubulin e Freire<sup>54</sup>, utilizando uma célula de diafragma. A célula consiste de dois compartimentos preenchidos com soluções de concentrações diferentes e separados por uma membrana porosa (diafragma). A Figura 2.3 esquematiza o sistema utilizado. Os dois compartimentos foram continuamente agitados para que se mantivesse a uniformidade das soluções e também para gerar a turbulência necessária para que a camada limite hidrodinâmica adjacente à superfície do diafragma pudesse ser negligenciada. Tais compartimentos ( $V_1$  e  $V_2$ ) possuem volumes idênticos (50 mL), os quais foram separados por uma membrana de celulose com diâmetro de poro de  $0,45 \mu\text{m}$ . Internamente cada compartimento continha um imã recoberto por teflon e, externamente um imã no formato de U, ligado por um semi-eixo a um sistema de polias. Uma destas polias recebe a transmissão do movimento de um motor de corrente contínua e tensão máxima de 12 V. Conectado ao motor tem-se uma fonte de tensão variável, que permite selecionar a velocidade dos agitadores. A célula possui vários fatores geométricos que estão agrupados em uma constante de célula ( $\beta$ ). Tal constante está definida matematicamente pela equação (22), onde  $A$  e  $L$  são a área e espessura da membrana, respectivamente. A determinação de  $\beta$  pode ser realizada experimentalmente, considerando-se um sistema cujo coeficiente de difusão seja bem conhecido (KCl, por exemplo) e através da equação (23), onde

$(C_{Af}^1, C_{Af}^2)$  e  $(C_{Ai}^1, C_{Ai}^2)$ , são as concentrações finais e iniciais, respectivamente, nos dois compartimentos.

$$\beta = -\frac{A}{L} \left( \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \quad (22)$$

$$\ln \left[ \frac{(C_{Af}^1 - C_{Af}^2)}{(C_{Ai}^1 - C_{Ai}^2)} \right] = -\beta D_{AB} t \quad (23)$$

As principais etapas do procedimento experimental foram as seguintes:

1) preenchimento simultâneo dos compartimentos com as soluções; 2) início da agitação dos ímãs com velocidade máxima (465 rpm), já estudado previamente, por 15 min; e, 3) determinação da concentração final.

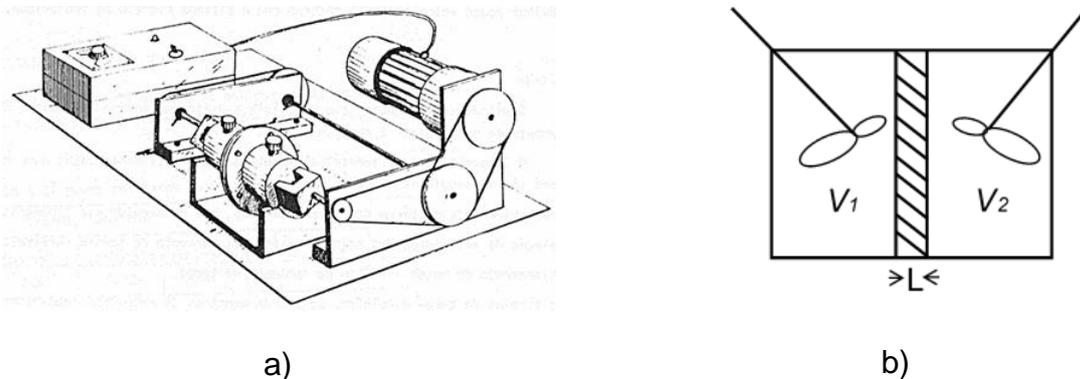


FIGURA 2.3 – Esquema do sistema utilizado para a determinação de coeficientes de difusão: a) vista global do sistema de difusão b) vista interna da célula a diafragma. Figura retirada de Gubulin e Freire<sup>54</sup>.

Inicialmente, a célula de diafragma foi operada para calcular a constante de célula. Neste caso, foram utilizadas soluções de KCl 0,08 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>. As concentrações finais foram determinadas por meio de medidas de condutividade elétrica. Após a obtenção do valor de  $\beta$ , foi feito o procedimento para a determinação

do coeficiente de difusão do TBT. Para isso, utilizou-se soluções de 20 e 50 mg L<sup>-1</sup>, sendo que a análise final das concentrações foi efetuada por medidas de absorvância no UV. Por fim, o valor deste coeficiente de difusão ( $8,49 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) foi utilizado para a determinação do coeficiente de transporte de massa do TBT, utilizando a equação (21). Com o valor de  $k_m$  ( $3,99 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ ) obtido, foi possível modelar teoricamente o decaimento da concentração do TBT ou da carga orgânica, em um sistema controlado exclusivamente pelo transporte de massa. Tal modelagem foi feita baseando-se no trabalho de Kapálka et al.<sup>18</sup> e utilizando a seguinte equação:

$$[X]_t = [X]_0 \exp\left(-\frac{Ak_m t}{V_R}\right) \quad (24)$$

onde  $[X]_0$  e  $[X]_t$  referem-se às concentrações inicial e após um determinado tempo “ $t$ ”, respectivamente, de TBT ou de carbono orgânico total (COT) e  $V_R$  o volume de solução tratada.

### 2.2.2. - Planejamento experimental

Os experimentos de degradação utilizando o sistema EQ-FQ foram feitos seguindo um planejamento univariacional. As variáveis investigadas e seus respectivos valores são mostrados na Tabela 2.1.

Os valores das densidades de corrente utilizados foram escolhidos tendo em conta o valor da densidade de corrente limite ( $j_{lim} = 12,83 \text{ mA cm}^{-2}$ ); esses valores garantem que o sistema seja idealmente controlado pelo transporte de massa. Baseando-se em conhecimentos prévios do grupo de pesquisa, outros parâmetros importantes foram mantidos constantes, tais como: 1 L de solução de TBT (concentração 100 mg L<sup>-1</sup>), concentração do eletrólito suporte (0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), vazão (420 L h<sup>-1</sup> correspondente a 0,27 m s<sup>-1</sup> de velocidade de escoamento) e temperatura (25 °C).

TABELA 2.1 – Planejamento univariacional: variáveis experimentais investigadas e seus respectivos níveis de variação.

| Variáveis investigadas            | Valores                 |
|-----------------------------------|-------------------------|
| Potência da lâmpada / W           | 5, 9, 80 e 125          |
| pH                                | 3, 7, 11 e sem controle |
| [NaCl] / (g L <sup>-1</sup> )     | 0, 1, 2, e 4            |
| <i>j</i> / (mA cm <sup>-2</sup> ) | 10, 20 e 30             |

### 2.2.3. - Técnicas de análise

Para o monitoramento da concentração do TBT em função do tempo de tratamento nos ensaios eletroquímicos, fotoquímicos (separados) e eletroquímico-fotoquímico, foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A análise das alíquotas foi efetuada em tempos predefinidos. O cromatógrafo utilizado da marca Shimadzu, modelo 20A, estava conectado a duas bombas LC-20AD, um injetor automático SIL-20AD e um detector UV-Vis SPD-20AD, sendo todos gerenciados por um controlador CBM-20AD. As condições cromatográficas utilizadas para a eluição do analito foram: *i*) fase móvel: composta por acetonitrila/H<sub>2</sub>O na proporção de 25:75 V/V e vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup> e *ii*) fase estacionária: composta por uma coluna C18-Phenomenex<sup>®</sup> (fase reversa) com dimensões de 150 mm de comprimento e 4,60 mm de diâmetro interno. O volume de injeção e a temperatura de operação foram mantidos fixos e nos valores de 25 µL e 23 °C (ambiente), respectivamente. Nessas condições cromatográficas, a molécula de TBT apresenta um pico de absorção máxima em 254 nm e um tempo de retenção entre 6 e 7 min. A relação linear entre a concentração do TBT e a área do pico cromatográfico foi determinada na faixa de concentração de 0,5 a 120 mg L<sup>-1</sup>, obtendo-se uma curva de calibração (Ver Figura A.1 do apêndice) modelada pela seguinte equação:  $A_P = 19849,35 + 61234,76[TBT]$ ,  $R^2 = 0,9996$ , onde  $A_P$  é a área do pico cromatográfico, [TBT] a concentração do herbicida e  $R^2$  o coeficiente de correlação médio. Devido à linearidade do gráfico obtido e ao valor do  $R^2$ , o

decaimento da concentração do herbicida ao longo do experimento pode ser correlacionado diretamente com o decaimento da área do pico no cromatograma.

A CLAE também foi utilizada para a determinação de ácidos carboxílicos de cadeia curta para o sistema eletroquímico-fotoquímico e para um sistema utilizando um anodo de diamante dopado com boro (ver seção 2.2.5) nas condições ótimas de operação. Desse modo, utilizou-se uma coluna Rezek ROA-H™ da Phenomenex® como fase estacionária e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5 mmol L<sup>-1</sup> como fase móvel a uma vazão de 0,5 mL min<sup>-1</sup>. Os ácidos carboxílicos foram identificados através da comparação dos tempos de retenção com os de padrões previamente analisados e detectados no comprimento de onda igual a 210 nm. O volume de injeção e a temperatura da coluna foram mantidos em 25 µL e 23°C, respectivamente.

Para determinar a eficiência do processo em termos do grau de mineralização (conversão a CO<sub>2</sub>) do composto orgânico, foram feitas medidas do carbono orgânico total (COT). Para as análises, foram coletadas amostras de 10 mL a cada hora de experimento, totalizando 6 h, seguido de diluições convenientes. O equipamento utilizado foi um analisador de carbono orgânico da marca General Electrics, modelo SieversInnovox, acoplado a um autoinjeter da mesma marca. Este equipamento opera nas condições supercríticas da água (~ 220 atm e 375 °C) para a oxidação do carbono orgânico, utilizando-se de frações das soluções de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 6 mol L<sup>-1</sup> e Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 30% (m/V). Um detector de infravermelho próximo registra o CO<sub>2</sub> gerado, comparando-o com uma curva de calibração previamente construída. A diferença no valor do carbono total (CT) e do carbono inorgânico (CI) resulta no COT.

Os intermediários reacionais formados durante o processo de degradação eletroquímico-fotoquímico do herbicida TBT foram determinados por ensaios de cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massas (CL-EM/EM). Utilizou-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência da Agilent Technologies, modelo 1200, acoplado a um espectrômetro de massas da AB SCIEX, modelo 3200 QTRAP®, operando no modo positivo e com ionização por *electrospray*. O software *Lightsight*® 2.3 foi utilizado para investigar todas as possibilidades de intermediários formados, baseando-se em modelos de reações conhecidas em seu banco de dados. Os parâmetros dos processos de ionização e de fragmentação foram otimizados por meio da infusão direta de 10 µL min<sup>-1</sup> de uma

solução do herbicida TBT, correspondente ao tempo zero de tratamento do processo híbrido. A Tabela 2.2 mostra as condições otimizadas dos parâmetros obtidos durante o processo de ionização.

Cabe destacar que antes dos ensaios de CL-EM/EM, as amostras retiradas dos experimentos foram congeladas em N<sub>2</sub> líquido. Em seguida, estas amostras foram secas em um liofilizador da marca CHRIST modelo ALPHA 2-4 LD plus por 24 h. Após o término desse período, as amostras foram ressuspendidas em acetonitrila e filtradas com um filtro do tipo seringa de 0,22 µm de porosidade de PVDF.

O modo de aquisição de dados foi realizado por meio do monitoramento de reações selecionadas (do inglês *selected reaction monitoring*) e do tipo varredura completa (do inglês *fullscan*), ambos utilizando o software *Lightsight*<sup>®</sup> 2.3. Nos ensaios do tipo MRM, diferentes tipos de reações foram investigadas, tais como: hidroxilação, oxidação, quebras de ligação C-C, cloração, dentre outras.

TABELA 2.2 – Parâmetros utilizados durante o processo de ionização para a análise dos intermediários gerados por espectrometria de massas.

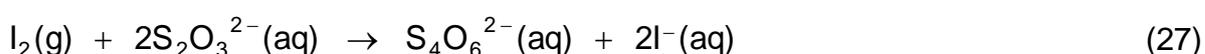
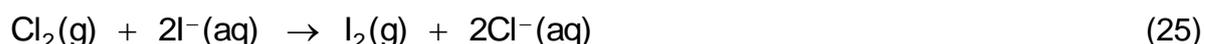
| Parâmetro                           | Valor |
|-------------------------------------|-------|
| Gás de cortina / psi                | 20    |
| Temperatura da fonte / °C           | 700   |
| Voltagem do <i>electrospray</i> / V | 3500  |
| Gás de aquecimento 1 / psi          | 50    |
| Gás nebulizador 2 / psi             | 50    |
| Potencial de orifício / V           | 36    |
| Potencial de entrada / V            | 10    |

Os ensaios de CLAE foram realizados com as mesmas fases estacionária e móvel, conforme descrito anteriormente, com a exceção de que foi adicionado ácido fórmico na água deionizada da fase móvel, até uma concentração final de 0,1% (V/V), a fim de melhorar o processo de ionização. O volume de injeção

das amostras utilizado foi de 20  $\mu\text{L}$ , sendo que somente as amostras correspondentes aos tempos de 1, 2 e 3 h de tratamento foram diluídas a 1/3 da concentração inicial.

#### 2.2.4. - Quantificação de cloro ativo

Para determinar a quantidade de oxidantes de cloro produzida durante os ensaios puramente eletroquímico e eletroquímico-fotoquímico variando a potência da lâmpada, foi feita uma titulação iodométrica<sup>55</sup>. Para isso, amostras de 5 mL foram coletadas do sistema em tempos predefinidos e tituladas com uma solução previamente padronizada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Antes de cada titulação, foi adicionado às amostras KI em excesso e solução de amido (5%) como indicador. Neste caso, as espécies de cloro eletrogeradas oxidam o iodeto presente na solução a iodo, o qual forma um complexo azul ao reagir com o amido. O passo seguinte é a redução do iodo com o íon tiosulfato para iodeto novamente; a desapareição da cor azul indica o ponto final da titulação. O processo anterior poder ser resumido nas seguintes equações químicas (25 a 27), as quais se observa que a quantidade de titulante gasto é proporcional à quantidade de espécies de cloro.



A fim de se determinar a diferença energética entre as distintas lâmpadas utilizadas nos experimentos, foram feitas medidas de irradiância. Para isso utilizou-se um radiômetro FieldMaxII–TOP da marca Coherent integrado com uma termopilha como elemento sensor. Distintos valores de irradiância em função da distância foram obtidos. Com isto, determinou-se o valor da irradiância a uma distância de 1 cm, que é a distância da lâmpada até as paredes do tubo de quartzo. Os resultados destas medidas são mostrados na Tabela 2.3.

TABELA 2.3 – Medidas de irradiância das distintas lâmpadas de vapor de Hg utilizadas nos experimentos.

| Potência nominal da lâmpada de vapor de Hg / W | *Irradiância / mW cm <sup>-2</sup> |
|--|------------------------------------|
| 5  | 49,1                               |
| 9  | 171,3                              |
| 80   | 4457,7                             |
| 125  | 9851,8                             |

\*Valores calculados para 1 cm de distância a partir da fonte de radiação.

### 2.2.5. - Ensaio de eletroxidação utilizando um anodo de diamante dopado com boro (DDB)

Nas melhores condições experimentais obtidas para o sistema eletroquímico-fotoquímico, em termos do pH, concentração de NaCl e densidade de corrente, foi efetuada uma eletrólise comparativa utilizando um anodo de DDB (com 22 cm<sup>2</sup> de área geométrica e dopagem de 500 ppm de B), e inclusive o mesmo sistema em fluxo. O acompanhamento do processo de oxidação e de mineralização do TBT, do COT e na identificação dos ácidos carboxílicos de cadeia curta formados, foi realizado da mesma maneira como relatado anteriormente.

### 2.2.6. - Eficiência energética e de mineralização do processo eletroquímico-fotoquímico

Além de analisar a eficiência dos processos por meio do abatimento da concentração do TBT e da carga orgânica, outros parâmetros foram analisados para determinar as condições ótimas de operação. A eficiência de corrente de mineralização (ECM) foi calculada de acordo com o trabalho de Brillas et al.<sup>56</sup>, utilizando a equação (28):

$$ECM(\%) = \frac{\Delta(COT)_t n F V}{4,32 \times 10^7 m l t} 100 \quad (28)$$

onde  $\Delta(COT)_t$  é a remoção de COT ( $\text{mg L}^{-1}$  de carbono) após um certo tempo  $t$  (h),  $n$  é o número de elétrons envolvidos considerando a mineralização completa da molécula do TBT (76, vide equação 29),  $F$  a constante de Faraday,  $4,32 \times 10^7$  é um fator de conversão ( $3600 \text{ s h}^{-1} \times 12000 \text{ mg mol}^{-1}$  de carbono),  $m$  é o número de átomos de carbono da molécula de TBT e  $I$  a corrente elétrica aplicada. Este parâmetro é importante para otimizar o processo de mineralização, uma vez que fornece a fração da corrente total aplicada que foi gasta na mineralização.



Outro parâmetro analisado foi o grau de conversão a  $CO_2$  ( $\varphi$ ), calculado pela relação entre as percentagens de remoção do COT e do TBT, conforme descrito no trabalho de Miwa et al.<sup>57</sup>, e apresentado na equação 30:

$$\varphi = \frac{\%[COT]_{\text{removido}}}{\%[TBT]_{\text{removido}}} \quad (30)$$

O valor de  $\varphi$  fornece uma estimativa da conversão das moléculas de TBT em  $CO_2$  ou seus intermediários; assim, este termo pode tomar valores entre 1 (mineralização total) e 0 (condição de não mineralização).

O consumo energético para o processo acoplado foi calculado como relatado por Aquino et al.<sup>48</sup>, conforme mostrado na equação 31:

$$w = \left( \frac{U l t + P t}{\Delta[X] V} \right) \quad (31)$$

onde  $U$  é o potencial da célula (V),  $I$  a corrente elétrica aplicada (A),  $t$  o tempo de tratamento (h),  $P$  a potência nominal da lâmpada de vapor de Hg,  $\Delta[X]$  a variação da concentração de TBT ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ou de COT ( $\text{mg L}^{-1}$  de carbono) após um determinado tempo de tratamento e  $V$  o volume da solução (L). Os fatores  $Ult$  e  $Pt$  correspondem aos gastos energéticos da parte eletroquímica e fotoquímica, respectivamente.

### 2.2.7. - Testes de toxicidade com o microcrustáceo *Artemia salina*

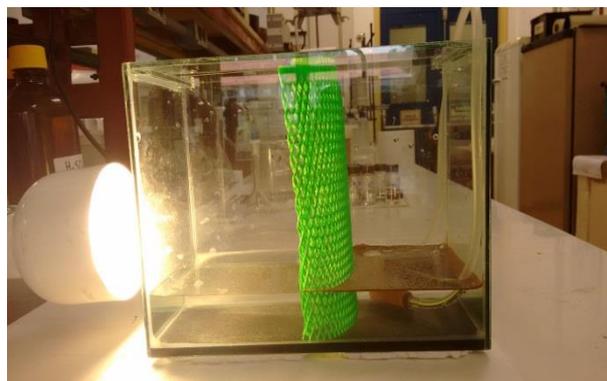
Por fim, após a otimização dos parâmetros operacionais, foi realizado um teste de toxicidade, conforme procedimento descrito por Vanhaecke et al.<sup>58</sup>, com o microcrustáceo *Artemia salina*, a fim de se determinar o efeito tóxico do TBT (em termos da concentração letal média –  $CL_{50}$ ) e no início ( $t = 0$  h), na metade ( $t = 3$  h) e no final ( $t = 6$  h) dos tratamentos EQ-FQ e eletroquímico com DDB. Além disso, verificou-se a toxicidade do NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (reduzidor das espécies oxidantes geradas no processo). Utilizou-se o lauril sulfato de sódio (LSS) como controle positivo e a solução salina a  $3,5 \text{ g L}^{-1}$  como controle negativo. Inicialmente, foram preparados 500 mL da solução salina artificial, ajustando-se o pH da solução entre 8,3 – 8,5. Esta solução foi transferida para um aquário de vidro contendo um sistema de aeração com pedra porosa mergulhada na solução, uma lâmpada fluorescente externa de 14 W (iluminação em um dos lados do aquário) e um separador interno de plástico com furos de 5 mm. A Figura 2.4 mostra imagens reais do sistema montado para a criação das Artemias.

Os ovos do microcrustáceo (cistos obtidos do estado do Rio Grande do Norte) foram colocados em uma das extremidades do sistema, imediatamente ao lado oposto da fonte de radiação, e deixados por 24 h. Decorrido este tempo, os cistos que resultaram nas larvas de *Artemia* (estágio I) e que se deslocaram em direção à luz, foram coletados e transferidos para uma solução do sal recém-preparada. Dessa maneira, as larvas foram deixadas por mais 24 h, sob iluminação e aeração constantes. No terceiro dia (larvas no estágio II-III), foi efetuada a contagem de 10 larvas de *Artemia salina* e posterior incubação, em triplicata, em tubos de vidro contendo 10 mL das soluções a serem investigadas (30 larvas ao todo por experimento). Os tubos contendo as larvas foram então deixados por um período de incubação de 24 h, no escuro, sem aeração e a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ao final deste período, foi feita uma nova contagem para determinar o número de microcrustáceos

vivos e mortos em cada experimento. Os dados finais foram analisados de acordo com o método de Trimmed Spearman-Kärber<sup>59</sup>, para determinar o valor da CL<sub>50</sub> em relação ao LSS e ao TBT. Para a análise da toxicidade das soluções eletrolisadas, calculou-se simplesmente o valor do percentual da mortalidade dado pela razão entre o número de organismos mortos e o número de organismos totais.



a)



b)

FIGURA 2.4 – Imagens reais do sistema utilizado para a criação das larvas de *Artemia salina*: a) vista superior do sistema composto de forma geral por um aquário, uma lâmpada fluorescente, um separador de plástico e, uma bomba de aquário e b) vista lateral do sistema contendo uma solução salina artificial e cistos de *Artemia salina* (região da solução mais escura, oposta à iluminação).

### 3. - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. - Sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) para a degradação e mineralização do TBT

##### 3.1.1. - Efeito da potência da lâmpada de vapor de mercúrio utilizada

##### 3.1.1.1. - Ensaios eletroquímico e fotoquímico separados

Todos os experimentos realizados para determinar o efeito da potência nominal da lâmpada de UVC na oxidação e mineralização do TBT, foram feitos utilizando-se soluções contendo  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3, e aplicando-se uma densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Analisando-se a Figura 3.1a, que mostra o decaimento relativo da concentração do TBT ( $100\text{TBT}_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento, para os ensaios eletroquímico e fotoquímico separados, nota-se que a taxa de degradação e/ou oxidação do herbicida para os ensaios fotoquímicos aumenta com a potência da lâmpada utilizada.

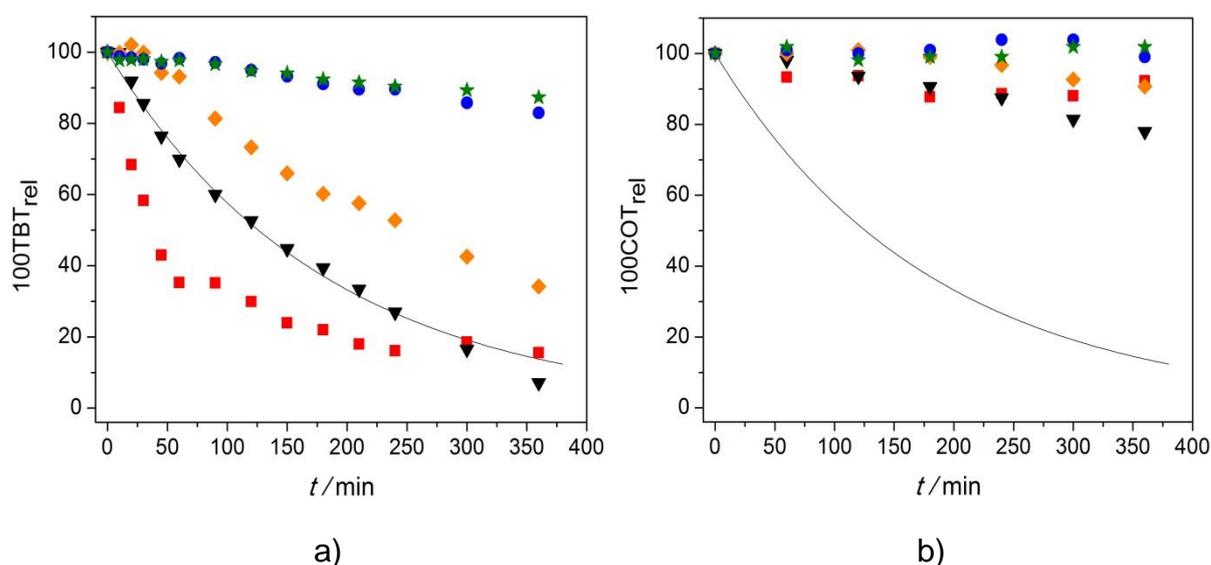


FIGURA 3.1 – a) Decaimento relativo da concentração do TBT ( $100\text{TBT}_{\text{rel}}$ ) e b) do COT ( $100\text{COT}_{\text{rel}}$ ) em função do tempo ( $t$ ) de tratamento para o experimento puramente eletroquímico (■) e puramente fotoquímico utilizando lâmpadas UVC de 5 W (★), 9 W (●), 80 W (◆) e 125 W (▼). Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3 e utilizando  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A linha contínua representa o decaimento teórico considerando um sistema puramente eletroquímico controlado por transferência de massa.

Este resultado era esperado já que quanto maior é a energia incidente na solução (ver Tabela 2.3), maior é a quantidade de moléculas excitadas e, conseqüentemente, isto leva a um aumento na velocidade de degradação do composto. Tal fato também pode ser comprovado analisando-se os dados das constantes cinéticas da seguinte tabela:

TABELA 3.1 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1a}$ ) para a degradação do TBT usando o sistema fotoquímico com lâmpadas de vapor de Hg de distintas potências nominais.

| Potência da lâmpada / W | $k_{1a}$ (TBT) / ( $10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) | $R^2$ |
|-------------------------|---|-------|
| 5                       | 0,36  | 0,978 |
| 9                       | 0,50  | 0,978 |
| 80                      | 3,06  | 0,991 |
| 125                     | 5,69  | 0,991 |

Condições: 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl, pH 3 e utilizando 20 mA cm<sup>-2</sup>.

Portanto, o melhor resultado foi atingido quando se utilizou a lâmpada de 125 W com aproximadamente 93% de remoção, seguido do ensaio com a lâmpada de 80 W com um pouco mais que 60% de degradação, em 6 h de experimento. Comparativamente, quando as lâmpadas com potências menores (5 e 9 W) foram utilizadas, o tratamento fotoquímico não foi igualmente eficiente na degradação do TBT, já que para ambas as condições a degradação foi menor que 20%. O resultado anterior também é corroborado pelos baixos valores das constantes de velocidade dos processos fotoquímicos, que tiveram um melhor ajuste para uma cinética de pseudo-primeira ordem (ver Tabela 3.1). A constante de velocidade do processo com a lâmpada de 125 W foi aproximadamente 16 vezes maior que a constante do sistema utilizando a lâmpada de mais baixa potência, em função da maior potência por unidade de área (irradiância) incidente na solução, aproximadamente 200 vezes maior (ver Tabela 2.3). A cinética de reação para os processos fotoquímicos indica que a velocidade de degradação, depende somente da concentração da espécie que é excitada pela radiação UVC, conforme observado

na equação 32, onde  $k_{\text{Deg}}$  é a constante de velocidade para a degradação fotoquímica, e  $[\text{TBT}^*]$  é a concentração de moléculas excitadas do herbicida.

$$v_{\text{Deg}} = k_{\text{Deg}} [\text{TBT}^*] \quad (32)$$

Por outro lado, o ensaio eletroquímico teve uma eficiência característica dos processos que utilizam ADE<sup>®</sup> em presença de íons cloreto, como relatado em inúmeros trabalhos. Dentre estes, Malpass et al.<sup>60</sup>, estudaram a eletroxidação do herbicida atrazina (20 mg L<sup>-1</sup>) em presença de 5,8 g L<sup>-1</sup> de NaCl, atingindo uma remoção quase completa do herbicida após a aplicação de uma carga elétrica de 1,67 kA h m<sup>-3</sup>. Souza et al.<sup>19</sup>, realizaram a degradação eletroquímica de 162 mg L<sup>-1</sup> do éster dimetilftalato, utilizando um ADE<sup>®</sup> na presença de 0,41 g L<sup>-1</sup> de íons Cl<sup>-</sup> e aplicando uma carga elétrica de 4 kA h m<sup>-3</sup>. Nestas condições, obtiveram uma percentagem de degradação de 40% do composto. No presente trabalho, o sistema eletroquímico oxidou aproximadamente 85% do TBT após a aplicação de uma carga elétrica de 2,76 kA h m<sup>-3</sup>. Este resultado se deve à oxidação indireta das moléculas do TBT pelas espécies eletrogeradas de cloro ativo no seio da solução (Equação 10 e 11); neste caso, devido à condição do pH, a espécie responsável pela oxidação da molécula do herbicida é o HOCl. O resultado anterior também é totalmente coerente com o melhor ajuste cinético calculado para este processo, o qual indica que a cinética de reação do processo eletroquímico obedece a uma reação de segunda ordem, com um valor para a constante de velocidade igual a 43,0 L (mol min)<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 0,982). Portanto, a velocidade de degradação depende tanto da concentração do herbicida como da concentração de cloro ativo disponível para a oxidação, conforme mostrado na equação 33:

$$v_{\text{Ox}} = k_{\text{Ox}} [\text{Ox}][\text{TBT}] \quad (33)$$

onde  $k_{\text{Ox}}$  é a constante de velocidade para a degradação do TBT e  $[\text{Ox}]$  é a concentração de oxidantes (cloro ativo) gerados no processo eletroquímico.

A mineralização do TBT, em termos da porcentagem do decaimento relativo do carbono orgânico total ( $100\text{COT}_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento, pode ser observada na Figura 3.1b. Claramente, nenhum dos processos separados mostrou-se eficiente na conversão do TBT e de seus intermediários a  $\text{CO}_2$ . A carga orgânica da solução manteve-se constante para os experimentos realizados com as lâmpadas de baixa potência (5 e 9 W) e variou pouco quando foram utilizadas lâmpadas com potências mais altas (80 e 125 W). Como no caso da degradação, o melhor resultado na mineralização do herbicida e seus intermediários foi obtido no processo fotoquímico utilizando a lâmpada de 125 W. Comparando os resultados anteriores, observa-se que embora 93% de degradação do TBT tenha sido alcançado, somente 20% da carga orgânica total foi removida da solução. Este resultado mostra que mesmo atingindo altas porcentagens de mineralização da molécula do TBT, os intermediários gerados no processo são mais resistentes à oxidação que o composto original, portanto, permanecem na solução, ou seja, não são convertidos a  $\text{CO}_2$ . Esse fato é consequência do tipo de processo que as moléculas do TBT sofrem, ou seja, qualquer pequena alteração estrutural na molécula do TBT conduz a um processo de oxidação (perda do sinal durante a análise de CLAE) ao passo que somente várias etapas de oxidação irão promover perdas ou rupturas de ligações C-C e, portanto, variações de COT.

Como reportado em muitos trabalhos na literatura, o método eletroquímico utilizando um ADE<sup>®</sup> não é eficiente na mineralização de COS. Pipi et al.<sup>61</sup> obtiveram uma remoção de 55% da carga orgânica quando realizaram a eletroxidação de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  do herbicida diuron, após a aplicação de uma carga elétrica de  $1,66 \text{ kA h m}^{-3}$  na presença de  $1 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl em condições ácidas. Neste trabalho, mesmo utilizando o dobro da concentração de cloreto e uma carga de  $2,76 \text{ kA h m}^{-3}$ , não se atingiu uma eficiência de remoção apreciável (somente 10% da carga orgânica). Isto confirma que a mineralização é um processo que envolve várias etapas de oxidação severa, ou seja, um processo lento onde a conversão da matéria orgânica em  $\text{CO}_2$ , água e alguns íons inorgânicos, somente ocorre por ataques sucessivos dos radicais hidroxila (em pequena concentração na superfície do ADE<sup>®</sup>) à molécula poluente, conforme sugerido por Aquino et al.<sup>62</sup>

Devido ao fato de não haver uma remoção de COT significativa nos processos anteriores, o resultado da análise realizada para a determinação da cinética de reação não foi considerado.

### 3.1.1.2. - Sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ)

Quando os sistemas eletroquímico (EQ) e fotoquímico (FQ) são acoplados, ou seja, efetuados em sequência e dando lugar ao processo híbrido eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ), foi observada uma melhora significativa na degradação e mineralização do TBT em comparação com os processos não acoplados. A Figura 3.2a mostra o decaimento relativo da concentração do TBT ( $100\text{TBT}_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento para o processo acoplado. Observe-se que a degradação completa do herbicida é atingida em 90 min de experimento utilizando a lâmpada de 125 W e em 120 minutos, para as demais. Este resultado é muito importante já que mostra preliminarmente que não há necessidade de utilizar uma lâmpada de alta potência para atingir a degradação completa do TBT em um tempo razoável.

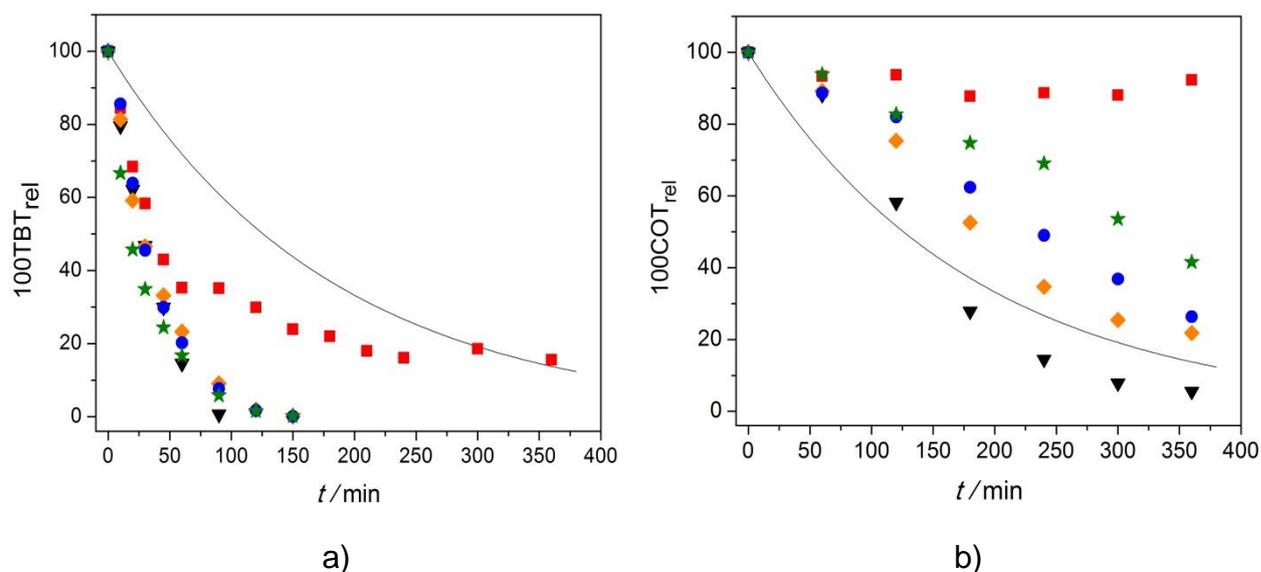


FIGURA 3.2 – a) Decaimento relativo da concentração do TBT ( $100\text{TBT}_{\text{rel}}$ ) e b) do COT ( $100\text{COT}_{\text{rel}}$ ) em função do tempo ( $t$ ) de tratamento para o experimento puramente eletroquímico (■) e para os experimentos utilizando o processo eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) com lâmpadas UVC de 5 W (★), 9 W (●), 80 W (◆) e 125 W (▼). Condições:  $2\text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3 e utilizando  $20\text{ mA cm}^{-2}$  a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A linha contínua representa o decaimento teórico considerando um sistema eletroquímico puramente controlado por transferência de massa.

Quando os dados de oxidação do TBT utilizando o sistema EQ-FQ são comparados com aqueles do decaimento teórico, nota-se que o processo acoplado (em todos os ensaios) é muito mais eficiente (requer menos tempo de tratamento). Isto indica a participação, como no caso do processo eletroquímico, de processos de oxidação indireta ocorrendo no seio da solução, ou seja, que não estão limitados pela difusão. Adicionalmente, devido ao fato que os ensaios EQ-FQ também foram mais eficientes do que o ensaio EQ, provavelmente as espécies responsáveis pelo aumento da eficiência na degradação do TBT têm maior poder oxidante em comparação com as espécies de cloro ativo eletrogeradas na superfície do ADE®. Como os experimentos foram realizados em pH 3, a espécie de cloro predominante foi o HOCl. Esta espécie, na presença da radiação UVC, sofreu homólise resultando em espécies radiculares do tipo HO• e Cl•, que são mais oxidantes e não seletivas em relação às espécies de cloro ativo.

A cinética de reação dos processos EQ-FQ se ajustou melhor a uma reação de pseudo-primeira ordem, conforme pode ser observado na Tabela 3.2, com valores muito próximos para as distintas lâmpadas UVC utilizadas. Isto indica que a velocidade de degradação somente depende da concentração do TBT, além de sugerir que o processo de oxidação híbrido tem um mecanismo reacional diferente comparado àquele onde as espécies de cloro ativo são as responsáveis pela oxidação, confirmando a possível geração de espécies com maior poder oxidante.

Para melhor entender o significado das cinéticas de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem dos processos puramente eletroquímico e híbrido na presença de íons cloreto, pode-se escrever uma equação cinética de segunda ordem para um sistema puramente eletroquímico, como a equação 33 anteriormente descrita.

$$v_{\text{Ox}} = k_{\text{Ox}} [\text{Ox}][\text{TBT}] \quad (33)$$

Como o sistema EQ-FQ é mais eficiente em comparação com os processos controlados pelo transporte de massa, pode-se assumir que a concentração de oxidantes [Ox] gerados durante o processo eletroquímico não afetam diretamente a velocidade de degradação do TBT; por tal motivo, o fator [Ox]

TABELA 3.2 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a degradação do TBT usando o sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) com lâmpadas de vapor de Hg de distintas potências nominais.

| Potência da lâmpada / W | $k_{1^a}$ (TBT) / ( $10^{-2}$ min $^{-1}$ ) | $R^2$ |
|-------------------------|---|-------|
| 5                       | 2,91  | 0,985 |
| 9                       | 2,77  | 0,993 |
| 80                      | 2,45  | 0,997 |
| 125                     | 3,14  | 0,974 |

Condições: 2 g L $^{-1}$  de NaCl, pH 3 e utilizando 20 mA cm $^{-2}$ .

pode ser considerado como uma constante e a equação anterior pode ser simplificada a uma equação de pseudo-primeira ordem, como a seguinte:

$$v_{\text{Ox-q}} = k_{\text{Ox-q}}[\text{TBT}] \quad (34)$$

Neste caso a constante de velocidade do sistema EQ, e a concentração de oxidantes gerados estão introduzidas em uma nova constante expressa como:

$$k_{\text{Ox-q}} = k_{\text{Ox}}[\text{Ox}] \quad (35)$$

Esta nova constante de velocidade é definida como a constante cinética para um processo em que a degradação está sendo mediado pela oxidação química (Ox-q), ou seja, pela participação das espécies radicalares geradas a partir da fotodecomposição do cloro ativo. Uma análise mais detalhada da degradação e mineralização do TBT utilizando o sistema EQ-FQ será efetuada quando se analisar o sinergismo deste processo acoplado.

Analisando-se o decaimento relativo da carga orgânica ( $100\text{COT}_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento para o processo híbrido, conforme exibido na Figura 3.2b, foi observada a mesma tendência em relação à degradação do TBT utilizando o método EQ-FQ, ou seja, obteve-se um aumento substancial na remoção do COT em comparação aos ensaios realizados de forma individual. Destaca-se que para o ensaio feito com a lâmpada de 125 W, foi obtida quase a completa remoção da carga orgânica da solução; porém, o resultado mais relevante é que os ensaios feitos com as lâmpadas de 9 e 80 W tiveram uma eficiência similar, 74 e 80%, após 6 h respectivamente. Neste sentido, a análise do consumo energético para a remoção da carga orgânica é um dos parâmetros mais importantes a serem considerados na otimização das lâmpadas para o sistema acoplado.

De acordo com os dados obtidos nos processos EQ-FQ, foi analisada a cinética de remoção do COT. Para o ensaio realizado com a lâmpada de 125 W, a cinética de remoção do COT teve um melhor ajuste para uma reação de primeira ordem, tendo uma constante de velocidade de  $8,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e um  $R^2$  de 0,972. Neste caso a cinética de mineralização é diretamente dependente da concentração da matéria orgânica na solução. Por outro lado, os ensaios realizados com as outras lâmpadas mostraram um melhor ajuste para uma reação de ordem zero, conforme exposto na Tabela 3.3. Isto significa que não há uma dependência da velocidade de reação com a concentração da carga orgânica, mas sim com algum outro processo que está ocorrendo no sistema e que a etapa determinante da velocidade de mineralização.

TABELA 3.3 – Constantes cinéticas de ordem zero ( $k_0$ ) para a remoção do COT usando o sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) com lâmpadas de vapor de Hg de distintas potencias nominais.

| Potência da lâmpada / W | $k_0$ (TBT) / ( $10^{-2} \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) | $R^2$ |
|-------------------------|--|-------|
| 5                       | 8,3  | 0,980 |
| 9                       | 10,7   | 0,989 |
| 80                      | 12,1   | 0,964 |

Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3 e utilizando  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

A diferença da cinética do processo com a lâmpada de 125 W, quando comparado aos sistemas com lâmpadas de mais baixa potência, pode ser devida a que esta lâmpada possui um espectro de irradiação mais amplo, ou seja, emite radiação em vários comprimentos de onda e não somente em 254 nm. Estas outras linhas de emissão, particularmente as emitidas em 313 e 365 nm, podem estar contribuindo para que o processo tenha um comportamento diferente frente à mineralização.

Para entender o significado cinético dos sistemas onde se utilizaram as lâmpadas de 5, 9 e 80 W, foi analisado um processo que é muito importante na mineralização, e que provavelmente é o passo determinante da velocidade. Tal processo, como será mostrado na seção seguinte, está relacionado com a eficiência de produção dos radicais HO• e Cl• pela fotodecomposição homolítica do HOCl sob irradiação UVC.

### 3.1.1.3. - Eficiência quântica da fotodecomposição do cloro ativo

De forma geral, a eficiência quântica ( $\Phi$ ) de um processo induzido por radiação é o número de vezes que um acontecimento específico ocorre por fóton absorvido pelo sistema. Usualmente a eficiência quântica se expressa em termos de porcentagem<sup>63</sup>.

$$\Phi(\%) = \frac{\text{número de eventos}}{\text{mols de fótons absorvidos}} 100 \quad (36)$$

No presente caso, o “evento” é uma reação fotoquímica, e está relacionada com a eficiência quântica de fotodecomposição do cloro ativo para gerar radicais de alto poder oxidante. Assim, a eficiência quântica para a homólise do cloro ativo pode ser definida pela seguinte relação:

$$\Phi(\%) = \frac{\text{mols de cloro ativo decompostos}}{\text{mols de fótons absorvidos}} 100 \quad (37)$$

Como relatado por Feng et al.<sup>52</sup>, a eficiência quântica para a fotodecomposição do HOCl é muito baixa. Isto significa que só uma pequena fração do total de fótons que incidem no sistema é absorvida para homolisar o HOCl em seus produtos de fotodecomposição. O restante da radiação é utilizada em processos tais como a degradação e mineralização da molécula orgânica ou mesmo para aquecer a solução. A eficiência quântica de decomposição do HOCl é mostrada na Figura 3.3a. Como pode ser observado nesta figura, o processo depende da concentração de cloro ativo no sistema. Desse modo, para concentrações menores que  $71 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ , a eficiência quântica é constante e tem um valor de aproximadamente 1.0, isto é, de cada 100 fótons que incidem na solução, somente 1 é utilizado para a homólise do HOCl (espécie predominante nas condições investigadas). Por outro lado, à medida que a concentração de HOCl é aumentada no sistema, ou seja, para concentrações maiores que  $71 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ , a eficiência de decomposição aumenta linearmente com a concentração, mas continua sendo baixa conforme mostrado na Figura 3.3b.

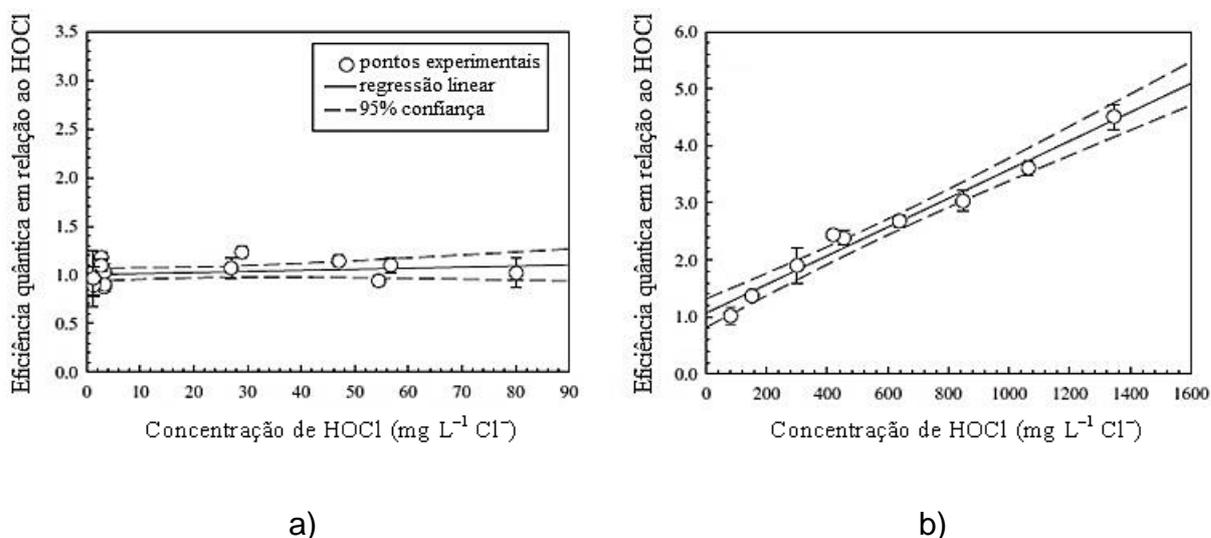


FIGURA 3.3 – Eficiência quântica para a homólise do HOCl em pH 5 (temperatura de  $21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ): a) concentração  $< 71 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$  b) concentração  $> 71 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ . Figura retirada e adaptada de Feng et al.<sup>52</sup>

Cabe destacar que todos os experimentos EQ-FQ relatados na seção anterior, foram realizados nas condições de pH em que o HOCl era a espécie

predominante no sistema. Portanto, a explicação da eficiência com que são gerados os radicais  $\text{HO}\cdot$  e  $\text{Cl}\cdot$  pela ação da radiação, pode ser levada em conta para explicar a cinética de reação para a remoção da carga orgânica. Como relatado anteriormente, a velocidade de remoção do COT não depende da concentração da carga orgânica em solução, mas sim do processo relacionado com a geração das espécies oxidantes (responsáveis pela mineralização). Como tal processo é relativamente lento e ineficiente, em comparação com a reação de mineralização mediada pelos radicais, a velocidade da homólise do HOCl é o passo que limita o abatimento do COT utilizando o sistema acoplado.

Quando o pH da solução é aumentado, a espécie de cloro ativo predominante no sistema é o  $\text{OCl}^-$ . Esta espécie também tem uma baixa eficiência quântica de fotodecomposição, como observado na Figura 3.4. Um aspecto bastante negativo é que a eficiência quântica para esta espécie não varia com a concentração do íon no sistema, mantendo-se constante e no valor de 0,9 em toda a faixa de concentração. Desta forma, é gerada uma quantidade menor de radicais de alto poder oxidante, em comparação com o HOCl. Este comportamento será utilizado mais adiante para explicar o efeito da variação do pH na degradação do TBT utilizando o sistema EQ-FQ.

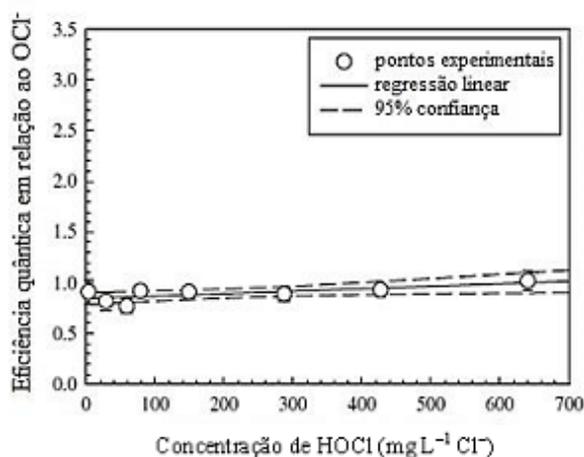


FIGURA 3.4 – Eficiência quântica para a homólise do  $\text{OCl}^-$  em pH 10 (temperatura de  $21 \pm 2$  °C). Figura retirada e adaptada de Feng et al.<sup>52</sup>

#### 3.1.1.4. - Efeito sinérgico do processo EQ-FQ

Como explicado nas seções anteriores, a eficiência do processo híbrido aumenta muito em relação aos ensaios realizados de forma individual, portanto, um aspecto importante de se analisar é a possibilidade de haver um sinergismo resultante quando é feito o acoplamento entre os métodos eletroquímico e fotoquímico. A fim de determinar esse efeito sinérgico ou verificar se a eficácia do sistema é simplesmente a soma da contribuição individual de cada processo, foi feita a seguinte análise para cada sistema acoplado: nos gráficos desta seção (ver Figuras 3.5 e 3.6) será mostrado o decaimento relativo da concentração do TBT e do COT em função do tempo para os processos eletroquímico (EQ) e fotoquímico (FQ) separados, para o sistema acoplado (EQ-FQ) e o decaimento teórico obtido pela soma da contribuição individual de cada sistema (EQ+FQ). A Figura 3.5a mostra a análise do sinergismo para o sistema híbrido com a lâmpada de 125 W na oxidação do TBT ( $100TBT_{rel}$ ) em função do tempo de tratamento. Pode-se observar que a curva teórica, que é a soma das contribuições individuais dos processos EQ e FQ, coincide com a curva experimental obtida para o sistema acoplado.

Claramente, na degradação do herbicida não existe um sinergismo pelo acoplamento de ambos os processos utilizando a lâmpada de maior potência nominal. O resultado anterior poder ser explicado tendo em conta que tanto o tratamento eletroquímico e, especialmente, o fotoquímico são igualmente eficientes e suficientes para a oxidação do TBT.

Na análise do decaimento relativo do COT (Figura 3.5b), pode-se observar claramente um efeito sinérgico bastante marcante. Teoricamente, somente se atingiria em torno de 30% de remoção; contudo, experimentalmente foi atingido quase 100% de abatimento da carga orgânica ao final das 360 minutos de experimento. Como já explicado, nem o tratamento puramente FQ nem o puramente EQ são eficientes na mineralização, porém, com o sistema acoplado, evidencia-se claramente o efeito sinérgico devido à produção dos radicais  $HO\bullet$  e  $Cl\bullet$ .

De forma análoga, analisou-se o efeito sinérgico para o sistema com a lâmpada UVC de 80 W. Novamente, não foi observado um efeito sinérgico na oxidação do herbicida, mas sim na remoção da carga orgânica, conforme pode ser observado nas Figuras 3.5c e 3.5d. Este resultado está de acordo com o explicado anteriormente.

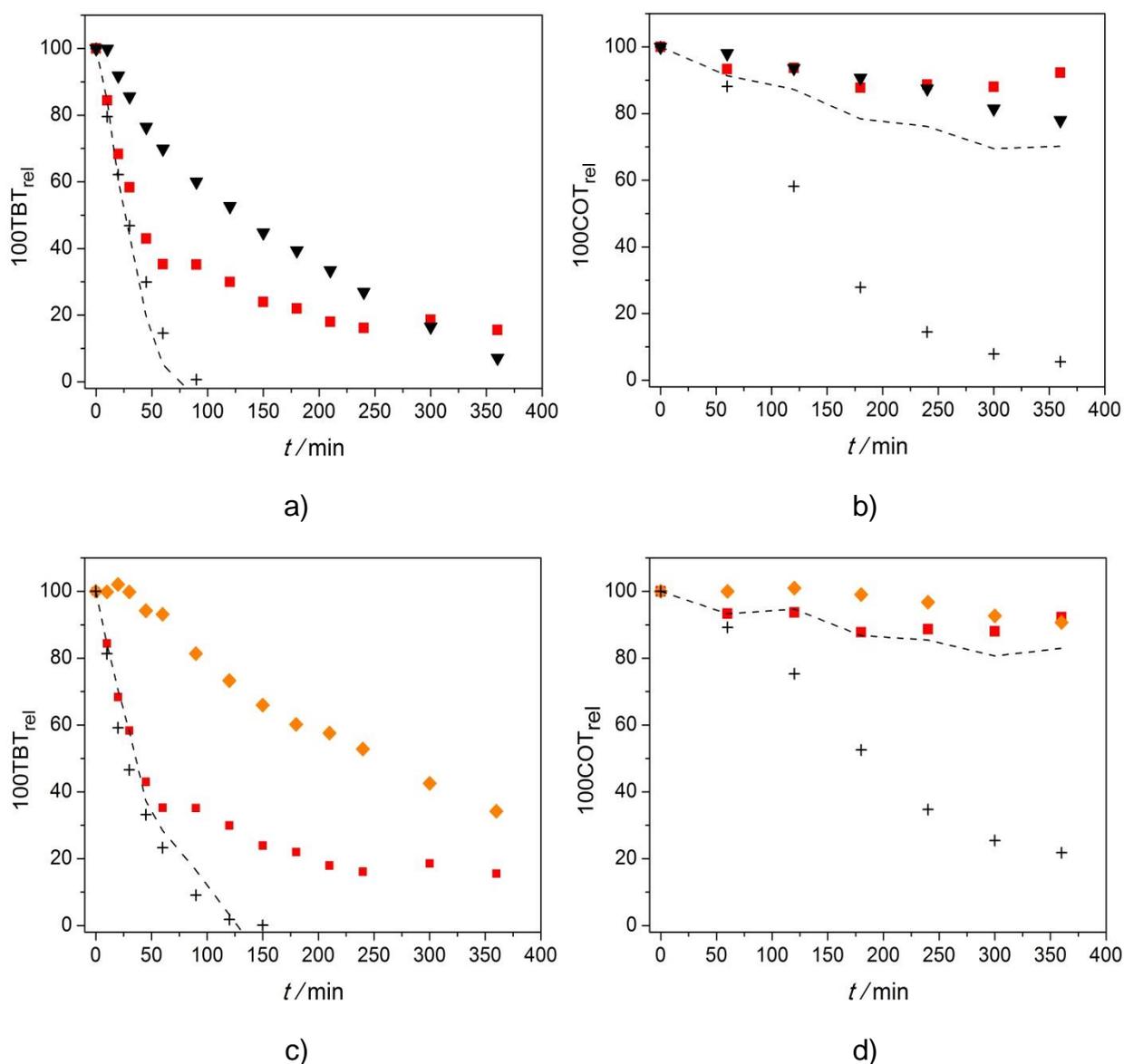


FIGURA 3.5 – a) e c) Decaimento relativo da concentração do TBT ( $100\text{ TBT}_{\text{rel}}$ ) e b) e d) decaimento relativo do carbono orgânico total ( $100\text{COT}_{\text{rel}}$ ) em função do tempo ( $t$ ) de tratamento para o método puramente eletroquímico (■), puramente fotoquímico com a lâmpada de 125 W (▼, a e b) e de 80 W (◆, c e d), eletroquímico-fotoquímico (+) e a curva teórica resultante da soma dos processos puramente eletroquímico e fotoquímico (---). Condições:  $2\text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3, e utilizando  $20\text{ mA cm}^{-2}$  a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

O resultado mais interessante destas análises foi encontrado quando os ensaios foram realizados com lâmpadas UVC de baixa potência, já que houve um sinergismo tanto na oxidação quanto na mineralização do TBT. A Figura 3.6a mostra que teoricamente a degradação do TBT seria atingida após 6 h de tratamento,

porém, como já analisado, a oxidação completa do herbicida foi alcançada em 150 min utilizando o sistema acoplado com a lâmpada UVC de 9 W. Isto justifica mais uma vez a presença do radical  $\text{HO}\cdot$  e  $\text{Cl}\cdot$  na oxidação da molécula do TBT.

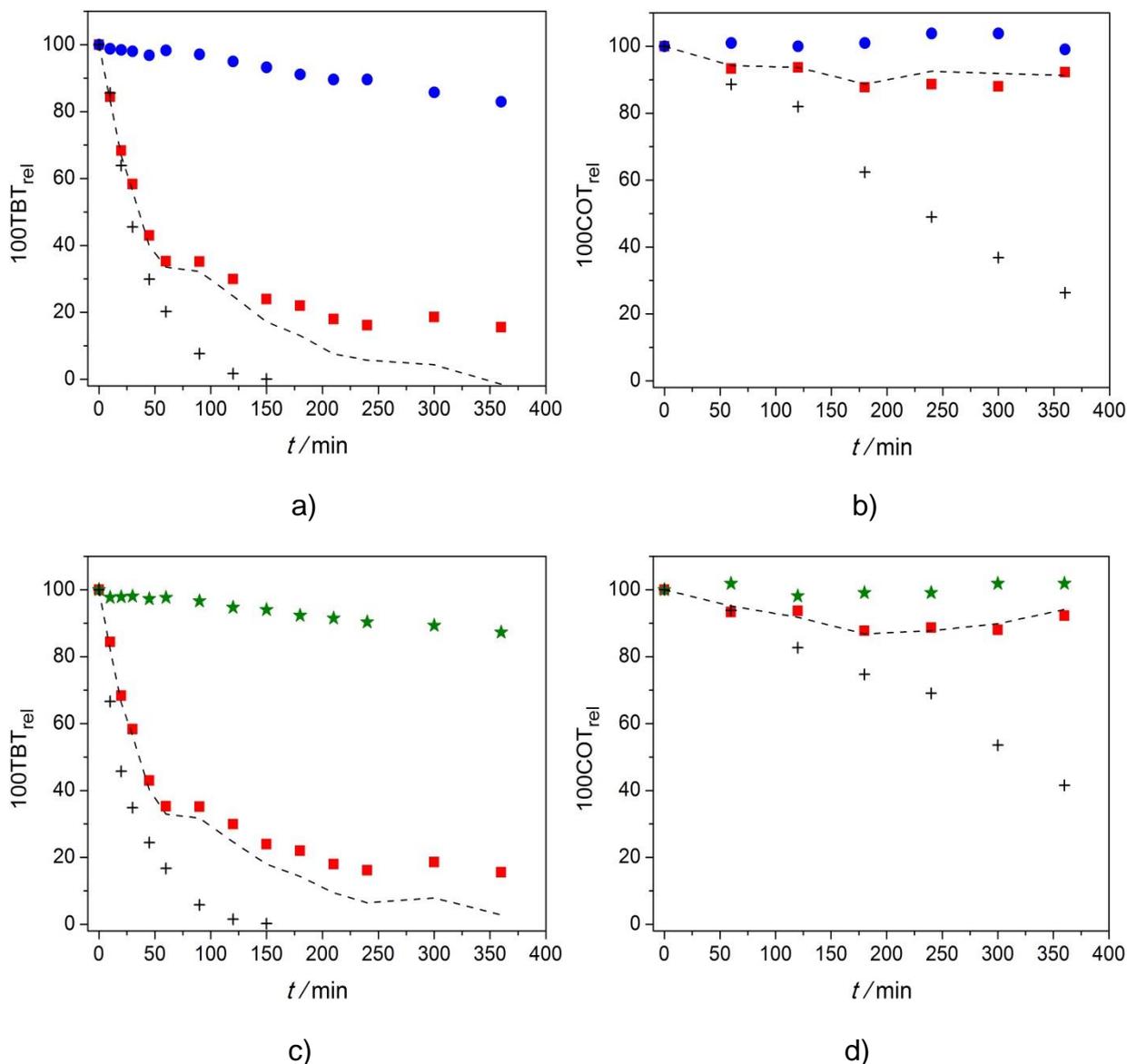


FIGURA 3.6 – a) e c) Decaimento relativo da concentração do TBT ( $100\text{TBT}_{\text{rel}}$ ) e b) e d) decaimento relativo do carbono orgânico total ( $100\text{COT}_{\text{rel}}$ ) em função do tempo ( $t$ ) de tratamento para o método puramente eletroquímico (■), puramente fotoquímico com a lâmpada de 9 W (●, a e b) e de 5 W (★, c e d), eletroquímico-fotoquímico (+) e a curva teórica resultante da soma dos processos puramente eletroquímico e fotoquímico (---). Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3, e utilizando  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Como no caso dos sistemas onde se utilizou lâmpadas UVC de alta potência houve uma diferença muito marcante entre a remoção do COT atingida experimentalmente e a teórica (ver Figuras 3.5b e 3.5d); neste caso, o efeito sinérgico é ainda mais pronunciado devido à pobre contribuição do processo puramente FQ para a curva teórica, ou seja, não há uma contribuição significativa por parte do processo FQ para a remoção da carga orgânica.

As Figuras 3.6c e 3.6d mostram novamente o sistema acoplado utilizando a lâmpada de 5 W. Em ambos os casos, tanto na oxidação quanto na mineralização do TBT houve um efeito sinérgico significativo. Um aspecto importante nestas análises é que para todos os casos, o radical HO• teve um papel indiscutível no aumento da mineralização, portanto, é muito importante saber como sua concentração, ou mais facilmente a de seu precursor (HOCl ou OCl<sup>-</sup>), varia conforme a potência da lâmpada UVC é aumentada.

A fim de determinar a concentração das espécies de cloro ativo, bem como sua variação na presença ou ausência de radiação UVC, foi utilizado o método de titulação iodométrica. Cabe destacar neste ponto, que outras espécies oxidantes diferentes às espécies de cloro ativo podem ser geradas, como no caso específico do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e, portanto podem interferir na resposta do método iodométrico. Por causa desta possível interferência, na análise dos resultados deste ensaio foi considerado o volume gasto do titulante e não a concentração de cloro ativo presente na amostra titulada.

A Figura 3.7 mostra o volume do agente titulante (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em função do tempo (*t*) de tratamento. Neste caso, o volume gasto do titulante é diretamente proporcional à quantidade de cloro ativo (equações 25 a 27) e outras espécies oxidantes presentes na amostra titulada. Como era de se esperar, a quantidade de cloro ativo foi maior no processo eletroquímico, que é a condição de não homólise do HOCl (ausência de radiação UVC), e foi diminuindo à medida que foi aumentada a potência da lâmpada. Isto está de acordo com as equações químicas correspondentes que descrevem as reações do sistema acoplado e também é coerente com os resultados obtidos na degradação e mineralização do TBT, ou seja, o processo que homolisa mais eficientemente o HOCl (menor volume consumido de titulante) é o que atinge os melhores resultados, lâmpada UVC de 125 W. De forma análoga, o sistema acoplado utilizando a lâmpada UVC de 5 W é o menos eficiente na remoção da carga orgânica, já que fotodecompõe de forma menos eficaz o HOCl

(maior volume consumido de titulante). Os resultados obtidos com a titulação confirmam de uma forma mais quantitativa a homólise do HOCl e explicam definitivamente o porquê da eficiência dos métodos acoplados.

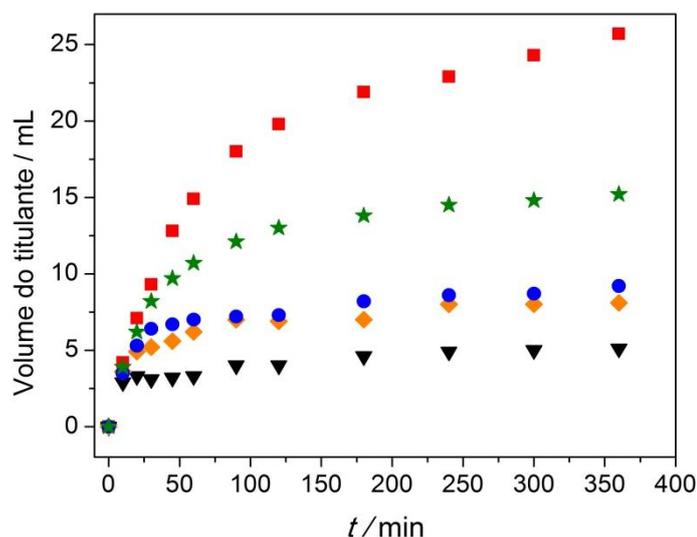


FIGURA 3.7 – Volume gasto do titulante ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) em função do tempo ( $t$ ) de tratamento somente para o sistema eletroquímico (■) e para o sistema eletroquímico na presença de irradiação UVC e utilizando lâmpadas de Hg de distintas potências nominais: 5 W (★), 9 W (●), 80 W (◆) e de 125 W (▼). Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3, utilizando  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  e a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Adicionalmente, um resultado muito importante que pode ser observado na Figura 3.7, é que o sistema acoplado utilizando uma lâmpada UVC de 9 W consome um volume de titulante similar ao sistema utilizando uma lâmpada UVC de 80 W. Isto significa que ambas as lâmpadas geram quantidades aproximadamente iguais de radicais com maior poder de oxidação. O comportamento anterior explica de uma forma mais clara os resultados obtidos na degradação e, principalmente, na mineralização do TBT, já que ao gerar uma quantidade muito próxima de radicais, removem praticamente a mesma carga orgânica, 74% e 80% para as lâmpadas de 9 W e de 80 W, respectivamente. A partir da observação anterior, surgem as seguintes perguntas: 1) como é possível atingir com uma lâmpada de 9 W a mesma eficiência na fotodecomposição do HOCl do que uma lâmpada 9 vezes mais potente? e 2) será que estas lâmpadas são

energeticamente diferentes? Para responder a essas perguntas, foram determinados os valores de irradiância das lâmpadas utilizadas. Este parâmetro descreve a potência de radiação por unidade de área irradiada. Os resultados de irradiância das lâmpadas utilizadas nesse trabalho foram mostrados na Tabela 2.3 (ver seção 2.2.4). Os valores de irradiância obtidos mostraram que as lâmpadas são energeticamente distintas. Uma provável explicação para a 1ª pergunta é que a lâmpada de 9 W proporciona a energia suficiente para homolisar o HOCl presente e nas condições experimentais utilizadas. Uma quantidade de energia mais alta que esta, quando se utilizam lâmpadas UVC de 80 e 125 W, gera apenas um excesso de energia que é utilizado para degradar e mineralizar o TBT, além de aquecer a solução, ao passo que uma energia mais baixa (lâmpada de 5 W) não gera uma quantidade de radicais suficientes para obter uma maior remoção do COT. No caso da lâmpada de 125 W, é possível que outras linhas de emissão UV causem o aumento no consumo do titulante.

### 3.1.1.5. - Análise de parâmetros de importância

A fim de analisar de forma mais completa os resultados anteriormente descritos e com o objetivo de escolher adequadamente a lâmpada a ser utilizada nos ensaios posteriores, foram analisados outros parâmetros de grande importância no processo de oxidação e mineralização do TBT, tais como: o grau de conversão a  $\text{CO}_2$ , a eficiência de corrente da mineralização e o consumo energético do processo acoplado.

O grau de conversão a  $\text{CO}_2$  ( $\phi$ ) fornece um indicativo do quanto as moléculas do TBT são convertidas a  $\text{CO}_2$  ou a outros intermediários. A Figura 3.8a mostra este parâmetro em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ) para o processo acoplado utilizando distintas lâmpadas de UVC. O cálculo, que foi efetuado utilizando a equação (30), pode assumir valores entre 0 (não mineralização) e 1 (mineralização total).

Pode-se observar na Figura 3.8a que o sistema acoplado utilizando a lâmpadas UVC de 125 W, tem o maior grau de mineralização (valor próximo a 1), isto é, quase a totalidade das moléculas do TBT foram convertidas a  $\text{CO}_2$ . Novamente, é importante notar que o sistema utilizando a lâmpada UVC de 9 W tem eficiência similar quanto ao  $\phi$  em comparação com o sistema utilizando a lâmpada

UVC de 80 W, 0,74 e 0,78, respectivamente. Mais uma vez, este resultado está de acordo com o explicado nas seções anteriores. O sistema acoplado utilizando a lâmpada de 5 W apresentou uma conversão razoável, indicando mais uma vez a importância da escolha da lâmpada na eficiência do processo de conversão do TBT a CO<sub>2</sub>.

A eficiência de corrente da mineralização (ECM) em função de  $Q_{ap}$  é mostrada na Figura 3.8b. Este parâmetro foi calculado pela equação (28) e fornece informações acerca da fração da corrente elétrica aplicada que é realmente utilizada no processo de interesse, neste caso, a mineralização. A partir da figura observa-se que os ensaios acoplados, a exceção do sistema com a lâmpada de 5 W, começam com um valor razoável de ECM (~30%), caindo rapidamente devido à diminuição da carga orgânica no sistema.

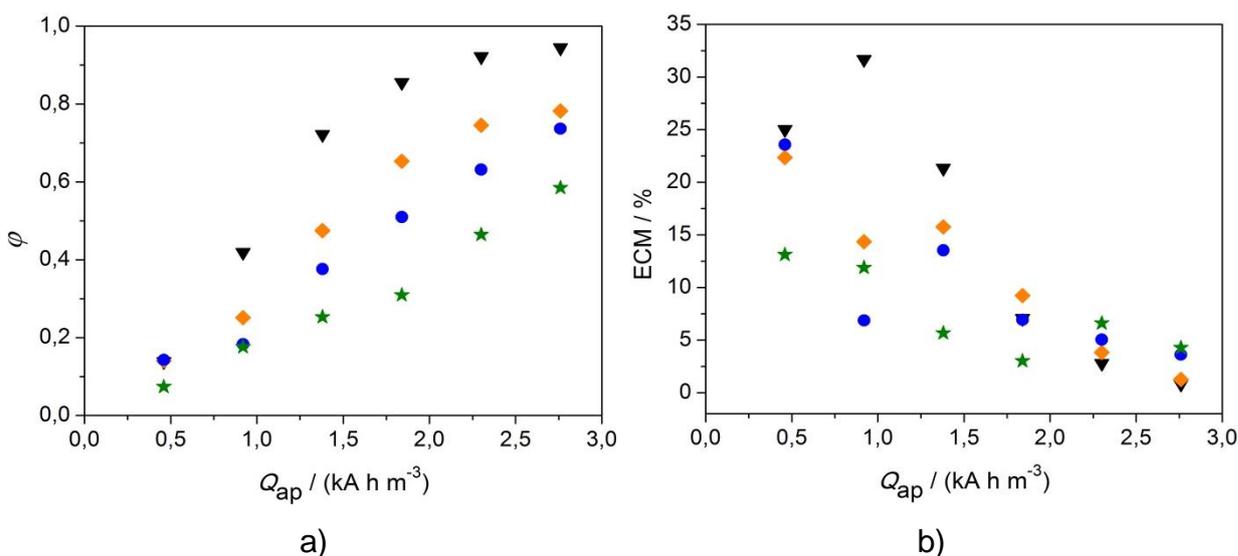


FIGURA 3.8 – a) Medida do grau de conversão total a CO<sub>2</sub> ( $\phi$ ) e da b) eficiência de corrente de mineralização (ECM) para cada hora do experimento em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ) para o processo eletroquímico-fotoquímico utilizando lâmpadas de Hg de distintas potências nominais: 5 W (★), 9 W (●), 80 W (◆) e de 125 W (▼). Condições: 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl, pH 3, e utilizando 20 mA cm<sup>-2</sup> a 25 °C.

Este comportamento é típico de sistemas controlados pelo transporte de massa. É interessante destacar mais uma vez que valores iniciais próximos de ECM foram obtidos quando utilizou-se as lâmpadas de 125, 80 e 9 W, havendo

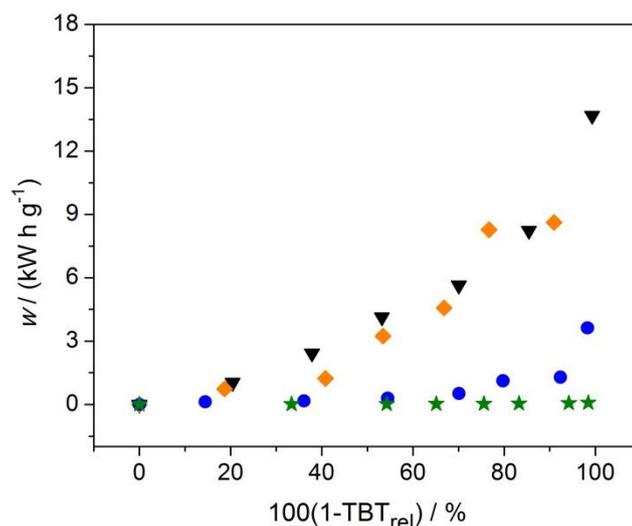
também uma convergência entre os resultados para essas três lâmpadas (além da lâmpada de 5 W) nos estágios finais, onde somente há a atuação da reação parasita de desprendimento de  $O_2$ . Tais valores também foram comparáveis com sistemas utilizando anodos de maior poder oxidante, como por exemplo, o sistema eletro-Fenton com diamante dopado com boro (EF-DDB) e o sistema foto-eletro-Fenton com platina (EFF-Pt), os quais tiveram uma ECM de 22 e 25% respectivamente, na degradação do herbicida 2,4-D<sup>56</sup>.

A Figura 3.9 mostra o consumo energético por unidade de massa removida ( $w$ ) em função do percentual de remoção do TBT ou do COT. Observa-se na Figura 3.9a que o gasto energético em função da massa removida do herbicida para os ensaios realizados com lâmpadas de baixa potência (5 W e 9 W) tiveram um  $w$  máximo de  $3 \text{ kW h g}^{-1}$ , ao passo que os sistemas com as lâmpadas de 80 W e 125 W, o consumo foi de aproximadamente  $10 \text{ kW h g}^{-1}$  para a completa oxidação do TBT. Neste sentido, recomenda-se utilizar sistemas com lâmpadas de baixa potência, a fim de se obter um ganho energético de 7 kW h por grama de TBT oxidado.

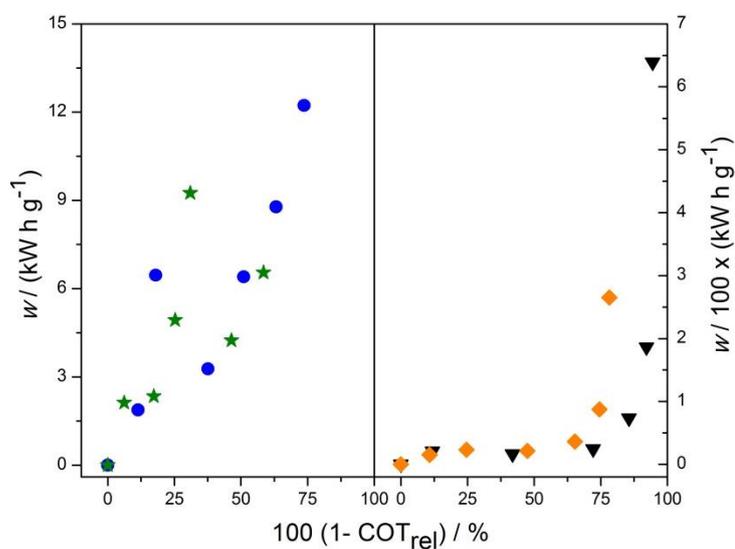
Trabalhos reportados na literatura e utilizando o sistema eletroquímico fotoassistido com um eletrodo do tipo ADE<sup>®</sup> (irradiação UVC direta na superfície do anodo com lâmpada de 250 W), como por exemplo, o de Souza et al.<sup>19</sup> e o de Aquino et al.<sup>48</sup>, consumiram cerca de  $8,9 \text{ kW h g}^{-1}$  e  $110 \text{ kW h g}^{-1}$  para a completa degradação do éster dimetilftalato e do ácido ftálico, respectivamente. Em ambos os casos, foi utilizada uma maior quantidade de NaCl do que a do presente trabalho (4 e  $3 \text{ g L}^{-1}$  NaCl, respectivamente). O elevado gasto destes sistemas deve-se principalmente à utilização de lâmpadas de Hg de alta potência nominal (250 W em ambos os casos), visto que o baixo teor da fase cristalina anatase (presente no ADE<sup>®</sup>) resulta em pequenos ganhos de eficiência de oxidação, uma vez que a formação do par elétron/vacância, responsáveis pela geração de espécies de maior poder de oxidação como o  $HO^\bullet$ , é muito ineficiente.

Para os valores de  $w$  em função da remoção do COT (Figura 3.9b), a diferença é muito mais significativa para o sistema acoplado utilizando as lâmpadas UVC de baixa potência (5 W e 9 W) em relação às de alta potência (80 e 125 W). No primeiro caso, o valor máximo de  $w$  foi de  $6,5 \text{ kW h g}^{-1}$  (~55% remoção) e de  $12 \text{ kW h g}^{-1}$  (~75% de remoção) para as lâmpadas UVC de 5 W e de 9 W, respectivamente, enquanto que no segundo caso, necessitou-se de  $\sim 250 \text{ kW h g}^{-1}$  (~75% de

remoção) e de  $\sim 650 \text{ kW h g}^{-1}$  ( $\sim 100\%$  de remoção) para as lâmpadas UVC de 80 W e de 125 W, respectivamente. Mais uma vez, o consumo energético, comparando-se as lâmpadas de 9 W e de 80 W, é aproximadamente 21 vezes maior para remoções similares de COT.



a)



b)

FIGURA 3.9 – Consumo de energético por unidade de massa removida ( $w$ ) em função da a) porcentagem de remoção do TBT ( $100(1-TBT_{rel})$ ) e b) em função da porcentagem de remoção do COT ( $100(1-COT_{rel})$ ) para o processo eletroquímico-fotoquímico utilizando lâmpadas de Hg de distintas potências nominais: 5 W (★), 9 W (●), 80 W (◆) e de 125 W (▼). Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3, e utilizando  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Em comparação com os trabalhos referenciados acima, Souza et al.<sup>19</sup>, removeram 90% da carga orgânica da solução com um gasto energético de 35,8 kW h g<sup>-1</sup>, enquanto que no trabalho de Aquino et al.<sup>48</sup> atingiu-se uma remoção de 60% da carga orgânica consumindo mais de 200 kW h g<sup>-1</sup>. Esses resultados mostram que, em termos de consumo energético, a utilização de lâmpadas de baixa potência nominal, com a metodologia proposta neste trabalho é muito mais eficiente que aqueles reportados na literatura. Além disso, claramente a utilização de lâmpadas de alta potência no sistema acoplado não é recomendável; portanto, a lâmpada escolhida para o estudo do efeito das outras variáveis escolhidas para analisar o processo acoplado foi a lâmpada de 9 W.

### 3.1.2. - Efeito do pH

Muitos trabalhos na literatura relatam a importância desta variável na degradação e mineralização de COS utilizando métodos eletroquímicos (especialmente a eletroxidação). Há duas formas em que o pH pode ter um efeito significativo utilizando o sistema acoplado: *i*) a primeira está relacionada com as propriedades químicas da molécula, mais especificamente com o valor da constante de dissociação (neste caso  $pK_a = 1,2$  de acordo com Weber<sup>64</sup>); assim, o pH do meio dever ter um valor mais alto que o  $pK_a$  da molécula para que esta sofra a desprotonação e fique mais suscetível à oxidação<sup>15</sup>, *ii*) a segunda é devido à forte dependência das espécies eletrogeradas de cloro ativo com o pH (ver Figura 1.3), que influenciarão na eficiência dos radicais foto gerados. Por tais motivos, o estudo desta variável é muito importante para a otimização do sistema acoplado utilizando a lâmpada UVC de 9 W.

A Figura 3.10 mostra o decaimento relativo da concentração do TBT e do COT em função do tempo de tratamento para distintos valores de pH (3, 7, 11, e para uma condição sem controle). Devido ao fato de que os valores de pH para todos os experimentos são mais altos que o valor de  $pK_a$  da molécula, inclusive a condição sem controle, a situação *i*) teve o mesmo efeito para todas as variações, portanto, a situação *ii*) é a responsável pelo efeito do pH na eficiência do processo. Observa-se claramente que em ambas as situações (oxidação e mineralização), os melhores resultados são obtidos para soluções neutras e ácidas, onde a espécie de cloro predominante é o HOCl. Em condições alcalinas, somente foi atingida a

completa degradação do TBT após as 6 h de tratamento com remoção de 30 % da carga orgânica. Este resultado pode ser explicado devido ao baixo rendimento quântico para a homólise do  $\text{OCl}^-$  (ver discussão relacionada à Figura 3.4) que é a espécie predominante nesta condição de pH. Adicionalmente, como a eficiência quântica para a fotodecomposição deste íon não varia com sua concentração, é esperado que este fique em excesso e contribua pouco para a eficiência do processo de oxidação e mineralização, devido ao seu baixo poder oxidante.

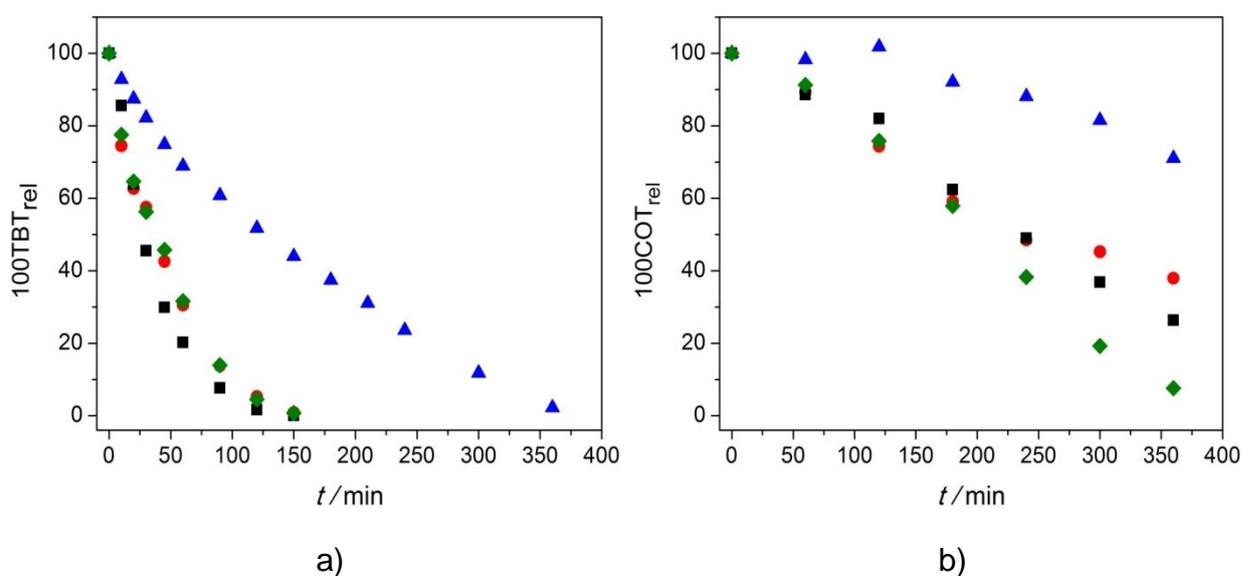


FIGURA 3.10 – Decaimento relativo (a) do TBT ( $100\text{TBT}_{\text{rel}}$ ) e (b) do COT ( $100\text{COT}_{\text{rel}}$ ) em função do tempo ( $t$ ) de tratamento sob irradiação UVC e utilizando uma lâmpada de vapor de Hg de 9 W, para distintos valores de pH: 3 (■), 7 (●), 11 (▲) e sem controle (◆). Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl e utilizando  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Um resultado muito interessante é observado na condição em que não houve controle do pH, atingindo-se um perfil igual de oxidação e uma maior remoção do COT (aproximadamente 100%) quando comparado às condições neutra e ácida. Este resultado é muito interessante devido ao fato de que não há necessidade de monitorar e ajustar o pH ao longo do experimento que, nesta condição, variou de 6,5 (valor de pH da solução inicial) para um valor final igual a 3. Portanto, a espécie predominante também foi o HOCl. A maior remoção de carga orgânica obtida nesta condição experimental poderia indicar que, embora as espécies oxidantes sejam as mesmas, o mecanismo de interação destas espécies com os intermediários gerados

é diferente, o que resultaria provavelmente na formação de intermediários mais suscetíveis aos ataques das espécies radicalares e, portanto, mais fáceis de mineralizar.

O estudo da cinética de reação para a degradação do TBT e para a mineralização do COT é mostrado nas seguintes tabelas.

TABELA 3.4 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a degradação do TBT utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) para distintas condições de pH.

| pH           | $k_{1^a}(\text{TBT}) / (10^{-2} \text{ min}^{-1})$ | $R^2$ |
|--------------|--|-------|
| 3            | 2,90   | 0,996 |
| 7            | 2,36   | 0,980 |
| 11           | 0,56   | 0,994 |
| Sem controle | 2,46   | 0,968 |

Condições: lâmpada de 9 W, 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl e utilizando 20 mA cm<sup>-2</sup>.

TABELA 3.5 – Constantes cinéticas de ordem zero ( $k_0$ ) para a remoção do COT utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) para distintas condições de pH.

| pH           | $k_0(\text{TBT}) / (10^{-2} \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1})$ | $R^2$ |
|--------------|--|-------|
| 3            | 10,7   | 0,989 |
| 7            | 11,2   | 0,994 |
| 11           | 4,52   | 0,833 |
| Sem controle | 14,2   | 0,990 |

Condições: lâmpada de 9 W, 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl e utilizando 20 mA cm<sup>-2</sup>.

A cinética de degradação do herbicida mostrou um melhor ajuste para uma reação de pseudo-primeira ordem, conforme os valores e coeficientes de correlação mostrados na Tabela 3.4. Os valores para as constantes de velocidade permaneceram próximos e em torno de  $2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para as condições de pH 7, 3 e sem controle.

A cinética de remoção do COT mostrou um melhor ajuste para a reação de ordem zero, cuja explicação é a mesma do que anteriormente discutido. Os valores das constantes de velocidade são mostrados na Tabela 3.5, sendo que o maior valor obtido foi para a condição sem controle de pH e o menor valor para a solução alcalina. Esse último ponto está relacionado com a ineficiência de geração das espécies radicalares a partir do íon  $\text{OCl}^-$ . Desse modo, os ensaios subsequentes foram realizados em condições de pH sem controle.

### 3.1.3. - Efeito da concentração de NaCl

Esta variável é uma das mais importantes para o sistema acoplado, já que a concentração de cloro ativo eletrogerado e, conseqüentemente, a quantidade de radicais fotogerados, tem uma relação direta com a concentração desta variável no sistema. Com o objetivo de encontrar a melhor condição experimental para a concentração de NaCl, foram realizados ensaios variando-se a concentração deste sal no meio reacional (1, 2 e 4  $\text{g L}^{-1}$ ) e uma condição na sua ausência.

A Figura 3.11 mostra o decaimento relativo da concentração do TBT e do COT em função do tempo de tratamento para o sistema acoplado e sem controle de pH. Analisando-se as figuras, pode-se afirmar que a quantidade de íons  $\text{Cl}^-$  exerce um papel importantíssimo na velocidade de oxidação e de mineralização do TBT. Isto ocorre já que as quantidades de cloro ativo, e de seus produtos de decomposição sob irradiação UVC, aumentam proporcionalmente com a quantidade de cloreto em solução. Na condição de ausência do NaCl, somente houve degradação de 25% do TBT e nenhuma mineralização significativa da carga orgânica presente em solução. Este fato mostra a dependência crítica da eficiência do sistema acoplado com a presença e a concentração dos íons  $\text{Cl}^-$ . Por outro lado, o ensaio utilizando 4  $\text{g L}^{-1}$  de NaCl foi o que apresentou maiores taxas de oxidação e de remoção do COT. Comparativamente, a condição onde se utilizou 2  $\text{g L}^{-1}$  de

NaCl, mesmo sendo um processo mais lento que o anterior, atingiu remoções comparáveis do TBT ao final do tempo de tratamento.

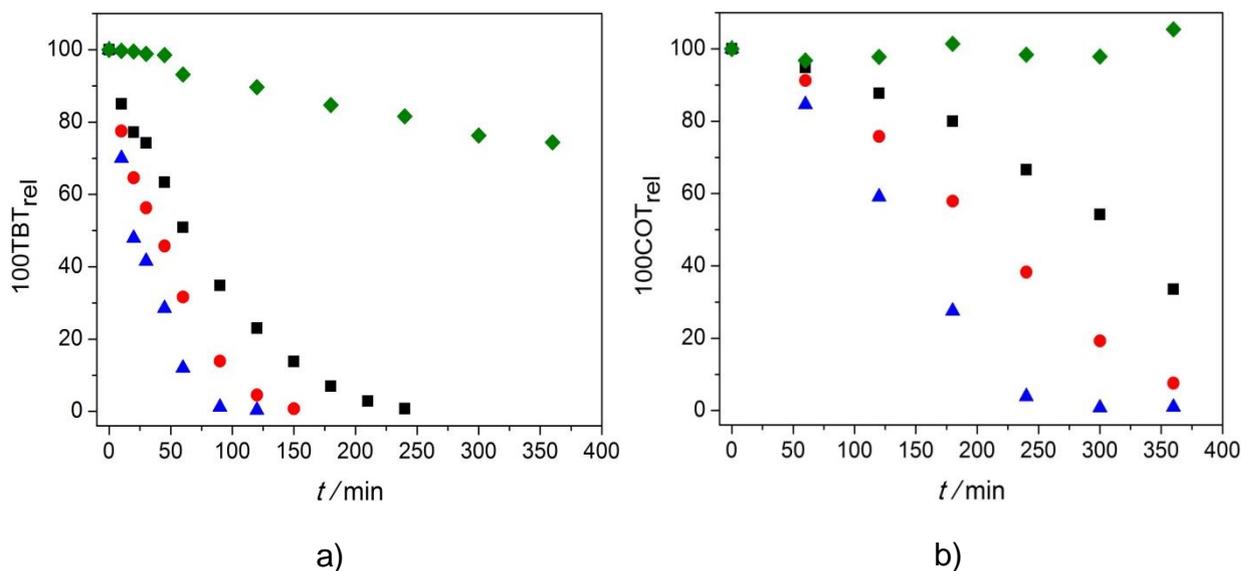


FIGURA 3.11 – Decaimento relativo (a) do TBT (100TBT<sub>rel</sub>) e (b) do COT (100COT<sub>rel</sub>) em função do tempo ( $t$ ) de tratamento sob irradiação UVC e utilizando uma lâmpada de vapor de Hg de 9 W, para distintas concentrações de NaCl: 0 g L<sup>-1</sup> (◆), 1 g L<sup>-1</sup> (■), 2 g L<sup>-1</sup> (●) e 4 g L<sup>-1</sup> (▲). Condições: sem controle de pH e utilizando 20 mA cm<sup>-2</sup> a 25 °C.

Novamente, o ajuste cinético para a oxidação do herbicida em relação a esta variável foi melhor para uma reação de pseudo-primeira ordem. Os dados anteriores indicam de forma clara que o processo de oxidação química que ocorre no seio da solução, é muito mais rápido e eficiente que o processo controlado pelo transporte de massa e na ausência de íons Cl<sup>-</sup> (degradação majoritariamente eletroquímica) mesmo na presença de luz UVC. Portanto, a cinética que governa este processo pode ser explicada de forma análoga à cinética de degradação do sistema acoplado quando variou-se a potência da lâmpada. Neste sentido, a indireta contribuição da concentração de NaCl e, conseqüentemente, a contribuição do cloro ativo para a velocidade de degradação do TBT, podem ser introduzidas em uma nova constante ( $k_{Ox-q}$ ) pertencente a um processo mediado pela oxidação química (Ox-q). Assim, a equação 38 é simplificada na equação 39, que corresponde a uma equação cinética de pseudo-primeira ordem:

$$v_{\text{Ox-q}} = k_{\text{Ox}}[\text{Ox}][\text{TBT}] \quad (38)$$

$$v_{\text{Ox-q}} = k_{\text{Ox-q}}[\text{TBT}] \quad (39)$$

onde  $k_{\text{Ox-q}} = k_{\text{Ox}}[\text{Ox}]$ . Esta nova constante cinética de pseudo-primeira ordem foi calculada para o sistema acoplado conforme a concentração de NaCl foi variada. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 3.6. Comparando a constante de velocidade de degradação para a condição sem cloreto com a constante do processo utilizando 4 g L<sup>-1</sup> de NaCl, percebe-se que a primeira é aproximadamente 60 vezes menor.

TABELA 3.6 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ )\* para a degradação do TBT utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) para distintas concentrações de NaCl.

| NaCl/ g L <sup>-1</sup> | $k_{1^a}$ (TBT) / (10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|-------------------------|---|----------------|
| 0,0                     | 0,0785  | 0,989          |
| 1,0                     | 1,41  | 0,980          |
| 2,0                     | 2,46  | 0,968          |
| 4,0                     | 4,85  | 0,979          |

Condições: lâmpada de 9 W, sem controle de pH e utilizando 20 mA cm<sup>-2</sup>.

\*Neste caso  $k_{1^a} = k_{\text{Ox-q}}$

A Figura 3.12, que mostra os valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem em função da concentração de NaCl, é mais uma confirmação da relação direta da velocidade de oxidação do herbicida (oxidação indireta no seio da solução) em função da quantidade deste sal. Além disso, esses dados confirmam o exposto pelas equações 35 e 36.

Da mesma forma que anteriormente analisado, a velocidade de remoção do COT mostrou um melhor ajuste para uma reação de ordem zero. Isto é devido à baixa eficiência quântica da homólise do HOCl que é o passo determinante

na velocidade de remoção da carga orgânica do sistema. As constantes de velocidade para a remoção da carga orgânica são mostradas na Tabela 3.7.

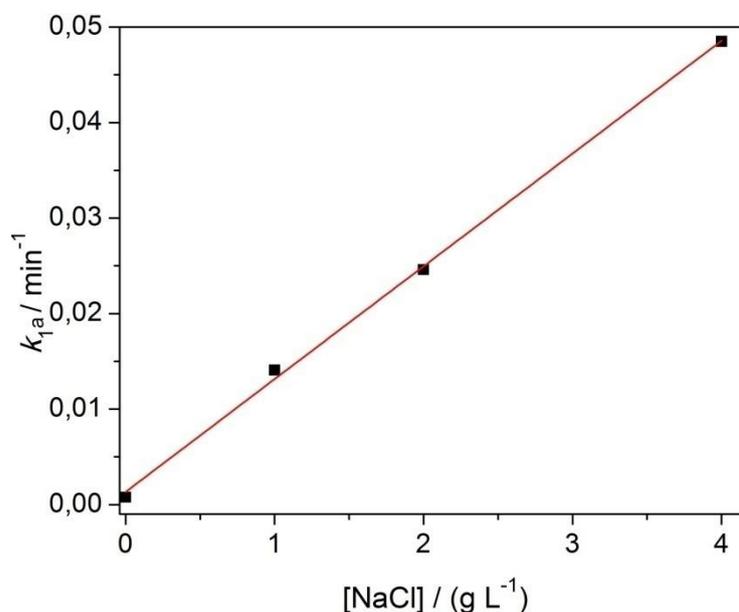


FIGURA 3.12 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1a}$ ) em função da concentração de NaCl para o sistema acoplado sob irradiação UVC e utilizando uma lâmpada de vapor de Hg de 9 W. O coeficiente angular e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtidos para um ajuste linear foram de  $0,00118 \text{ L (g min)}^{-1}$  e 0,998, respectivamente. Condições: Sem controle de pH e utilizando  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

TABELA 3.7 – Constantes cinéticas de ordem zero ( $k_0$ ) para a remoção do COT utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) para distintas concentrações de NaCl.

| NaCl / g L <sup>-1</sup> | $k_0(\text{TBT}) / (10^{-2} \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1})$ | $R^2$ |
|--------------------------|--|-------|
| 1,0                      | 8,84   | 0,942 |
| 2,0                      | 14,2   | 0,989 |
| 4,0                      | 20,8   | 0,985 |

Condições: lâmpada de 9 W, sem controle de pH e utilizando  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Apesar dos melhores resultados no estudo da concentração de NaCl serem atingidos utilizando a máxima concentração de NaCl ( $4 \text{ g L}^{-1}$ ), a condição escolhida foi a de concentração  $2 \text{ g L}^{-1}$ , devido a uma eficiência similar na oxidação e remoção da carga orgânica e, por ser uma condição mais próxima à concentração de cloreto estipulada pelo Ministério da Saúde na Portaria 518/04, a qual estabelece um valor máximo de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$  na água potável como padrão de aceitação para consumo humano. Outras vantagens de trabalhar com esta concentração de cloreto no sistema, é que se economiza reagente e se evita a provável geração de compostos organoclorados quando se utilizam altas concentrações deste sal no meio<sup>40,50,65</sup>.

#### 3.1.4. - Efeito da densidade de corrente

O estudo do efeito desta variável é muito importante para se avaliar a eficiência energética e velocidade de reação do sistema acoplado. Desse modo, foram estudados 3 valores de densidade de corrente ( $10, 20$  e  $30 \text{ mA cm}^{-2}$ ) sendo que os ensaios foram realizados nas condições experimentais anteriormente encontradas (lâmpada UVC de  $9 \text{ W}$ , sem controle de pH e adicionando  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl). A Figura 3.13 mostra o decaimento relativo da concentração do TBT e do COT em função de  $Q_{ap}$  para os distintos valores de densidade de corrente elétrica aplicados.

Pode-se observar pela análise da figura que não há uma diferença significativa na velocidade dos processos de oxidação e de mineralização do herbicida. Este comportamento é típico de sistemas eletroquímicos que são controlados pelo transporte de massa, ou seja, para sistemas em que a densidade de corrente aplicada está próxima ou é menor do valor teórico da densidade de corrente limite. No presente caso, a limitação observada pode ser decorrente do processo de oxidação do íon  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cl}_2$  ( $j_{lim} = 28,1 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $k_m = 8,5 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ , considerando  $D(\text{NaCl}) = 1,81 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) que é a espécie promotora do processo de oxidação e de mineralização (este último somente se houver irradiação UVC). Apesar do valor de  $j_{lim}$  estar próximo, e em alguns casos acima, dos valores de  $j$  investigados, isso não garante que o sistema opere sob regime de transferência de carga, já que outros fatores, como a evolução de gás, podem aumentar a turbulência no comportamento eletródico e, por consequência, os valores experimentais de  $k_m$ .

Com relação à mineralização, a única diferença significativa diz respeito ao tempo necessário para se obter a completa remoção do COT, conforme pode ser observado na Figura B.1 do apêndice. À medida que aumenta a densidade de corrente aplicada, diminui o tempo de tratamento para a oxidação e mineralização do TBT. Isto acontece devido ao fato que o aumento de  $j$  propicia a formação de uma maior quantidade de cloro ativo no sistema, ou seja, uma maior carga elétrica no mesmo tempo de tratamento.

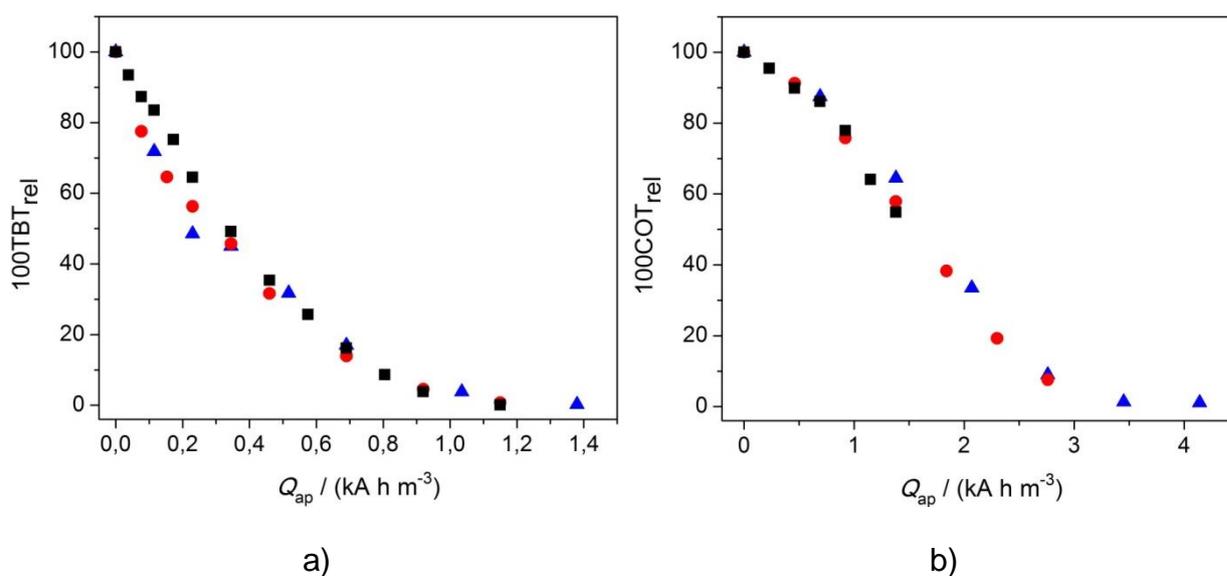


FIGURA 3.13 – Decaimento relativo (a) do TBT ( $100\text{TBT}_{rel}$ ) e (b) do COT ( $100\text{COT}_{rel}$ ) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ) sob irradiação UVC e utilizando uma lâmpada de vapor de Hg de 9 W, para distintas densidades de corrente aplicadas:  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  (■),  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  (●) e  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  (▲). Condições: sem controle de pH e utilizando  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Neste sentido, e devido a uma melhor relação entre a  $Q_{ap}$  e o tempo de tratamento, o valor da densidade de corrente escolhido foi o de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ . O estudo das constantes de velocidade para os distintos valores de densidade de corrente utilizados é coerente com os resultados obtidos para as outras variáveis estudadas anteriormente. Assim, a velocidade de oxidação do TBT teve um melhor ajuste para uma cinética de pseudo-primeira ordem e, no caso da velocidade do abatimento da carga orgânica, o melhor ajuste foi para uma reação de ordem zero.

Os valores das constantes de velocidades para ambos os processos estão resumidos nas Tabelas 3.8 e 3.9.

TABELA 3.8 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1a}$ ) para a degradação do TBT utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) para distintas densidades de corrente elétrica aplicadas.

| $j / \text{mA cm}^{-2}$ | $k_{1a} \text{ (TBT)} / (10^{-2} \text{ min}^{-1})$ | $R^2$ |
|-------------------------|---|-------|
| 10                      | 1,10  | 0,969 |
| 20                      | 2,46  | 0,968 |
| 30                      | 3,44  | 0,958 |

Condições: lâmpada de 9 W, sem controle de pH e 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl.

TABELA 3.9 – Constantes cinéticas de ordem zero ( $k_0$ ) para a remoção do COT utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) para distintas densidades de corrente elétrica aplicadas.

| $j / \text{mA cm}^{-2}$ | $k_0 \text{ (TBT)} / (10^{-2} \text{ min}^{-1})$ | $R^2$ |
|-------------------------|--|-------|
| 10                      | 6,16   | 0,945 |
| 20                      | 14,2   | 0,990 |
| 30                      | 19,6   | 0,976 |

Condições: lâmpada de 9 W, sem controle de pH e 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl.

A partir das análises dos distintos parâmetros (percentual de oxidação e de mineralização,  $\varphi$ , ECM e  $w$ ) foram escolhidos os seguintes valores das variáveis como as condições ótimas de operação: lâmpada de vapor de Hg de 9 W, sem controle de pH, 2 g L<sup>-1</sup> NaCl e aplicando uma densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup>. Tais condições foram aplicadas para o estudo dos intermediários reacionais, de cadeia longa e curta, produzidos ao longo do tratamento e inclusive para comparação com o eletrodo de DDB.

### 3.1.5. - Intermediários reacionais e possível rota de degradação

De modo a identificar os intermediários gerados no processo de degradação eletroquímica-fotoquímica do herbicida TBT nas condições otimizadas, foram realizados ensaios de cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massas (CL-EM/EM), como descrito e nas condições estipuladas na seção 2.2.3. Cabe ressaltar que para este ensaio o tempo de tratamento foi de 8 h.

A Tabela C.1, no apêndice, mostra os principais intermediários reacionais encontrados durante a aplicação do método acoplado para a mineralização do TBT, bem como os tempos de retenção e os principais íons fragmento. De acordo com os dados obtidos, foi proposta uma possível rota de degradação da molécula do TBT utilizando o método EQ-FQ, a qual é mostrada na Figura 3.14. A molécula original do TBT (massa molar  $228 \text{ g mol}^{-1}$ ), que apresenta um íon protonado ( $[M-H]^+$ ) de relação massa carga ( $m/z$ ) 229, sofreu ataques em diferentes partes da estrutura principalmente por parte do  $HO^\bullet$  e, de outro potencial agente oxidante como o  $Cl^\bullet$ . Como resultado da ação do  $HO^\bullet$  obteve-se a formação de muitos intermediários reacionais, especialmente compostos hidroxilados, o que confirma mais uma vez a geração de espécies oxidantes deste tipo no método acoplado.

Silva et al.<sup>66</sup>, também estudaram a degradação do TBT, porém, utilizando o sistema foto-Fenton. De acordo com este trabalho, os principais intermediários detectados foram obtidos a partir de reações de hidroxilação e de oxidação na metila central e terminal do grupo ureia, bem como no substituinte terc-butila da molécula. Similarmente, neste trabalho foram encontrados os compostos (1) e (19), decorrentes da hidroxilação e oxidação da metila central, (3) e (14) pela reação de hidroxilação com a metila terminal e vários intermediários gerados pela hidroxilação do substituinte de terc-butila, como por exemplo, os compostos (5), (12), (13), (17) e (20), este último foi formado após sucessivos ataques do radical  $HO^\bullet$ . Por outro lado, alguns intermediários resultaram de reações de eliminação, como os compostos (7) e (8). Uma característica particular desta rota de degradação é que em nenhum dos intermediários gerados observou-se a ruptura do anel tiadiazol. Cabe ressaltar que somente um composto organoclorado foi detectado durante as análises, correspondente ao composto (1), com relação  $[M-H]^+$   $m/z$  263; contudo, o mesmo foi eliminado completamente após 3 h de tratamento. Este resultado fornece

um indicativo preliminar da compatibilidade ambiental do método proposto nesta dissertação.

A estrutura química de todos os intermediários reacionais foram baseadas nos íons fragmentos  $[M-H]^+$  obtidos nos ensaios de espectrometria de massas, sendo que as rotas de fragmentação de cada um deles, está esquematizada na seção C do apêndice desta dissertação.

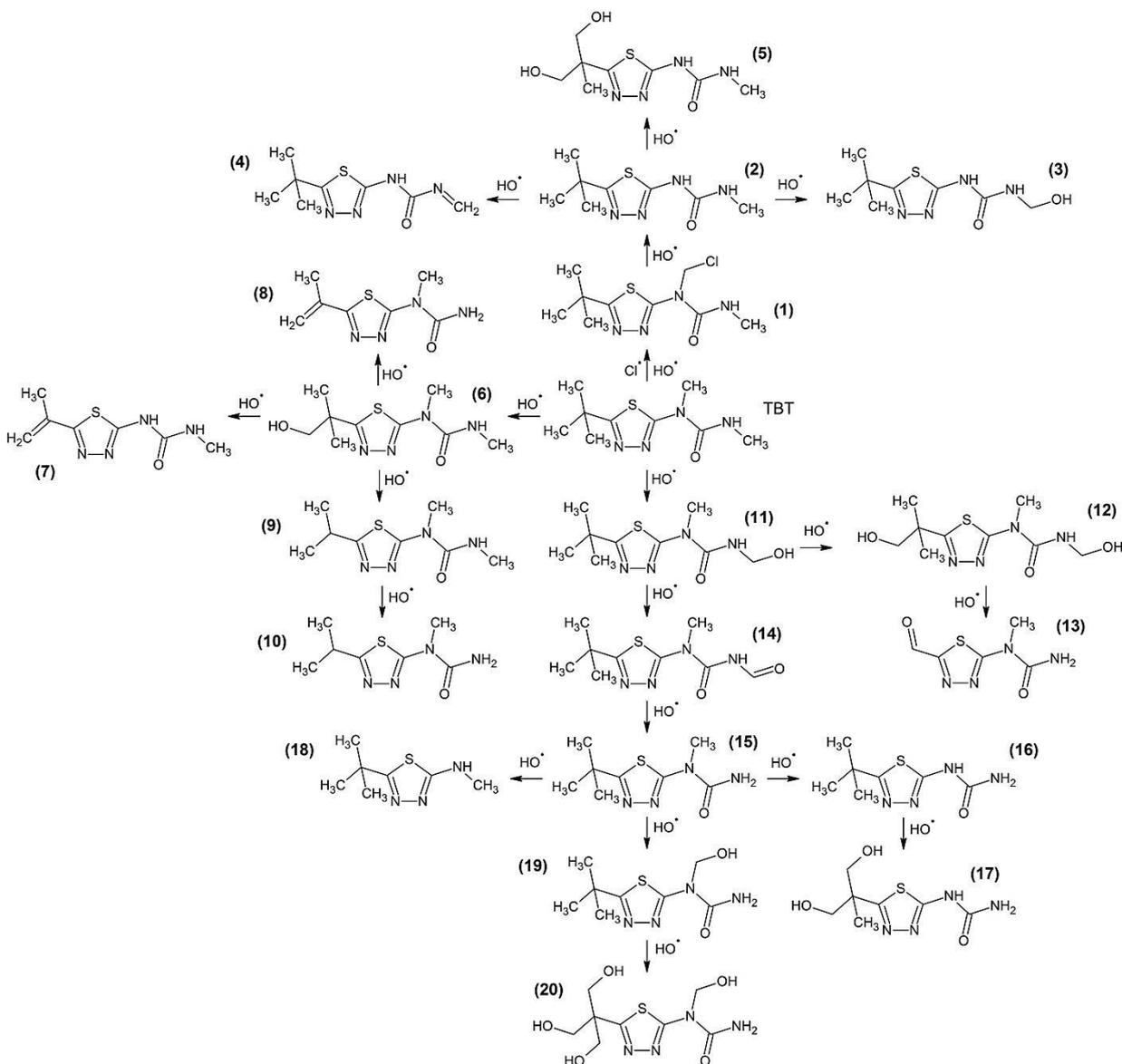


FIGURA 3.14 – Possível rota de degradação do TBT, baseando-se nos principais intermediários reacionais, utilizando o sistema EQ-FQ nas condições ótimas de operação durante 8 h de tratamento.

### 3.1.6. - Análise comparativa com um sistema puramente eletroquímico utilizando um anodo de DDB

Dentre os materiais de anodo empregados na literatura para a remoção de COS, o anodo de DDB é o mais utilizado e o que apresenta a maior eficiência de remoção para qualquer classe de compostos orgânicos<sup>67; 68; 69</sup>, devido principalmente à elevada quantidade de radicais HO• produzidos<sup>70</sup>. No entanto, o eletrodo de DDB apresenta problemas de aderência do filme, como relatado por Aquino et al.<sup>71</sup> e Souza et al.<sup>72</sup>, além de ser caro e de não ser produzido comercialmente no Brasil. Como dito anteriormente, isto foi a principal motivação para o estudo de sistemas alternativos como o proposto nesta dissertação. A fim de avaliar o desempenho do processo acoplado após a otimização das condições operacionais frente à oxidação e a mineralização do TBT, assim como os valores de  $\varphi$ , ECM e  $w$ , um ensaio adicional foi efetuado utilizando um anodo de DDB, nas mesmas condições otimizadas, porém, sem a irradiação com lâmpada UVC. Este ensaio puramente eletroquímico foi realizado utilizando o anodo de DDB, com uma dopagem de 500 ppm de boro.

A Figura 3.15 mostra o decaimento relativo da concentração do TBT e do COT para ambos os sistemas (acoplado e puramente eletroquímico) em função de  $Q_{ap}$ . No caso da oxidação do herbicida, o sistema acoplado requereu uma  $Q_{ap}$  menor para a completa degradação do herbicida, apesar da maior taxa de oxidação inicial proporcionada quando utilizou-se o anodo de DDB. Durante o processo de mineralização, ambos os sistemas apresentaram uma taxa e um decaimento muito similares, com aproximadamente 100% de remoção do COT após 6 h de tratamento. Como relatado em vários trabalhos na literatura<sup>73; 74; 75</sup>, a eficiência do sistema eletroquímico utilizando DDB, que pode ser classificado como um processo oxidativo avançado, é devido à grande quantidade de radicais HO• produzidos no processo. Neste sentido, os dados obtidos indicam que o sistema acoplado com o ADE®, mesmo limitado pela baixa eficiência quântica de fotodecomposição do HOCl, gera uma quantidade de radicais HO• comparável ao sistema com anodo de DDB, podendo também ser classificado como um processo oxidativo avançado, porém, utilizando anodos comercialmente disponíveis e eletroquimicamente estáveis. Mais uma vez, pode-se observar os distintos perfis de decaimento decorrentes do processo de oxidação (mais acentuado) e de mineralização (menos acentuado). Tal

comportamento fornece indícios de que o processo de oxidação está gerando intermediários que não são prontamente mineralizados.

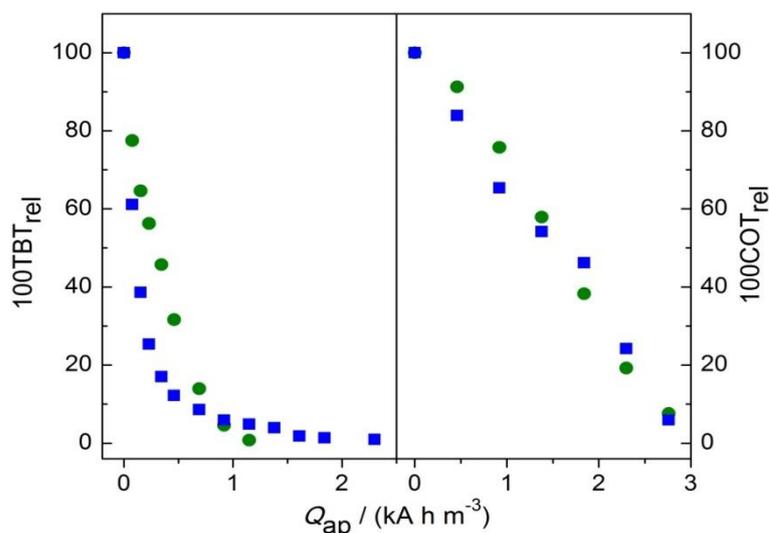


FIGURA 3.15 – Decaimento relativo da concentração do TBT ( $100\text{TBT}_{rel}$ ) e do carbono orgânico total ( $100\text{COT}_{rel}$ ) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ), para os sistemas eletroquímico-fotoquímico (●) e puramente eletroquímico com anodo de DDB (■). Condições ótimas de operação: lâmpada UVC de 9 W (somente para o sistema acoplado), sem controle de pH,  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl e utilizando  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Outros parâmetros analisados foram o grau de conversão a  $\text{CO}_2$  ( $\varphi$ ) e a eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função de  $Q_{ap}$ , conforme pode ser observado na Figura 3.16. O sistema acoplado apresentou valores mais altos de  $\varphi$  em comparação com aqueles utilizando o anodo de DDB, durante todo o tempo de tratamento, ou seja, a velocidade com que o sistema acoplado converte as moléculas do TBT e de seus intermediários a  $\text{CO}_2$  é mais rápida do que para o sistema eletroquímico utilizando DDB. Embora o método acoplado seja mais eficiente neste quesito, observa-se uma convergência ao final do tratamento (6 h) entre as duas metodologias. Com relação à ECM, o sistema puramente eletroquímico com DDB apresentou um valor inicial maior em comparação com o sistema acoplado, porém, ao longo do tratamento estes valores ficaram próximos para os dois processos. A diminuição do ECM com a  $Q_{ap}$  deve-se à diminuição da

carga orgânica dissolvida, com o consequente aumento da reação parasita de oxidação da água, como esperado.

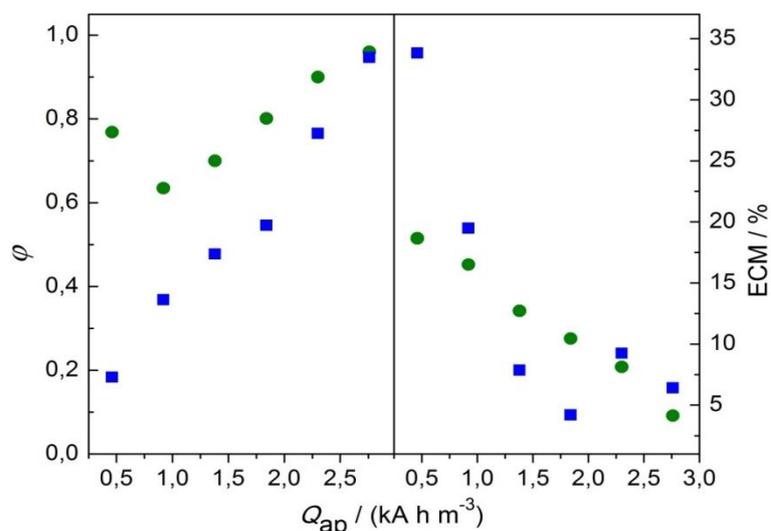


FIGURA 3.16 – Medida do grau de conversão a  $\text{CO}_2$  ( $\phi$ ) e da eficiência de corrente da mineralização (ECM) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ), para os sistemas eletroquímico-fotoquímico (●) e puramente eletroquímico com anodo de DDB (■). Condições ótimas de operação: lâmpada de 9 W (somente para o sistema acoplado), sem controle de pH,  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl e utilizando  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Os valores do consumo energético ( $w$ ) por unidade de massa removida de TBT e de COT em função da remoção percentual de TBT e de COT podem ser observados na Figura 3.17. Percebe-se que houve uma significativa diferença no consumo energético para a completa degradação do TBT para as duas metodologias: cerca de  $7,5 \text{ kW h g}^{-1}$  e  $22,5 \text{ kW h g}^{-1}$  para o sistema acoplado e puramente eletroquímico com DDB, respectivamente. Por outro lado, para a remoção da carga orgânica, que é um parâmetro mais importante do ponto de vista ambiental, o sistema acoplado e o sistema EQ-DDB consumiram aproximadamente  $11 \text{ kW h g}^{-1}$  e  $1 \text{ kW h g}^{-1}$ , respectivamente, para a quase completa remoção do COT. Os maiores valores de  $w$  para o processo acoplado em relação ao abatimento da carga orgânica é devido à utilização da lâmpada de vapor de Hg; no entanto, esse valor poderia ser reduzido se a quantidade de íons  $\text{Cl}^-$  em solução fosse aumentada, o que poderia ser danoso frente ao aumento de geração de espécies

organocloradas, ou se a eficiência quântica de homólise do HOCl pudesse ser aumentada.

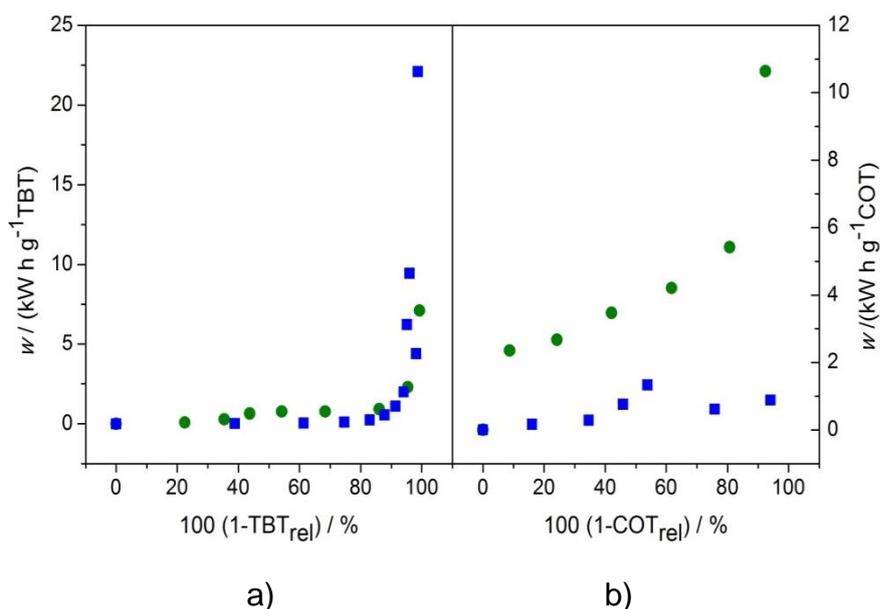


FIGURA 3.17 – Consumo energético por unidade de massa removida ( $w$ ) de TBT e de COT em função da percentagem de remoção de a) TBT ou b) COT para os sistemas eletroquímico-fotoquímico (●) e puramente eletroquímico com anodo de DDB (■). Condições ótimas de operação: lâmpada de 9 W (somente para o sistema acoplado), sem controle de pH, 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl e utilizando 20 mA cm<sup>-2</sup>.

### 3.1.6.1. - Determinação de ácidos carboxílicos de cadeia curta

Antes de atingir a conversão total da carga orgânica a CO<sub>2</sub>, a molécula do TBT é submetida, dependendo do caso, por poucos ou inúmeros intermediários de reação. Neste sentido, os ácidos carboxílicos de cadeia curta são intermediários nos quais quase todas as moléculas são transformadas antes de sua conversão final a CO<sub>2</sub>. Foram analisados os ácidos carboxílicos de cadeia curta como descrito na metodologia para o sistema acoplado e para o sistema com o anodo de DDB. A Figura 3.18 mostra as áreas integradas dos picos cromatográficos para alguns dos ácidos carboxílicos identificados em função do tempo de tratamento. Baseando-se na comparação dos tempos de retenção dos compostos padrões, os principais ácidos carboxílicos identificados para o processo acoplado (ver Figura 3.18a) foram o ácido acético, ácido adípico, ácido butírico, ácido dicloroacético, ácido málico,

ácido propiônico e o ácido tartárico. Para o tratamento puramente eletroquímico utilizando o eletrodo de DDB (ver Figura 3.18b), os principais ácidos carboxílicos identificados foram o ácido acético, ácido cloroacético, ácido dicloroacético, ácido malônico e o ácido tartárico. As estruturas moleculares destes ácidos são mostradas na seção D do apêndice.

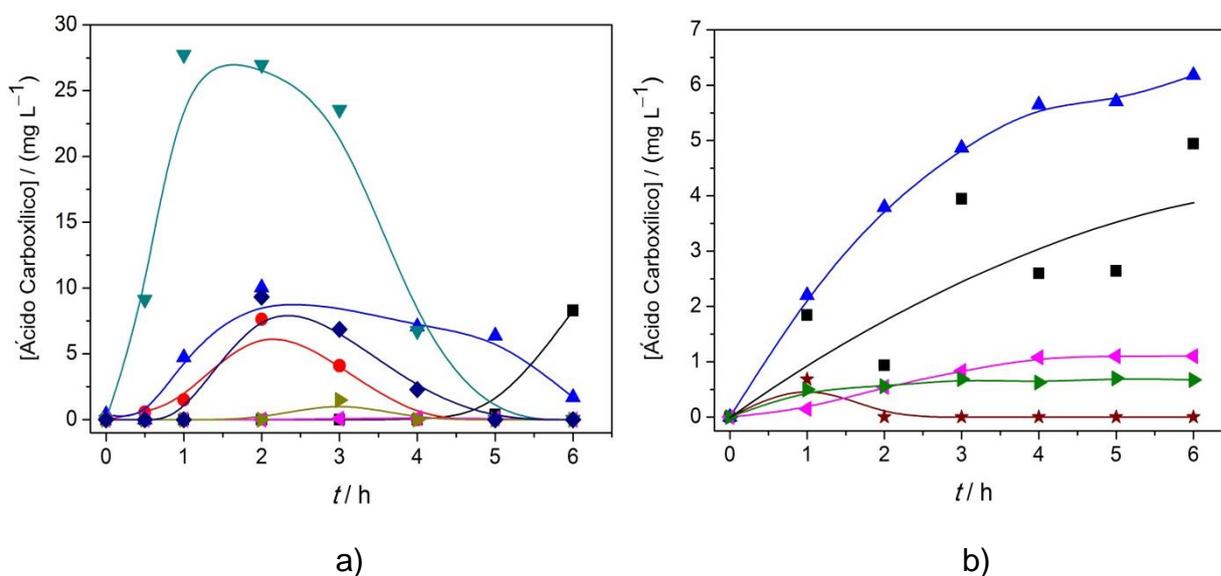


FIGURA 3.18 – Área integrada dos picos cromatográficos referentes aos ensaios de determinação dos ácidos carboxílicos em função do tempo ( $t$ ) de tratamento para os sistemas a) EQ-FQ e b) puramente eletroquímico utilizando o anodo de DDB. Ácido acético (▲), ácido adípico (▶), ácido butírico (▼), ácido cloroacético (▶), ácido dicloroacético (◀), ácido málico (●), ácido malônico (★), ácido propiônico (◆) e ácido tartárico (■). Condições ótimas de operação: lâmpada de 9 W (somente para o sistema acoplado), pH 3, 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl e utilizando 20 mA cm<sup>-2</sup>.

Como pode ser apreciado na Figura 3.18a, os ácidos gerados no processo híbrido passam por um máximo de concentração e depois decaem quase completamente ao final das 6 h de experimento, isto ressalta mais uma vez a eliminação total da carga orgânica utilizando a metodologia proposta neste trabalho. Porém foi detectado o ácido dicloroacético em uma quantidade próxima do limite de quantificação (LQ) calculado para este ácido, 0,0312 mg L<sup>-1</sup>. Por outro lado o sistema utilizando DDB, Figura 3.18b, embora tenha gerado um menor número de intermediários de cadeia curta, gerou dois ácidos clorados em quantidades

apreciáveis, os ácidos cloroacético ( $LQ = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) e dicloroacético. Outro ponto negativo deste tratamento é que se observa um aumento da concentração e posterior acumulação destes ácidos em função do tempo de tratamento. É interessante também destacar que em nenhum dos experimentos foi identificado o ácido oxálico, que segundo a literatura<sup>76</sup>, é o composto final e o mais recalcitrante dos ácidos antes da conversão a  $\text{CO}_2$ .

### 3.1.6.2. - Ensaio de toxicidade com *Artemia salina*

O microcrustáceo *Artemia salina* foi escolhido como microrganismo teste principalmente devido a sua tolerância com o meio salino utilizado durante o tratamento eletroquímico-fotoquímico. Como descrito na metodologia, são várias as vantagens de se trabalhar com este microcrustáceo, tais como: *i*) os cistos são comerciais, baratos e facilmente adquiridos, *ii*) fácil incubação, *iii*) são utilizados materiais simples para as medições e apenas pequenos volumes de amostra são necessários para os testes.

Todos os experimentos de toxicidade foram feitos em triplicata. Os resultados destes testes foram divididos em duas etapas como mostrado a seguir:

- Primeira etapa

Com o objetivo de verificar a qualidade do cisto de *Artemia salina*, foi realizado inicialmente um ensaio com lauril sulfato de sódio (controle positivo) em diferentes concentrações (10,0; 13,5; 18,0; 24,0; e 32,0  $\text{mg L}^{-1}$ ) e determinada a  $CL_{50}$ . Neste caso, foi obtido um valor de  $CL_{50}$  de 22,10  $\text{mg L}^{-1}$ , que é muito próxima ao valor recomendado para o método ter validade, segundo o trabalho de Vanhaecke et al.<sup>58</sup>. Além disso, a primeira fase destes testes envolveu a determinação da toxicidade das seguintes soluções:

A) 0,1  $\text{mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$

B) 0,1  $\text{mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 2  $\text{g L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$

C) 0,1  $\text{mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 2  $\text{g L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$  + 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

D) 100  $\text{mg L}^{-1}$  de TBT

Todas as soluções anteriores continham, além da substância a ser investigada, 35  $\text{g L}^{-1}$  de sal artificial. Como controle negativo, utilizou-se somente a solução do sal artificial, também chamado de branco. Outro parâmetro a ser levado

em consideração para verificar a confiabilidade dos resultados é que a percentagem de mortalidade no branco não pode exceder a 10%. Para essa primeira etapa, a percentagem de mortalidade do branco foi de 0%, que é o valor desejado. As soluções que continham somente os sais inorgânicos (A, B e C) não apresentaram toxicidade aguda ao longo de um período de incubação de 24 h (0% de mortalidade). Baseado nestes dados é possível afirmar que estas espécies não contribuem significativamente para a taxa de mortalidade do microrganismo. Um resultado similar foi reportado por Malpass et al.<sup>77</sup> em testes de toxicidade realizados utilizando o mesmo microcrustáceo. Por outro lado, um fato que chamou a atenção é que a solução contendo o herbicida (solução D), somente apresentou 6% de mortalidade, o que leva a afirmar que a *Artemia salina* não é sensível para a determinação de toxicidade do herbicida. Por este motivo foi efetuada uma curva de concentração para determinar a CL<sub>50</sub> do TBT. A Tabela 3.10 resume os resultados obtidos durante este experimento:

TABELA 3.10 – Concentrações de TBT testadas para a determinação da CL<sub>50</sub>.

| Soluções / (mg L <sup>-1</sup> ) | Mortalidade / % |
|----------------------------------|-----------------|
| Branco                           | 3,2             |
| 100                              | 0,0             |
| 200                              | 10              |
| 400                              | 13,8            |
| 800                              | 54,8            |
| 1600                             | 100             |

A partir dos dados contidos na tabela anterior, foi obtido um valor de CL<sub>50</sub> para o TBT de 672 mg L<sup>-1</sup>. Como este valor de concentração é muito mais alto do que a concentração do herbicida utilizada neste trabalho, a metodologia para a determinação da toxicidade utilizando a *Artemia salina* foi considerada não satisfatória. Desse modo, é necessário utilizar outro microrganismo que seja muito mais sensível ao TBT na concentração utilizada durante os experimentos (100 mg

L<sup>-1</sup>) e levando-se em consideração a salinidade da solução. Outra possibilidade seria aumentar o tempo de exposição da *Artemia* com o contaminante (exposição crônica); contudo, não há uma metodologia padronizada na literatura para tal experimento.

- Segunda etapa: efeito do tipo de tratamento

Apesar da *Artemia salina* não ser sensível à concentração inicial de TBT utilizada nos experimentos, procedeu-se à determinação da toxicidade das soluções ao longo do tempo de tratamento, já que porventura algum intermediário pudesse apresentar algum grau de toxicidade visto que compostos clorados foram detectados ao longo do tratamento. O cloro ativo produzido é outra espécie que poderia aumentar a toxicidade das amostras tratadas. Por tal motivo, as amostras eletrolisadas foram submetidas a um tratamento pela adição em excesso de solução concentrada de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, antes da incubação dos cistos de *Artemia*. Caso houver uma quantidade remanescente de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme mostrado na etapa 1, esta não afetará o microrganismo. Adicionalmente, poder-se-ia esperar que devido à alta conversão da matéria orgânica a CO<sub>2</sub> (atingida ao final do tratamento em ambos os processos), as amostras coletadas após 6 h de tratamento apresentassem pouca ou nenhuma toxicidade para o microrganismo.

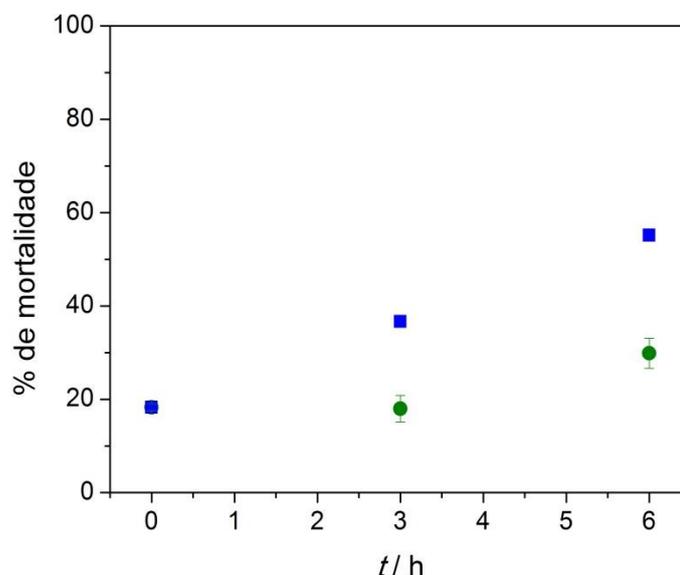


FIGURA 3.19 – Percentagem (%) de mortalidade do microcrustáceo *Artemia salina* em uma função do tempo ( $t$ ) de tratamento para os sistemas eletroquímico-fotoquímico (●) e puramente eletroquímico utilizando um anodo de DDB (■). A barra de erro é referente a um ensaio em duplicata.

O efeito do grau de toxicidade, na metade (3 h de tratamento) e ao final do processo EQ-FQ e, do processo puramente eletroquímico utilizando um anodo de DDB, é observado na figura anterior. Este resultado está bastante longe da lógica esperada (pouca ou nenhuma variação da toxicidade), tendo em conta que a solução inicial não é tóxica e, mais importante ainda, é removida quase 100% da carga orgânica inicial, independentemente do processo aplicado. Pelo contrário, a toxicidade da solução aumentou ao longo do tempo de tratamento para ambos os tratamentos. Para o processo realizado com anodo de DDB, houve um aumento linear da toxicidade com o tempo, atingindo-se ainda uma elevada percentagem de mortalidade (quase 60%) ao final de 6 h, este ensaio apresentou maior toxicidade ainda em relação à solução tratada com o método acoplado para os dois tempos amostrados. Tal comportamento poderia ser devido à produção de espécies inorgânicas de cloro mais oxidadas, como o  $\text{ClO}_3^-$  e o  $\text{ClO}_4^-$  que são geradas neste processo<sup>78;79</sup>, porém, quando foram testadas soluções de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de cada um destes íons não foi obtida toxicidade nenhuma frente ao microrganismo. Uma possível explicação desta situação utilizando DDB, resulta se considerarmos que a quantidade dos ácidos cloroacético e dicloroacético gerados neste tratamento, é suficiente para aumentar a toxicidade da solução e consequentemente aumentar a taxa de mortalidade das Artemias.

Em geral o método acoplado mostrou-se mais de acordo com o esperado para este ensaio com *Artemia*, já que a toxicidade na metade do tratamento é similar à toxicidade da amostra inicial, e houve um aumento somente de 10% ao final do processo. Contudo, os dados de toxicidade obtidos com esta metodologia para ambos os métodos de tratamento não são suficientemente confiáveis para afirmar qual dos dois processos é o mais ambientalmente adequado. Para isto, seria necessário realizar um estudo mais detalhado do teste (como os ensaios crônicos) e da solução (cromatografia de íons para a determinação de distintos íons inorgânicos) ou mesmo a troca do organismo teste.

#### 4. - CONCLUSÕES

As observações, análises e discussões dos resultados referentes à aplicação do processo acoplado utilizando um ADE<sup>®</sup>, para a oxidação e a mineralização do TBT obtidos neste trabalho de dissertação, permitiram concluir o seguinte:

O sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ), independentemente da lâmpada utilizada, mostrou-se eficiente na degradação e na mineralização do TBT em presença de íons cloreto. Além disso, devido à participação do HO• na oxidação e mineralização do herbicida e de seus intermediários, esta metodologia pode ser classificada como um processo oxidativo avançado.

O tratamento EQ-FQ realizado com a lâmpada de 9 W foi o mais adequado do ponto de vista energético e de remoção da carga orgânica, apresentando altas taxas de oxidação e de mineralização, além de um elevado grau de conversão a CO<sub>2</sub> e eficiência de corrente de mineralização comparável à outros POAs, como por exemplo, sistemas baseados nas reações de Fenton ou utilizando anodos de maior poder oxidante.

O estudo da variação do pH mostrou que os melhores resultados de oxidação e de mineralização do TBT são atingidos em soluções neutras, ácidas e sem controle, devido principalmente a presença da espécie predominante HOCl, que sofre homólise gerando o HO• e Cl•.

A concentração de NaCl mostrou ser uma variável muito importante do processo acoplado, visto que apresentou uma relação direta com a eficiência de remoção do TBT. Tal relação é decorrente do aumento da concentração de cloro ativo, com o conseqüente aumento da concentração de espécies radiculares de maior poder oxidante; contudo, a utilização de maiores concentrações de NaCl deve necessariamente estar acompanhada com análises de compostos organoclorados.

A densidade de corrente não teve um efeito significativo na eficiência de remoção do TBT utilizando o método acoplado e quando a análise é feita em termos de carga elétrica aplicada.

Todos os intermediários detectados utilizando o processo EQ-FQ, após a otimização das variáveis operacionais, resultaram em reações de hidroxilação e de oxidação dos distintos grupos metila presentes na molécula de TBT, mas sem a ruptura do anel de tiadiazol. Além disso, as reações de hidroxilação consecutivas enaltecem a presença do HO• advindo da homólise do HOCl.

Todos os subprodutos gerados de cadeia longa, incluindo um composto organoclorado ( $[M-H]^+$   $m/z$  263), foram completamente eliminados durante o processo EQ-FQ. Paralelamente, foi gerado o ácido dicloroacético em quantidades próximas ao LQ (0312 mg L<sup>-1</sup>).

Em função da similaridade dos parâmetros analisados (ECM,  $\varphi$ ,  $w$ ), o sistema EQ-FQ nas condições ótimas mostrou ser uma alternativa viável, em comparação com um tratamento puramente eletroquímico e utilizando um anodo não convencional de DDB. Apesar dos valores de  $w$  para o método EQ-FQ permanecerem ligeiramente mais elevados em relação aos eletroquímicos com anodo de DDB para a remoção de COT, isto poderia ser melhorado caso a concentração de NaCl fosse aumentada ou se a eficiência para a eletrogeração de Cl<sub>2</sub> fosse melhorada. Em ambos os casos, há a necessidade de se monitorar os subprodutos gerados, devido à alta probabilidade de formação de compostos organoclorados, como observado neste trabalho.

Os testes de toxicidade realizados com o microcrustáceo *Artemia salina* mostraram que o microrganismo não é sensível para a determinação da toxicidade do TBT na concentração inicial investigada. Neste sentido, poder-se-ia aumentar o tempo de exposição do microrganismo com o contaminante (exposição crônica) ou buscar outra metodologia (troca de microrganismo) que apresente sensibilidade ao TBT na concentração estudada, além de ser resistente à salinidade da solução. Um resultado não esperado destes ensaios é que a toxicidade das soluções tratadas em distintos tempos com o método EQ-FQ e o puramente eletroquímico com anodo DDB aumentou. Portanto, um estudo mais detalhado da solução tratada deve ser efetuado, a fim de se determinar quais os fatores que estão causando a toxicidade não esperada. Tendo-se em conta essas limitações, o processo EQ-FQ parece ser ambientalmente mais adequado, visto que a toxicidade da solução final ficou abaixo daquela quando se utilizou o método eletroquímico.

Finalmente, e levando-se em consideração todos os parâmetros analisados, bem como a análise comparativa com o método eletroquímico utilizando um anodo de DDB, o método EQ-FQ apresenta-se como uma opção economicamente viável, e muito interessante em termos de eficiência de remoção de contaminantes orgânicos.

## 5. - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M. E. & WARD, R. S. "Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence". *Environ Pollut.*, **163**: 287, 2012.
2. SCHWARZENBACH, R. P.; ESCHER B. I.; FENNER K.; HOFSTETTER T.B.; JOHNSON C. A.; VON GUNTEN U. & WEHRLI B. "The challenge of micropollutants in aquatic systems". *Science*, **313**: 1072, 2006.
3. THOMAIDIS, N. S.; ASIMAKOPOULOS, A. G. & BLETSOU, A. "Emerging contaminants: a tutorial mini-review". *Global Nest J.*, **14**: 72, 2012.
4. HAYES, W. J. & LAWS, E. R. "Handbook of pesticide toxicology". San Diego, Academic press, 1991.
5. MELO, R. F.; DE BRITO, L. T.; GIONGO, V. & ANGELOTTI, F. "Pesticidas e seus impactos no ambiente". IN: Impactos ambientais causados pela agricultura no Semiárido brasileiro. DE BRITO, L. T.; MELO, R. F. & GIONGO, V. (Eds). Petrolina: Embrapa Semiárido, Brasília D.F, 2010. p.101-136.
6. INCA. "Posicionamento do Instituto Nacional de Câncer acerca dos agrotóxicos". Ministério de Saúde, Brasília D.F., 2015.
7. Lei Federal 7.802. "Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a comercialização, a utilização, a importação, a exportação, a classificação, o controle de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências". Brasília, D.F., 1989
8. LONDRES, F. "Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida". Rio de Janeiro, ANA & RBJA (Eds), 2011.
9. SINDAG. "Relatório: análises e indicadores do agronegócio". Instituto de Economia Agrícola, São Paulo, 2011.
10. EPA, U. S. R.E.D. "Fact: Tebuthiuron". IN: Prevention, P. A. T. S., U.S. Environmental Protection Agency. Washington D. C., 1994.
11. PIRES, F.; SOUZA, C. M.; SILVA, A. A.; CECON, P. R.; PROCÓPIO, S. O.; SANTOS, J. B. & FERRREIRA, L.R. "Fitorremediação de solos contaminados com Tebuthiuron utilizando-se espécies cultivadas para adubação verde". *Planta Daninha*, **23**: 711, 2005.
12. GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; PEREIRA, A. S.; MATALLO, M. B. & LUCHIN, L.C. "Movement of the Tebuthiuron herbicide in two representative soils of recharge areas of the Guarani aquifer". *Rev. bras. eng. agríc. ambient.*, **10**: 479, 2006.
13. BONATO, P. S.; LANCHOTE, V. L.; DREOSSI, S. A. C.; GOMES, M. A.; CERDEIRA, A. L. & DE CARVALHO, D. "High performance liquid chromatographic screening and gas chromatography-mass spectrometry confirmation of Tebuthiuron residues in drinking water". *J. High Res. Chromatog.*, **22**: 239, 1999.

14. RAJESHWAR, K. & IBANEZ, J. G. "Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement". California, Academic press Inc., 1997.
15. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants". Chem. Rev., **109**: 6541, 2009.
16. CHEN, G. "Electrochemical technologies in wastewater treatment". Sep. Purif. Technol., **38**: 11, 2004.
17. RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. & SWAIN, G. "Electrochemistry and the environment". J. Appl. Electrochem., **24**: 1077, 1994.
18. KAPALKA, A.; FÓTI, G. & COMNINELLIS, C. "Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment". J. Appl. Electrochem., **38**: 7, 2008.
19. SOUZA, F. L.; AQUINO, J. M.; MIWA, D. W.; RODRIGO, M. A. & MOTHEO, A. J. "Photo-assisted electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on DSA<sup>®</sup> electrode". J. Environ. Chem. Eng., **2**: 811, 2014.
20. GARZA, B. R.; GUZMÁN, J. L.; REYES, L. H.; BRILLAS, E; HERNÁNDEZ A. & RUIZ, E. J. "Coupling of solar photoelectro-Fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine". Chemosphere, **97**: 26, 2014.
21. SOLANO, A. M.; GARCIA-SEGURA, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. & BRILLAS, E. "Degradation of acidic aqueous solutions of the diazo dye Congo Red by photo-assisted electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry". Appl. Catal. B - Environ., **168**: 559, 2015.
22. TAHAR, N. B.; SAVALL, A. "Electrochemical removal of phenol in alkaline solution. Contribution of the anodic polymerization on different electrode materials". Electrochim. Acta, **54**: 480, 2009.
23. TRASATTI, S. "Electrocatalysis: understanding the success of DSA<sup>®</sup>". Electrochim. Acta, **45**: 2377, 2000.
24. SCIALDONE, O.; RANDAZZO, S.; GALIA, A. & FILARDO, G. "Electrochemical oxidation of organics at metal oxide electrodes: the incineration of oxalic acid at IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (DSA-O<sub>2</sub>) anode". Electrochim. Acta, **54**: 1210, 2009.
25. FENG, Y. J. & LI, X. Y. "Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution". Water Res., **37**: 2399, 2003.
26. LI, X. Y.; CUI, Y. H.; FENG Y. J.; XIE, Z. M. & GU, J. D. "Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes". Water Res., **39**: 1972, 2005.
27. FÓTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C.; PERRET, A. & HAENNI, W. "Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO<sub>2</sub> and synthetic diamond anodes". Electrochem. Solid State Lett., **2**: 228, 1999.
28. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; QUIROZ, M. A.; COMNINELLIS, C.; FERRO, S. & DE BATTISTI, A. "Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO<sub>2</sub>, Pb/PbO<sub>2</sub> and Si/BDD electrodes". Electrochim. Acta, **50**: 949, 2004.

29. COTEIRO, R. D. & DE ANDRADE, A. R. "Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol and its by-products using Ti/Ru<sub>0.3</sub>Mo<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> (M= Ti or Sn) anodes: preparation route versus degradation efficiency". *J. Appl. Electro.*, **37**:691, 2007.
30. TOLBA, R.; TIAN, M.; WEN, J.; JIANG, Z. & CHEN, A. "Electrochemical oxidation of lignin at IrO<sub>2</sub>-based oxide electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **649**: 9, 2010.
31. MORAES, P. B. & BERTAZZOLI, R. "Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor". *Chemosphere*, **58**: 41, 2005.
32. GU, Q. & ZHENG, J. "Study on the Electrochemical oxidation treatment of coking wastewater by DSA anode". *Asia-Pacific Energy Equipment Engineering Research Conference*. Atlantis Press, 2015. p.301-305.
33. MIGLIORINI, F. L.; ALEGRE, M. D.; ALVES, S. A.; LANZA, M. R.; BALDAN, M. R. & FERREIRA, N. G. "Electrooxidation of the reactive Orange 16 Dye using Boron Doped Diamond and DSA type electrodes". *ECS Trans.*, **43**: 89, 2012.
34. 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.
35. DO, J. S. & YEH, W. C. "In situ degradation of formaldehyde with electrogenerated hypochlorite ion". *J. Appl. Electro.*, **25**: 483, 1995.
36. 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, 1997.
37. COMNINELLIS, C. "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment". *Electrochim. Acta*, **39**: 1857, 1994.
38. ANDRADE, L. S.; TASSO, T. T.; DA SILVA, D. L.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye". *Electrochim. Acta*, **54**: 2024, 2009.
39. MASCIA, M.; VACCA, A.; POLCARO, A. M.; PALMAS, S.; RUIZ, J. R. & DA POZZO, A. "Electrochemical treatment of phenolic waters in presence of chloride with boron-doped diamond (BDD) anodes: experimental study and mathematical model". *J. Hazard. Mater.*, **174**: 314, 2010.
40. NETO, S. A. & DE ANDRADE, A. R. "Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA<sup>®</sup> compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect". *Electrochim. Acta*, **54**: 2039, 2009.
41. SAYLOR, G. L.; CHEN, L. & KUPFERLE, M. J. "Using toxicity testing to evaluate electrochemical reactor operations". *Environ. Toxicol. Chem.*, **31**: 494, 2012.

42. RAJKUMAR, D. & KIM, J. G. "Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment". *J. Hazard. Mater.*, **136**: 203, 2006.
43. POLCARO, A.; VACCA, A.; MASCIA, M.; PALMAS, S. & RODRIGUEZ RUIZ, J. "Electrochemical treatment of waters with BDD anodes: kinetics of the reactions involving chlorides". *J. Appl. Electrochem.*, **39**: 2083, 2009.
44. AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of the Disperse Orange 29 dye on a  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anode assessed by the response surface methodology". *J. Environ. Chem. Eng.*, **1**: 954, 2013.
45. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. & BRILLAS, E. "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review". *Appl. Catal. B - Environ.*, **87**: 105, 2009.
46. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ALQUIROZ, M. A.; COMNINELLIS, C.; FERRO, S. & BATTISTI, A. D. "Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO<sub>2</sub>, Pb/PbO<sub>2</sub> and Si/BDD electrodes". *Electrochim. Acta*, **50**: 949, 2004.
47. BERGMANN, M.; ROLLIN, J. & IOURTCHOUK, T. "The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes". *Electrochim. Acta*, **54**: 2102, 2009.
48. 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, 2015.
49. MALPASS, G. R.; MIWA, D. W.; MIWA, A. C.; MACHADO, S. A. & MOTHEO, A. J. "Study of photo-assisted electrochemical degradation of carbaryl at dimensionally stable anodes (DSA<sup>®</sup>)". *J Hazard Mater.*, **167**: 224, 2009.
50. ALVES, P. A.; JOHANSEN, H. D.; NETO, S. A.; DE ANDRADE, A. R.; MOTHEO, A. J. & MALPASS, G. R. "Photo-assisted electrochemical degradation of textile effluent to reduce organic halide (AOX) production". *Water Air Soil Pollut.*, **225**: 1, 2014.
51. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E. & BRAUN, A. "Photochemical processes for water treatment". *Chem. Rev.*, **93**: 671, 1993.
52. FENG, Y.; SMITH, D. W. & BOLTON, J. R. "Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl) with 254 nm ultraviolet light". *J. Environ. Eng. Sci.*, **6**: 277, 2007.
53. CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; FERNÁNDEZ DE MARCOS, I.; RODRIGO, M. & LOBATO, J. "Measurement of mass-transfer coefficients by a electrochemical technique". *J. Chem Educ.*, **83**: 1204, 2006.
54. FREIRE, J. & GUBULIN, J. "Laboratório Didático: Tópicos Especiais em Fenômenos de Transporte". Ed. UFSCar, São Caros, 1990.
55. EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W. & GREENBERG, A. E. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 21<sup>a</sup> ed. Baltimore, Port City Press, 2005.

56. BRILLAS, E.; SIRÉS, I. & OTURAN, M. A. "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry". *Chem. Rev.*, **109**: 6570, 2009.
57. MIWA, D. W.; MALPASS G. R.; MACHADO, S. A. & MOTHEO, A. J. "Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes". *Water Res.*, **40**: 3281, 2006.
58. VANHAECKE, P.; PERSOONE, G. & CLAUS, S. P. "Proposal for a short-term toxicity test with *Artemia nauplii*". *Ecotoxicol Environ Saf.*, **5**: 382, 1981.
59. HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C. & THURSTON, R. V. "Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays". *Environ Sci Technol.*, **11**: 714, 1977.
60. MALPASS, G. R.; MIWA, D. W.; MIWA, A.C.; MACHADO, S.A. & MOTHEO A. J. "Photo-assisted electrochemical oxidation of atrazine on a commercial Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> DSA electrode". *Environ Sci Technol.*, **41**: 7120, 2007.
61. PIPI, A. R.; NETO, S. A.; DE ANDRADE, A. R. "Electrochemical degradation of diuron in chloride medium using DSA<sup>®</sup> based anodes". *J. Braz. Chem. Soc.*, **24**: 1259, 2013.
62. 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. Poll. Res.*, **21**: 8442, 2014.
63. MCNAUGHT, A. D. & Wilkinson, A. "Compendium of chemical terminology gold book". 2<sup>a</sup> ed. Wiley, 1997.
64. WEBER, J. "Ionization of buthidazole, VEL 3510, tebuthiuron, fluridone, metribuzin, and prometryn". *Weed Sci.*, **28**: 467, 1980.
65. NETO, S. A. & DE ANDRADE, A. R. "Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA<sup>®</sup> compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect". *Electrochim. Acta*, **54**: 2039, 2009.
66. SILVA, M. R.; VILEGAS, W.; ZANONI, M. V. B. & PUPO NOGUEIRA, R. F. "Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: iron complexation and initial intermediates". *Water Res.*, **44**: 3745, 2010.
67. POLCARO, A. M.; MASCIA, M.; PALMAS, S. & VACCA, A. "Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode". *Electrochim. Acta*, **49**: 649, 2004.
68. ERRAMI, M.; SALGHI, R.; ZOUGAGH, M.; ZARROUK, A.; BAZZI, E.; CHAKIR, A.; ZARROK, H.; HAMMOUTI, B. & BAZZI, L. "Electrochemical degradation of buprofezin insecticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrode". *Res. Chem. Intermediat.*, **39**: 505, 2013.
69. AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; RODRIGO, M. A.; SÁEZ, C. & CAÑIZARES, P. "Electrochemical degradation of the Reactive Red 141 dye using a boron-doped diamond anode". *Water, Air, Soil Pollut.*, **224**: 1, 2013.
70. KAPALKA, A.; FÓTI, G. & COMNINELLIS, C. "The importance of electrode material in environmental electrochemistry: formation and reactivity of free

- hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes". *Electrochim. Acta*, **54**: 2018, 2009.
71. AQUINO, J. M.; PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI N. & BIAGGIO S. R. "Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> as anode". *J. Hazard. Mater.*, **192**: 1275, 2011.
  72. SOUZA, R. & RUOTOLO, L. A. "Electrochemical treatment of oil refinery effluent using boron-doped diamond anodes". *J. Environ. Chem. Eng.*, **1**: 544, 2013.
  73. MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUDA, P.; RODRIGO, M. A. & COMNINELLIS, C. "Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **150**: D79, 2003.
  74. VATISTAS, N.; COMNINELLIS, C.; SERIKAWA, R. M. & PROSPERI, G. "Oxidant production on BDD anodes and advanced oxidation processes". IN: *Diamond Electrochemistry*. FUJISHIMA, A.; EINAGA, YASUAKI.; RAO, T. & TRYK, D. A. (Eds.). Tokyo, ELSEVIER, 2005. p.477-501.
  75. OTURAN, M. A. & BRILLAS, E. "Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications". *Port. Electrochim. Acta*, **25**: 1, 2007.
  76. 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, 2011.
  77. MALPASS, G. R.; Miwa, D. W.; Santos, R. L.; Vieira, E. M. & Motheo, A. J. "Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl". *Environ. Chem. Lett.*, **10**: 177, 2012.
  78. BERGMANN, M. & ROLLIN, J. "Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes". *Catal. Today*, **124**: 198, 2007.
  79. BERGMANN, M. H. "Drinking water disinfection by in-line electrolysis: product and inorganic by-product formation". IN: *Electrochemistry for the Environment*. COMNINELLIS, C. & CHEN, G. (Eds.). New York, Springer, 2010. p.163-204.

**APÊNDICE**

A – Relação linear entre a concentração do TBT e a área do pico cromatográfico

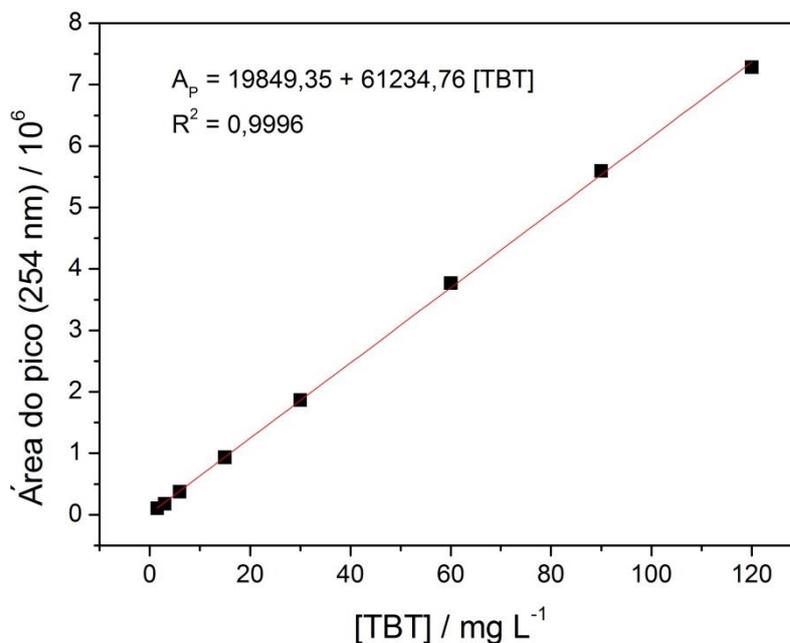


FIGURA A.1 – Curva analítica obtida por CLAE para o cálculo da concentração do TBT. Condições: *i*) fase móvel composta por acetonitrila/ $\text{H}_2\text{O}$  na proporção de 25:75 V/V e vazão de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  e, *ii*) fase estacionária composta por uma coluna C18-Phenomenex® (fase reversa) com dimensões de 150 mm de comprimento e 4,60 mm de diâmetro interno.

## B – Remoção do COT em função do tempo de tratamento para distintas densidades de correntes aplicadas

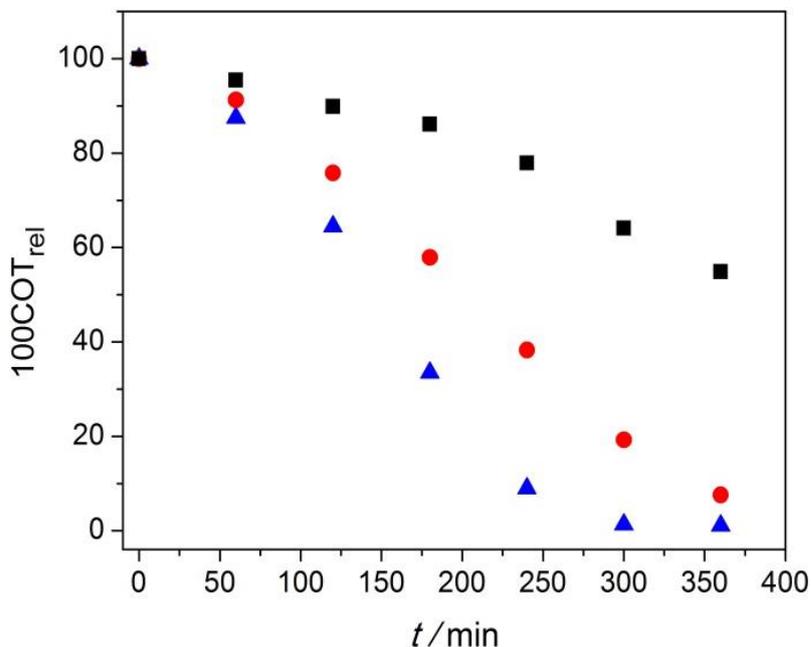
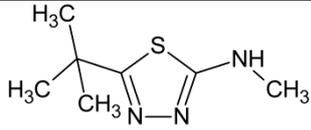
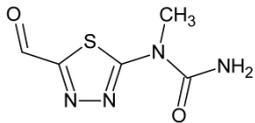
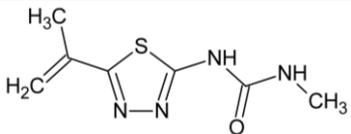
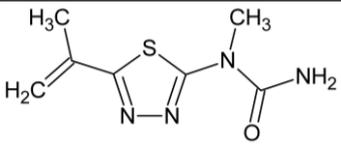
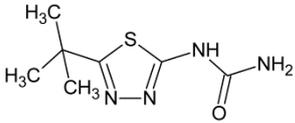
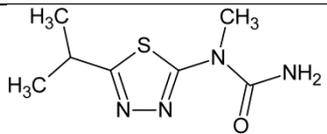
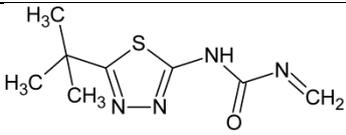
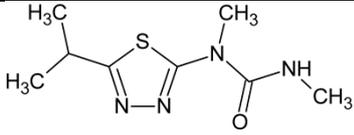
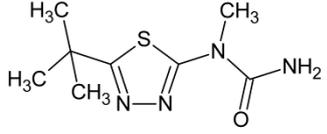


FIGURA A.1 – Decaimento relativo do COT (100COT<sub>rel</sub>) em função do tempo de tratamento utilizando uma lâmpada UVC de 9 W, para distintas densidades de corrente aplicadas: 10 mA cm<sup>-2</sup> (■), 20 mA cm<sup>-2</sup> (●) e 30 mA cm<sup>-2</sup> (▲). Condições: 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl, sem controle de pH e 25 °C.

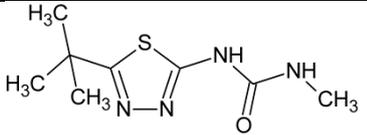
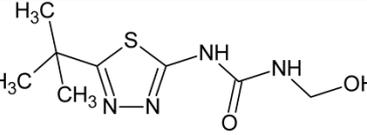
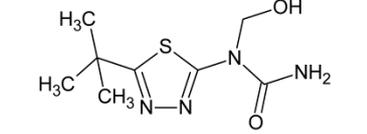
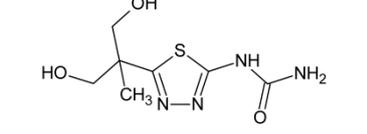
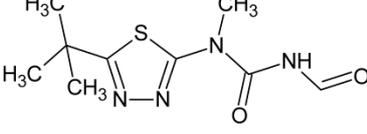
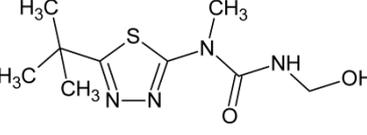
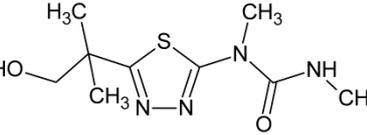
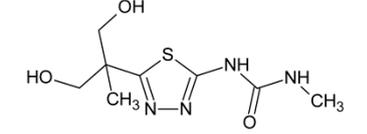
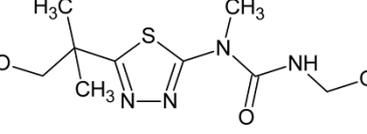
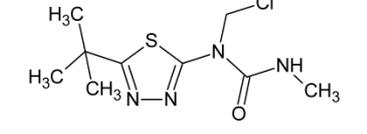
## C – Mecanismo de degradação do TBT utilizando o método EQ-FQ

Na tabela abaixo são mostrados os principais íons intermediários [M-H]<sup>+</sup> *m/z* detectados por CL-EM/EM, bem como seus principais íons fragmentos, tempo de retenção e estrutura química proposta. Tais estruturas foram baseadas nas propostas de fragmentação dos íons intermediários [M-H]<sup>+</sup> detectados e exibidos nas figuras abaixo.

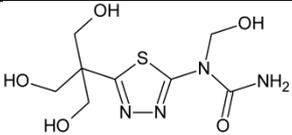
**Tabela C.1** - Principais intermediários encontrados durante o tratamento do herbicida TBT utilizando um sistema híbrido eletroquímico e fotoquímico.

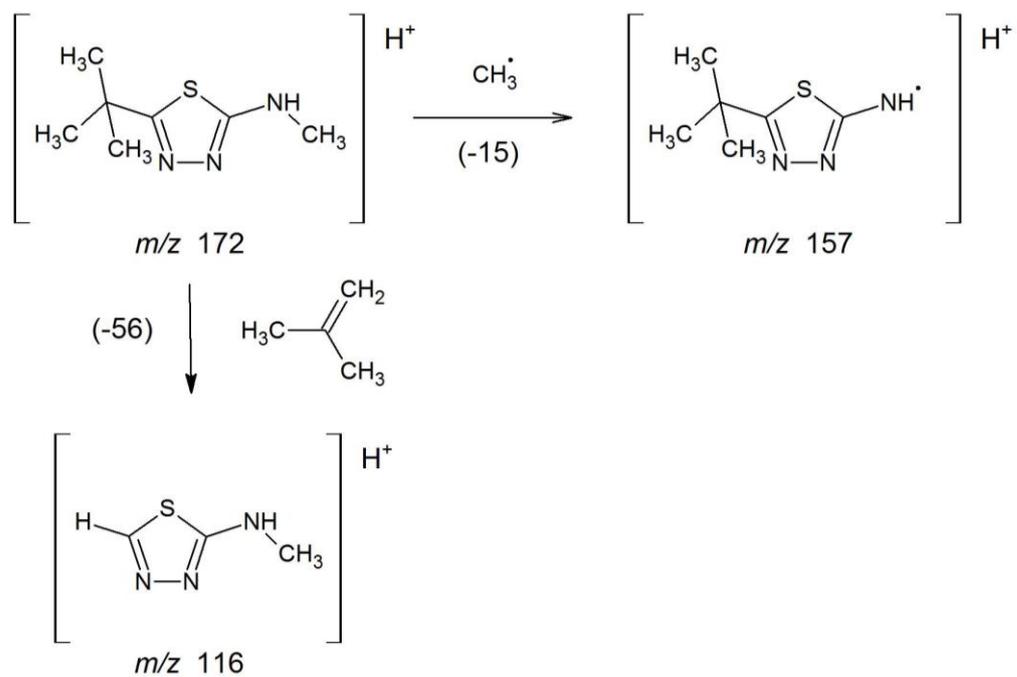
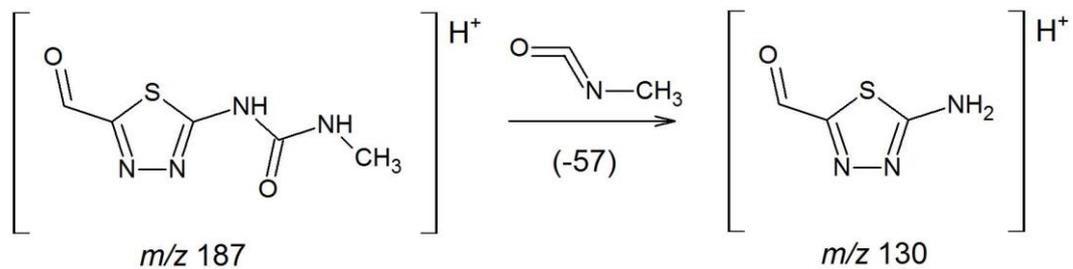
| Massa molar do composto / $\text{g mol}^{-1}$ | Tempo de retenção / min | Íon molecular $[\text{M}-\text{H}]^+$ / Da | Principais íons fragmentos / Da | Estrutura molecular proposta  |
|---|-------------------------|--|---------------------------------|---|
| 171   | 2,73                    | 172  | 157, 142 e 116                  |    |
| 186   | 1,63                    | 187  | 130                             |    |
| 198 (a)                                       | 2,72                    | 199  | 142 e 125                       |    |
| 198 (b)                                       | 4,16                    | 199  | 156, 142, 125 e 100             |   |
| 200 (a)                                       | 3,02                    | 201  | 184, 158 e 128                  |  |
| 200 (b)                                       | 2,38                    | 201  | 158, 143 e 116                  |  |
| 212   | 6,77                    | 213  | 156, 125 e 100                  |   |
| 214 (a)                                       | 2,96                    | 215  | 172, 158 e 116                  |   |
| 214 (b)                                       | 3,65                    | 215  | 172, 158, 142 e 116             |  |

Continuação da Tabela C.1:

| Massa molar do composto / g mol <sup>-1</sup> | Tempo de retenção / min | Íon molecular [M-H] <sup>+</sup> / Da | Principais íons fragmentos / Da | Estrutura molecular proposta   |
|---|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|--|
| 214 (c)                                       | 4,39                    | 215                                   | 172, 158, 142 e 116             |    |
| 230 (a)                                       | 1,55                    | 231                                   | 174, 156 e 116                  |    |
| 230 (b)                                       | 2,29                    | 231                                   | 201, 158 e 115                  |    |
| 232   | 5,31                    | 233                                   | 190, 133, 117 e 101             |   |
| 242   | 7,98                    | 243                                   | 215, 197 e 172                  |  |
| 244 (a)                                       | 3,33                    | 245                                   | 227, 215, 172, 157 e 116        |  |
| 244 (b)                                       | 1,57                    | 245                                   | 227, 188 e 170                  |  |
| 246   | 8,74                    | 247                                   | 190, 147 e 133                  |  |
| 260   | 1,57                    | 261                                   | 231, 188, 170                   |  |
| 262   | 8,32                    | 263                                   | 206, 157 e 142                  |  |

Continuação da Tabela C.1:

| Massa molar do composto / g mol <sup>-1</sup> | Tempo de retenção / min | Íon molecular [M-H] <sup>+</sup> / Da | Principais íons fragmentos / Da | Estrutura molecular proposta  |
|---|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---|
| 278   | 4,33                    | 279                                   | 261, 249, 201 e 149             |  |

Figura C.1 - Proposta de fragmentação do íon  $[M-H]^+$   $m/z$  172.Figura C.2 - Proposta de fragmentação do íon  $[M-H]^+$   $m/z$  187.

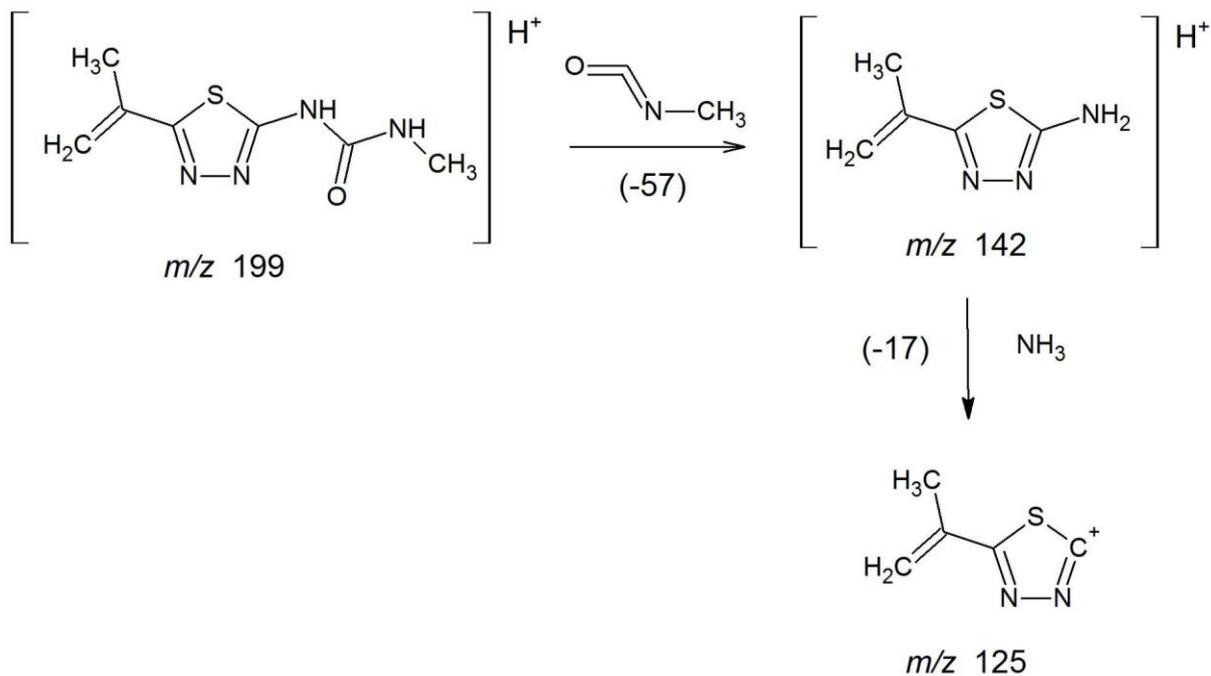


Figura C.3 - Proposta de fragmentação do íon  $[M-H]^+$   $m/z$  199 (a).

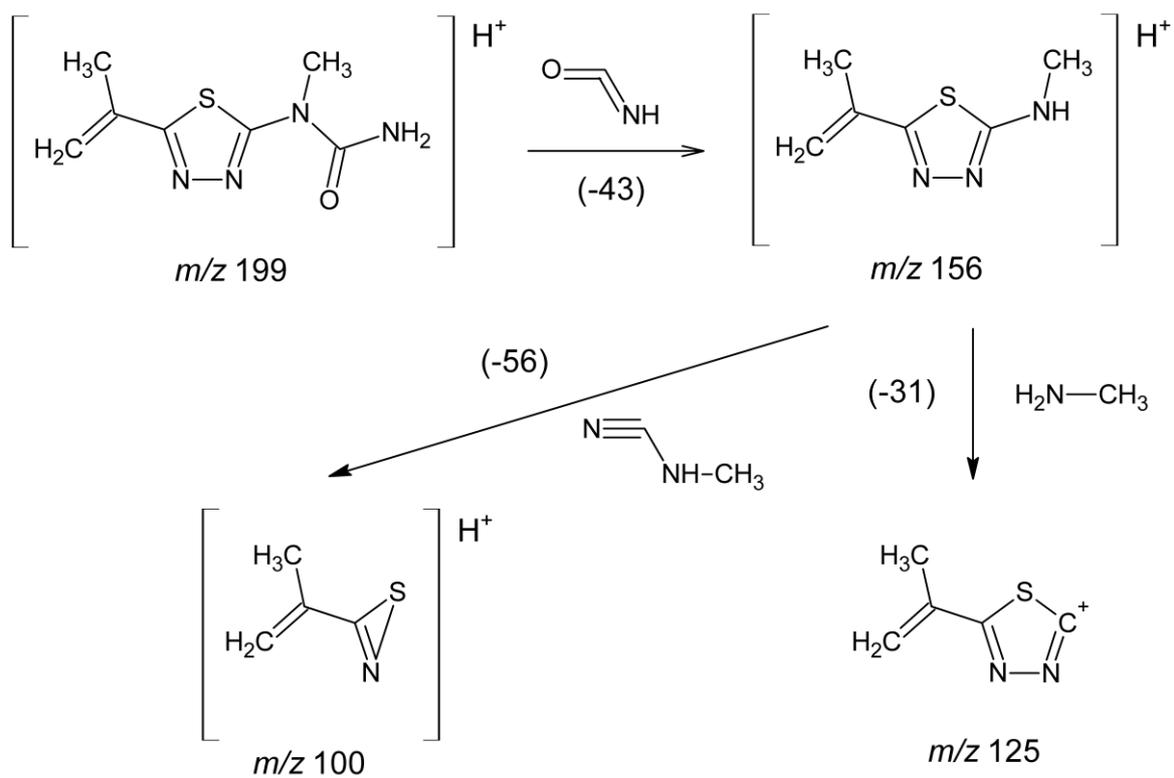


Figura C.4 - Proposta de fragmentação do íon  $[M-H]^+$   $m/z$  199 (b).

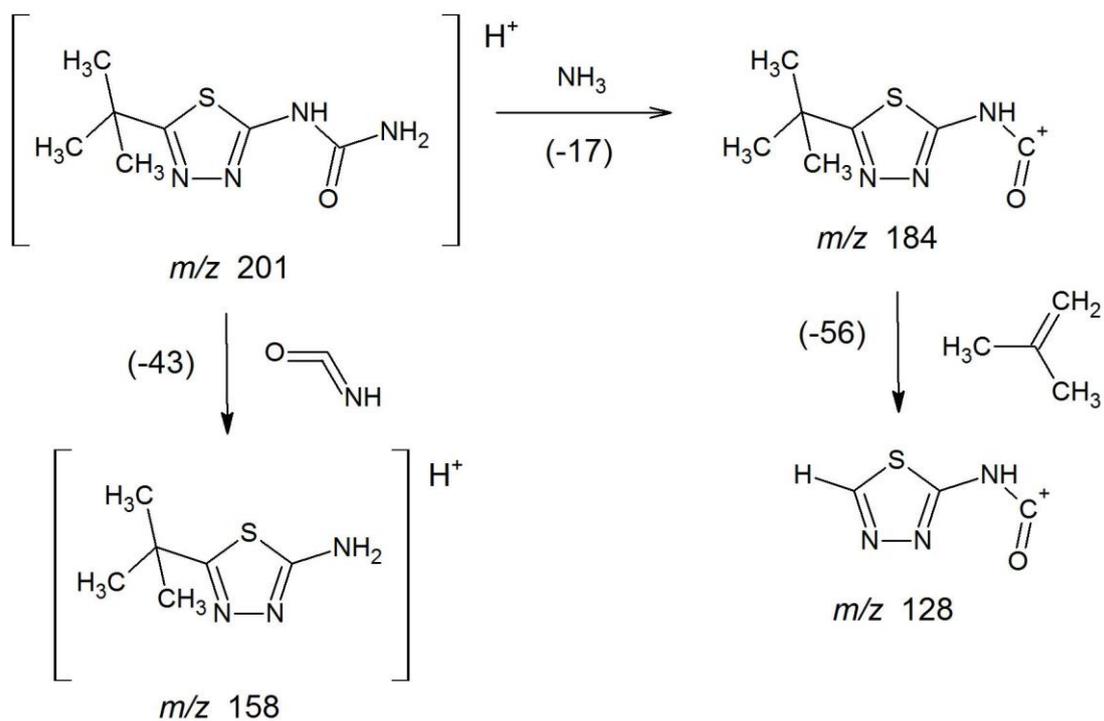


Figura C.5 - Proposta de fragmentação do íon  $[M-H]^+$   $m/z$  201 (a).

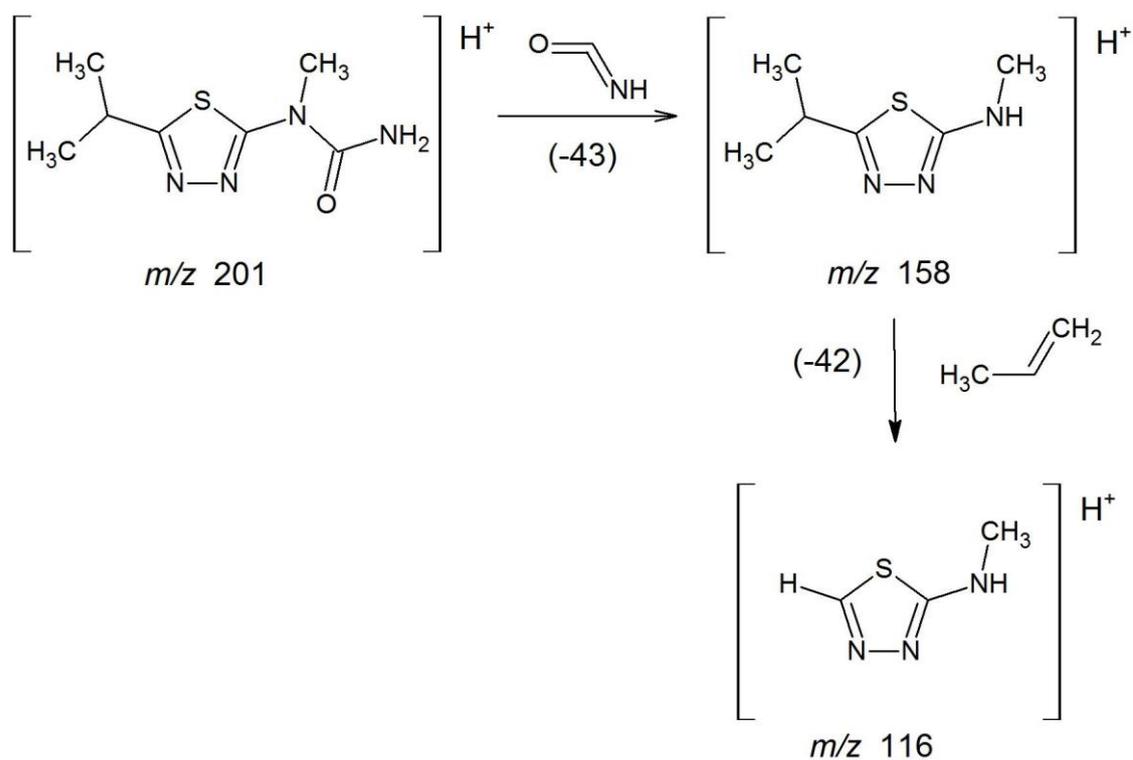


Figura C.6 - Proposta de fragmentação do íon  $[M-H]^+$   $m/z$  201 (b).

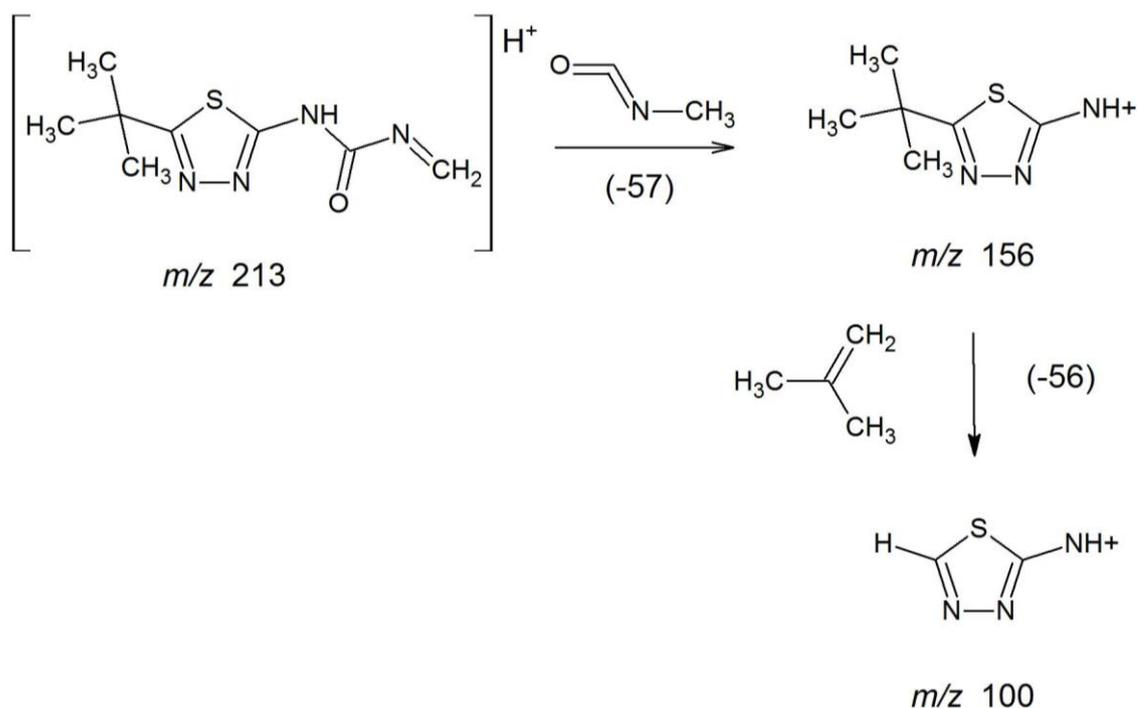


Figura C.7 - Proposta de fragmentação do íon  $[\text{M}-\text{H}]^+$   $m/z$  213.

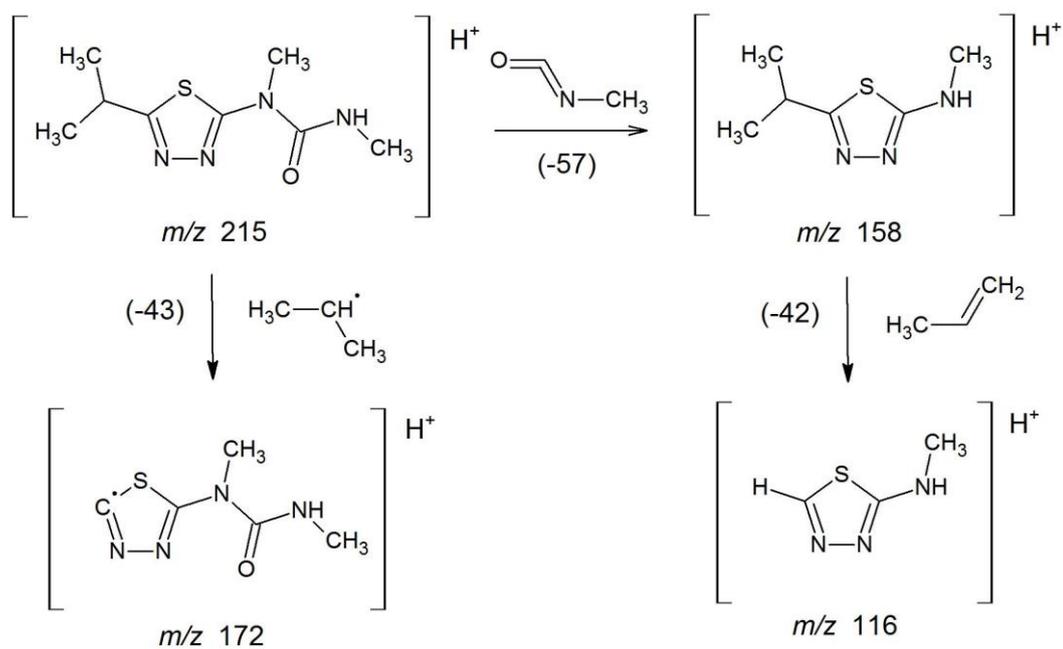


Figura C.8 - Proposta de fragmentação do íon  $[\text{M}-\text{H}]^+$   $m/z$  215 (a).

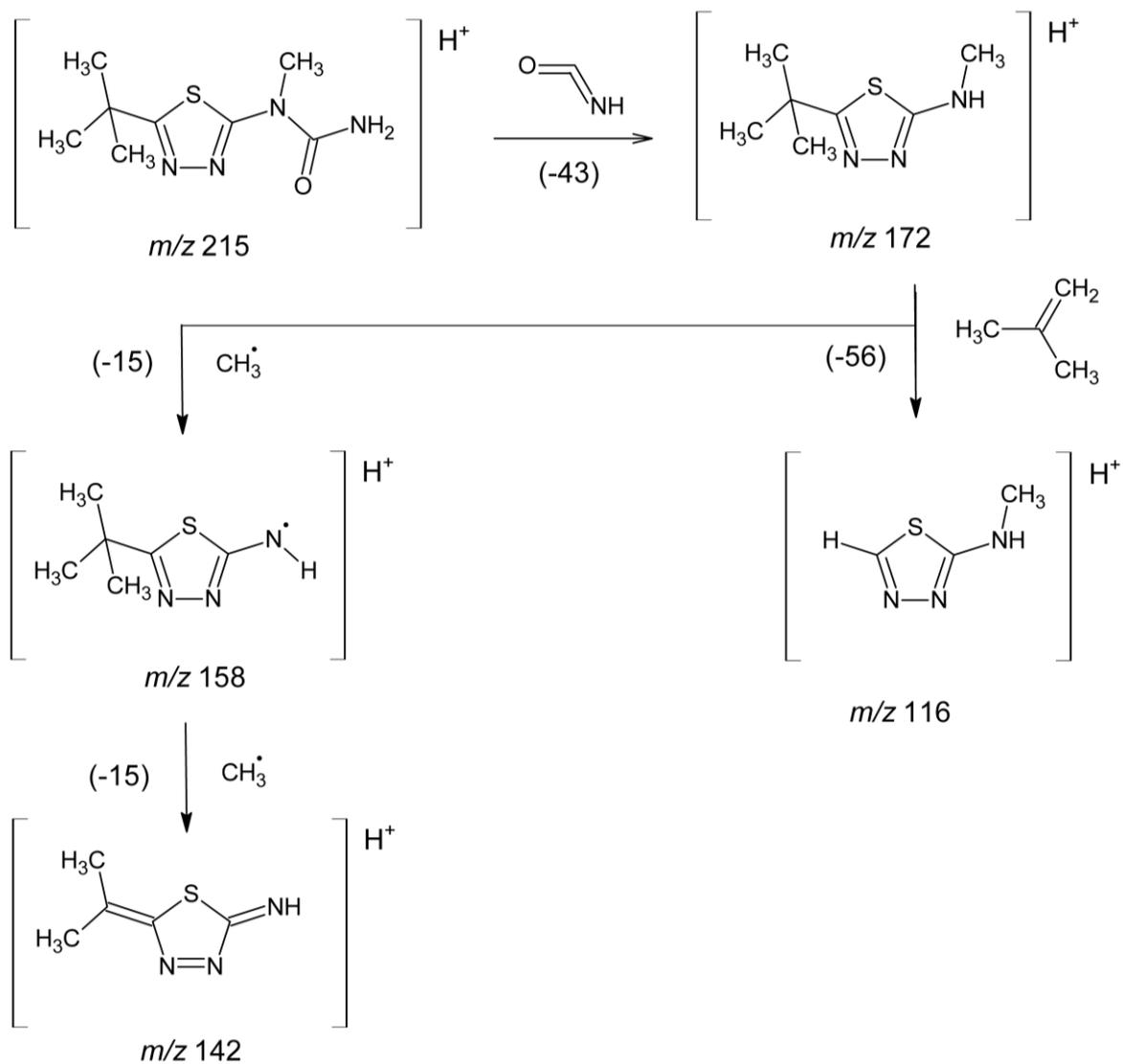


Figura C.9 - Proposta de fragmentação do íon  $[M-H]^+$   $m/z 215$  (b).

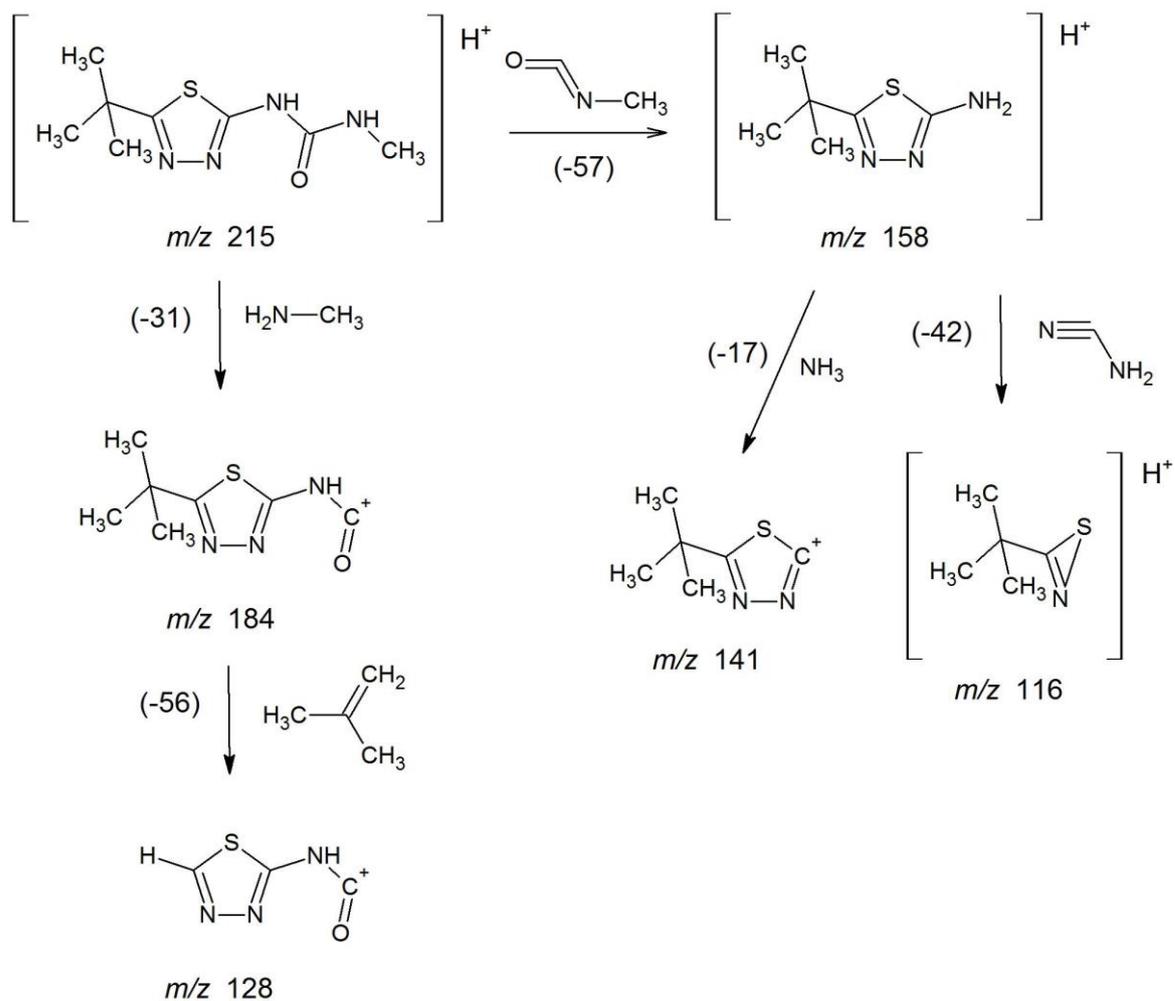


Figura C.10 - Proposta de fragmentação do íon  $[M-H]^+$   $m/z$  215 (c).

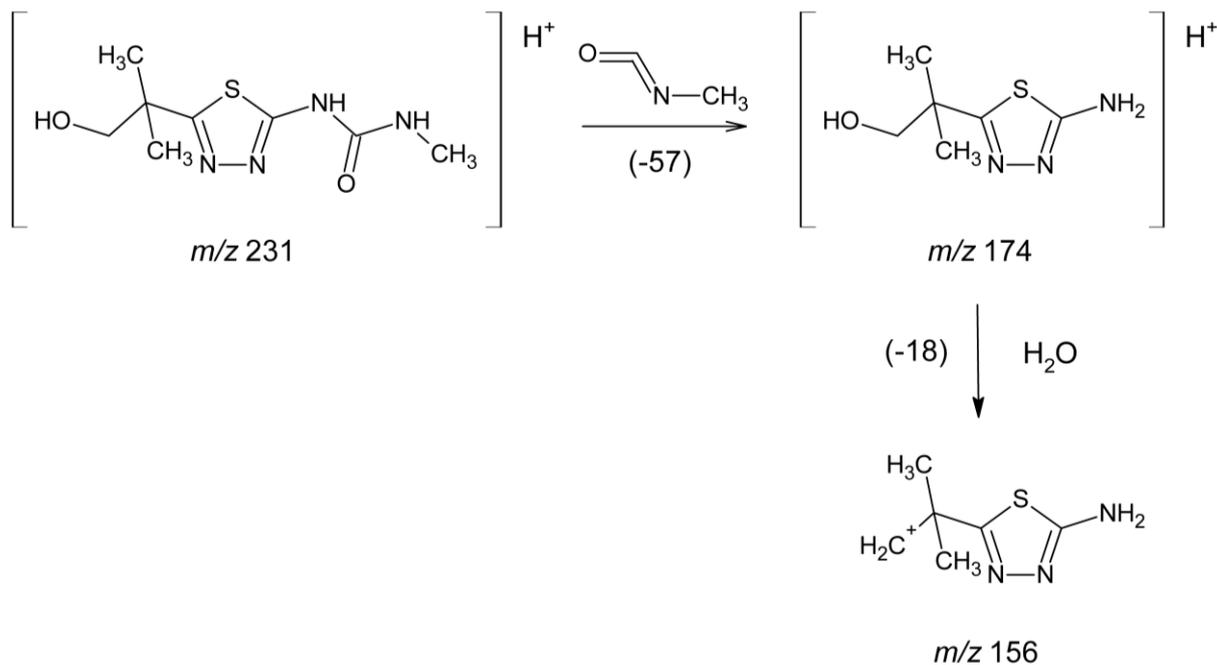


Figura C.11 - Proposta de fragmentação do íon  $[M-H]^+$   $m/z$  231 (a).

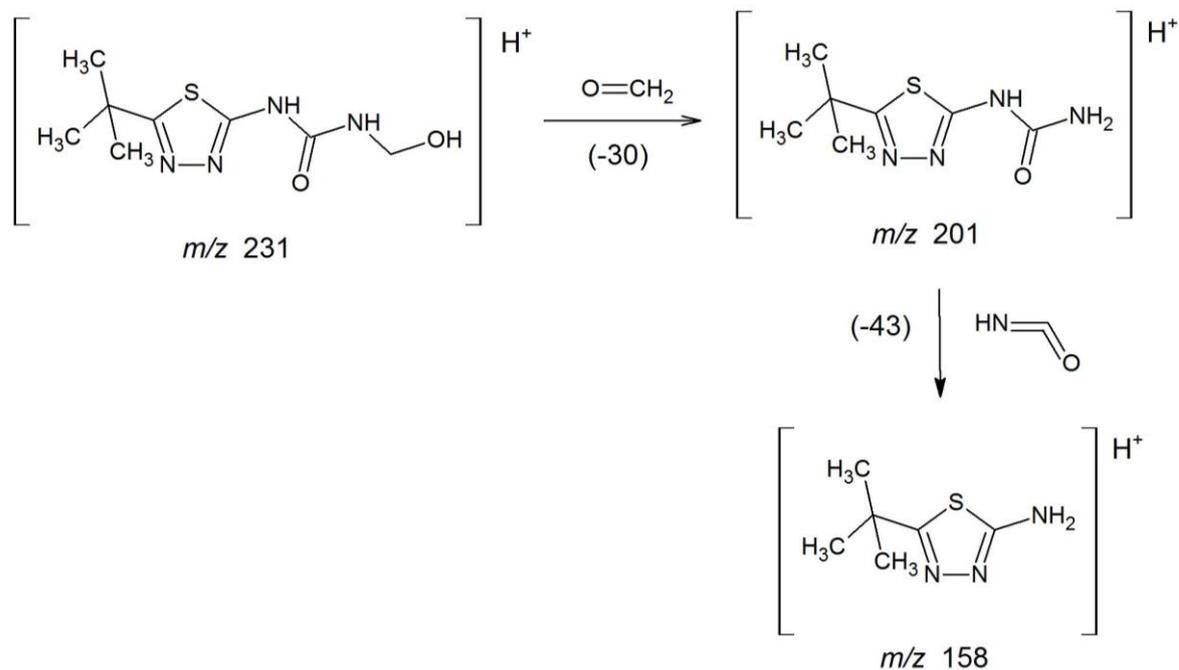


Figura C.12 - Proposta de fragmentação do íon  $[M-H]^+$   $m/z$  231 (b).

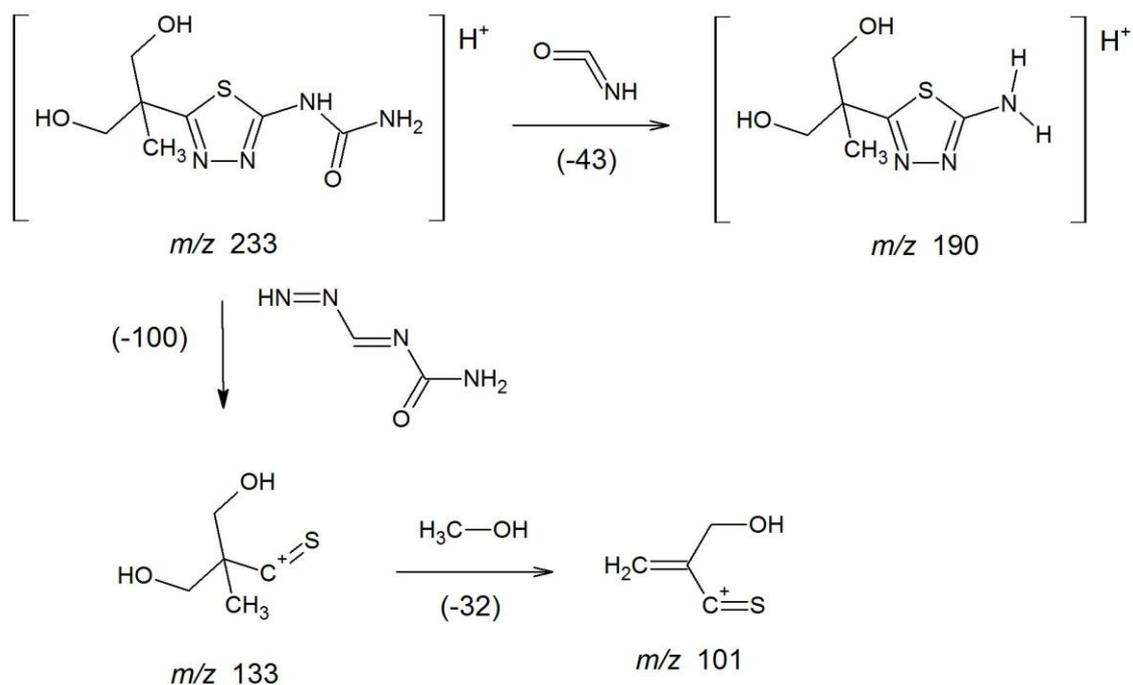


Figura C.13 - Proposta de fragmentação do íon  $[M-H]^+$   $m/z$  233.

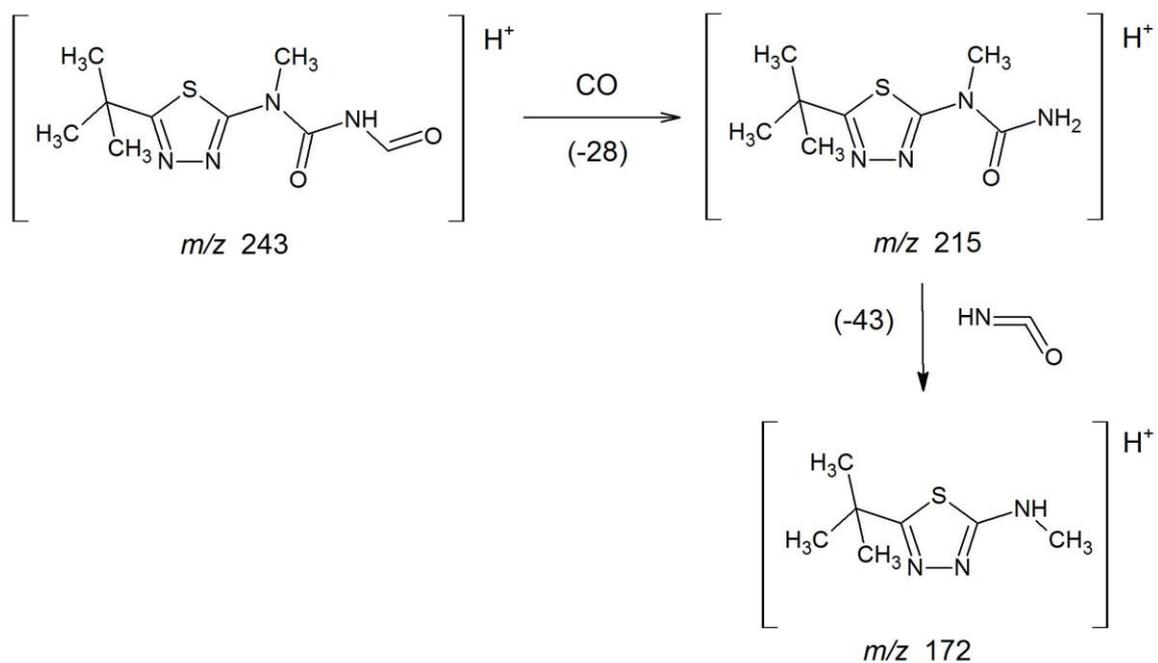


Figura C.14 - Proposta de fragmentação do íon  $[M-H]^+$   $m/z$  243.

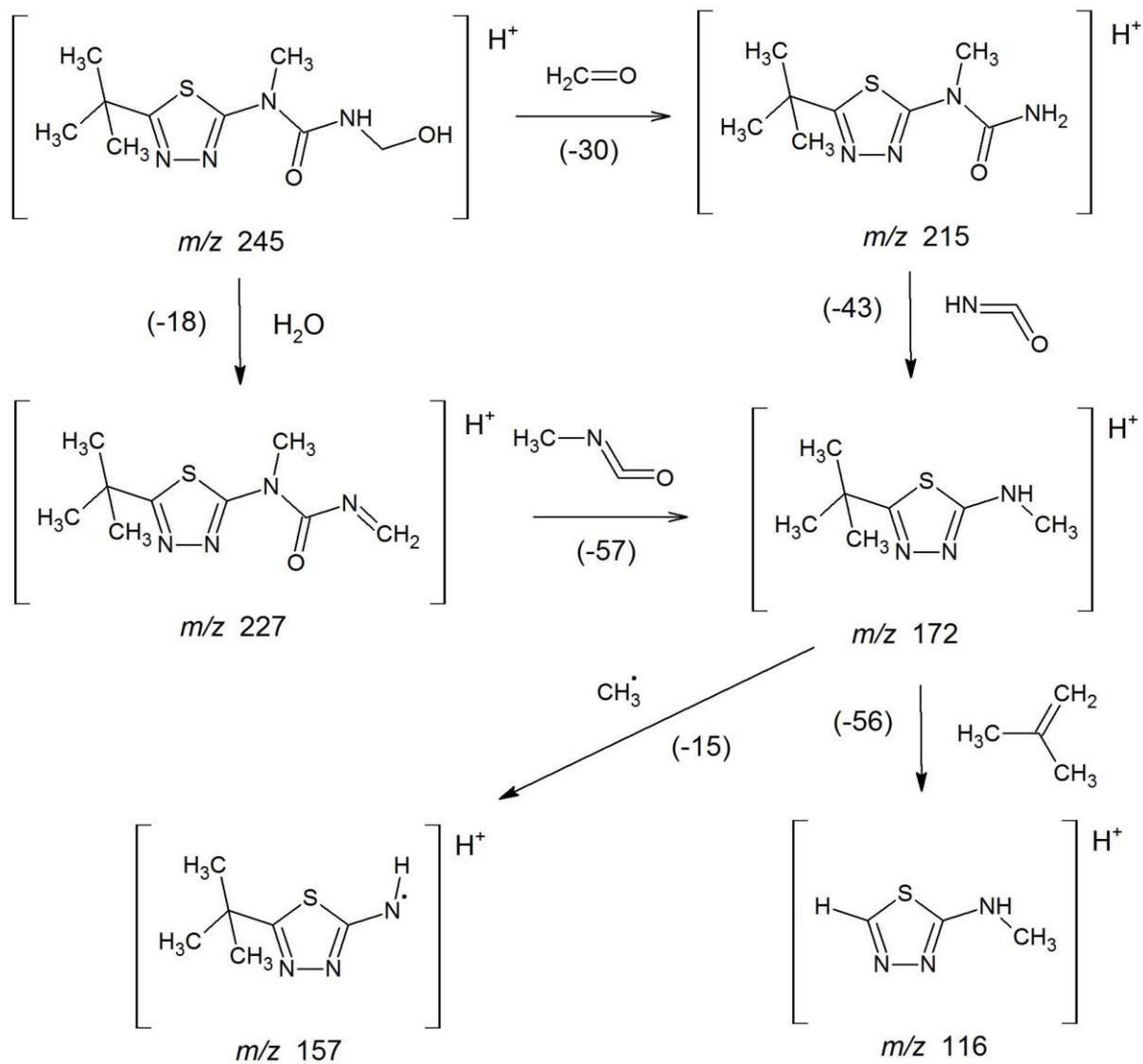


Figura C.15 - Proposta de fragmentação do íon  $[\text{M}-\text{H}]^+$   $m/z$  245 (a).

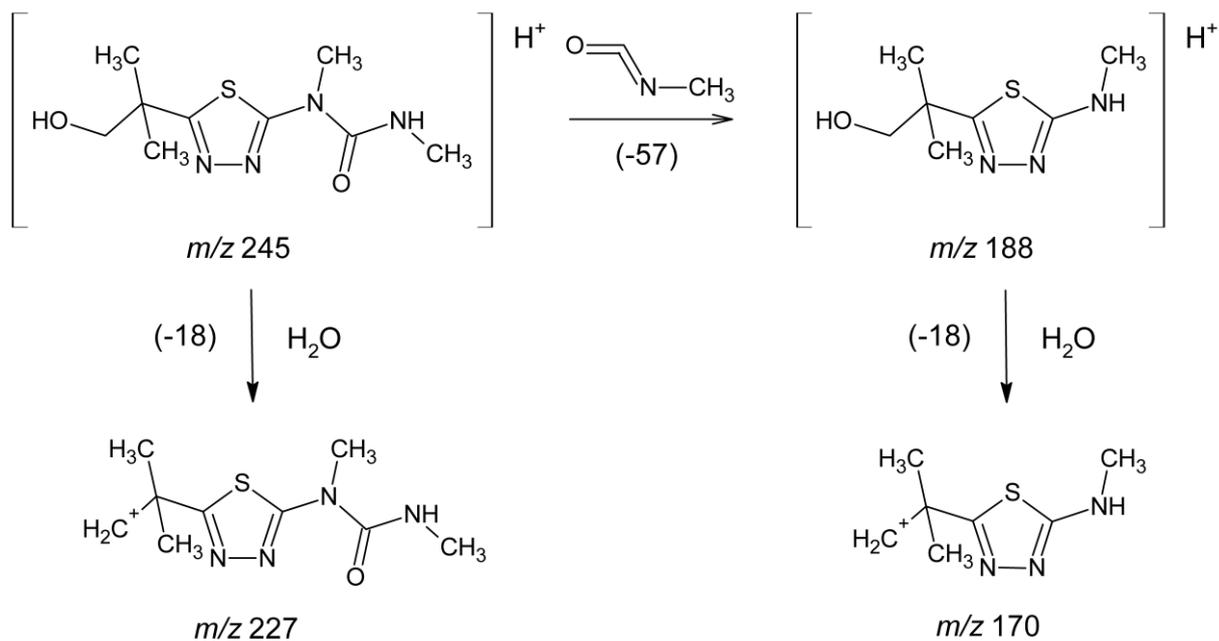


Figura C.16 - Proposta de fragmentação do íon  $[M-H]^+$   $m/z$  245 (b).

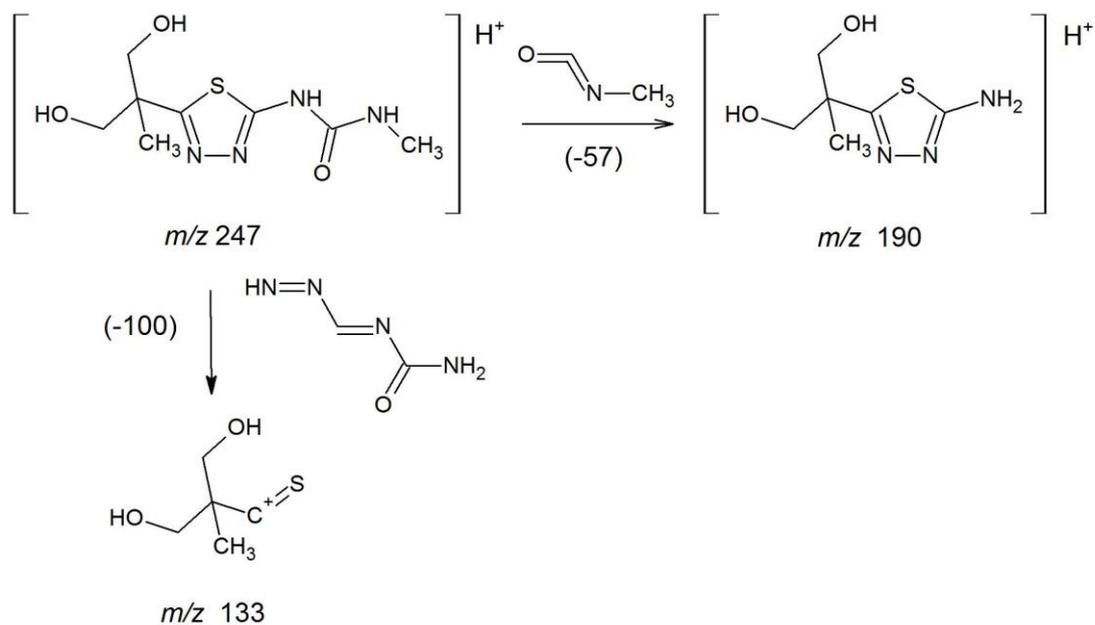


Figura C.17 - Proposta de fragmentação do íon  $[M-H]^+$   $m/z$  247 (b).

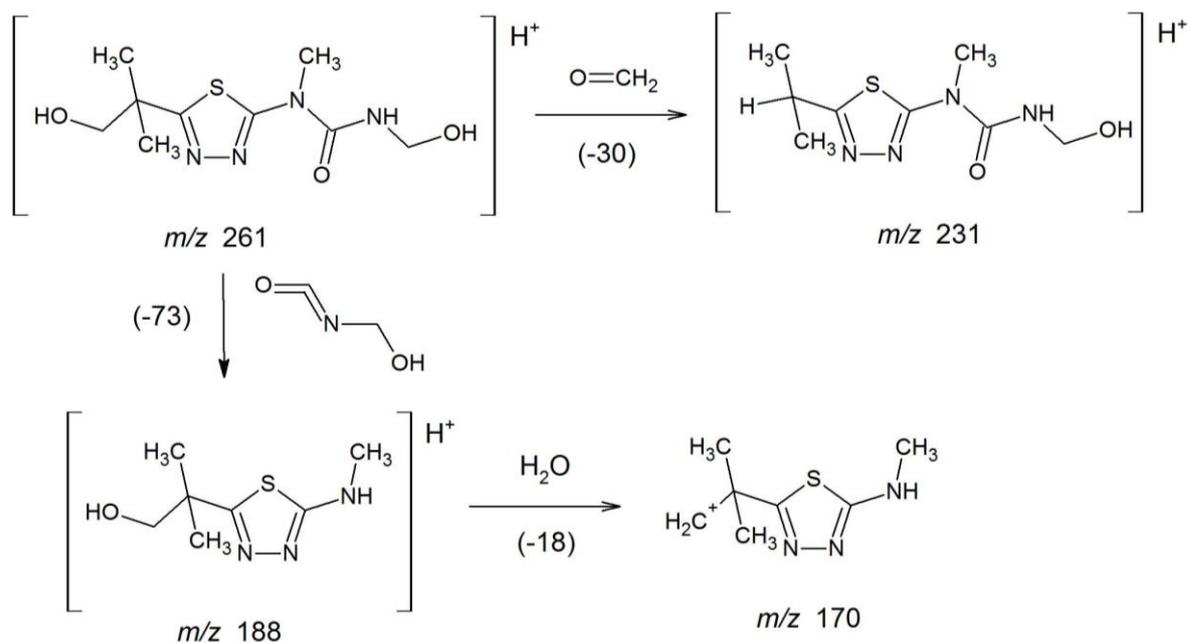


Figura C.18 - Proposta de fragmentação do íon  $[\text{M-H}]^+ m/z 261$ .

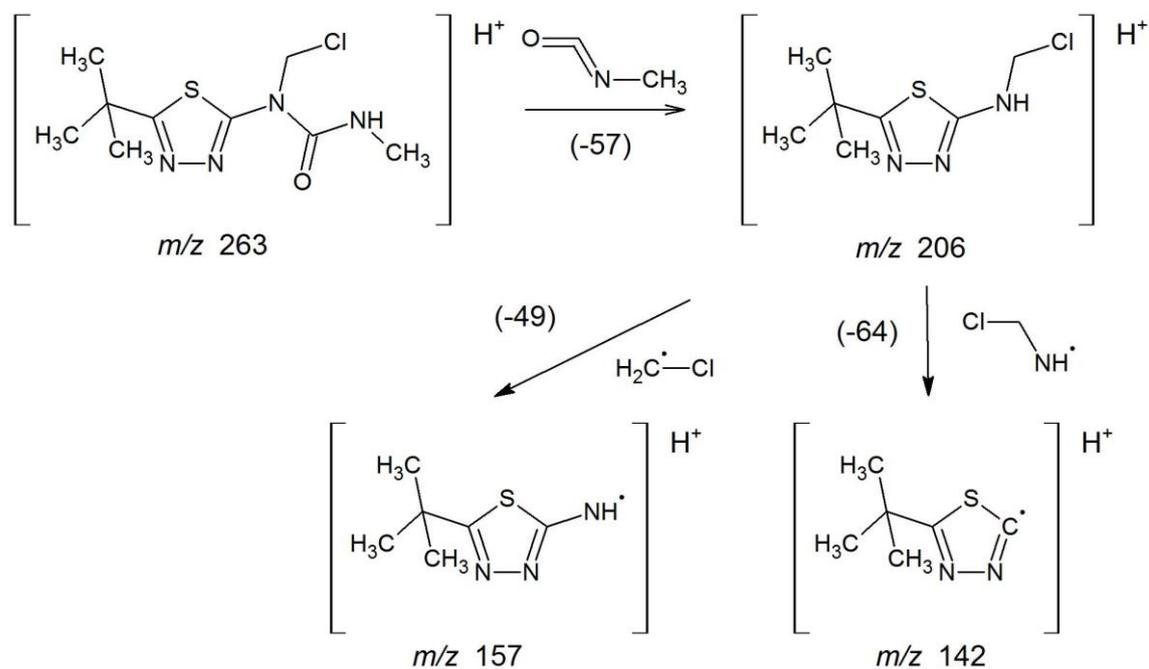


Figura C.19 - Proposta de fragmentação do íon  $[\text{M-H}]^+ m/z 263$ .

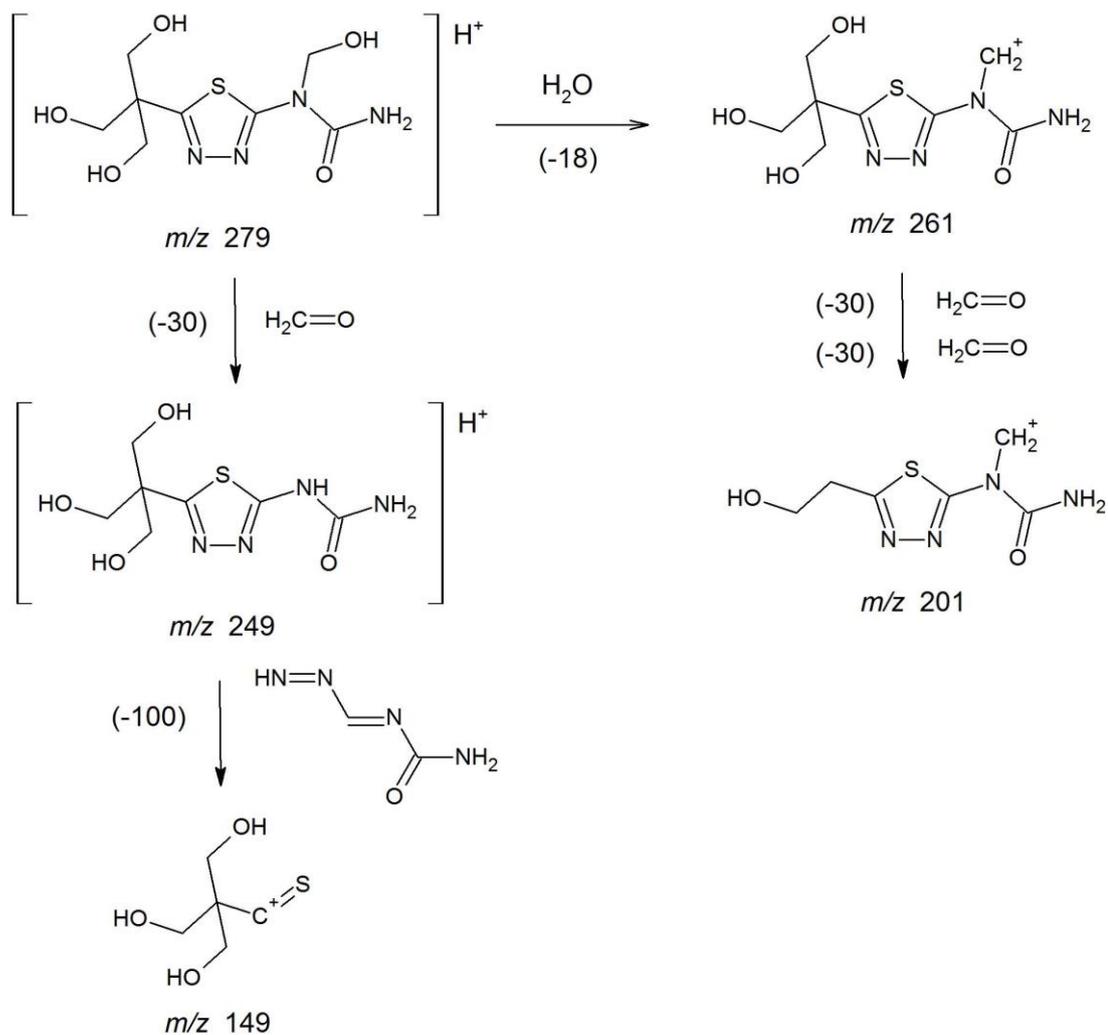


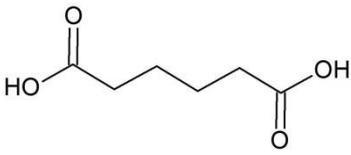
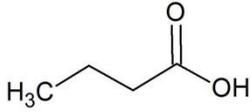
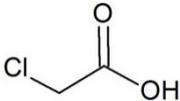
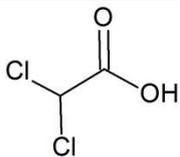
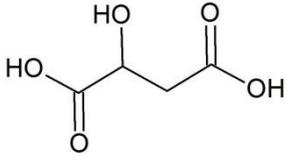
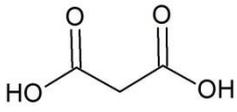
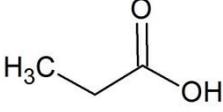
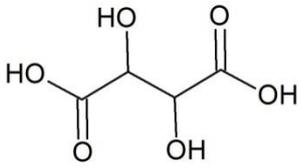
Figura C.20 - Proposta de fragmentação do íon  $[M-H]^+$   $m/z$  279.

## D – Estruturas moleculares dos ácidos carboxílicos de cadeia curta

**Tabela D.1** - Principais ácidos carboxílicos identificados para o processo acoplado e para o processo puramente eletroquímico utilizando DDB.

| Nome do ácido | Tempo de retenção / min | Estrutura molecular |
|---------------|-------------------------|---------------------|
| Acético       | 19,69                   |                     |

Continuação da Tabela D.1:

|                |       |   |
|----------------|-------|---|
| Adípico        | 25,26 |     |
| Butírico       | 28,88 |     |
| Cloroacético   | 18,81 |    |
| Dicloroacético | 9,75  |    |
| Málico         | 13,12 |    |
| Malônico       | 13,04 |   |
| Propiônico     | 23,22 |  |
| Tartárico      | 11,58 |   |