

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

**“Degradação eletroquímica e fotoquímica em série do  
herbicida picloram utilizando um anodo dimensionalmente  
estável e luz UV”**

**Douglas Augusto Constantino Coledam\***

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

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

**\* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2016**

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

C691d Coledam, Douglas Augusto Constantino  
Degradação eletroquímica e fotoquímica em série do herbicida picloram utilizando um anodo dimensionalmente estável e luz UV / Douglas Augusto Constantino Coledam. -- São Carlos : UFSCar, 2017.  
124 p.

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

1. Compostos orgânicos sintéticos. 2. Anodo dimensionalmente estável. 3. Herbicida Picloram (PCL). 4. Radiação UVA/Fe<sup>2+</sup> e UVC. 5. Processo eletroquímico-fotoquímico acoplado. I. Título.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

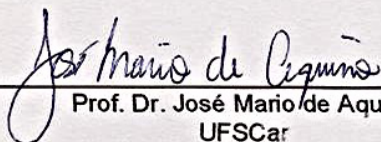
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

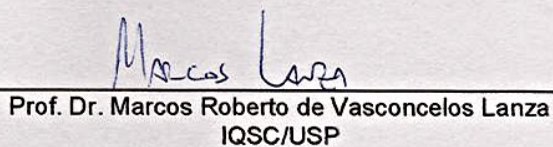
**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Douglas Augusto Constantino Coledam, realizada em 21/10/2016:

  
Prof. Dr. José Mario de Aquino  
UFSCar

  
Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo  
UFSCar

  
Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza  
IQSC/USP

Aos meus pais, Marlene e Aparecido,  
e ao meu irmão Diogo.

## AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas colaboraram para a realização desse trabalho/sonho, porém gostaria de agradecer especialmente:

À Deus por ter me dado a vida e por colocar várias pessoas especiais em meu caminho;

Aos meus pais Marlene e Aparecido por todo amor, carinho e ensinamentos que me proporcionaram em todos os momentos da minha vida e por sempre me apoiarem em minhas decisões; aos meus irmãos Diogo (em quem me espelho até hoje), pelo apoio na realização deste trabalho, e Thiago;

Ao Prof. Dr. José Mario de Aquino pela orientação, paciência, dedicação e ensinamentos oferecidos para a concretização desse trabalho de mestrado, além dos dois projetos de iniciação científica e um de estágio, anteriormente realizados em nosso laboratório os quais, sem dúvida, foram de extrema importância para meu aprendizado e desenvolvimento acadêmico;

Aos Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho, Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha e Prof. Dr. Nerilso Bocchi pelas discussões científicas sempre realizadas nas reuniões de nosso laboratório;

Aos professores que ministraram as disciplinas cursadas em toda pós-graduação;

À Dra. Bianca Ferreira da Silva (IQ-UNESP), pela colaboração nas medidas e leitura de espectrometria de massas;

Ao Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo (DEQ-UFSCar), pela disponibilização da célula de diafragma e ao Prof Dr. Adílson Jose da Silva, pelos ensaios de toxicidade realizados em seu laboratório;

A todos os amigos “lapeanos”, cuja amizade, brincadeiras e discussões, sempre comuns no LaPE, foram de enorme contribuição para a realização deste trabalho;

Ao Programa de Pós Graduação em Química e às secretárias (Ariane, Cristina e Lucianni) pela prestatividade ao longo do mestrado;

Aos órgãos de fomento, em especial ao CNPq pela bolsa concedida;

A todos que de algum modo contribuíram para a construção e vitória de mais essa etapa em minha vida.

**LISTA DE ABREVIATURAS**

- ADE – anodo dimensionalmente estável  
CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência  
CL-EM/EM – cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas  
COS – compostos orgânicos sintéticos  
COT – carbono orgânico total  
 $D$  – coeficiente de difusão  
DDB – diamante dopado com boro  
ECM – eficiência de corrente de mineralização  
EQ-FQ – sistema eletroquímico e fotoquímico em série ou acoplado  
 $F$  – constante de Faraday  
 $I$  – corrente elétrica  
 $I_{lim}$  – corrente limite  
 $j_{lim}$  – densidade de corrente limite  
 $k_{FQ}$  – constante de velocidade de degradação fotoquímica  
 $k_m$  – coeficiente de transporte de massa  
 $k_{ox-q}$  – constante de velocidade de oxidação química  
 $m/z$  – relação massa/carga  
 $P$  – potência  
PCL – picloram  
POA – processo oxidativo avançado  
 $Q_{ap}$  – carga elétrica aplicada por unidade de solução eletrolisada  
 $t$  – tempo  
 $U$  – potencial elétrico  
UVA – radiação ultravioleta de onda longa (400 – 315 nm)  
UVC – radiação ultravioleta de onda curta (280 – 100 nm)  
 $V_s$  – volume de solução  
 $w$  – consumo energético por unidade de massa  
 $100 [PCL]_{rel}$  – decaimento relativo da concentração do picloram  
 $100 [COT]_{rel}$  – decaimento relativo do carbono orgânico total  
 $\beta$  – constante geométrica da célula de diafragma  
 $\delta$  – camada limite difusiva  
 $\lambda_{MÁX}$  – comprimento de onda máximo  
 $\varphi$  – grau de conversão a  $CO_2$

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1.1</b> – Classificação dos agrotóxicos no Brasil de acordo com suas cores e grau de toxicidade. (Figura retirada de <a href="http://slideplayer.com.br/slide/3997111/">http://slideplayer.com.br/slide/3997111/</a> acessado em 06/08/2016).....	7
<b>TABELA 1.2</b> – Poder oxidante de vários tipos de anodos comumente utilizados no processo de degradação de COS. Tabela retirada e adaptada de Kapalka et al. <sup>32</sup> . “Tabela reproduzida com permissão do Journal of Applied Electrochemistry, (2016). Copyright© 2016, Journal of Applied Electrochemistry.”.....	17
<b>TABELA 2.1</b> – Reagentes e soluções utilizados e suas procedências.....	31
<b>TABELA 2.2</b> – Primeira etapa: variáveis experimentais investigadas e seus respectivos valores.....	40
<b>TABELA 2.3</b> – Segunda etapa: variáveis experimentais investigadas e seus respectivos valores.....	41
<b>TABELA 2.4</b> – Parâmetros otimizados durante o processo de ionização utilizando a técnica de espectrometria de massas.....	44
<b>TABELA 3.1</b> – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a degradação do PCL, utilizando o sistema fotoquímico, na ausência de $Fe^{2+}$ com lâmpadas de vapor de Hg de baixas potências nominais.....	54
<b>TABELA 3.2</b> – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a degradação do PCL, utilizando o sistema eletroquímico, ao se variar a concentração de $Fe^{2+}$ em solução.....	54
<b>TABELA 3.3</b> – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a oxidação do PCL usando o sistema eletroquímico-fotoquímico com lâmpada UVA de 9 W e para cada $[Fe^{2+}]_0$ .....	61
<b>TABELA 3.4</b> – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a remoção do COT usando o sistema eletroquímico-fotoquímico com a lâmpada UVA de 9 W e para cada $[Fe^{2+}]_0$ .....	62
<b>TABELA 3.5</b> – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a remoção do PCL utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico com as lâmpadas UVA e UVC de 9 W.....	71
<b>TABELA 3.6</b> – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a remoção do COT utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico com as lâmpadas UVA e UVC de 9 W.....	71

<b>TABELA 3.7</b> – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ), para a remoção do PCL utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico com a lâmpada UVC de 5 W e 9 W.....	79
<b>TABELA 3.8</b> – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a remoção do COT utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico com a lâmpada UVC de 5 W e 9 W.....	79
<b>TABELA 3.9</b> – Constantes cinéticas de ordem zero ( $k_0$ ) para a oxidação do PCL nos diferentes valores de pH investigados e utilizando o sistema EQ-FQ com lâmpada UVC de 5 W.....	88
<b>TABELA 3.10</b> – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a oxidação do PCL nos diferentes valores de pH investigados e utilizando o sistema EQ-FQ com lâmpada UVC de 5 W.....	88
<b>TABELA 3.11</b> – Constantes cinéticas de ordem zero ( $k_0$ ) para a mineralização do COT nos diferentes valores de pH avaliados investigados e utilizando o sistema EQ-FQ com lâmpada UVC de 5 W.....	89
<b>TABELA 3.12</b> – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ( $k_{1^a}$ ) para a mineralização do COT nos diferentes valores de pH avaliados investigados e utilizando o sistema EQ-FQ com lâmpada UVC de 5 W.....	89
<b>TABELA 3.13</b> – Constantes cinéticas de ordem zero ( $k_0$ ) para a oxidação do PCL nos diferentes valores de concentração de NaCl investigados e utilizando o sistema EQ-FQ com lâmpada UVC de 5 W.....	91
<b>TABELA 3.14</b> – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ) para a degradação do PCL nos diferentes valores de concentração de NaCl investigados e utilizando o sistema EQ-FQ com lâmpada UVC de 5 W.....	91
<b>TABELA 3.15</b> – Constantes cinéticas de ordem zero ( $k_0$ ) para a remoção do COT nos diferentes valores de concentração de NaCl investigados e utilizando o sistema EQ-FQ com lâmpada UVC de 5 W.....	92
<b>TABELA 3.16</b> – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ( $k_{1^a}$ ) para a remoção do COT nos diferentes valores de concentração de NaCl investigados e utilizando o sistema EQ-FQ com lâmpada UVC de 5 W.....	92
<b>TABELA 3.17</b> – Principais intermediários reacionais encontrados durante a degradação do herbicida PCL utilizando o processo EQ-FQ com a lâmpada UVC de 5 W.....	94



**TABELA 3.18** – Subprodutos produzidos durante a degradação do PCL pelo método Eletro-Fenton. Tabela retirada e adaptada de Ozcan et al.<sup>101</sup>. “Tabela reproduzida com permissão do Journal of Hazardous Materials, (2016). Copyright© 2016, Journal of Hazardous Materials.” .....95

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1** – Estrutura molecular da molécula de picloram. ....8
- FIGURA 1.2** – Diagrama da atividade/pressões parciais vs. pH para as distintas espécies de cloro em solução aquosa a 298 K. Condições:  $P(\text{Cl}_2) = 1 \text{ atm}$  e  $[\text{NaCl}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Figura retirada e adaptada de Chen & Kelsall<sup>58</sup>. “Figura reproduzida com permissão do Journal of Applied Electrochemistry, (2016). Copyright© 2016, Journal of Applied Electrochemistry.” .....21
- FIGURA 2.1**– Esquema do sistema em fluxo utilizado. Figura retirada do trabalho de Montes et al.<sup>68</sup> “Figura reproduzida com permissão de Applied Catalysis. B, Environmental (2016). Copyright© 2016, Applied Catalysis. B, Environmental.” .....34
- FIGURA 2.2** – Representação esquemática do reator eletroquímico utilizado durante o processo de degradação do PCL: a) célula montada (e fechada) contendo duas membranas de silicone; b) placa de aço inoxidável AISI 304 presa em uma placa acrílica; c) membrana de silicone e d) placa acrílica contendo o eletrodo de ADE. Todas as dimensões mostradas na figura são dadas em milímetros.....35
- FIGURA 2.3** – Curva de polarização obtida para os diferentes potenciais aplicados na determinação da corrente limite ( $I_{\text{lim}}$ ).....37
- FIGURA 2.4** – Esquema do sistema utilizado na determinação do coeficiente de difusão do PCL ( $D_{\text{PCL}}$ ). Observa-se na figura o sistema montado em a) e a vista interna da célula em b), onde adicionavam-se as soluções. Figura retirada e adaptada de Gubulin e Freire (1990)<sup>71</sup>.....38
- FIGURA 2.5** – Representação esquemática do reator eletroquímico, como mostrado no trabalho de Coledam et al.<sup>22</sup>, utilizado durante o processo de degradação do PCL: a) célula montada (e fechada) contendo duas membranas de silicone; b) placa acrílica contendo o eletrodo de DDB e c) placa de aço inoxidável AISI 304 presa em uma placa acrílica. Todas as dimensões mostradas na figura são dadas em milímetros. “Figura reproduzida com permissão da Electrochimica Acta, (2016). Copyright© 2016, Electrochimica Acta.” .....46
- FIGURA 3.1** – Decaimento relativo da concentração do PCL ( $100 [\text{PCL}]_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para os experimentos eletroquímico e fotoquímico utilizando diferentes concentrações de  $[\text{Fe}^{2+}]_0$ : **(a)**  $0,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , **(b)**  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , **(c)**  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e **(d)**  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Legenda: (●) processo eletroquímico; (▲) fotoquímico com lâmpada UVA 9 W, (▼) fotoquímico com lâmpada UVC 9 W e (★)

fotoquímico com lâmpada UVC 5 W. A linha contínua representa o decaimento teórico para um processo eletroquímico controlado unicamente por transporte de massa. Condições: 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl, pH 3,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e 25 °C. ....53

**FIGURA 3.2** – Decaimento relativo do COT ( $100 [\text{COT}]_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para os experimentos eletroquímico e fotoquímico utilizando diferentes concentrações de  $[\text{Fe}^{2+}]_0$ : **a)** 0,0 mmol L<sup>-1</sup>, **b)** 0,5 mmol L<sup>-1</sup>, **c)** 1,0 mmol L<sup>-1</sup> e **d)** 2,0 mmol L<sup>-1</sup>. Legenda: (●) processo eletroquímico; (▲) fotoquímico com lâmpada UVA 9 W, (▼) fotoquímico com lâmpada UVC 9 W e (★) fotoquímico com lâmpada UVC 5 W. A linha contínua representa o decaimento teórico para um processo eletroquímico controlado unicamente por transporte de massa. Condições: 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl, pH 3,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e 25 °C.....56

**FIGURA 3.3** – Decaimento relativo da concentração do PCL ( $100 [\text{PCL}]_{\text{rel}}$ ) e do COT ( $100 [\text{COT}]_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) acoplado utilizando a lâmpada UVA de 9 W e variando-se a  $[\text{Fe}^{2+}]_0$ : (■) 0,0 mmol L<sup>-1</sup>, (●) 0,5 mmol L<sup>-1</sup>, (▲) 1,0 mmol L<sup>-1</sup> e (▼) 2 mmol L<sup>-1</sup>. A linha contínua representa o decaimento teórico para um processo eletroquímico controlado unicamente por transporte de massa. Condições: pH 3, 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e 25 °C.....58

**FIGURA 3.4** – Decaimento percentual relativo da concentração do PCL ( $100 [\text{PCL}]_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o método eletroquímico (■), fotoquímico (●), processo eletroquímico-fotoquímico acoplados (.....) e a curva teórica esperada resultante da soma dos processos puramente eletroquímico e fotoquímico (X), utilizando uma lâmpada UVA de 9 W, nas diferentes  $[\text{Fe}^{2+}]_0$  avaliadas: **a)** 0,0 mmol L<sup>-1</sup>, **b)** 0,5 mmol L<sup>-1</sup>, **c)** 1,0 mmol L<sup>-1</sup> e **d)** 2,0 mmol L<sup>-1</sup>. Condições: 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl, pH 3, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....63

**FIGURA 3.5** – Decaimento percentual relativo do COT ( $100 [\text{COT}]_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o método eletroquímico (■), fotoquímico (●), processo eletroquímico-fotoquímico acoplados (.....) e a curva teórica esperada resultante da soma dos processos eletroquímico e fotoquímico (X), utilizando uma lâmpada UVA de 9 W, nas diferentes  $[\text{Fe}^{2+}]_0$  avaliadas: **a)** 0,0 mmol L<sup>-1</sup>, **b)** 0,5 mmol L<sup>-1</sup>, **c)** 1,0 mmol L<sup>-1</sup> e **d)** 2,0 mmol L<sup>-1</sup>. Condições: 25 °C,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 3 e 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl.....64

**FIGURA 3.6** – Concentração de cloro ativo em função do tempo ( $t$ ) de tratamento somente para o processo eletroquímico (sem o PCL) nas diferentes concentrações

de  $\text{Fe}^{2+}$  utilizadas e ausência do PCL: (■) 0,0  $\text{mmol L}^{-1}$ , (●) 0,5  $\text{mmol L}^{-1}$ , (▲) 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  e (▼) 2,0  $\text{mmol L}^{-1}$ . Condições: 2  $\text{g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....65

**FIGURA 3.7 – a)** Medida do grau de conversão a  $\text{CO}_2$  ( $\varphi$ ) e **b)** eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{\text{ap}}$ ) para o processo EQ-FQ acoplado e utilizando lâmpada UVA de 9 W, nas diferentes  $[\text{Fe}^{2+}]_0$  avaliadas: (■) 0,0  $\text{mmol L}^{-1}$ , (●) 0,5  $\text{mmol L}^{-1}$ , (▲) 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$ , (▼) 2,0  $\text{mmol L}^{-1}$ . Condições:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ , 2  $\text{g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3 e 25 °C.....67

**FIGURA 3.8 –** Consumo energético por unidade de massa removida ( $w$ ) em função da **a)** percentagem de remoção do PCL ( $100 (1 - \text{PCL}_{\text{rel}})$ ) e **b)** percentagem de remoção do COT ( $100 (1 - \text{COT}_{\text{rel}})$ ) para o processo EQ-FQ e utilizando uma lâmpada UVA de 9 W, nas diferentes  $[\text{Fe}^{2+}]_0$ : (■) 0,0  $\text{mmol L}^{-1}$ , (●) 0,5  $\text{mmol L}^{-1}$ , (▲) 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  e (▼) 2,0  $\text{mmol L}^{-1}$ . Condições: 2  $\text{g L}^{-1}$  de NaCl,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 3 e 25 °C.....68

**FIGURA 3.9 –** Decaimento percentual relativo: **a)** da concentração do PCL ( $100 [\text{PCL}]_{\text{rel}}$ ) e **b)** do COT ( $100 [\text{COT}]_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) acoplado e utilizando as lâmpadas UVA (9 W) e UVC (9 W): (■) UVA utilizando 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , (●) UVC na ausência de  $\text{Fe}^{2+}$ ; (▲) UVC utilizando 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ . A linha contínua representa o decaimento teórico para um processo controlado unicamente por transporte de massa. Condições: 2  $\text{g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .. ..70

**FIGURA 3.10 –** Decaimento percentual relativo do PCL ( $100 [\text{PCL}]_{\text{rel}}$ ) e do COT ( $100 [\text{COT}]_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o método eletroquímico (■), fotoquímico (●), processo eletroquímico-fotoquímico acoplados (.....) e a curva teórica esperada resultante da soma do processos eletroquímico e fotoquímico (X) utilizando a lâmpada UVC de 9 W: **a)** e **b)** 0,0  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ ; **c)** e **d)** 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$   $\text{Fe}^{2+}$ . Condições: 2  $\text{g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e 25°C.....73

**FIGURA 3.11 –** Concentração de cloro ativo em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo eletroquímico (■), processo EQ-FQ utilizando lâmpada UVC (●) e UVA (▲) de 9 W, na ausência de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e do PCL. Condições: 2  $\text{g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....74

**FIGURA 3.12 – a)** Medida do grau de conversão a  $\text{CO}_2$  ( $\varphi$ ) e **b)** eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função da carga elétrica aplicada por unidade

de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ) para o processo EQ-FQ utilizando: (■) lâmpada UVA de 9 W e  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , (●) lâmpada UVC de 9 W na ausência de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e (▲) lâmpada UVC de 9 W e  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ . Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....75

**FIGURA 3.13** – Consumo energético por unidade de massa removida ( $w$ ) em função da percentagem de remoção **a)** do PCL ( $100 (1 - \text{PCL}_{rel})$ ) e **b)** do COT ( $100 (1 - \text{COT}_{rel})$ ) para o processo EQ-FQ acoplado e utilizando radiação UVA 9 W e  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{Fe}^{2+}$  (■), radiação UVC 9 W na ausência de íons  $\text{Fe}^{2+}$  (●) e radiação UVC 9 W e  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  (▲). Condições:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl.....76

**FIGURA 3.14** – Decaimento percentual relativo: **a)** da concentração do PCL ( $100 [\text{PCL}]_{rel}$ ) e **b)** do COT ( $100 [\text{COT}]_{rel}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) acoplado e utilizando uma lâmpada UVC de (▲) 5 e de (●) 9 W. A linha contínua representa o decaimento teórico para um processo eletroquímico controlado unicamente por transporte de massa. Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....78

**FIGURA 3.15** – Decaimento percentual relativo: **a)** da concentração do PCL ( $100 [\text{PCL}]_{rel}$ ) e do **b)** do COT ( $100 [\text{COT}]_{rel}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o método eletroquímico (■), fotoquímico (●), processo eletroquímico-fotoquímico acoplado (.....) e a curva teórica esperada resultante da soma do processos eletroquímico e fotoquímico (X) utilizando a lâmpada UVC de 5 W. Condições:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3 e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....80

**FIGURA 3.16** – Concentração de cloro ativo em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo (■) eletroquímico (EQ), EQ-FQ utilizando lâmpada UVC de (▲) 5 W e de (●) 9 W, na ausência do PCL. Condições:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3 e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....81

**FIGURA 3.17** – **a)** Medida do grau de conversão a  $\text{CO}_2$  ( $\varphi$ ) e **b)** eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ) para o processo EQ-FQ acoplado e utilizando lâmpada UVC de (▲) 5 W e de (●) 9 W. Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....82

**FIGURA 3.18** – Consumo energético por unidade de massa removida ( $w$ ) em função da percentagem de remoção **a)** do PCL ( $100 (1 - \text{PCL}_{rel})$ ) e **b)** do COT ( $100 (1 -$

COT<sub>rel</sub>) para o processo EQ-FQ e utilizando uma lâmpada UVC de (▲) 5 W e de (●) 9 W. Condições: 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl, pH 3, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....84

**FIGURA 3.19** – Decaimento percentual relativo: **a)** da concentração do PCL (100 [PCL]<sub>rel</sub>) e **b)** do COT (100 [TOC]<sub>rel</sub>) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo EQ-FQ utilizando uma lâmpada UVC de 5 W e investigando-se distintos valores de pH: (■) sem controle, (◀) repetição do sem controle (●) 3, (▲) 7 e (▼) 11. A linha contínua representa o decaimento teórico para um processo eletroquímico controlado unicamente por transporte de massa. Condições: 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl, pH 3, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....85

**FIGURA 3.20** – Decaimento percentual relativo: **a)** da concentração do PCL (100 [PCL]<sub>rel</sub>) e **b)** do COT (100 [TOC]<sub>rel</sub>) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo EQ-FQ utilizando uma lâmpada UVC de 5 W e investigando-se as diferentes concentrações de NaCl utilizadas: (■) 0, (●) 1, (▲) 2 e (▼) 4 g L<sup>-1</sup>. A linha contínua representa o decaimento teórico para um processo eletroquímico controlado unicamente por transporte de massa. Condições: sem controle de pH, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....90

**FIGURA 3.21** – **a)** Medida do grau de conversão a CO<sub>2</sub> ( $\varphi$ ) e **b)** eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ) para o processo EQ-FQ acoplado e utilizando lâmpada UVC de 5 W para algumas concentrações de NaCl investigadas: (■) 1, (●) 2 e (▲) 4 g L<sup>-1</sup>. Condições: pH sem controle, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....93

**FIGURA 3.22** – Decaimento relativo: **a)** da concentração do PCL (100 [PCL]<sub>rel</sub>) e **b)** do COT (100 [COT]<sub>rel</sub>) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ) para os sistemas (■) EQ-FQ (com ADE e lâmpada UVC de 5 W) e (●) EQ (com anodo de DDB sem luz UVC). Condições: 1 g L<sup>-1</sup> NaCl, sem controle de pH, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....96

**FIGURA 3.23** – **a)** Medida do grau de conversão a CO<sub>2</sub> ( $\varphi$ ) e da **b)** eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ) para os processos (■) EQ-FQ (com ADE e lâmpada UVC de 5 W) e (●) EQ (com anodo de DDB sem luz UVC). Condições: 1 g L<sup>-1</sup> NaCl, sem controle de pH, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....97

**FIGURA 3.24** – Consumo energético por unidade de massa removida ( $w$ ) em função da percentagem de remoção **a)** do PCL (100 ((1-PCL<sub>rel</sub>))) e **b)** do COT (100 (1-COT<sub>rel</sub>)) para os processos (■) EQ-FQ (com ADE e lâmpada UVC de 5 W)

e (●) EQ (com anodo de DDB sem luz UVC). Condições: 1 g L<sup>-1</sup> NaCl, sem controle de pH, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....98

**FIGURA 3.25** – Evolução da concentração dos ácidos carboxílicos identificados em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo EQ-FQ utilizando uma lâmpada UVC de 5 W: ácido acético (▼), ácido dicloroacético (■), ácido oxâmico (●), ácido propiônico (◀) e ácido tartrônico (▲). Condições: 1 g L<sup>-1</sup> NaCl, sem controle de pH, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....99

**FIGURA 3.26** – Evolução da concentração dos ácidos carboxílicos identificados em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo EQ/DDB sem a utilização de lâmpada UVC: ácido acético (◀), ácido cloroacético (▼), ácido fórmico (◆), ácido málico (▶), ácido malônico (▲), ácido oxálico (■), ácido pirúvico (●) e ácido succínico (◇). Condições: 1 g L<sup>-1</sup> NaCl, sem controle de pH, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....100

**FIGURA 3.27** – Percentagem média de inibição ( $I$ ) da bactéria Escherichia Coli em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o sistema EQ-FQ utilizando uma lâmpada UVC de 5 W. Condições: 1 g L<sup>-1</sup> NaCl, sem controle de pH, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....101

## RESUMO

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA E FOTOQUÍMICA EM SÉRIE DO HERBICIDA PICLORAM UTILIZANDO UM ANODO DIMENSIONALMENTE ESTÁVEL E LUZ UV – Um sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) em série e utilizando um anodo dimensionalmente estável (ADE) e luz UV foi usado para a oxidação e mineralização do herbicida Picloram (PCL), 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 direta da solução no reservatório utilizando uma lâmpada de vapor de Hg (radiação UVA ou UVC). Para o sistema acoplado (EQ-FQ), os dois processos eram utilizados simultaneamente. Na 1ª etapa do trabalho, as variáveis investigadas foram: *i*) tipo/potência nominal da lâmpada de vapor de Hg (UVA de 9 W e UVC de 5 e 9 W) e *ii*)  $[Fe^{2+}]$  inicial (0,0; 0,5; 1,0 e 2,0 mmol L<sup>-1</sup>). Na 2ª etapa, que foi realizada com luz UVC de 5 W, investigou-se as variáveis: *i*) pH (3, 7, 11 e sem controle) e *ii*)  $[NaCl]$  (0, 1, 2 e 4 g L<sup>-1</sup>). Os parâmetros mantidos constantes foram: vazão (420 L h<sup>-1</sup>), temperatura (25 °C), densidade de corrente (20 mA cm<sup>-2</sup>),  $[PCL]$  (100 mg L<sup>-1</sup>) e  $[Na_2SO_4]$  (0,1 mol L<sup>-1</sup>). Nas melhores condições obtidas na segunda etapa (lâmpada de UVC 5 W, 1,0 g L<sup>-1</sup> de NaCl, sem controle de pH), realizou-se, comparativamente, o tratamento eletroquímico com um anodo de diamante dopado com boro (EQ-DDB). Utilizou-se a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas e a medição do teor de carbono orgânico total para o acompanhamento da  $[PCL]$  e de seus intermediários, bem como o grau de mineralização (conversão a CO<sub>2</sub>), respectivamente. O sistema EQ-FQ utilizando a lâmpada UVA de 9 W mostrou um efeito sinérgico na mineralização do PCL, frente à oxidação, além de alcançar significativas taxas de conversão a CO<sub>2</sub>, quando se utilizou uma concentração inicial de Fe<sup>2+</sup> igual a 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, devido à formação de radicais HO• e Cl•. Acredita-se que isso possa ser devido à homólise da espécie HOCl mediada por íons Fe<sup>2+</sup> (reação *tipo* Fenton). Apesar disso, os ensaios com luz UVC foram mais promissores para a oxidação e mineralização do PCL. Na segunda etapa, soluções ácidas e neutras, em qualquer concentração de NaCl, apresentaram elevadas taxas de oxidação e de mineralização do PCL. Este comportamento é devido à oxidação química no interior da solução e mediada pelos radicais HO• e Cl•, fotogerados pela homólise do HOCl. Observou-se que o processo EQ-FQ apresentou eficiências comparáveis, e em alguns casos superiores, em termos de oxidação e mineralização do PCL, grau de conversão a CO<sub>2</sub> e eficiência de corrente de mineralização, em comparação com o EQ-DDB. Poucos intermediários reacionais foram detectados e apenas um advindo de reações de hidroxilação, o que comprova o ataque pelo radical HO• advindo do processo EQ-FQ. Com relação aos ácidos carboxílicos de cadeia curta, o processo EQ-FQ gerou como subproduto o ácido dicloroacético (além de outros), que foi praticamente consumido ao longo do tratamento; contudo, o processo EQ-DDB, gerou pequenas quantidades de ácido cloroacético, que não foi totalmente consumido ao longo do tratamento. Finalmente, a solução tratada pelo processo EQ-FQ não apresentou toxicidade frente a bactéria *Escherichia Coli*.



## ABSTRACT

COUPLED ELECTROCHEMICAL AND PHOTOCHEMICAL DEGRADATION OF PICLORAM HERBICIDE USING A DIMENSIONALLY STABLE ANODE AND UV LIGHT - A coupled electrochemical-photochemical system (EQ-FQ) using a dimensionally stable anode (ADE) and UV light was used for the oxidation and mineralization of picloram (PCL) herbicide, which is a potential contaminant of surface water and groundwater. The electrochemical process was conducted using a filter-press flow cell and the photochemical one through direct irradiation of the solution in the reservoir using a Hg lamp (UVA and UVC radiation). For the combined system (EQ-FQ), both processes were simultaneously used. In the first part of this work, the investigated variables were: *i*) type/nominal power of the Hg lamp (UVA 9 W and UVC 5 and 9 W) and *ii*) initial  $[\text{Fe}^{2+}]$  (0.0; 0.5, 1.0 and 2.0 mmol L<sup>-1</sup>). In the second part, which was carried out using a 5 W UVC light, the investigated variables were: *i*) pH (3, 7, 11 and without control) and *ii*)  $[\text{NaCl}]$  (0, 1, 2 and 4 g L<sup>-1</sup>). Other parameters were kept constant such as, flow rate (420 L h<sup>-1</sup>), temperature (25 °C), current density (20 mA cm<sup>-2</sup>),  $[\text{PCL}]$  (100 mg L<sup>-1</sup>) and  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$  (0.1 mol L<sup>-1</sup>). In the optimized conditions of the second part (5 W UVC lamp, without pH control, and using NaCl 1,0 g L<sup>-1</sup>), a electrochemical treatment was carried out comparatively and using a boron-doped diamond anode (EQ-DDB). High performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry and total organic carbon measurements were used to monitor the  $[\text{PCL}]$  and of its intermediates, as well as the degree of mineralization (CO<sub>2</sub> conversion), respectively. The EQ-FQ system using a 9 W UVA light exhibited a synergistic effect during PCL mineralization in comparison to its oxidation. High CO<sub>2</sub> conversion rates were attained when using an initial concentration of Fe<sup>2+</sup> equal to 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, due to the formation of HO• and Cl• radicals. This might be due to HOCl homolysis mediated by Fe<sup>2+</sup> ions (Fenton *like* reaction). Nevertheless, experiments using a UVC light were more promising for the oxidation and mineralization of PCL. In the second part, acidic to neutral solutions, independently of the NaCl amount, led to high PCL oxidation and mineralization rates. That behavior is due to the chemical oxidation mediated by HO• and Cl• radicals, which were photogenerated by the HOCl homolysis. The EQ-FQ system showed comparable efficiencies, in some conditions superior, concerning the oxidation and mineralization of PCL, degree of conversion to CO<sub>2</sub>, and mineralization current efficiency in comparison to the EQ-DDB process. Few reaction byproducts were detected and only one of them resulting from hydroxylation reactions. This result indicates the attack of HO• radicals originating from the EQ-FQ process. Concerning short chain carboxylic acids, the EQ-FQ process produced dichloroacetic acid (and others), which was almost completely consumed during treatment; however, the EQ-DDB process produced small amounts of chloroacetic acid, which was not completely eliminated during treatment. Finally, the treated solution using the EQ-FQ process exhibited no toxicity towards *Escherichia Coli* bacteria.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>– INTRODUÇÃO</b>	2
1.1	– Considerações Gerais	2
1.2	– Compostos orgânicos sintéticos (COS)	5
1.2.1	– Herbicida picloram (PCL)	7
1.3	– Métodos de tratamento de compostos orgânicos sintéticos (COS)	9
1.3.1	– Tratamento eletroquímico: Mecanismo de oxidação e materiais de eletrodo	12
1.3.1.1	– Oxidação direta	12
1.3.1.2	– Oxidação indireta e materiais de eletrodo	13
1.3.2	– Eletrodo de diamante dopado com boro (DDB)	18
1.3.3	– Anodos dimensionalmente estáveis (ADE)	19
1.4	– Degradação eletroquímica foto-assistida utilizando um ADE	22
1.5	– Degradação eletroquímica-fotoquímica (EQ-FQ)	24
1.6	– Objetivos	29
1.6.1	– Objetivo geral	29
1.6.2	– Objetivos específicos	29
<b>2</b>	<b>– MATERIAL E MÉTODOS</b>	31
2.1	– Reagentes e soluções	31
2.2	– Equipamentos utilizados	32
2.2.1	– Sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) em série	33
2.3	– Caracterização do sistema em fluxo: determinação do coeficiente de transporte de massa	35
2.4	– Degradação eletroquímica-fotoquímica do PCL	39
2.5	– Técnicas de Análise: acompanhamento da degradação e mineralização do PCL e seus intermediários reacionais	41
2.6	– Quantificação das espécies oxidantes de cloro ativo	44
2.7	– Ensaio de eletroxidação comparativo utilizando um anodo de diamante dopado com boro (DDB)	45
2.8	– Cálculo de outros parâmetros: eficiência de corrente de mineralização e consumo energético do processo eletroquímico-fotoquímico	47
2.9	– Teste de Toxicidade com a bactéria <i>Escherichia Coli K12</i>	48
<b>3</b>	<b>– RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	51
3.1	– Sistema eletroquímico-fotoquímico para a oxidação e mineralização do PCL utilizando Fe <sup>2+</sup>	51
3.1.1	– Efeito da potência nominal da lâmpada utilizada	51

3.1.1.1 – Ensaio eletroquímico (EQ) e fotoquímico (FQ) separadamente.....	51
3.1.1.2 – Sistema eletroquímico-fotoquímico acoplado utilizando lâmpada UVA de 9 W: Reação tipo fotoeletro-Fenton.....	57
3.1.1.3 – Efeito sinérgico do processo eletroquímico-fotoquímico com lâmpada UVA de 9 W .....	62
3.1.1.4 – Análise de outros parâmetros .....	66
3.1.2 – Sistema eletroquímico-fotoquímico acoplado utilizando a lâmpada UVC de 9 W .....	69
3.1.2.1 – Efeito sinérgico do processo eletroquímico-fotoquímico acoplado com lâmpada UVC de 9 W .....	72
3.1.2.2 – Análise de outros parâmetros .....	74
3.1.3 – Sistema eletroquímico-fotoquímico acoplado e utilizando lâmpada UVC de 5 W .....	77
3.1.3.1 – Efeito sinérgico do processo eletroquímico-fotoquímico acoplado com lâmpada UVC de 5 W .....	80
3.1.3.2 – Análise de outros parâmetros .....	82
3.2 – Processo eletroquímico-fotoquímico acoplado com lâmpada UVC de 5 W: efeito do pH.....	85
3.3 – Processo eletroquímico-fotoquímico acoplado com lâmpada UVC de 5 W: efeito da concentração de NaCl.....	89
3.4 – Intermediários reacionais .....	93
3.5 – Análise comparativa com um sistema puramente eletroquímico utilizando um anodo de diamante dopado com boro (DDB).....	96
3.6 – Determinação de ácidos carboxílicos de cadeia curta para o tratamento EQ-FQ e eletroquímico (EQ-DDB).....	99
3.7 – Ensaio de toxicidade com a bactéria <i>Escherichia coli</i> K12 para o processo EQ-FQ.....	101
<b>4 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>104</b>
<b>5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>107</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>118</b>

# INTRODUÇÃO

# 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1 – Considerações Gerais

Sabe-se que a superfície do planeta Terra é formado em sua grande maioria (75%) por água salgada e doce, sendo o restante, terra<sup>a</sup>. No entanto, somente a água doce é apropriada para o consumo em geral, o que representa apenas 2,5% do total. Deste montante, 1,5% se encontra na forma de gelo nos polos e somente 1,0 % é aproveitável para o uso em geral; com uma percentagem maior (97,5% das águas do planeta) estão as águas salgadas, impróprias para o consumo humano, dispostas em mares e oceanos (Villela et al.<sup>1</sup> (1980)).

Levando em consideração os dados expostos anteriormente e o fato da população mundial ter atingido 7 bilhões de pessoas em 2011, a preocupação com os corpos de águas naturais e potáveis aumentou, já que a demanda e a escassez daquele recurso aumentaram na mesma proporção.

Diversos fatores são responsáveis pelo esgotamento dos recursos hídricos<sup>b</sup>. Dentre estes, pode-se citar a falta de saneamento básico, problemas durante o processo de distribuição e, sem dúvida, ganhando o maior destaque, a poluição da água por diversos poluentes. Com relação ao último caso, que será discutido mais adiante, a água consumida pelas atividades humana, agrícola ou industrial é devolvida à natureza, em muitos casos poluída. Esta poluição pode atingir níveis tão altos que seu tratamento adequado e retorno ao meio ambiente é praticamente inviável. Para efeito apenas de conhecimento, outro fator muito importante e de destaque está relacionado com as perdas na distribuição de água potável para a população (como vazamentos ou os conhecidos “gatos”). No Brasil, 37% da água tratada é perdida antes de chegar até as torneiras para a população<sup>c</sup>.

<sup>a</sup>. Informações retiradas da página eletrônica da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo: <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=97> – acessado em 10/08/2016.

<sup>b</sup>. Informações retiradas da página eletrônica: <http://www.educacao.cc/ambiental/contaminacao-da-agua-causas-e-consequencias/> - acessado em 22/07/2016.

<sup>c</sup> Informações retiradas da página eletrônica do Jornal Folha de São Paulo: <http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/2015/01/1578007-brasil-desperdica-37-da-agua-tratada-aponta-relatorio-do-governo-federal.shtml> - acessado em 20/09/2016

De certa forma, essas perdas podem ser devidas a problemas em hidrantes, registros defeituosos ou desgastados ou até mesmo em tubulações rachadas, quebradas ou perfuradas, entre outros problemas.

No Brasil, entre os anos de 2008 e 2013, houve uma diminuição na percentagem com relação à perda de água durante a distribuição para a população (de 41,1% para 37%)<sup>d</sup>, porém esse valor se encontra muito acima daquele obtido para outros países como Japão (3%), Alemanha (7%) e Inglaterra (20%)<sup>d</sup>. Além disso, nesse período a média no consumo de água por habitante no Brasil também aumentou, de 151,2 para 166,3 L por habitante/dia<sup>d</sup>, quantidade consideravelmente acima daquela recomendada pela Organização Mundial de Saúde (OMS) para uma pessoa (110 L/dia)<sup>d</sup>.

A partir dos dados fornecidos acima, é crescente a preocupação com corpos de águas naturais, principalmente com relação a sua poluição por diversos poluentes. Isso é reflexo do crescimento exponencial da população e da crescente demanda desta por novos produtos, aliada ao aumento da atividade industrial ao longo dos últimos anos e, principalmente, devido ao descarte de águas contaminadas nos corpos de águas naturais.

Paralelamente, leis e regulamentações têm forçado as indústrias a aceitarem a responsabilidade de tratamento ou armazenamento correto de seus efluentes, antes do devido descarte, afim de minimizar ao máximo a poluição. Dentre estas regulamentações, a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)<sup>e</sup>, é a de maior destaque. Esta Resolução *“dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.”*

<sup>d</sup>. Informações retiradas da página eletrônica do Jornal Folha de São Paulo (infográficos): <http://www1.folha.uol.com.br/infograficos/2015/01/118521-agua-no-brasil.shtml> - acessado em 22/07/2016.

<sup>e</sup>. Informações retiradas da página eletrônica do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA): <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> - acessado em 23/07/2016.

Desse modo, resíduos (ou efluentes) de qualquer fonte que possa ser considerada poluidora somente poderão ser despejados diretamente nos corpos de água após o devido tratamento e que estejam de acordo com as condições<sup>e</sup> exigidas naquela resolução, principalmente com relação à concentração de substâncias inorgânicas e orgânicas, temperatura (inferior a 40 °C), pH (entre 5 e 9), ausência de materiais sedimentáveis, entre outras.

Ainda de acordo com o CONAMA<sup>e</sup>, os poluentes químicos podem ser classificados em **inorgânicos**, entre os quais se destacam os metais tóxicos (chumbo, mercúrio, estanho, cromo, entre outros) que apresentam alta toxicidade e causam sérios danos ao meio ambiente e aos seres humanos, se descartados inadequadamente, e **orgânicos**. Nesta última classe se destacam o clorofórmio, tetracloreto de carbono, fenóis, entre outros.

Além desses poluentes orgânicos citados, outras classes de compostos tem chamado atenção, como, por exemplo, fármacos, cosméticos, produtos de higiene pessoal e domésticos, corantes e agrotóxicos, muito conhecidos como compostos orgânicos sintéticos e incluídos na classe dos chamados poluentes emergentes (recentemente detectados em matrizes ambientais), já que são compostos caracterizados por apresentarem estruturas complexas e elevada carga orgânica e não serem facilmente biodegradáveis, além de apresentarem elevada toxicidade aos meios aquáticos e ao homem. Tais compostos também são caracterizados por apresentar elevada estabilidade no meio ambiente, devido ao alto grau de aromaticidade presente na estrutura desses compostos<sup>2</sup>.

Devido à possibilidade da falta de água, recurso tão fundamental para diversos setores da sociedade, o campo das ciências ambientais tem ganhado destaque e realizado significativos progressos, principalmente no desenvolvimento de novas tecnologias e/ou acoplamento de técnicas. É desejável que tais técnicas sejam eficazes, viáveis energeticamente e ambientalmente amigáveis na remoção da carga orgânica indesejável em águas contaminadas, a fim de recuperá-las.

<sup>e</sup> Informações retiradas da página eletrônica do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA): <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> - acessado em 23/07/2016.

## 1.2 – Compostos orgânicos sintéticos (COS)

Diversas são as finalidades de uso dos COS no dia a dia pela sociedade, seja na produção e conservação de alimentos, processos industriais (grande destaque para a indústria de defensivos agrícolas), cuidado com a saúde humana e animal, entre outros. Porém, seu uso desenfreado, e a presença desses compostos na análise de efluentes industriais, desencadeou um crescente interesse no monitoramento destes COS nos ambientes aquático e terrestre, devido principalmente à sua possível bioacumulação e elevada toxicidade<sup>3</sup>, além de serem potenciais agentes mutagênicos e cancerígenos<sup>4</sup>. Em alguns casos, esses compostos podem atuar como desreguladores endócrinos<sup>5</sup>.

Em função do uso de forma desenfreada, esses compostos podem chegar ao meio ambiente pelo descarte inapropriado<sup>6</sup> (efluentes industriais ou domésticos), derramamento e armazenamento incorreto dos mesmos durante o processo de produção ou transporte. De certa forma, o tratamento desses efluentes, antes de serem descartados, é de extrema importância.

Dentre as classes de compostos orgânicos sintéticos, os agrotóxicos (também conhecidos como pesticidas, defensivos agrícolas e agroquímicos) vêm ganhando destaque devido ao aumento da demanda por alimento, consequência do alto crescimento demográfico dos últimos anos. Isto se reflete em uma maior quantidade utilizada destes compostos (principalmente no Brasil), visando garantir a elevada produtividade das mais variadas atividades agrícolas. Os pesticidas englobam distintas classes de substâncias químicas com ação tóxica específica, como: herbicidas, inseticidas, acaricidas, fungicidas, nematocidas e rodenticidas<sup>f</sup>.

Segundo a EPA<sup>f</sup>, *Environmental Protection Agency* (EUA), os pesticidas são formados por compostos ou mistura de compostos destinados a destruir, prevenir, impedir ou mitigar qualquer praga presentes em lavouras ou pastagens.

<sup>f</sup>Informações retiradas da página eletrônica da Agência de Proteção Ambiental Americana: <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients> - acessado em 25/07/2016.



Ainda segundo a EPA<sup>f</sup>, os pesticidas são constituídos por i) *ingredientes ativos*: substâncias químicas formuladas que previnem, destroem, impedem e mitigam uma praga ou doenças que possam interferir na produção de determinado alimento, a fim também de aumentar o potencial produtivo do solo e ii) *ingredientes inertes*<sup>f</sup>: importantes no desempenho e na usabilidade do produto.

O uso intensivo de agrotóxicos, além da poluição ambiental, pode causar malefícios aos aplicadores dos produtos (maior exposição em seu ambiente de trabalho), assim como para os consumidores de alimentos que contenham os pesticidas. De certa forma, os efeitos são mais marcantes para a primeira categoria. Os efeitos devido à intoxicação aguda são caracterizados por irritação da pele e olhos, coceira, cólicas, vômitos, diarreias, problemas respiratórios, problemas gastrointestinais, distúrbios musculares e fraqueza<sup>103</sup>.



Com relação à intoxicação crônica, decorrente da exposição prolongada do agrotóxico ou de seus resíduos, (presentes em alimentos e no ambiente mesmo que em doses muito baixas) pouco se conhece a respeito dos efeitos, pois estes podem surgir após anos de exposição. Mesmo não sendo muito conhecidos, problemas oculares e gastrointestinais, no sistema respiratório, cardiovascular e neurológico, além de infertilidade, impotência sexual, desregulação hormonal, câncer, são alguns dos efeitos que a literatura médica aponta, sendo a reversibilidade do quadro clínico praticamente impossível.

No Brasil, os agrotóxicos são classificados em quatro classes diferentes (Lei 7.802 de 1989). Estas classes, bem como suas cores, dependerá basicamente de sua respectiva toxicidade, conforme mostra a Tabela 1.1.

Levando-se em consideração o exposto acima, uma variedade de herbicidas é utilizado na agricultura, em diferentes países, para as mais diversas finalidades. Neste caso, escolheu-se o herbicida picloram (PCL) como o composto orgânico de estudo desse trabalho, principalmente, por ser muito utilizado na agricultura brasileira e ser considerado pela Anvisa como extremamente tóxico (classe I). A seguir, é feita uma breve revisão das propriedades desse composto.

<sup>f</sup>Informações retiradas da página eletrônica da Agência de Proteção Ambiental Americana: <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients> - acessado em 25/07/2016.

TABELA 1.1 – Classificação dos agrotóxicos no Brasil de acordo com suas cores e grau de toxicidade. (Figura retirada de <http://slideplayer.com.br/slide/3997111/> acessado em 06/08/2016)

CLASSE	GRAU	COR DA FAIXA
Classe I	Extremamente tóxicos	 Vermelha
Classe II	 Altamente tóxicos	Amarela
Classe III	Medianamente tóxicos	 Azul
Classe IV	 Pouco tóxicos	Verde

### 1.2.1 – Herbicida picloram (PCL)

A Figura 1.1 mostra a estrutura molecular da molécula de PCL, que é um herbicida clorado da classe dos ácidos carboxílicos de piridina (grupo químico: ácido piridinocarboxílico e nomenclatura segundo a IUPAC: 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-ácido carboxílico)<sup>9</sup>, muito utilizado em diversos países, em lavouras de cana de açúcar, culturas de arroz e trigo, entre outras <sup>7; 8; 10</sup>.

Esse composto pode ser aplicado tanto antes quanto após o nascimento das plantas infestantes em cada lavoura ou cultura<sup>f</sup>, além de apresentar uma estabilidade considerada de moderada a alta e um tempo de vida média relativamente alto (90 dias)<sup>10</sup>. Cabe ressaltar que, como esse herbicida é utilizado em pastagens e lavouras, a adição desse corante demarca o local onde a aplicação deste herbicida já tenha sido feita.

<sup>9</sup> Informações retiradas da página eletrônica da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa): <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/P07%2B%2BPicloram.pdf/befc31c0-a69c-464c-8636-8837d7b68720> - Acessado em 18/07/2016

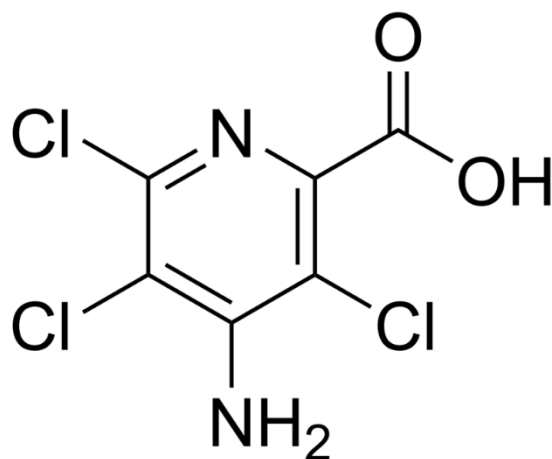


FIGURA 1.1 – Estrutura molecular da molécula de picloram.

Esse herbicida também apresenta uma solubilidade relativamente alta<sup>9</sup> (430 mg L<sup>-1</sup>) em água. De certa forma, as características apresentadas anteriormente desse herbicida gera uma preocupação do ponto de vista ambiental, principalmente com relação à contaminação dos lençóis freáticos, já que o PCL é considerado extremamente tóxico pela Anvisa (classe I)<sup>9</sup>, apresenta alta estabilidade, altamente persistente<sup>9</sup> e está entre os agrotóxicos mais móveis registrados<sup>h</sup>, além de ser resistente ao processo de degradação anaeróbico e aeróbico<sup>h</sup>.

Com relação à poluição, Padoley et al.<sup>10</sup> evidenciaram a grande quantidade de compostos heteroaromáticos contendo nitrogênio, tais como piridina, quinolina, picolina, entre outros, principalmente por sua toxicidade e efeito cancerígeno. Diversas são as fontes (indústrias ou processos industriais que geram águas contaminadas contendo poluentes heterocíclicos nitrogenados) de geração desses compostos. Um fato bastante interessante é que o PCL, composto de estudo desse trabalho, estava presente nesses efluentes industriais; o PCL é um exemplo desses compostos heteroaromáticos (piridina) contendo nitrogênio.

<sup>9</sup> Informações retiradas da página eletrônica da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa): <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/P07%2B%2BPicloram.pdf/befc31c0-a69c-464c-8636-8837d7b68720> - Acessado em 18/07/2016

<sup>h</sup> Informações retiradas da página eletrônica da Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA): [https://www3.epa.gov/pesticides/chem\\_search/reg\\_actions/reregistration/fs\\_PC-005101\\_1-Aug-95.pdf](https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/fs_PC-005101_1-Aug-95.pdf) Acessado em 22/07/2016

De certa forma, a presença desses compostos orgânicos em efluentes industriais pode causar sérios danos se não forem devidamente tratados antes de serem despejados nos corpos de águas em geral. Evidentemente, isso é um problema, ainda mais que as estações de tratamento, utilizando os métodos clássicos, são incapazes de eliminar esses poluentes eficientemente<sup>11</sup>. A partir disso, vários métodos, ou até o acoplamento de técnicas, para a remoção desses compostos orgânicos poluentes vem sendo elaborados ou implementados para otimizar o reuso da água em diferentes ambientes, afim de promover o consumo sustentável desse importante recurso. A próxima seção mostrará as principais técnicas utilizadas no tratamento de efluentes líquidos contendo compostos orgânicos sintéticos.

### **1.3 – Métodos de tratamento de compostos orgânicos sintéticos (COS)**

Várias possibilidades de tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos já foram estudados pela literatura<sup>12; 13; 14; 24</sup>. Dentre estes métodos, o biológico é o mais utilizado, porém apresenta algumas limitações. O processo, que utiliza microrganismos (como fungos, bactérias e algas) capazes de degradar a matéria orgânica (tanto na presença quanto na ausência de O<sub>2</sub>) existente nos efluentes é considerado de baixo custo, o que o torna atraente economicamente, porém necessita de grandes áreas físicas para a sua operação (lagoas de digestão biológica), necessidade de um elevado tempo de tratamento, além da geração de altas quantidades de lodo. Além disso, muitos compostos orgânicos tóxicos e recalcitrantes (não biodegradáveis) são pouco ou nada degradados pelos microrganismos, o que de certa forma acaba limitando o uso deste tipo de tratamento. Cabe ressaltar ainda que pequenas alterações no pH, concentração de poluentes ou até mesmo na composição do meio em que se encontram os microrganismos, pode inibir e paralisar o processo de degradação<sup>13</sup> ou transformar o composto de partida em produtos mais tóxicos do que o inicial (por exemplo, as aminas aromáticas<sup>14</sup>).

Outros tratamentos, conhecidos como físico-químicos, englobam a adsorção, filtração, coagulação e a floculação, como uma opção na separação dos

COS do meio líquido. As duas primeiras técnicas levam apenas a separação de fases (líquida para sólida), não ocorrendo a degradação dos COS. De certa forma, o poluente filtrado precisa ser destinado a outro processo de degradação. No processo de adsorção, o carvão ativado pode ser regenerado ao final do tratamento. Para isso, ele é aquecido a 950 °C para provocar a incineração dos compostos orgânicos. Esta etapa, que resulta na remoção dos compostos orgânicos da água, produz resíduos gasosos poluentes.

Com relação à coagulação e floculação, floculantes inorgânicos são utilizados para que ocorra a precipitação dos poluentes; contudo, para se obter uma alta eficiência no processo, é necessário utilizar grandes quantidades desses floculantes inorgânicos. Adicionalmente, esses processos geram uma grande quantidade de lodo (como no tratamento biológico). Desse modo, os processos envolvidos na metodologia físico-química tratam o efluente de maneira parcial, o que acaba inviabilizando a utilização dessas técnicas.

Por outro lado, as técnicas de tratamento por degradação química (conhecidos como tratamentos químicos) baseiam-se em reações de oxidação dos COS, utilizando-se de agentes químicos altamente oxidantes como cloro ativo ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$  e  $\text{OCl}^-$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), entre outros. Neste caso, a clivagem de ligações das moléculas do composto orgânico se dá pelo ataque das espécies oxidantes. A ozonização é um dos métodos químicos mais utilizados no tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos; contudo, tais processos químicos apresentam a limitação de baixa velocidade de oxidação e produção de compostos mais tóxicos que os contaminantes iniciais, principalmente quando se utiliza cloro ativo em solução (compostos organoclorados). Alguns outros inconvenientes, como a necessidade de estocagem e transporte de reagentes altamente oxidantes utilizados durante o processo, fazem com que sua aplicação seja restrita.

Já com relação aos processos oxidativos avançados (POA), estes apresentam a principal característica de oxidar qualquer composto orgânico recalcitrante, pela geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ). Esta espécie apresenta elevada reatividade e alto poder oxidante, sendo por isso considerado um oxidante não seletivo. Dentre os principais métodos, na classe dos POA, pode-se citar a fotólise homogênea, em que se utiliza da radiação ultravioleta (UV) para a fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou  $\text{O}_3$  (UV/ $\text{O}_3$ ) na geração de radicais  $\text{HO}\cdot$  ou processos de

oxidação, tanto homogêneo quanto heterogêneo, sem utilizar radiação. Neste último caso, a geração do HO• se dá por meio da decomposição catalítica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em condições ácidas (reação de Fenton) ou O<sub>3</sub> em soluções alcalinas. Como nas outras técnicas, as limitações destes processos se devem ao baixo tempo de meia vida do HO• em solução, além dos elevados custos de implementação das técnicas e de estocagem dos principais reagentes utilizados durante os processos<sup>15</sup>.

Deste modo, a tecnologia eletroquímica é uma técnica que vem sendo muito estudada no tratamento de efluentes contendo COS, como uma possível alternativa aos processos citados anteriormente sendo, portanto, aplicada a diferentes tipos de moléculas, dentre elas corantes<sup>16; 17; 18</sup>, agrotóxicos/pesticidas<sup>19; 20</sup> e fármacos<sup>21; 22; 23</sup>. Como será mostrado mais adiante, a eficiência desse processo depende basicamente do tipo de eletrólito de suporte utilizado, uma vez que esse determinará as espécies oxidantes eletrogeradas em solução e, conseqüentemente, a taxa de oxidação, bem como da escolha do material de eletrodo utilizado na célula (mais precisamente do material do anodo). Assim como todas as técnicas, apresentam pontos positivos e pontos negativos e a seguir são listados algumas características do tratamento eletroquímico:<sup>24; 25; 26</sup>

- 👉 Aplicável a uma grande quantidade de meios reacionais: utilizado para oxidar uma grande quantidade de classe de compostos, seja em soluções diluídas ou concentradas, pequenos ou grandes volumes (mL ou m<sup>3</sup>) de efluentes a ser tratado;
- 👉 Condições brandas de operação: sem a necessidade de se utilizar reagentes perigosos, elevadas temperaturas ou elevados valores de pressão<sup>27</sup>;
- 👉 Alta eficiência energética: após otimizadas as melhores condições de operação para o processo (hidrodinâmica, concentração de poluente e corrente elétrica aplicada), pode-se minimizar as perdas de energia, decorrente de reações paralelas, bem como fazer com que quase a totalidade da corrente elétrica aplicada seja utilizada de fato na degradação do composto orgânico poluente;
- 👉 Mineralização total dos COS: conversão parcial ou total dos compostos orgânicos em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e/ou outros compostos de mineralização, dependendo do material de eletrodo utilizado durante o processo de oxidação;<sup>28</sup>

- 👍 Fácil implementação e automatização: as principais variáveis elétricas (potencial e corrente: controle cinético) são facilmente controladas.
- 👎 Elevado consumo energético durante o processo;
- 👎 Necessidade de elevada condutividade: presença de grandes quantidades de sais (eletrólito de suporte) que necessitam serem removidos ao final do processo de tratamento;
- 👎 Possível formação de substâncias tóxicas: principalmente em algumas condições experimentais contendo íons  $\text{Cl}^-$ ;
- 👎 Elevado custo de alguns eletrodos utilizados no processo de oxidação eletroquímica (ou eletroxidação).

### 1.3.1 – Tratamento eletroquímico: Mecanismo de oxidação e materiais de eletrodo

Como citado anteriormente, o desempenho do processo de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos depende da composição do eletrólito de suporte, bem como do tipo de material de anodo escolhido. Uma grande variedade de materiais de anodos ainda continua sendo estudada na oxidação de compostos orgânicos poluentes;<sup>17; 19; 22; 48; 49; 68</sup> desse modo, cabe destacar que cada material de eletrodo terá seu próprio mecanismo de oxidação, além de uma eficiência de degradação característica que, basicamente, dependerá do grau de eficiência da oxidação do eletrodo, como será discutido mais adiante. O tratamento eletroquímico, mais precisamente a oxidação, pode ser dividido em basicamente duas formas: oxidação direta e oxidação indireta.<sup>15; 29</sup>

#### 1.3.1.1– Oxidação direta

A oxidação direta de COS ocorre quando a espécie orgânica a ser oxidada se adsorve na superfície do eletrodo e ali é oxidada pela troca de elétrons entre eles. De certa forma, a molécula orgânica necessita chegar até a superfície do eletrodo para ser oxidada, o que mostra que esse mecanismo de oxidação é fortemente dependente do transporte de massa da espécie contaminante até a

superfície do eletrodo, além da transferência de elétron entre o composto orgânico e o eletrodo (essa transferência de elétrons é determinada pela atividade do eletrodo e densidade de corrente). O processo é mostrado na equação 1, em que se denota R como o poluente e P os produtos após sofrer oxidação:



Esse tipo de mecanismo apresenta uma baixa velocidade de degradação, possivelmente pela desativação do material anódico com consequente perda de área ativa causada pela polimerização do poluente na superfície do eletrodo<sup>30</sup>, além de ser realizado em baixos potenciais (a fim de evitar a reação de desprendimento de oxigênio). Este tipo de oxidação é utilizado com metais nobres e em valores de potencial que permanecem na região de estabilidade da água, na ausência de espécies inorgânicas em solução que possam gerar oxidantes.

### 1.3.1.2– Oxidação indireta e materiais de eletrodo

O processo de oxidação indireta ocorre quando espécies com elevado poder oxidante são geradas *in situ* e eletroquimicamente, para oxidar a matéria orgânica no interior da solução. Contrariamente ao que ocorre na oxidação direta, na oxidação indireta não há troca de elétrons diretamente entre o material de eletrodo e a espécie orgânica poluente, já que as espécies oxidantes geradas atuam como intermediários na transferência de elétrons entre o composto orgânico e o material de eletrodo no interior da solução. De certa forma, a principal vantagem de se utilizar a oxidação indireta é o menor contato do composto poluente com a superfície do anodo, a fim de evitar a desativação deste pela polimerização do poluente na superfície do anodo<sup>30</sup>. Diversas são as maneiras em que se pode empregar a oxidação indireta, destacando-se *i*) a produção de intermediários oxidantes resultantes da reação de oxidação da água (na região da reação de desprendimento de oxigênio – RDO, em 1,23 V vs EPH), *ii*) espécies oxidantes radicalares como o HO•, *iii*) íons persulfato (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>), perfosfato (P<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>), percarbonato (C<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>) e cloro ativo (Cl<sub>2</sub>, HClO, OCl<sup>-</sup>) quando íons sulfato, fosfato, carbonato e cloreto, respectivamente, são utilizados na eletrólise<sup>15</sup> e *iv*) O<sub>3</sub>. Além desses íons inorgânicos



adicionados, existe também a possibilidade de se utilizar pares redox metálicos<sup>15; 24</sup> como Ag(II)/Ag(I), Co(III)/Co(II), Fe(III)/Fe(II), Ce(IV)/Ce(III) e Mn(III)/Mn(II).

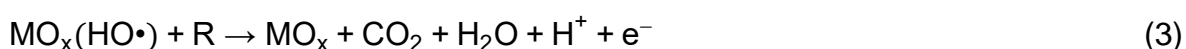
A partir do que foi exposto acima, observa-se que a eficiência do processo de oxidação indireta depende basicamente das espécies oxidantes geradas em solução e que oxidarão o composto orgânico. A partir disso, Panizza e Cerisola<sup>15</sup>, mencionaram quatro requisitos principais para a obtenção de uma alta eficiência no processo de oxidação indireta de COS: *i*) mínima adsorção dos COS na superfície do anodo (afim de evitar sua desativação); *ii*) as espécies oxidantes devem ser geradas em um potencial que não seja próximo ao potencial da RDO; *iii*) rapidez na geração das espécies intermediárias e *iv*) a velocidade de degradação do composto orgânico, pela espécie oxidante, deve ser mais alta do que qualquer reação parasita em solução.

A oxidação indireta é comum para eletrodos de óxidos de metais de transição (como por exemplo PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>) ou não, como o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB)<sup>15</sup>.

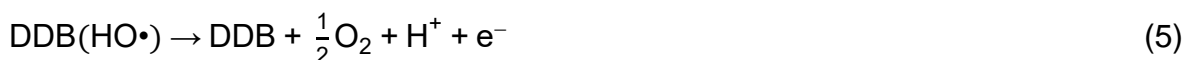
Segundo Comninellis<sup>31</sup>, estes eletrodos podem ser divididos em eletrodos não-ativos e ativos. Os eletrodos denominados não-ativos são capazes de gerar radicais HO• (pela oxidação da H<sub>2</sub>O) que estão fracamente adsorvidos (fisicamente) na superfície do óxido metálico (MO<sub>x</sub>). A equação 2 mostra este processo:



De certa forma, os radicais HO• adsorvidos atacam os átomos de carbono do poluente que se difundiu até a superfície do anodo e que são mais facilmente oxidáveis, levando a mineralização parcial ou completa dos compostos orgânicos (conversão total a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos), conforme mostra a equação 3. Os eletrodos que promovem a oxidação da matéria orgânica, como mostrado anteriormente, são os eletrodos de PbO<sub>2</sub> (na fase beta – β) e SnO<sub>2</sub>, além do eletrodo de DDB (neste caso, não é um óxido metálico).



Entretanto, nem todas as espécies radicalares produzidas são utilizadas no processo de oxidação. Parte delas podem ser consumidas por reações paralelas, como a reação de desprendimento de oxigênio, dada pela equação 4 e 5 para qualquer eletrodo não-ativo e o eletrodo de DDB, respectivamente.



Já com relação aos eletrodos ativos, como por exemplo os eletrodos de óxido de rutênio ( $\text{RuO}_2$ ) e irídio ( $\text{IrO}_2$ ), também ocorre a geração de espécies do tipo  $\text{HO}\cdot$ ; contudo, o oxigênio do radical pode interagir com a estrutura do óxido  $\text{MO}_x$  para formar um óxido superior  $\text{MO}_{x+1}$ , ou seja, há a formação de uma ligação química entre o oxigênio (advindo da água) e o substrato, como mostra a equação 6:



O oxigênio fortemente adsorvido na rede cristalina do óxido, ou seja, o par redox  $\text{MO}_x/\text{MO}_{x+1}$ , é chamado de oxigênio “ativo”. A incorporação do oxigênio no óxido  $\text{MO}_x$  ocorre pela possibilidade de acomodação na rede cristalina do óxido inicial. A nova espécie gerada ( $\text{MO}_{x+1}$ ), embora apresente um grau de oxidação maior que a espécie de partida, não se apresenta eletroquimicamente viável para a oxidação dos COS a  $\text{CO}_2$ . Este pode participar ocasionando uma oxidação branda (não levando o composto poluente à  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e sais inorgânicos) dos compostos orgânicos e conduzindo a uma elevada concentração de intermediários (equação 7).



Como anteriormente, também existe a possibilidade de produzir oxigênio, como reação parasita, conforme mostra a equação 6:



Para uma maior eficiência no processo de degradação, o oxigênio “ativo” deve manter-se como HO•, ao invés de ser englobado na rede cristalina do óxido e dar origem ao óxido superior. De certa forma, isso só é possível quando o óxido apresenta uma rede cristalina densamente empacotada, em que a superfície do eletrodo apresenta uma grande quantidade de sítios ativos (local onde os radicais se adsorvem). Para que as condições anteriores sejam satisfeitas, a presença de espaços disponíveis para acomodação do oxigênio na rede cristalina do metal utilizado (sempre na forma de seus óxidos metálicos) não deve ocorrer e, além disso, o metal deve estar em seu estado de oxidação máximo.

Como reportado anteriormente, os eletrodos podem ser divididos em ativos e não-ativos e a oxidação, mediada por radicais HO•, chamada de indireta. No entanto, o poder oxidante de um material de eletrodo está intimamente relacionado com a interação entre o radical HO• e a superfície do material do anodo. Sendo assim, Kapalka et al.<sup>32</sup> propuseram outra classificação para os materiais comumente utilizados como anodos no processo de degradação, baseado na oxidação eletroquímica em solução ácida, como sendo de baixo a alto poder oxidante, como mostra a Tabela 1.2.

De acordo com a tabela e como regra geral, quanto maior a interação do radical HO• com a superfície do eletrodo (quimiossorção – alta entalpia de adsorção do radical HO•), menor será a eficiência de degradação dos COS e mais favorável será a reação de desprendimento de O<sub>2</sub>. Tais eletrodos são classificados como de baixo poder oxidante e dentre eles destacam-se os eletrodos de RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub>. Por outro lado, quanto menor a interação do radical HO• com a superfície do eletrodo (fiossorção – baixa entalpia de adsorção do radical HO•), maior será a eficiência de degradação dos COS e menos favorável será a reação de desprendimento de O<sub>2</sub>. Tais eletrodos são classificados como de alto poder oxidante destacando-se os eletrodos de DDB, SnO<sub>2</sub> dopado e β-PbO<sub>2</sub>.

TABELA 1.2: Poder oxidante de vários tipos de anodos comumente utilizados no processo de degradação de COS. Tabela retirada e adaptada de Kapalka et al.<sup>32</sup>. “Tabela reproduzida com permissão do *Journal of Applied Electrochemistry*, (2016). Copyright© 2016, Journal of Applied Electrochemistry.”

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

\*Anodo dimensionalmente estável.

Para esta última classe de materiais, o radical HO• está mais disponível para a reação com os poluentes orgânicos do meio reacional e, conseqüentemente, menos susceptível a uma possível recombinação entre eles (gerando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – equação 9) ou pela oxidação do mesmo gerando oxigênio (equação 10).



Segundo Anglada et al.<sup>29</sup>, um bom material de eletrodo deve apresentar algumas características como *i)* alta estabilidade física e química, *ii)* resistência à erosão, à corrosão e à formação de camadas de passivação (impedindo a perda de área ativa), *iii)* condutividade elétrica elevada, *iv)* boa atividade catalítica e seletividade (para se obter altas taxas de remoção dos COS), e *v)* baixa relação custo/vida (os eletrodos devem ser duráveis e apresentar baixo custo). Dentre os vários anodos utilizados na degradação de compostos orgânicos poluentes, dois se destacam por ocuparem posições opostas na Tabela 1.2 e por serem os dois materiais de eletrodo utilizados neste trabalho de mestrado: o de

DDB, de elevado poder oxidante, e o ADE (anodo dimensionalmente estável – de composição nominal dada por  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ), que apresenta baixo poder oxidante.

### 1.3.2 – Eletrodo de diamante dopado com boro (DDB)

Considerado um eletrodo não ativo, o eletrodo de DDB é muito utilizado em diversos campos da eletroquímica, dentre eles podemos destacar as aplicações em eletroanalítica<sup>33; 34; 35; 36</sup> e eletroquímica ambiental<sup>37; 38; 22; 39; 19; 40</sup>. A vasta aplicabilidade se deve às suas boas propriedades e estabilidades química e eletroquímica<sup>32</sup>, como ampla janela de potencial (desde o início da reação de desprendimento de hidrogênio – RDH – até o da reação de desprendimento de oxigênio – RDO, ou seja, -1,25 V/EPH até 2,3 V/EPH), alto sobrepotencial para a RDO e elevada resistência à corrosão em meios fortemente ácidos. Além disso, a superfície do DDB quase não apresenta sítios ativos onde espécies podem se adsorver (inerte), fato esse devido à sua estrutura cristalina densamente empacotada (estrutura cristalina tetraédrica com carbonos do tipo  $\text{sp}^3$ ).

No entanto, o eletrodo de DDB apresenta alguns inconvenientes, como não ser produzido comercialmente no Brasil e o filme de diamante produzido, que exige altas temperaturas e a escolha adequada de substratos em seu processo de deposição, apresenta uma baixa aderência em substratos metálicos (Aquino et al.<sup>41</sup> e Souza et al.<sup>42</sup>). Para tentar melhorar a aderência do filme de diamante, os substratos mais comumente utilizados no processo de crescimento deste filme são o Ti, Si (que é frágil) e o Nb (apresenta custo elevado). Desse modo, e com relação às características mostradas anteriormente, esse tipo de eletrodo apresenta um alto custo comercial.

Pelas suas características e propriedades, o anodo de DDB está entre os mais promissores em aplicações ambientais (degradação de COS), principalmente no tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos como pesticidas/agrotóxicos, fármacos e corantes, e isso está relacionado ao seu elevado poder oxidante, devido à geração de radicais  $\text{HO}\cdot$ <sup>32</sup>.

### 1.3.3 – Anodos dimensionalmente estáveis (ADE)

Outra alternativa de material de eletrodo muito utilizado, porém de menor poder oxidante que o eletrodo de DDB, são os anodos dimensionalmente estáveis (ADE, do inglês DSA<sup>®</sup> - *dimensionally stable anode*). Estes eletrodos (também descritos como óxidos mistos), que se baseiam na deposição de finas camadas de óxidos de metais de transição (a partir da decomposição térmica dos sais dos metais precursores) em substrato de Ti, têm sido amplamente estudados para aplicação em oxidações orgânicas e em sistemas de tratamento de resíduos contendo altas concentrações de espécies poluentes<sup>43</sup>. Esse material de eletrodo<sup>44</sup> ganha destaque pois, além de ser produzido comercialmente no Brasil, apresenta alta atividade catalítica, elevada estabilidade à corrosão anódica, excelente estabilidade mecânica<sup>45; 46; 47</sup>, boa aderência dos filmes de óxidos sobre os substratos de Ti, além de uma elevada vida útil.

A utilização de misturas de óxidos eletrocataliticamente ativos, como RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, além de óxidos semicondutores, como TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, são adicionadas com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas, eletroquímicas e catalíticas do eletrodo<sup>43; 44</sup>. Esses óxidos apresentam elevadas condutividades elétricas, além de serem estáveis mecânica, térmica e quimicamente. Dentre os óxidos, o de rutênio (RuO<sub>2</sub>) e irídio (IrO<sub>2</sub>) são os mais utilizados, principalmente por serem bons catalisadores para as reações de desprendimento de Cl<sub>2</sub> (muito utilizado na indústria de cloro e soda) e O<sub>2</sub>, respectivamente.

Os ADEs compostos por RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub> vem sendo muito utilizados na oxidação eletroquímica de diversos poluentes orgânicos, dentre eles pesticidas/agrotóxicos<sup>49; 51; 68</sup>, corantes<sup>47; 48; 50</sup> ácidos carboxílicos<sup>49</sup>, dentre outros compostos, porém, esses eletrodos apresentam baixas eficiências energética e de remoção do composto orgânico (na conversão do poluente à CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O). De certa forma, a oxidação mediada por este material pode ocorrer de forma indireta e de duas maneiras: *i*) pelo par redox MO<sub>x</sub>/MO<sub>x+1</sub> ou *ii*) pela geração *in situ* de espécies com maior poder oxidante (principalmente espécies de cloro ativo, como será discutido adiante) capazes de promover a oxidação do contaminante no interior da solução, evitando que a molécula necessite chegar até a superfície do eletrodo para ser oxidada (controle difusional). De certa forma, esse tipo de material é inativado pela deposição de uma fina camada de polímeros não condutores<sup>30</sup>, formado na

superfície do eletrodo por reações consecutivas de íons orgânicos radicalares, quando se trabalha na ausência de íons  $\text{Cl}^-$ .

Dentre os vários tipos de ADEs utilizados no processo de oxidação eletroquímica, o  $\text{RuO}_2$ , basicamente aquele de composição nominal  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ , é o eletrodo mais comumente utilizado<sup>50; 51; 52</sup>, sendo também o eletrodo de estudo deste trabalho. Dentre as propriedades dos ADEs descritas no começo dessa seção, o baixo sobrepotencial para a reação de desprendimento de cloro vem sendo muito explorada e estudada 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 oxidação eletroquímica dos íons  $\text{Cl}^-$  presentes no meio reacional. Devido à enorme quantidade de trabalhos envolvendo a oxidação eletroquímica (de forma indireta) de diferentes compostos orgânicos, na presença de íons  $\text{Cl}^-$ , cuja metodologia vem sendo utilizada por diversos autores<sup>53; 54; 55; 56</sup>, um enfoque maior será dado para a eletrogeração de cloro ativo.

O mecanismo de formação das espécies de cloro ativo começa com a difusão do íon  $\text{Cl}^-$  para a superfície do eletrodo, adsorção deste íon, transferência direta de elétrons, combinação de espécies oxidadas com consequente dessorção do produto  $\text{Cl}_2$ , conforme ilustram as equações de 11 a 13.



A espécie de  $\text{Cl}_2$  gerada, ao se difundir para o interior da solução (equação 13), sofre uma reação de desproporcionamento para gerar a espécie  $\text{HOCl}$  (equação 14) e, posteriormente, após uma reação de desprotonação (equação 15), gera o íon hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ), dependendo do pH do meio reacional<sup>57</sup>. De certa forma, a oxidação do composto orgânico pelas espécies de cloro se dá no interior da solução.



Além do pH do meio, a estabilidade destas espécies depende também da concentração de íons  $\text{Cl}^-$ , da temperatura e da força iônica do meio reacional. Sendo assim, a fim de delimitar a região de atuação dessas espécies oxidantes durante o processo de oxidação, Cheng & Kelsall<sup>58</sup> apresentaram um diagrama da atividade das espécies de cloro em função do pH. A Figura 1.2 mostra esse diagrama.

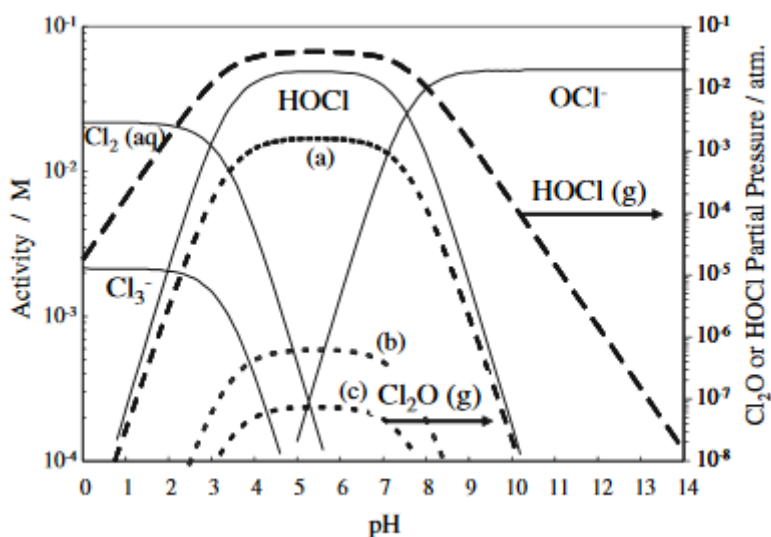


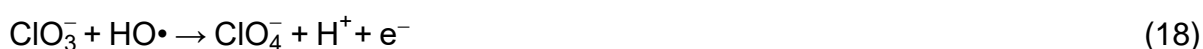
FIGURA 1.2 – Diagrama da atividade/pressões parciais vs. pH para as distintas espécies de cloro em solução aquosa a 298 K. Condições:  $P(\text{Cl}_2) = 1 \text{ atm}$  e  $[\text{NaCl}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Figura retirada e adaptada de Chen & Kelsall<sup>58</sup>. “Figura reproduzida com permissão do *Journal of Applied Electrochemistry*, (2016). Copyright© 2016, Journal of Applied Electrochemistry.”

De acordo com Chen & Kelsall<sup>58</sup>, para uma solução de NaCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , a região de predominância de cada espécie oxidante de cloro é a seguinte:  $\text{pH} < 3$ , predomina a espécie  $\text{Cl}_2$ ;  $3 \leq \text{pH} \leq 7,5$  a espécie HOCl e  $\text{pH} > 7,5$ , a espécie  $\text{OCl}^-$ . Deste modo, pode-se concluir que o pH da solução apresenta grande importância na taxa de remoção dos COS, pois estas espécies, além de suas concentrações na solução, apresentam diferentes poderes oxidante como descrito pelos seus respectivos valores de potenciais padrão de redução ( $E^0$ ):  $1,36 \text{ V}$  ( $\text{Cl}_2$ ),  $1,49 \text{ V}$  (HOCl) e  $0,89 \text{ V}$  ( $\text{OCl}^-$ ). De certa forma, espera-se maiores taxas de remoção dos compostos poluentes em soluções ácidas e neutras do que em soluções básicas, como reportado no trabalho de Martinez-Huitle e Brillas<sup>24</sup>, devido



ao maior potencial de oxidação das espécies  $\text{Cl}_2$  e  $\text{HOCl}$ , quando comparado ao da espécie  $\text{OCl}^-$ .

Cabe ressaltar ainda que eletrodos com alto poder oxidante, principalmente o eletrodo de DDB, podem gerar espécies de cloro mais oxidadas que as descritas anteriormente (como  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$ ), ao se utilizar baixas densidades de corrente, conforme descrito no trabalho de Canizares et al<sup>59</sup> e elucidado pelas seguintes reações:



Estas espécies mais oxidadas (e mais tóxicas) além de serem ineficientes na remoção dos compostos orgânicos poluentes<sup>60</sup>, diminuem a concentração de radicais  $\text{HO}\cdot$  na superfície do anodo que estão disponíveis para reagir com a carga orgânica do poluente.

O uso de íons  $\text{Cl}^-$  na oxidação eletroquímica melhora o processo de degradação, porém não leva a remoção total do contaminante, devido ao baixo poder oxidante das espécies de cloro ativo eletrogeradas, além da possível geração de espécies organocloradas em solução, que podem ser mais tóxicas do que o composto de partida. Sendo assim, a fim de diminuir os custos e melhorar a eficiência de remoção dos compostos orgânicos utilizando um ADE, tem-se utilizado o acoplamento de técnicas, combinando a metodologia eletroquímica com outros processos, como a fotoquímica, por exemplo, que é o principal enfoque deste trabalho de mestrado, obtendo-se resultados promissores tanto na degradação da matéria orgânica quanto na eficiência energética.

#### 1.4 – Degradação eletroquímica foto-assistida utilizando um ADE

Como dito anteriormente, uma maneira de melhorar a eficiência do processo de degradação de compostos orgânicos utilizando um ADE é utilizando íons  $\text{Cl}^-$  para a geração de espécies de cloro ativo, de maior poder oxidante, no interior da solução, obtendo-se melhores taxas de degradação, do que quando

comparadas com aquelas obtidas na ausência de íons  $\text{Cl}^-$ . Além disso, diversos trabalhos na literatura<sup>61; 62</sup>, mostram o acoplamento de técnicas no processo de degradação de COS, mais precisamente o processo eletroquímico e o fotoquímico, resultando no método denominado de processo eletroquímico foto-assistido. O termo foto-assistido refere-se à irradiação de luz UV na superfície do ADE, conforme será explicado adiante.

Dentre as diversas composições do ADE, aquela de composição nominal  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  é a mais utilizada para este processo. Isso é devido à grande percentagem de  $\text{TiO}_2$  (majoritariamente na fase rutila), semicondutor muito utilizado em processo de fotocatalise e fotoeletrocatalise, presente na estrutura cristalina dos ADEs. De certa forma, os trabalhos reportados na literatura com o processo foto-assistido utilizam a irradiação direta na superfície do eletrodo de ADE (diferente do que será investigada neste trabalho), com luz UVC (principal linha de emissão em 254 nm) e com lâmpadas de vapor de Hg de elevada potência nominal. Para esse processo há a necessidade de se utilizar células eletroquímicas com janelas de quartzo, o que torna o processo um pouco inviável, principalmente com relação à montagem e a fragilidade do aparato experimental. O mecanismo de atuação da irradiação UVC na superfície do eletrodo é bem simples, como mostrado nas equações 19 e 20. Como primeira etapa, a radiação UVC promove um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do semicondutor, resultando em vacâncias (ou buracos -  $b^+$ ) positivas na BV (equação 19). Estes buracos positivos produzidos reagem com a água, adsorvida na estrutura do material de anodo, e formam radicais  $\text{HO}\cdot$  *in situ* (equação 20).



É interessante destacar que para uma melhor eficiência do processo de geração do par  $b^+/e^-$  (evitando sua recombinação – inverso da equação 19), geralmente é aplicada uma diferença de potencial entre o ADE e o contra-eletrodo.

Dentre as características já citadas anteriormente, podemos destacar os seguintes os pontos negativos do processo eletroquímico foto-assistido:

- Elevado consumo de energia elétrica<sup>56</sup>, desencadeado pelo uso das lâmpadas de radiação UV (vapor de Hg) de alta potência nominal (geralmente 250 e 400 W);
- Baixa taxa de degradação e mineralização dos COS, ocasionado pela baixa eficiência de geração do par  $h^+/e^-$  na superfície do ADE. A baixa eficiência desse par gerado está relacionada ao baixo teor da fase anatase, frente a rutila, na estrutura cristalina do óxido;
- Possível formação de compostos organoclorados<sup>63</sup> que não foram totalmente degradados durante o processo.

Afim de contornar os pontos negativos do processo, visa-se a melhora do processo eletroquímico foto-assistido, em termos energéticos e de remoção da carga orgânica dos COS em solução. Uma alternativa seria a possível geração do radical  $HO\cdot$ , podendo esse processo ser classificado como um POA, pela fotodecomposição (ou homólise) das espécies de cloro ativo eletrogeradas (em especial o ácido hipocloroso –  $HOCl$ ) com luz UV, como será descrito a seguir e sem a necessidade do processo de fotoeletrocatalise.

## 1.5 – Degradação eletroquímica-fotoquímica (EQ-FQ)

Diante do que foi discutido anteriormente, pretendeu-se neste trabalho de mestrado utilizar um sistema eletroquímico e fotoquímico acoplado (EQ-FQ) e simplificado, em que a irradiação será efetuada somente na solução a ser eletrolisada e com luz do tipo UVA na presença de íons  $Fe^{2+}$  (reação *tipo* fotoeletro-Fenton), e UVC. A utilização desta metodologia somente com luz do tipo UVC já havia sido mostrada previamente no trabalho de Montes et al<sup>68</sup>. Esse tipo de acoplamento apresenta algumas vantagens, quando se compara com o foto-assistido convencional, tais como: *i*) sistema EQ-FQ em série faz uso de células mais simples do que as descritas anteriormente, dispensando o uso de janelas de quartzo; *ii*) melhora na eficiência de formação das espécies radicalares de maior poder oxidante (em especial  $HO\cdot$  e  $Cl\cdot$ ) resultantes da fotodecomposição do cloro ativo eletrogerado (quando se utiliza íons cloreto em solução); *iii*) utilização de lâmpadas do tipo UVC de menor potência nominal (5 a 9 W) o que irá resultar em

baixos valores de consumos energéticos e iv) eliminação do processo de fotoeletrocatalise.

O mecanismo de degradação EQ-FQ envolve tanto reações fotoquímicas quanto eletroquímicas. Uma reação fotoquímica é uma reação química que ocorre pela absorção de energia na forma de luz (ou radiação eletromagnética). A molécula poluente, ao absorver energia, pode passar para estados excitados ( $R^*$ ) transitórios (a primeira etapa em um processo fotoquímico) e, conseqüentemente, com propriedades físicas e químicas diferentes da molécula de partida (equação 21).



Segundo Legrini et al.<sup>64</sup> o processo fotoquímico de oxidação ocorre pela transferência de um elétron para a formação do estado excitado (equação 21) e, posteriormente, reagindo com oxigênio molecular para a formação de cátion radical e ânion radical (veja a equação 22). No entanto, essas novas espécies apresentam grande reatividade podendo então se degradar ou combinar entre si para formar outras moléculas. Além disso, o composto orgânico pode sofrer homólise (equação 23) para formar os respectivos íons radicais que irão reagir com oxigênio molecular (equação 24). Porém, a geração de radicais pela ruptura homolítica de uma ligação C-X é ineficiente e complementar ao processo de degradação mediada por radicais HO•.



Ainda de acordo com esses autores, a velocidade de fotodegradação dos compostos orgânicos é dependente de alguns fatores, dentre eles o comprimento de onda de excitação (energia do fóton) correspondente a transição eletrônica, o rendimento quântico do processo, a seção transversal do meio de absorção e a concentração de oxigênio molecular dissolvido. A partir disso, supõe-se que a reação da molécula poluente (R) com a radiação UVC tenha primeiramente uma etapa de excitação (equação 21), seguida pela etapa de degradação e/ou retornando ao seu estado inicial (equação 25).



Como mostrado na seção 1.3.3, as espécies de cloro ativo são geradas pela oxidação dos íons  $\text{Cl}^-$  na superfície do eletrodo. Estas espécies, em especial HOCl e  $\text{OCl}^-$ , são convertidas em espécies que possuem um maior poder oxidante (radicais  $\text{HO}\cdot$  e  $\text{Cl}\cdot$ ) pela absorção da radiação UVC em 254 nm, conforme descrito no trabalho de Feng et al.<sup>94</sup> e mostrado nas equações 26 a 28. Com relação a isso, um dos enfoques deste trabalho de mestrado será a geração dessas espécies radicalares, pela homólise das espécies de cloro ativo mediada pela radiação UVC com lâmpadas de baixa potência nominal (5 e 9 W). Ao longo do texto, o acoplamento dessas duas metodologias será denominado de processo eletroquímico-fotoquímico, eletroquímico e fotoquímico em série, processo EQ-FQ, híbrido ou acoplado.



O ácido hipocloroso (HOCl) formado pela reação de desproporcionamento do  $\text{Cl}_2$  (equação 14), em soluções ácidas à neutras, absorve radiação UVC, sofrendo homólise e gerando as espécies  $\text{HO}\cdot$  e  $\text{Cl}\cdot$ , como mostrado no trabalho de Feng et al.<sup>94</sup>. Por outro lado, íons hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ), após o HOCl sofrer desprotonação (equação 15) em condições alcalinas, absorve um fóton de energia para gerar o radical  $\text{Cl}\cdot$  e o íon radical  $\text{O}^{\cdot-}$  (equação 27). Este último sofre hidrólise gerando radicais  $\text{HO}\cdot$  (equação 28). Contudo, como será abordado mais adiante, a geração de espécies radicalares, em especial  $\text{HO}\cdot$ , é mais favorável pela homólise do HOCl do que pela do  $\text{OCl}^-$ , devido à primeira espécie apresentar um maior rendimento quântico<sup>94</sup> do que a segunda. Devido à geração de radicais  $\text{HO}\cdot$ , o processo EQ-FQ pode ser considerado um POA.

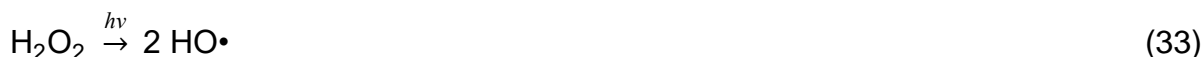
Outro ponto que foi investigado neste trabalho de mestrado foi a possível geração de espécies  $\text{HO}\cdot$  a partir da homólise do HOCl, ao adicionar íons  $\text{Fe}^{2+}$  em solução e utilizando a radiação UVA. Este processo será chamado de *tipo* fotoeletro-Fenton. O método eletro-Fenton (EF) convencional tem ganhado destaque

nos processos de degradação de compostos orgânicos pela geração de radicais HO• *in situ*. Este processo baseia-se na eletrogeração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em solução ácida (redução de oxigênio gasoso em catodos a base de carbono - equação 29), seguido de sua homólise catalisada por íons Fe<sup>2+</sup> previamente adicionados em solução, para o fornecimento das espécies HO•, conforme mostra a equação 30 (reação de Fenton).



A reação de Fenton estabelece um ciclo, através da contínua regeneração de íons Fe<sup>2+</sup> em solução, pela redução dos íons Fe<sup>3+</sup> no catodo, e a contínua geração de radicais HO• permitindo a degradação dos compostos orgânicos, em processos como desidrogenação e hidroxilação.

Soluções contaminadas e tratadas com o processo EF podem também ser expostas, ao mesmo tempo, por fontes de radiação artificial (radiação UV) ou não (radiação solar), resultando no chamado processo fotoeletro-Fenton. De certa forma, o processo de oxidação é melhorado pelo emprego de oxidações do tipo direta, indireta e foto-oxidação. A melhora do processo, ocasionado pela radiação UV, está relacionada à geração de radicais HO• e regeneração simultânea de íons Fe<sup>2+</sup> (reação fotoFenton de quebra dos aquocomplexos – equação 31 e 32). Adicionalmente, a possível homólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dependendo do comprimento de onda da fonte de radiação, contribui para a geração extra de radicais HO• (equação 33).



Além das reações mencionadas, Brillas et al.<sup>62</sup> mostraram que a exposição da solução à radiação UV promove a fotodescarboxilação de complexos de íons Fe<sup>3+</sup> e ácidos carboxílicos (Fe<sup>3+</sup>-carboxilatos) gerados ao longo do tratamento, resultando na regeneração de íons Fe<sup>2+</sup>.

A principal desvantagem destes processos é o elevado custo energético ocasionado pelo uso de fontes artificiais de radiação UV. A fim de contornar essa situação, diversos trabalhos na literatura empregam a radiação solar<sup>65; 66; 67</sup>, como fonte de radiação UV no processo fotoeletro-Fenton, para a degradação de compostos orgânicos, processo esse denominado fotoeletro-Fenton solar.

Sendo assim, investigou-se neste trabalho de mestrado, a possível geração de radicais HO• pela homólise do HOCl (equação 35) utilizando íons Fe<sup>2+</sup> e sua possível regeneração pela quebra de complexos (aquocomplexos e/ou Fe<sup>3+</sup>-carboxilatos - equações 36 e 37) pela radiação UVA (processo *tipo* fotoeletro-Fenton), durante a degradação do PCL.



De certa forma, espera-se que o acoplamento das metodologias, tanto com luz UVA e UVC, leve a uma melhora nas taxas de oxidação e mineralização do PCL (efeito sinérgico pela possível geração de HO•) em relação aos métodos de forma individual (somente eletroquímico e somente fotoquímico). Algumas variáveis que serão investigadas dizem respeito à concentração inicial de íons Fe<sup>2+</sup>, concentração de NaCl (que indicará a quantidade de espécies eletrogeradas) e potência/tipo da radiação UV. Todos esses parâmetros foram investigados e comparados com o método de oxidação eletroquímica convencional utilizando um anodo de DDB. A principal contribuição para a literatura será checar a performance do processo *tipo* fotoeletro-Fenton, tanto em termos de eficiência energética quanto na cinética de oxidação e mineralização do processo acoplado utilizando um ADE, com um processo eletroquímico somente utilizando o anodo de DDB, comprovadamente eficiente para a remoção de qualquer COS.

## 1.6 – Objetivos

### 1.6.1 – Objetivo geral

O presente trabalho tem por finalidade investigar a degradação eletroquímica e fotoquímica em série (EQ-FQ) do herbicida picloram (PCL), utilizando um sistema em fluxo composto por reatores em série do tipo eletroquímico (com eletrodo comercial do tipo ADE) e fotoquímico (luz UV).

### 1.6.2 – Objetivos específicos

Especificamente, pretende-se:

- a) Investigar a influência de alguns parâmetros operacionais como tipo/potência nominal da lâmpada de Hg (UVA 9 W e UVC de 5 e 9 W), concentração inicial de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , pH do meio reacional e concentração de NaCl, na taxa de oxidação e mineralização do PCL, bem como na eficiência energética;
- b) Investigar a variação da concentração de oxidantes produzidos em função dos parâmetros operacionais investigados e da potência da lâmpada de Hg utilizada;
- c) Identificar os principais intermediários reacionais produzidos;
- d) Comparar os resultados obtidos, inclusive na identificação de intermediários reacionais de cadeia curta com o processo acoplado (EQ-FQ), nas melhores condições experimentais, com o ensaio puramente eletroquímico (EQ-DDB);
- e) Realizar ensaios de toxicidade, nas melhores condições experimentais, utilizando a bactéria *Escherichia Coli* K12, afim de se analisar se houve geração de compostos mais tóxicos que o inicial ao longo do processo de degradação utilizando o método EQ-FQ.



**MATERIAL  
E  
MÉTODOS**

## 2 – MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 – Reagentes e soluções

Os reagentes químicos e soluções, bem como suas respectivas procedências, utilizadas ao longo deste trabalho, estão esquematizadas na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 – Reagentes e soluções utilizados e suas procedências.

Reagentes	Procedência
Picloram (formulação comercial)	Adama Brasil
Picloram (padrão analítico)	98,9%, Sigma-Aldrich
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	P.A., Qhemis
NaCl	P.A., Qhemis
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	P.A., Synth
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98% P.A., J.T. Baker
NaOH	P.A., Synth
KI	99%, Sigma-Aldrich
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	P.A., Synth
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85% P.A., Synth
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	98%, Sigma-Aldrich
C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> KO <sub>4</sub>	P.A., Merck
Acetonitrila	Grau HPLC, JT Backer
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	99%, Sigma-Aldrich
Extrato de levedura	P.A., Himedia
Caseína (Tripton)	P.A., Himedia
Ácidos Carboxílicos	Grau HPLC, Sigma-Aldrich

O herbicida picloram (PCL) era procedente de uma formulação comercial denominada Silverado® ([PCL] = 240 g L<sup>-1</sup>, solúvel em água) da empresa Adama Brasil. O composto encontra-se na forma de um sal de trietanolamina junto com o corante cristal violeta (cor violeta muito intensa) e outros ingredientes inertes que não são especificados no rótulo do produto comercial.

Para a construção das curvas analíticas, tanto para o herbicida (veja Tabela A1 e Figura A1 do Apêndice) quanto para os ácidos carboxílicos, utilizou-se

as formulações padrões obtidas da Sigma-Aldrich. Todos os reagentes foram utilizados da forma que recebidos e não houve nenhum tratamento prévio para o preparo das soluções. Essas soluções foram preparadas utilizando água de alta pureza em um sistema MilliQ® Academic – Millipore – resistividade  $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ .

## 2.2 – Equipamentos utilizados

Para a pesagem dos reagentes sólidos e posterior preparo das soluções, utilizou-se uma balança analítica (Marca: Mettler Toledo, modelo AB 204) e um banho ultrassom (Marca: Unique, modelo Ultra Cleaner 750).

Diversas micropipetas de volumes diferentes, das marcas Eppendorf, HTL Labmate e Gilson, foram utilizadas para a retirada das alíquotas ao longo do processo de degradação e no preparo de algumas soluções.

Para as medidas cronoamperométricas, onde se mediu a densidade de corrente limite ( $j_{lim}$ ) e, posteriormente, o coeficiente de transporte de massa, utilizou-se um potenciostato/galvanostato (PGSTAT 20, marca Ecochemie-Autolab), com interface a um computador e controlado pelo programa GPES da Metrohm-Autolab.

Para o sistema acoplado eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ), utilizou-se uma bomba magnética da marca BOMAX DO BRASIL, modelo NH-10PX-H e uma fonte de corrente/tensão da marca IMPAC, modelo 3645 A DC POWER SUPPLY, com 36 V de capacidade máxima de tensão e 3 A de corrente. A temperatura da solução no reservatório era mantida no valor desejado por meio da inserção de uma serpentina de vidro, conectada a um banho ultratermostatizado, da marca Ethik Technology e modelo 521-2D.

O pH da solução foi monitorado *in situ* ao longo das eletrólises com o auxílio de medidor de pH da marca AJ Micronal, modelo AJX-511 pH-metro. Eventuais flutuações de pH eram corrigidos por meio da adição de soluções diluídas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ .

Para o acompanhamento do decaimento da concentração do PCL, utilizou-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) na qual um cromatógrafo, da marca Shimadzu, modelo 20 A, foi utilizado. Esse equipamento era composto por: (1) controladora, modelo CBM-20A; (2) detector UV-Vis, modelo SPD-20A; (3) bomba, modelo LC-20AT; (4) auto-injetor, modelo SIL-10AF; (5)

desgaseificador, modelo DGU-20A5; (6) forno, modelo CTO-10 AS vp; (7) computador com o programa de gerenciamento LC-Solution.

Para acompanhar a eficiência do processo, em relação à conversão do composto orgânico a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, medidas de carbono orgânico total (COT) foram realizadas. O equipamento utilizado foi um analisador de COT, marca *General Eletrics Analytical Instruments* e modelo *Sievers Innovox*, acoplado a um auto-injetor modelo *GE Autosampler*.

Para a identificação dos intermediários reacionais do composto orgânico estudado, utilizou-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um espectrômetro de massa (CL-EM/EM), partindo-se de soluções do PCL do padrão analítico da Sigma-Aldrich. Para tal, utilizou-se um cromatógrafo da Agilent Technologies (modelo 1200) o qual estava acoplado à um espectrômetro de massas (marca AB SCIEX, modelo 3200 QTRAP®), com ionização por *electrospray*. Utilizou-se também o programa *Lightsight*® versão 2.3 da AB SCIEX para o tratamento dos dados obtidos referentes aos intermediários formados. A utilização deste programa baseou-se nas possíveis reações (oxidação, redução, cloração, etc.) que o composto de partida pudesse sofrer ao longo do tempo de tratamento, chamado de monitoramento de reações selecionadas (MRS).

O liofilizador utilizado para secagem das alíquotas retiradas ao longo do tratamento, antes de proceder as análises de CL-EM/EM, era da marca Christ, modelo Alpha 2-4 LD plus.

Para identificação dos ácidos carboxílicos, utilizou-se a técnica de CLAE e com o mesmo cromatógrafo utilizado para o monitoramento do decaimento da concentração do PCL; contudo, vale ressaltar que as condições cromatográficas bem como a coluna utilizada foram diferentes em cada caso.

### **2.2.1 – Sistema eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) em série**

O sistema em fluxo utilizado na degradação eletroquímica e fotoquímica em série (ou acoplada) do PCL é esquematizado na Figura 2.1. Este sistema, que apresenta tubos e conexões de PVC, era composto por: (1) bomba centrífuga (mantinha a solução em circulação); (2) válvula para o controle da vazão do sistema; (3) rotâmetro; (4) reator (célula) eletroquímico(a) do tipo filtro-prensa; (5) reator fotoquímico / reservatório termostaticado (continha também um termômetro e

um medidor de pH); (6) tubo de quartzo para a lâmpada e (7) válvula para descarte da solução.

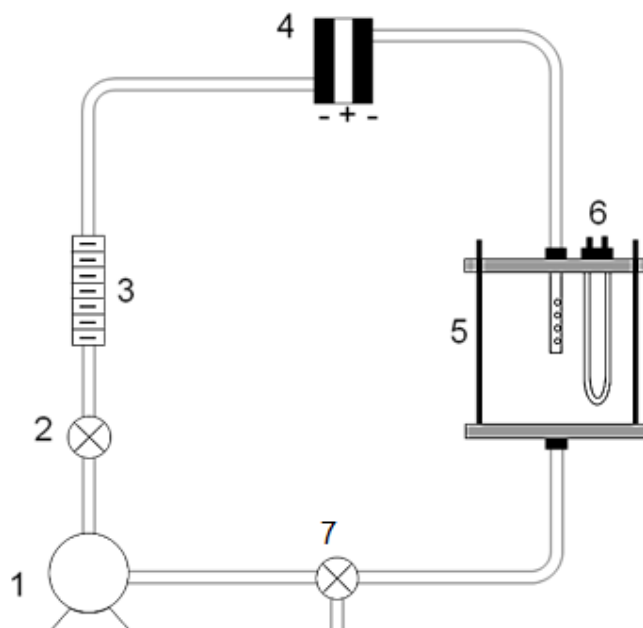


FIGURA 2.1 – Esquema do sistema em fluxo utilizado. Figura retirada do trabalho de Montes et al.<sup>68</sup> “Figura reproduzida com permissão de *Applied Catalysis. B, Environmental* (2016). Copyright© 2016, Applied Catalysis. B, Environmental.”

A célula eletroquímica era composta por um anodo dimensionalmente estável (ADE – Fabricante: De Nora do Brasil S.A. e de composição nominal:  $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ) como eletrodo de trabalho, com área geométrica exposta à solução igual a  $23 \text{ cm}^2$ , e duas placas de aço inoxidável AISI 304, que foram utilizadas como contra eletrodo. Estes dois eletrodos eram fixados em placas de acrílico e a célula, quando montada, era presa por parafusos. Adicionalmente, duas mantas de silicone (2 mm de espessura cada manta) eram posicionadas entre cada placa de acrílico a fim de manter a vedação da célula e a distância de 5 mm entre os eletrodos. Maiores informações podem ser consultadas no trabalho de Montes et al.<sup>68</sup>. A Figura 2.2 mostra o esquema do reator eletroquímico fechado (a) e aberto, com suas respectivas partes (b), (c) e (d).

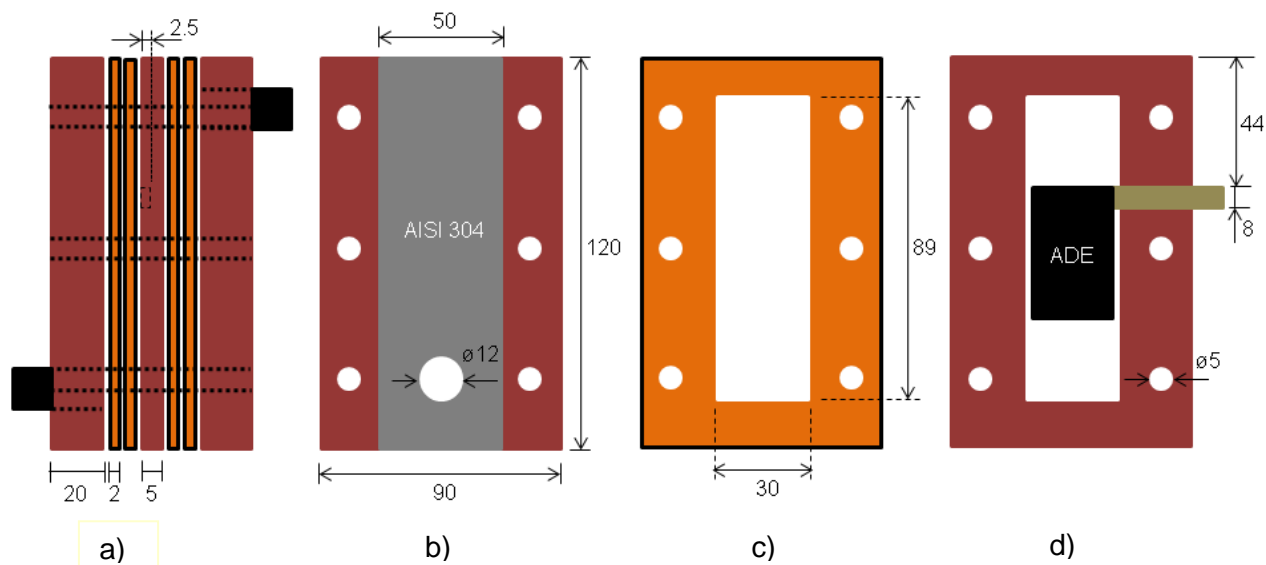


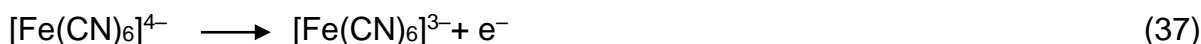
FIGURA 2.2 – Representação esquemática do reator eletroquímico utilizado durante o processo de degradação do PCL: a) célula montada (e fechada) contendo duas membranas de silicone; b) placa de aço inoxidável AISI 304 presa em uma placa acrílica; c) membrana de silicone e d) placa acrílica contendo o eletrodo de ADE. Todas as dimensões mostradas na figura são dadas em milímetros.

No reservatório do sistema, era posicionado um tubo de quartzo (com diâmetro externo de 34,4 mm, espessura da parede de 2,2 mm e comprimento de 160 mm) o qual continha uma lâmpada de vapor de Hg (radiação<sup>69</sup> do tipo UVC com  $\lambda < 285$  nm ou UVA, com  $\lambda = 315 - 400$  nm). Dependendo das condições em que se pretendia analisar a degradação e a mineralização do herbicida, o processo EQ-FQ acoplado (ou suas contribuições individuais) somente era operado utilizando-se o reator eletroquímico (processo eletroquímico ou processo EQ) ou o reator fotoquímico (processo fotoquímico ou processo FQ). Para o processo acoplado, os dois reatores eram simultaneamente operados (processo EQ-FQ).

### 2.3 – Caracterização do sistema em fluxo: determinação do coeficiente de transporte de massa

Para a caracterização das condições hidrodinâmicas do sistema em fluxo acoplado, utilizou-se a técnica descrita por Cañizares et al.<sup>70</sup>, baseada na determinação da corrente limite ( $I_{lim}$ ) do sistema em fluxo. Esta foi obtida por

medidas cronoamperométricas a partir da medição da corrente elétrica gerada por uma reação de óxido-redução (equação 37), em um dado potencial aplicado e para uma dada vazão e velocidades de escoamento, utilizando-se o mesmo sistema em fluxo da Figura 2.1.



O intervalo de potencial utilizado foi de 0,4 a 2,0 V, com incrementos de 0,2 V. A solução aquosa era composta pelos sais de ferro,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  0,10 mol L<sup>-1</sup>,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  0,05 mol L<sup>-1</sup> e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,50 mol L<sup>-1</sup>, como eletrólito de suporte, mantida a 25 °C. Para cada experimento, e antes de iniciar as cronoamperometrias, a solução era previamente desaerada com  $\text{N}_2$  (99,9%) por 10 min e o sistema era mantido isolado da luz ambiente. Para cada potencial aplicado, a corrente foi monitorada em função do tempo até a obtenção de um valor constante. Um gráfico da corrente medida (média dos últimos 30 pontos) em função do potencial aplicado foi construído, conforme a Figura 2.3. Vale ressaltar que a corrente limite que se deseja obter (neste caso, para o processo de oxidação do íon  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) é aquela em que se observa um patamar na curva esquemática da Figura 2.3. Isso quer dizer que neste valor de corrente, o potencial aplicado é suficiente para esgotar toda espécie  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  que se encontra na superfície do eletrodo de trabalho, passando esse processo de oxidação a ser limitado majoritariamente por transporte de massa da espécie eletroativa até a superfície do eletrodo.

Utilizando o valor da corrente limite ( $i_{\text{lim}} = 0,375 \text{ A}$ ), determinou-se então o coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ) a partir da equação:

$$k_m = \frac{i_{\text{lim}}}{nFAC} \quad (38)$$

sendo,  $n$  o número de elétrons trocados ao se oxidar a espécie  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  para  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ( $n = 1$ ),  $F$  a constante de Faraday (96.485 C mol<sup>-1</sup>),  $A$  a área geométrica do anodo de ADE (0,0023 m<sup>2</sup>) e  $C$  a concentração de íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

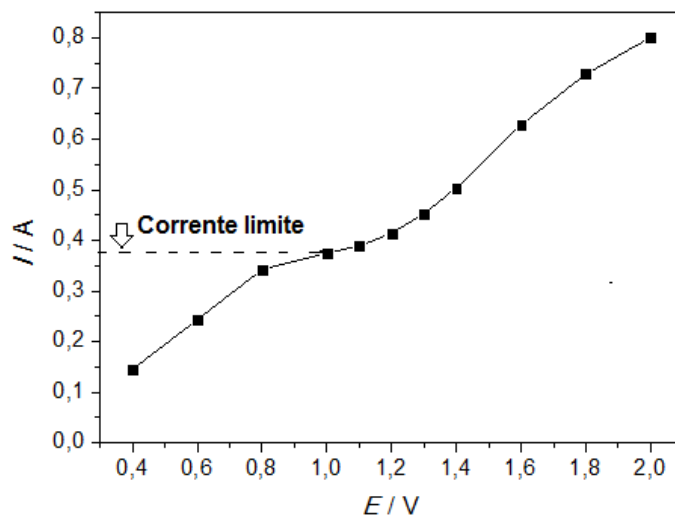


FIGURA 2.3 – Curva de polarização obtida para os diferentes potenciais aplicados na determinação da corrente limite ( $I_{lim}$ ).

O valor obtido de  $k_m$  para a oxidação das espécies de ferro ( $3,38 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ ) junto com o coeficiente de difusão ( $D$ ) do íon  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ( $7,19 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), foram utilizados para calcular a espessura da camada de difusão ( $\delta$ ) com relação ao ADE, conforme mostra a equação abaixo:

$$\delta = \frac{D}{k_m} \quad (39)$$

Após o cálculo de  $\delta$  ( $2,13 \times 10^{-5} \text{ m}$ ), pôde-se determinar o coeficiente de difusão do PCL ( $D_{\text{PCL}}$ ), a fim de se corrigir o valor de  $k_m$ , utilizando uma célula de diafragma conforme descrito por Gubulin e Freire (1990)<sup>71</sup>. A Figura 2.4 mostra o sistema utilizado. Este consistia em uma célula de dois compartimentos preenchidos com soluções de concentração diferentes e separados por uma membrana porosa. Esses compartimentos eram agitados para que se pudesse manter a uniformidade das soluções e gerar a turbulência necessária para negligenciar a camada limite hidrodinâmica da membrana.

Os compartimentos esquematizados na Figura 2.4 (b) apresentam volumes idênticos (50 mL) e são separados por uma membrana de celulose (0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro). Na parte interna desses compartimentos, haviam dois ímãs (um de cada lado da célula) recobertos por teflon; externamente, outro ímã no formato U, ligado a um sistema de polias, movimenta-se (girando) a partir da transmissão do movimento de um motor de corrente contínua e tensão máxima de



12 V. Conectado a esse motor, há uma fonte de tensão variável que controla a velocidade de agitação dos imãs. Antes da análise para a determinação do  $D_{PCL}$ , essa célula de diafragma era calibrada com soluções de concentração e de coeficientes de difusão conhecidos (KCl, por exemplo), a fim de se obter a constante de célula ( $\beta$ ) do sistema.

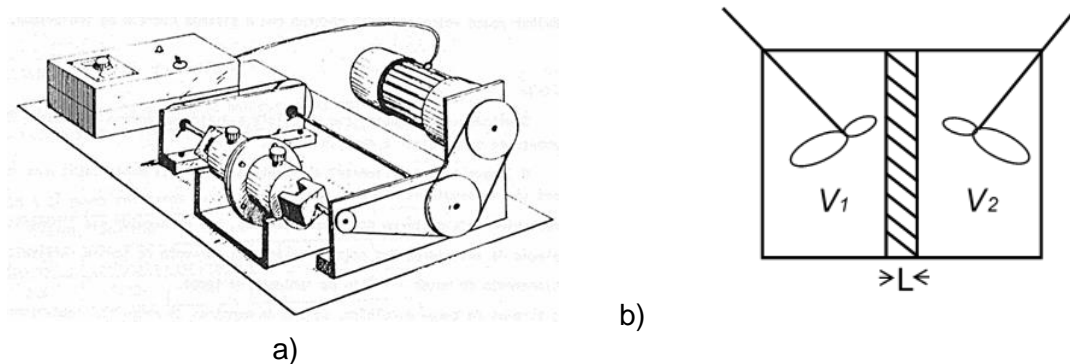


FIGURA 2.4 – Esquema do sistema utilizado na determinação do coeficiente de difusão do PCL ( $D_{PCL}$ ). Observa-se na figura o sistema montado em a) e a vista interna da célula em b), onde adicionavam-se as soluções. Figura retirada e adaptada de Gubulin e Freire (1990)<sup>71</sup>.

A constante de célula ou geométrica ( $\beta$ ) pode ser determinada operando o sistema acima e partindo-se de soluções de distintas concentrações de KCl (0,08 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>). Para tal, o procedimento experimental adotado foi: (a) preenchimento dos compartimentos com as soluções de concentrações diferentes; (b) agitação dos compartimentos utilizando a velocidade máxima da fonte (465 rpm) durante 15 min (previamente otimizado); (c) determinação da concentração final das soluções por meio de medidas de condutividade elétrica. De posse dos dados de concentração e utilizando-se a equação 40, obtida no trabalho de Gubulin e Freire<sup>71</sup>, tem-se que

$$\ln \frac{(C_{Af}^1 - C_{Af}^2)}{(C_{Ai}^1 - C_{Ai}^2)} = -\beta D_{AB} t \quad (40)$$

onde  $(C_{Af}^1; C_{Af}^2)$  e  $(C_{Ai}^1; C_{Ai}^2)$ , são as concentrações finais e iniciais das soluções, respectivamente, em cada compartimento (1 e 2),  $D_{AB}$  é o coeficiente de difusão da

espécie a ser determinada e  $t$  é o tempo de agitação (15 min). A constante  $\beta$  é dada pela equação (41):

$$\beta = -\frac{A}{L} \left[ \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right] \quad (41)$$

onde  $A$  é a área e  $L$  a espessura da membrana posicionada entre os dois compartimentos de volume  $V$ .

Após o cálculo de  $\beta$  ( $21,6 \text{ cm}^{-2}$ ), realizou-se o mesmo procedimento para calcular o valor do  $D_{PCL}$ ; porém, nesse caso utilizou-se soluções de 20 e 50 mg  $\text{L}^{-1}$  do herbicida (padrão analítico) e na presença de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A análise final das concentrações foi realizada por meio de medidas de absorvância na região do UV. Por fim, após a obtenção do valor de  $D_{PCL}$  ( $9,08 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), este foi utilizado para determinar o valor de  $k_m$  corrigido para o PCL, utilizando-se novamente a equação 39.

Partindo-se do valor de  $k_m$  calculado e corrigido ( $4,26 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ ) foi possível calcular o decaimento teórico, tanto da concentração quanto da carga orgânica do composto, em um sistema controlado exclusivamente por transporte de massa (cinética de 1ª ordem). Essa modelagem teórica, baseada no trabalho de Kapálka et al.<sup>32</sup>, é dada pela equação (42):

$$[X]_t = [X]_0 \exp\left(-\frac{Ak_m t}{V_s}\right) \quad (42)$$

onde  $[X]_t$  e  $[X]_0$  referem-se às concentrações, de PCL ou de COT ( $\text{mg L}^{-1}$ ), em um determinado tempo  $t$  e inicial, respectivamente,  $A$  a área geométrica do eletrodo ( $\text{m}^2$ ) e  $V_s$  o volume de solução tratada ( $\text{m}^3$ ).

## 2.4 – Degradação eletroquímica-fotoquímica do PCL

Os ensaios de degradação EQ-FQ do herbicida foram divididos em 2 etapas. Na primeira, avaliou-se o tipo e a potência nominal das lâmpadas utilizadas (UVA ou UVC) e a concentração inicial de íons  $\text{Fe}^{2+}$  ( $[\text{Fe}^{2+}]_0$ ) no processo de

degradação. Na segunda, analisou-se outros parâmetros importantes tais como o pH e a concentração de NaCl, após otimizada o tipo/potência nominal da lâmpada obtida na primeira etapa. Para ambas as etapas de degradação EQ-FQ do PCL, utilizou-se uma solução aquosa ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) do herbicida, preparada a partir da diluição da formulação comercial em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , tido como eletrólito de suporte. Para a concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , a carga orgânica inicial do composto se encontrava na faixa de  $72 - 80 \text{ mg L}^{-1}$  de carbono. O pH de interesse era ajustado durante a eletrólise com a adição algumas gotas de soluções diluídas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{NaOH}$ .

Antes de cada experimento realizava-se a pré-limpeza do sistema, na qual consistia: (a) limpeza do sistema em fluxo com água desionizada; (b) pré-tratamento anódico no eletrodo de trabalho, aplicando-se  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  por 15 minutos com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , para a retirada de qualquer impureza orgânica adsorvida em sua superfície e (c) limpeza com a passagem de água destilada e desionizada após o pré-tratamento anódico.

Para a primeira etapa do processo, as variáveis investigadas e seus respectivos valores foram:

TABELA 2.2 – Primeira etapa: variáveis experimentais investigadas e seus respectivos valores.

Variáveis investigadas	Valores
Potência nominal da lâmpada	UVA (9 W) e UVC (5 e 9W)
* $[\text{Fe}^{2+}]_0 / \text{mmol L}^{-1}$	0,0; 0,5; 1,0 e 2,0

\*partindo-se do sal  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

De acordo com trabalhos já estudados em nosso grupo de pesquisa<sup>55; 68; 72</sup>, outros parâmetros foram mantidos constantes tais como a vazão ( $420 \text{ L h}^{-1}$ , o que corresponde a uma velocidade de escoamento de  $0,27 \text{ m s}^{-1}$  para o ADE e de  $0,70 \text{ m s}^{-1}$  para o eletrodo de DDB), temperatura ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), volume da solução de herbicida a ser eletrolisada ( $V_s = 1 \text{ L}$ ), concentração de NaCl ( $2 \text{ g L}^{-1}$ ), pH (3) e densidade de corrente ( $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Vale ressaltar que dependendo das condições em que se pretendia analisar a degradação e mineralização do herbicida, somente era operado o reator eletroquímico ou fotoquímico, a fim de analisar as contribuições individuais de cada processo, ou os dois reatores operando

simultaneamente, para ambas as contribuições ao mesmo tempo (processo EQ-FQ acoplados).

Para a segunda etapa do processo, as variáveis investigadas e seus respectivos valores são mostrados na tabela abaixo.

TABELA 2.3 – Segunda etapa: variáveis experimentais investigadas e seus respectivos valores.

Variáveis investigadas	Valores
pH	3, 7, 11 e sem controle*
[NaCl] / g L <sup>-1</sup>	0; 1; 2; 4

\*a condição sem controle refere-se ao experimento em que não se adicionou soluções concentradas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaOH para corrigir o pH.

Para essa segunda etapa, os mesmos parâmetros descritos anteriormente foram mantidos constantes, além da potência nominal (5 W) da lâmpada de UVC.

## 2.5 – Técnicas de Análise: acompanhamento da degradação e mineralização do PCL e seus intermediários reacionais

Diversos parâmetros foram monitorados ao longo do processo de degradação do herbicida. Para o monitoramento do decaimento da concentração do PCL em função do tempo de tratamento para os processos EQ, FQ e EQ-FQ, utilizou-se a técnica de CLAE. As condições cromatográficas utilizadas para a eluição do analito no modo gradiente foram: (a) **fase móvel**: composta por uma mistura de solução aquosa de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup> (pH 3) / acetonitrila (ACN: 5 → 40 → 5 V/V) para um tempo de corrida de 12 min; (b) **fase estacionária**: coluna C<sub>18</sub> (phenomenex®: Kinetex® 5 µm, 150 mm de comprimento × 4,60 mm de diâmetro interno) com pré-coluna de mesma marca e material; (c) vazão da fase móvel igual a 1,0 mL min<sup>-1</sup>; (d) volume de injeção igual a 15 µL; (e) temperatura ambiente de operação (23-24 °C) e (f) comprimento de onda para a detecção igual a 224 nm, já que o PCL apresenta um pico de absorção máxima em torno desse valor. As alíquotas foram retiradas em tempos predefinidos e adicionadas em um vial (200 µL)

para posterior análise. A correlação da área do pico e concentração do PCL analisada foi feita por meio de uma curva analítica de calibração ([PCL]: 0,5 a 120 mg L<sup>-1</sup> – vide Figura A.1 do Apêndice) utilizando o padrão analítico do herbicida.

A partir dos valores de concentração (ou da área cromatográfica), calculou-se a porcentagem de decaimento relativo, conforme a equação 43:

$$\text{Decaimento da [PCL]} = \left( \frac{[\text{PCL}]_t}{[\text{PCL}]_0} \right) \times 100 = 100 [\text{PCL}]_{\text{rel}} \quad (43)$$

onde PCL<sub>0</sub> e PCL<sub>t</sub> representam a concentração do composto (mg L<sup>-1</sup> PCL) no tempo inicial e em um tempo *t* qualquer, respectivamente.

Para a investigação dos intermediários reacionais de cadeia curta (ácidos carboxílicos) utilizou-se também a CLAE nas seguintes condições cromatográficas: (a) **fase móvel**: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5 mmol L<sup>-1</sup> para um tempo de corrida de 45 min; (b) **fase estacionária**: coluna Rezex ROA-OrganicAcid H<sup>+</sup> (8%) (dimensões: 300 mm × 7,8 mm); (c) vazão da fase móvel igual a 0,5 mL min<sup>-1</sup>; (d) volume de injeção igual a 25 µL; (e) temperatura ambiente (23-24 °C) e (f) comprimento de onda para detecção igual a 210 nm. Alíquotas foram retiradas a cada hora de experimento, totalizando 8 h, e colocadas em *vials* (200 µL) para posterior análise. Os ácidos carboxílicos foram identificados através da comparação dos seus tempos de retenção com aqueles de padrões analíticos (adípico, benzóico, butírico, cítrico, cloroacético, dicloroacético, fórmico, fumárico, glicólico, glioxílico, lático, maleico, málico, malônico, oxálico, oxâmico, pirúvico, propiônico, succínico, tartárico, e tartrônico) previamente analisados (Vide Tabela B.1 do Apêndice). Cabe destacar que esta análise foi realizada, somente para a condição ótima de operação, para o sistema EQ-FQ e, comparativamente, para um sistema EQ utilizando um anodo de diamante dopado com boro (EQ-DDB).

O rendimento da eletrooxidação foi avaliado também em termos do grau de mineralização do composto por medidas de COT. Estas medidas foram realizadas após a diluição das amostras, a fim de se evitar que o volume total de amostra retirada ao final da eletrólise ultrapassasse 10% do volume inicial de solução (1 L). Para tal, alíquotas de 10 mL eram retiradas a cada hora de experimento (totalizando 6 h) e diluídas em 20 mL de H<sub>2</sub>O desionizada. O volume resultante era suficiente para que o equipamento realizasse as medidas em

duplicata. O aparelho para determinação de COT opera nas condições supercríticas da água (~220 atm e 375 °C) com a adição de 2,5% de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 300 g L<sup>-1</sup> e 1% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 6 mol L<sup>-1</sup> à alíquota contendo PCL a ser analisado. O valor de COT, baseado em uma curva de calibração previamente construída, é dado pela diferença entre o carbono total e inorgânico por meio da medição do CO<sub>2</sub> gerado com o auxílio de um detector de infravermelho. A percentagem de decaimento relativo do COT foi calculada conforme a equação abaixo:

$$\text{Decaimento do COT} = \left( \frac{\text{COT}_t}{\text{COT}_0} \right) \times 100 = 100 [\text{COT}]_{\text{rel}} \quad (44)$$

onde, COT<sub>0</sub> e COT<sub>t</sub> representam o COT medido no tempo inicial e em um tempo *t* qualquer, respectivamente.

Para a identificação dos intermediários reacionais formados durante o processo de degradação do PCL, somente para as condições otimizadas do processo EQ-FQ, utilizou-se a técnica CL-EM/EM. Para tal análise, alíquotas de 3 mL foram retiradas do reator, de hora em hora, totalizando 8 h de eletrólise. Estas alíquotas foram congeladas em N<sub>2</sub> líquido e, em seguida, submetidas à secagem (durante 24 h) utilizando um liofilizador até a obtenção de um sólido totalmente seco. Após a secagem, as amostras eram ressuspensas em 1 mL de metanol, colocadas em ultrassom (~10 s) para a ruptura dos flocos de sal formados e, filtradas, utilizando um filtro seringa (porosidade 0,20 µm) acoplado a uma seringa de vidro. Esta etapa tinha por finalidade a retirada dos sais dissolvidos, já que a grande quantidade de sal pode causar entupimento dos canais de nebulização da amostra no espectrômetro de massas.

As condições cromatográficas utilizadas nas análises de CL-EM/EM foram: (a) **fase móvel:** solução aquosa de ácido fórmico 0,1% (V/V), a fim de melhorar o processo de ionização da amostra, e ACN (5 → 50% V/V de ACN de 0 a 10 min, 50 → 5% V/V de ACN até 11 min e 5% V/V de ACN de 11 até 16 min); (b) **fase estacionária:** coluna C<sub>18</sub> (phenomenex®: Kinetex® 5 µm, 150 mm de comprimento × 4,60 mm de diâmetro interno); (c) vazão da fase móvel igual a 1,0 mL min<sup>-1</sup>; (d) volume de injeção igual a 20 µL; (e) temperatura de operação igual a 20 °C e (f) comprimento de onda para a detecção igual a 224 nm. Cabe ressaltar que somente a amostra inicial foi diluída para a análise. Os parâmetros do processo de

ionização e fragmentação, como mostrados na tabela abaixo, foram otimizados pela injeção direta de 10  $\mu\text{L min}^{-1}$  de uma solução do padrão analítico do PCL.

TABELA 2.4 – Parâmetros otimizados durante o processo de ionização utilizando a técnica de espectrometria de massas

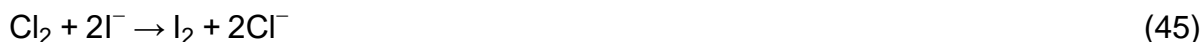
Parâmetros	Valor
Gás de cortina / psi	20
Temperatura da fonte / °C	700
Voltagem do <i>electrospray</i> / V	3500
Gás de aquecimento 1 / psi	50
Gás nebulizador 2 / psi	50
Potencial de orifício / V	36
Potencial de entrada / V	4,5

O modo de aquisição dos dados foi realizado por meio do MRS e da varredura completa. Nos ensaios do tipo MRS, reações como hidroxilação, oxidação, quebra de ligações (C-C, por exemplo), cloração, dentre outras, foram investigadas baseando-se em reações já disponíveis no banco de dados do programa *Lightsight*<sup>®</sup> 2.3.

## 2.6 – Quantificação das espécies oxidantes de cloro ativo

Para se ter um indicativo da quantidade de espécies oxidantes de cloro ativo produzidas durante os ensaios EQ e EQ-FQ, utilizou-se a titulação iodométrica, conforme procedimento descrito no *Standard methods for the examination of water and wastewater*<sup>73</sup>. Para estes ensaios, alíquotas de 5 mL foram retiradas do sistema em tempos predefinidos, e titulados com uma solução padrozinada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Como a eletrólise foi mantida em pH 3, não se preocupou em acidificar a amostra, como necessário para a titulação. Antes de proceder a cada titulação, adicionou-se 1,0 g de KI (excesso) e 0,5 mL de solução de amido (5%) como indicador. O processo baseia-se na reação de redução do  $\text{Cl}_2$  pelo íon  $\text{I}^-$ , formando  $\text{I}_2$ . Esta substância forma um complexo ( $\text{I}_3^-$ ) na presença de íons  $\text{I}^-$  em excesso, resultando na formação de um composto azulado com a  $\beta$ -amilose (presente no amido). Desse

modo, conforme o  $I_2$  é consumido pelo íon  $S_2O_3^{2-}$ , o equilíbrio é deslocado no sentido da formação de  $I_2$ , até a coloração azul desaparecer (ponto final da titulação). As reações em meio aquoso a seguir mostram o processo descrito.



A quantidade de espécies de cloro produzidas é proporcional a quantidade de titulante gasto durante a titulação.

## 2.7 – Ensaio de eletroxidação comparativo utilizando um anodo de diamante dopado com boro (DDB)

Após escolhidas as melhores condições experimentais para o sistema EQ-FQ (tipo/potência da lâmpada, pH e concentração de NaCl), uma eletrólise comparativa foi realizada, com o mesmo sistema em fluxo descrito anteriormente, porém, utilizando um anodo de diamante dopado com boro (DDB - 500 ppm de boro) e sem a utilização do reator FQ. A Figura 2.5 mostra o reator EQ, nesse caso utilizando o anodo de diamante dopado com boro (DDB), fechado (a) e aberto, com suas respectivas partes, (b) e (c).



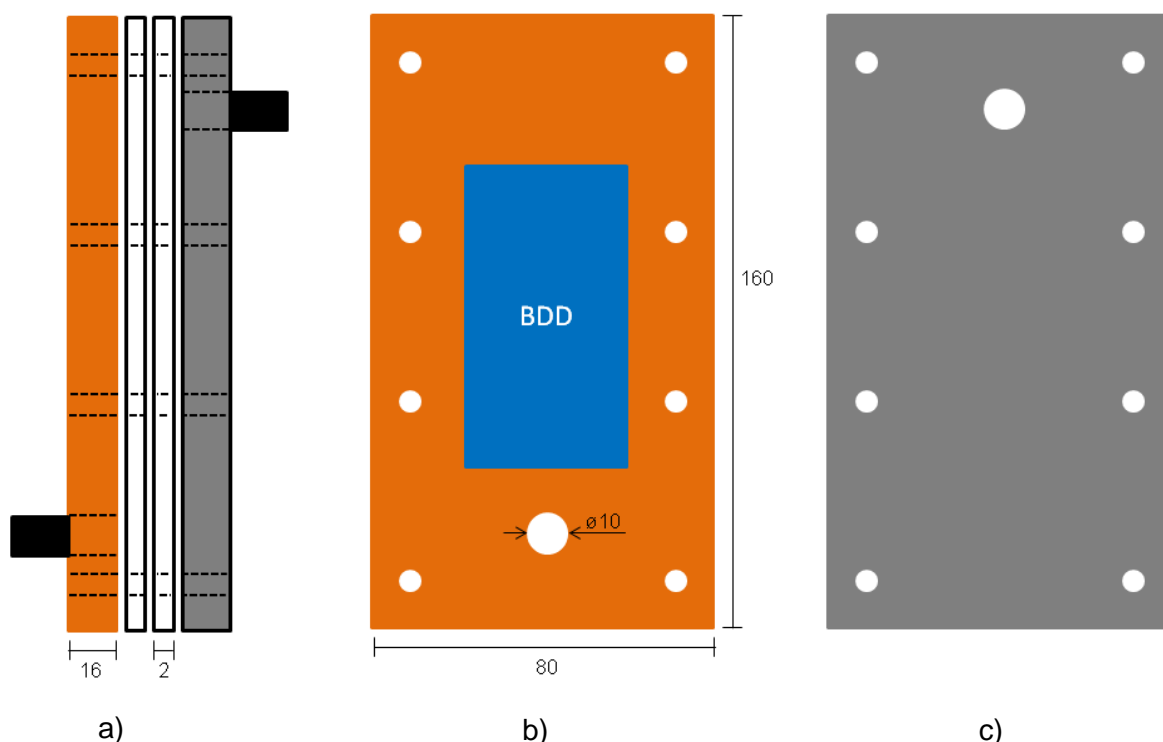


FIGURA 2.5 – Representação esquemática do reator eletroquímico, como mostrado no trabalho de Coledam et al.<sup>22</sup>, utilizado durante o processo de degradação do PCL: a) célula montada (e fechada) contendo duas membranas de silicone; b) placa acrílica contendo o eletrodo de DDB e c) placa de aço inoxidável AISI 304 presa em uma placa acrílica. Todas as dimensões mostradas na figura são dadas em milímetros. “Figura reproduzida com permissão da *Electrochimica Acta*, (2016). Copyright© 2016, Electrochimica Acta.”

Esse reator eletroquímico era formado por um anodo de DDB, depositado em substrato de Si (Fabricante: NeoCoat S.A) e área geométrica exposta à solução igual a 24 cm<sup>2</sup>, e uma placa de aço inoxidável AISI 304 como contra eletrodo. Tanto o anodo quanto o catodo eram fixados em placas de acrílico e separados por duas mantas de silicone, que mantinha em 0,5 cm a distância entre os eletrodos, além de vedar o reator durante seu fechamento com parafusos.

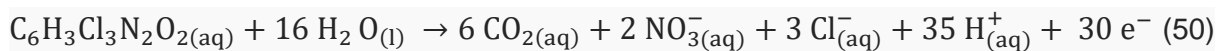
As mesmas condições experimentais utilizadas com o processo EQ-FQ (utilizando ADE) para o acompanhamento do processo de oxidação (decaimento da concentração) e mineralização (medidas de COT), além da identificação dos ácidos carboxílicos de cadeia curta formados, foram mantidas durante os ensaios utilizando o anodo de DDB.

## 2.8 – Cálculo de outros parâmetros: eficiência de corrente de mineralização e consumo energético do processo eletroquímico-fotoquímico

Além da análise dos parâmetros no monitoramento da queda da concentração e da carga orgânica do herbicida, a investigação de outras variáveis foram realizadas a fim de se determinar as condições ótimas de operação do processo. Uma dessas variáveis é a eficiência de corrente de mineralização (ECM) uma vez que fornece a fração da corrente total aplicada no processo que foi gasta de fato na mineralização do composto. A ECM foi calculada de acordo com a equação 49, baseada no trabalho de Brillas et al.<sup>74</sup>:

$$ECM (\%) = \frac{\Delta(COT)_t n F V_s}{4,32 \times 10^7 m I t} \times 100 \quad (49)$$

onde  $\Delta(COT)_t$  é a variação de remoção do COT ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em um certo tempo  $t$  (h),  $n$  é o número de elétrons envolvidos (30) ao se considerar a mineralização completa do PCL (veja a equação 50, de acordo com os trabalhos de Boye et al.<sup>75</sup> e Baker et al.<sup>76</sup>),  $F$  a constante de Faraday ( $96.485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $V_s$  o volume de solução (L),  $4,32 \times 10^7$  é um fator de conversão ( $3600 \text{ s h}^{-1} \times 12000 \text{ mg mol}^{-1} \text{ C}$ ),  $m$  é o número de átomos de carbono da molécula de PCL (6, vide equação 50) e  $I$  a corrente elétrica (A) aplicada no processo EQ.



Outro parâmetro calculado foi o grau de conversão a  $\text{CO}_2$  ( $\varphi$ ) conforme descrito por Miwa et al.<sup>77</sup>. O valor de  $\varphi$  fornece uma estimativa da conversão das moléculas do composto orgânico, e seus intermediários, a  $\text{CO}_2$ . Desse modo,  $\varphi$  é dado pela relação entre as percentagens de remoção do COT e da concentração do PCL, de acordo com a equação abaixo:

$$\varphi = \frac{\%[\text{COT}]_{\text{removido}}}{\%[\text{PCL}]_{\text{removido}}} \quad (51)$$

Neste caso, vale ressaltar que  $\varphi$  assume valores entre 0 e 1, ou seja, condição de não mineralização e mineralização total (todo PCL removido é convertido a  $\text{CO}_2$ ), respectivamente.

O consumo energético global ( $w$ ) do processo EQ-FQ foi calculado segundo o trabalho de Aquino et al.<sup>78</sup>, levando-se em conta a soma dos gastos energéticos tanto do processo EQ quanto do FQ de acordo com a equação abaixo:

$$W = \frac{Ult + Pt}{\Delta[X] \times V_s} \quad (52)$$

sendo  $U$  o potencial de célula (V),  $I$  a corrente elétrica aplicada (A),  $t$  o tempo de tratamento (h),  $P$  a potência nominal da lâmpada de vapor de Hg utilizada (W),  $\Delta[X]$  a variação da concentração do PCL ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ou de COT ( $\text{mg L}^{-1}$ ) após determinado tempo ( $t$ ) de tratamento e  $V_s$  o volume de solução tratada (L).

## 2.9 – Teste de Toxicidade com a bactéria *Escherichia Coli K12*

Após a otimização dos parâmetros operacionais do processo EQ-FQ, foi realizado um teste de toxicidade utilizando a bactéria *Escherichia coli K12* (*E. coli*), a fim de se determinar o possível efeito tóxico do PCL antes, durante e após o tratamento EQ-FQ. Essas análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da UFSCar sob a supervisão do Prof. Dr. Adilson José da Silva. Para a realização do teste, retirou-se alíquotas de 15 mL, em tempos predefinidos (0, 1, 2, 4, 6 e 8 h) e adicionou-se em cada amostra pequenas quantidades de triptona, extrato de levedura e NaCl até as concentrações de 10, 5, e 5  $\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, serem atingidas. Vale ressaltar que como a eletrólise já continha uma pequena quantidade de NaCl, apenas adicionou-se a quantidade necessária para que a concentração de 5  $\text{g L}^{-1}$  fosse atingida. Foi feita também a análise para o controle positivo, onde apenas água desionizada e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1  $\text{mol L}^{-1}$  (chamado de meio LB) estava presente, além da triptona, extrato de levedura e NaCl, conforme descrito acima. Antes da inoculação da bactéria, as soluções foram filtradas utilizando um filtro seringa (0,20  $\mu\text{m}$  de porosidade) de polietersulfona e mantidos em tubos Falcon de 15 mL.

Após a filtragem, retirou-se 3 mL de cada tubo Falcon e transferiu-se para outros três tubos, de modo a se realizar o teste em triplicata para cada tempo de eletrólise e o meio LB. Então, adicionou-se a cada tubo, 2,5 µL da bactéria a fim de se obter uma concentração de  $9 \times 10^5$  UFC mL<sup>-1</sup> (onde UFC é a sigla para unidades formadoras de colônias), como descrito em *National Commitee for Clinical Laboratory Standards* (NCCLS<sup>79</sup> – hoje CLSI, *Clinical and Laboratory Standards Institute*). Feito isso, os tubos foram dispostos em um *shaker* a 37 °C durante 24 h, em posição inclinada, a 120 rpm. Após este período, observou-se se houve ou não crescimento de bactérias de *E. coli*, medindo-se a absorbância das soluções no comprimento de onda 600 nm, conforme descrito no trabalho de Wen et al.<sup>80</sup>. Caso a solução se tornasse turva, haveria um aumento da absorbância resultante do crescimento da bactéria, ao passo que soluções límpidas indicariam o não crescimento da bactéria, ou seja, inibição. Assim, o índice de inibição (*I*) foi calculado para expressar o percentual de inibição da *E. coli* ao longo do tratamento EQ-FQ, de acordo com o trabalho de Silambarasan et al.<sup>81</sup>:

$$I = \left( \frac{A_0 - A}{A_0} \right) \times 100 \quad (53)$$

em que  $A_0$  e  $A$  são as absorbâncias na ausência (meio LB) e na presença (para cada tempo de eletrólise analisado) de PCL, respectivamente. Cabe ressaltar que os ensaios de toxicidade foram efetuados com soluções de PCL utilizando-se o padrão analítico da Sigma-Aldrich.

**RESULTADOS  
E  
DISCUSSÃO**

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 – Sistema eletroquímico-fotoquímico para a oxidação e mineralização do PCL utilizando $\text{Fe}^{2+}$

##### 3.1.1 – Efeito da potência nominal da lâmpada utilizada

De acordo com trabalhos já realizados em nosso laboratório, em que se utilizou o processo EQ-FQ para a degradação do herbicida tebutiuron<sup>68</sup>, observou-se resultados similares de oxidação e de mineralização do herbicida ao se utilizar lâmpadas com baixa potência nominal (5 e 9 W), quando comparada com as de potências maiores (80 e 125 W), além de uma drástica diminuição no consumo energético. Assim, de acordo com o exposto, fica evidente que não há necessidade de utilizar lâmpadas de alta potência nominal no sistema acoplado, visto que um alto consumo energético é dispendido para se obter valores muito próximos de remoção da carga orgânica no processo de oxidação e mineralização do tebutiuron. Desse modo, neste trabalho apenas utilizou-se lâmpadas de baixa potência nominal, investigando-se em alguns experimentos a influência dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  na homólise da espécie HOCl (chamado processo *tipo* fotoeletro-Fenton), durante a oxidação e mineralização do herbicida PCL.

##### 3.1.1.1– Ensaios eletroquímicos (EQ) e fotoquímicos (FQ) separadamente

Como reportado anteriormente, há uma carência de trabalhos na literatura explorando o processo EQ-FQ para a oxidação e mineralização do herbicida PCL. Muitos dos trabalhos baseiam-se em processos como: fotocatalise<sup>8</sup>, processos derivados da reação de Fenton (como foto-Fenton e eletro-Fenton)<sup>82; 101</sup>, e somente um trabalho com o processo de oxidação eletroquímica<sup>19</sup>, dentre outras técnicas, sempre utilizando lâmpadas UVC e UVA de diversas potências nominais. Nenhum trabalho foi encontrado utilizando o sistema eletroquímico e fotoquímico acoplado, como investigado neste trabalho de mestrado. Desse modo, na primeira

etapa deste trabalho, avaliou-se a performance de duas lâmpadas de baixas potências nominais, com radiação do tipo UVA e UVC, e variando-se a  $[Fe^{2+}]_0$  na degradação do PCL. Cabe ressaltar que todos os experimentos da primeira etapa foram feitos utilizando-se soluções que continham  $NaCl$   $2\text{ g L}^{-1}$ , em  $pH \leq 3$  e aplicando-se uma densidade de corrente de  $20\text{ mA cm}^{-2}$ .

A Figura 3.1 mostra as curvas de decaimento relativo da concentração do PCL ( $100 [PCL]_{rel}$ ) em função do tempo de eletrólise ( $t$ ). Pode-se observar que o processo FQ utilizando a lâmpada com radiação UVA de 9 W apresentou a pior taxa de oxidação (abaixo de 10%) do composto orgânico, nas diferentes concentrações de  $[Fe^{2+}]_0$  avaliadas. Já para as lâmpadas com radiação UVC, observou-se um aumento significativo na taxa de oxidação e um menor tempo para a completa oxidação do PCL (~180 min e ~360 min para as lâmpadas UVC de 9 W e 5 W, respectivamente), além da rápida remoção da cor da solução tratada (esse processo ocorreu nos 2 minutos iniciais de eletrólise). Este resultado era esperado já que a radiação do tipo UVC possui uma linha de emissão em 254 nm (mais energética) e a do tipo UVA acima de 350 nm (menos energética). Desse modo, é esperado que uma maior quantidade de moléculas de PCL seja excitada, ou mesmo a produção de oxigênio singleto ( $^1O_2$ ), com a irradiação da solução com luz do tipo UVC, acarretando em um aumento da velocidade de degradação do composto orgânico. O mesmo comportamento pode ser utilizado para explicar a maior taxa de oxidação do PCL quando utilizou-se lâmpadas de UVC de 5 e 9 W, já que a irradiância desta última é muito maior<sup>68</sup>. Este resultado é corroborado ao se calcular as constantes cinéticas de reação, assumindo um processo de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ), como mostrado na Tabela 3.1. Analisando-se a tabela, pode-se comprovar os baixos valores de  $k_{1^a}$  do processo FQ, sendo a lâmpada de UVA a que apresentou o menor valor dentre as testadas (cerca de 150 vezes menor). Portanto, a velocidade de degradação para esse processo depende somente da concentração do PCL, ou seja,

$$V_{deg} = k_{1^a}[PCL] \quad (54)$$

onde  $k_{1^a}$  é a constante de velocidade de 1ª ordem no processo de degradação fotoquímica.

É interessante destacar que a presença inicial de íons  $\text{Fe}^{2+}$  não alterou significativamente a taxa de oxidação do PCL durante o processo FQ, como esperado. Isso se deve a não presença do HOCl. Desse modo, o intuito desse experimento foi o de verificar a contribuição do processo FQ durante a reação *tipo* fotoeletro-Fenton, conforme será melhor explicado adiante.

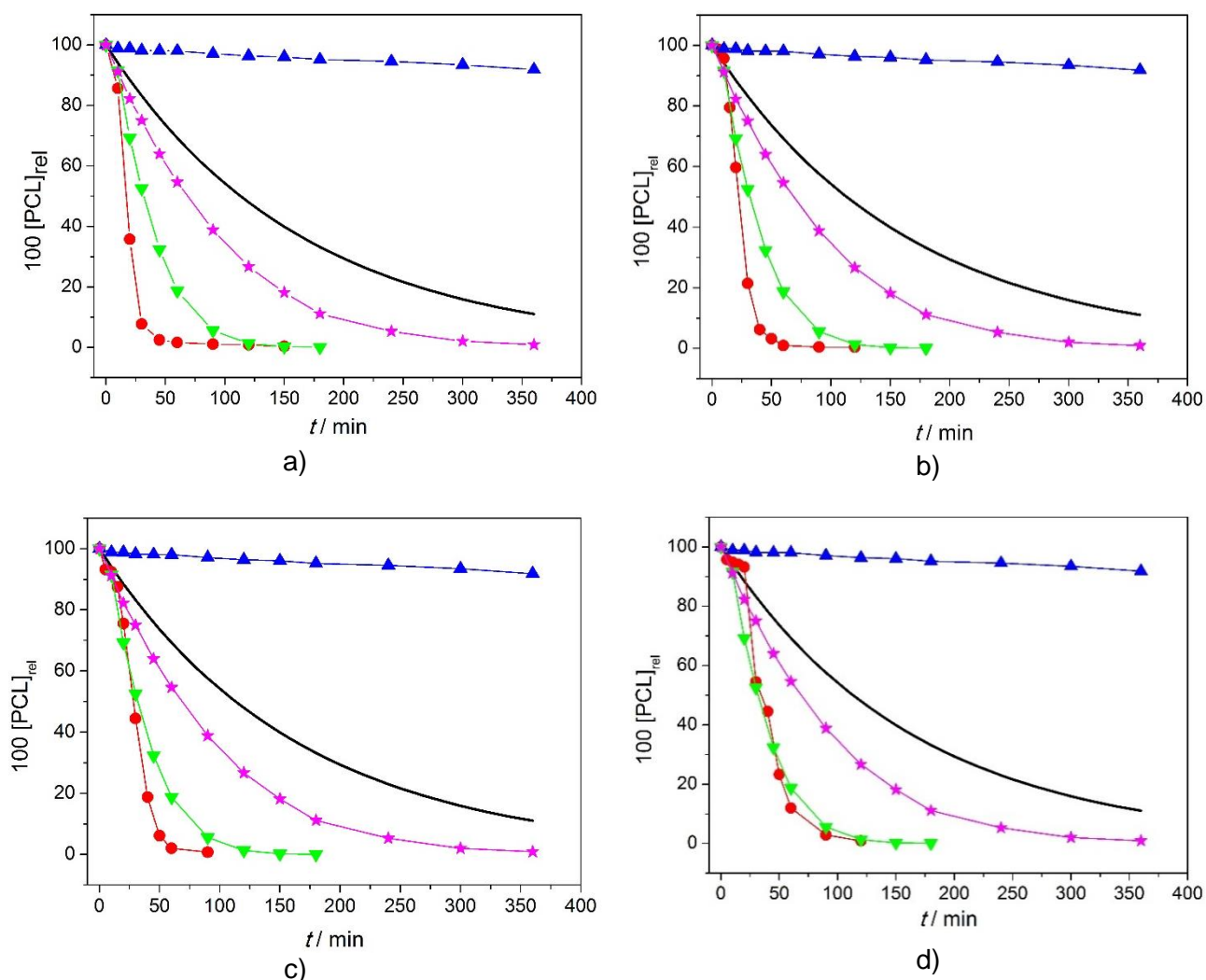


FIGURA 3.1 – Decaimento relativo da concentração do PCL ( $100 [\text{PCL}]_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para os experimentos eletroquímico e fotoquímico utilizando diferentes concentrações de  $[\text{Fe}^{2+}]_0$ : **(a)**  $0,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , **(b)**  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , **(c)**  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e **(d)**  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Legenda: (●) processo eletroquímico; (▲) fotoquímico com lâmpada UVA 9 W, (▼) fotoquímico com lâmpada UVC 9 W e (★) fotoquímico com lâmpada UVC 5 W. A linha contínua representa o decaimento teórico para um processo eletroquímico controlado unicamente por transporte de massa. Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



TABELA 3.1 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1a}$ ) para a degradação do PCL, utilizando o sistema fotoquímico, na ausência de  $\text{Fe}^{2+}$  com lâmpadas de vapor de Hg de baixas potências nominais.

Potência nominal da lâmpada / W	$k_{1a}$ (PCL) / $10^{-2} \text{ min}^{-1}$	$R^2$
UVA (9 W)	0,02	0,982
UVC (5 W)	1,24	0,993
UVC (9 W)	2,96	0,978

Condições:  $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Com relação ao processo EQ, observa-se que a taxa de oxidação do PCL é a maior e muito superior ao decaimento teórico, baseado em um sistema controlado unicamente por transporte de massa. Este comportamento é devido a eletrogeração de espécies de cloro ativo ( $\text{Cl}_2$  e  $\text{HOCl}$  especificamente<sup>83</sup>) que promovem a oxidação química do PCL no interior da solução (ausente no processo FQ), ao invés de somente na superfície do eletrodo. Com relação à  $[\text{Fe}^{2+}]_0$ , não foi observado um aumento significativo e esperado na taxa de oxidação do PCL, visto que as curvas de decaimento tanto na ausência quanto na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  ficaram muito próximas, conforme pode ser observado na Tabela 3.2 para os valores calculados de  $k_{1a}$ .

TABELA 3.2 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1a}$ ) para a degradação do PCL, utilizando o sistema eletroquímico, ao se variar a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  em solução.

$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmol L}^{-1}$	$k_{1a}$ (PCL) / $10^{-2} \text{ min}^{-1}$	$R^2$
0,0	9,54	0,968
0,5	8,21	0,929
1,0	7,24	0,884
2,0	3,57	0,897

Condições:  $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

De acordo com Folkes et al.<sup>84</sup>, a espécie  $\text{HOCl}$  na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , pode sofrer homólise e gerar radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) ou cloreto ( $\text{Cl}\cdot$ ) pela

transferência de um elétron entre o íon  $\text{Fe}^{2+}$  e a espécie HOCl, como mostrado nas equações abaixo:



Essas reações podem ser denominadas do *tipo* Fenton. No entanto, como os radicais  $\text{Cl}\cdot$  e  $\text{HO}\cdot$  estão em equilíbrio (Folkes et al.<sup>84</sup>) e, exceto para baixos valores de pH ( $\text{pH} < 3$ ) e em altas concentrações de íons cloreto (acima de 50 mmol  $\text{L}^{-1}$ ), os radicais  $\text{HO}\cdot$  prevalecem, como mostrado a seguir.



Desse modo, era esperado a obtenção de maiores taxas de oxidação do PCL, para o processo eletroquímico e na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , devido à possível geração de  $\text{HO}\cdot$ , de acordo com a equação 55. Além do processo de oxidação do PCL, avaliou-se sua taxa de mineralização, ou seja, conversão a  $\text{CO}_2$ . A Figura 3.2 mostra a percentagem de decaimento relativo do COT ( $100 [\text{COT}]_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para os mesmos processos da Figura 3.1. Claramente, observa-se que nenhum dos processos separados mostraram uma boa eficiência no processo de conversão do PCL e seus intermediários a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . A carga orgânica se manteve praticamente constante para o processo FQ utilizando a lâmpada UVA de 9 W e uma baixa remoção do COT (~10%) foi obtida quando utilizou-se as lâmpadas UVC de 5 e 9 W. No caso do processo EQ, pode-se observar um aumento crescente na remoção do COT quando a  $[\text{Fe}^{2+}]_0$  é aumentada de 0 a 2,0 mmol  $\text{L}^{-1}$ . Este resultado mostra indícios de que está ocorrendo a homólise da espécie HOCl mediada pelos íons  $\text{Fe}^{2+}$ , em um primeiro momento, e também pelos íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Cabe destacar aqui a diferença marcante entre a remoção do PCL e a do COT. No primeiro caso, pequenas alterações na estrutura do composto são suficientes para fazer com que haja uma diminuição na  $[\text{PCL}]$  e, portanto, uma diminuição no pico cromatográfico. Contudo, ao se analisar o decaimento de COT, percebe-se que houve a formação de intermediários reacionais mais recalcitrantes à oxidação, que não foram degradados e que se acumularam no sistema.

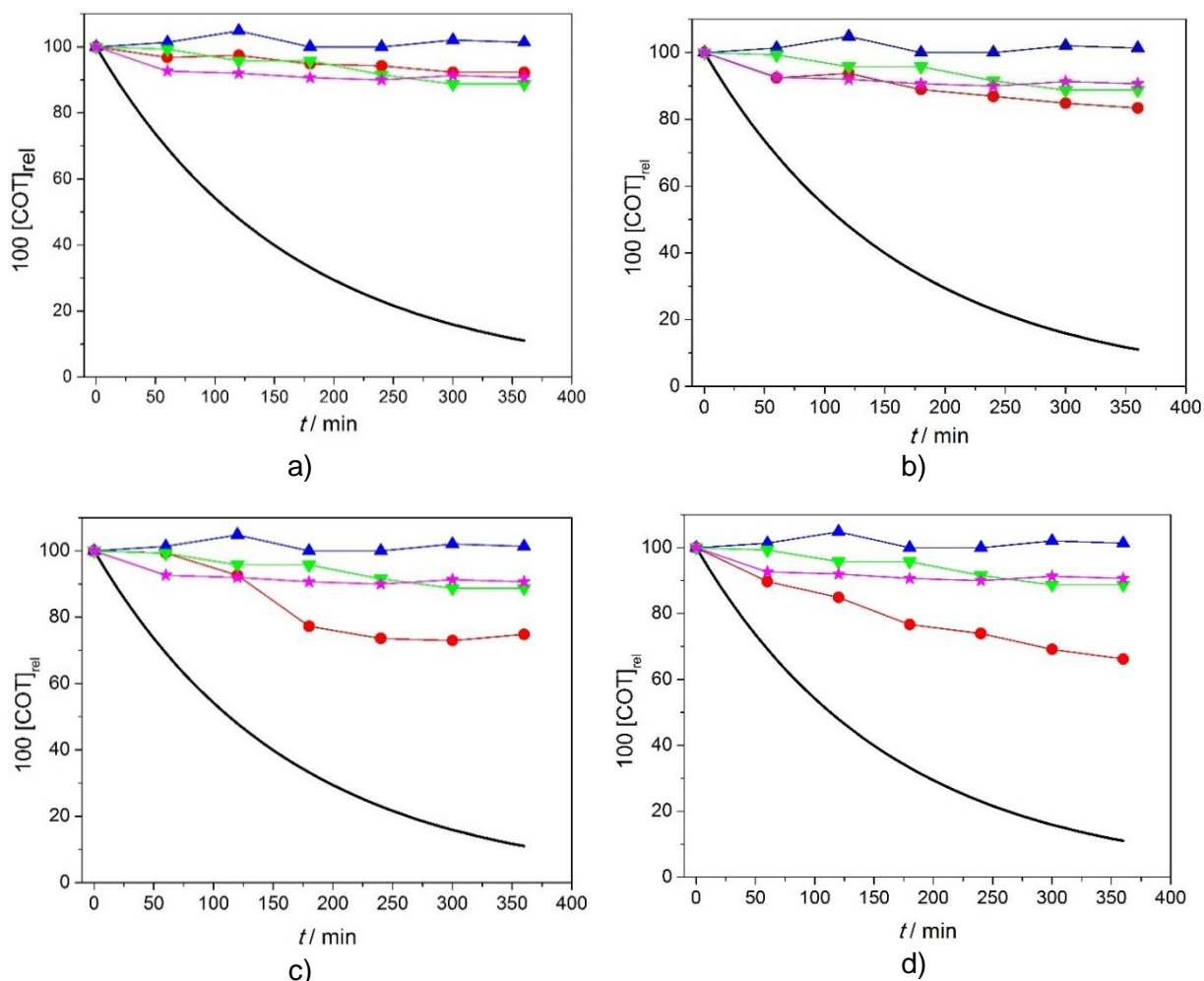


FIGURA 3.2 – Decaimento relativo do COT ( $100 [COT]_{rel}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para os experimentos eletroquímico e fotoquímico utilizando diferentes concentrações de  $[Fe^{2+}]_0$ : **a)**  $0,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , **b)**  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , **c)**  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e **d)**  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Legenda: (●) processo eletroquímico; (▲) fotoquímico com lâmpada UVA 9 W, (▼) fotoquímico com lâmpada UVC 9 W e (★) fotoquímico com lâmpada UVC 5 W. A linha contínua representa o decaimento teórico para um processo eletroquímico controlado unicamente por transporte de massa. Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Segundo Aquino et al.<sup>41</sup>, este resultado confirma que a mineralização de compostos orgânicos é um processo lento em que a conversão da matéria orgânica à  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos (a partir dos átomos de cloro e nitrogênio presentes na molécula) somente ocorre por ataques sucessivos dos radicais  $\text{HO}\cdot$  ao composto orgânico (várias etapas de oxidação severa) no interior da solução. Este fato é corroborado pelo afastamento dos dados experimentais da linha teórica para um sistema controlado por transferência de massa, ou seja, tanto a oxidação na

superfície do ADE quanto a oxidação no interior da solução não são suficientes para a remoção do COT.

Como não houve uma remoção significativa do COT nos processos fotoquímico e eletroquímico estudados anteriormente, o resultado da análise para a cinética de reação, com as constantes de velocidade, não foi considerado.

### **3.1.1.2– Sistema eletroquímico-fotoquímico acoplado utilizando lâmpada UVA de 9 W: Reação tipo fotoeletro-Fenton**

Após os ensaios EQ e FQ serem realizados separadamente, avaliou-se a degradação do herbicida frente ao acoplamento desses dois métodos (EQ-FQ), ou seja, quando efetuados em seqüência. A Figura 3.3 mostra o decaimento percentual relativo do PCL e do COT em função do tempo de tratamento para o processo EQ-FQ. Nota-se que o processo acoplado apresenta uma elevada taxa de oxidação do PCL e próxima a do processo EQ (ver seção anterior), sendo que a  $[Fe^{2+}]_0$  não interferiu significativamente no processo de oxidação, além da total remoção da cor da solução tratada nos primeiros minutos de eletrólise. Quando se compara o processo EQ-FQ, utilizando a lâmpada UVA de 9 W, com o processo teórico (controlado por transporte de massa – linha contínua dos gráficos), observa-se que o processo acoplado é muito mais eficiente, já que requer um tempo de tratamento menor para a completa oxidação do PCL. Isso é devido a participação dos processos de oxidação indireta (formação de espécies de cloro ativo) que são formadas no interior da solução. Com relação a remoção do COT, percebe-se que há uma contribuição da  $[Fe^{2+}]_0$  (na faixa de 1,0 a 2,0 mmol L<sup>-1</sup>), como observado anteriormente, devido a homólise da espécie HOCl para a geração de HO• e Cl•. A Figura A.2 do Apêndice mostra o espectro UV decorrente da reação dos íons Fe<sup>2+</sup> com o HOCl. Claramente, há um aumento da absorção da solução na faixa do UV (200 a 375 nm), conforme também observado por Folkes et al.<sup>84</sup>; contudo, não há uma explicação para tal fenômeno.

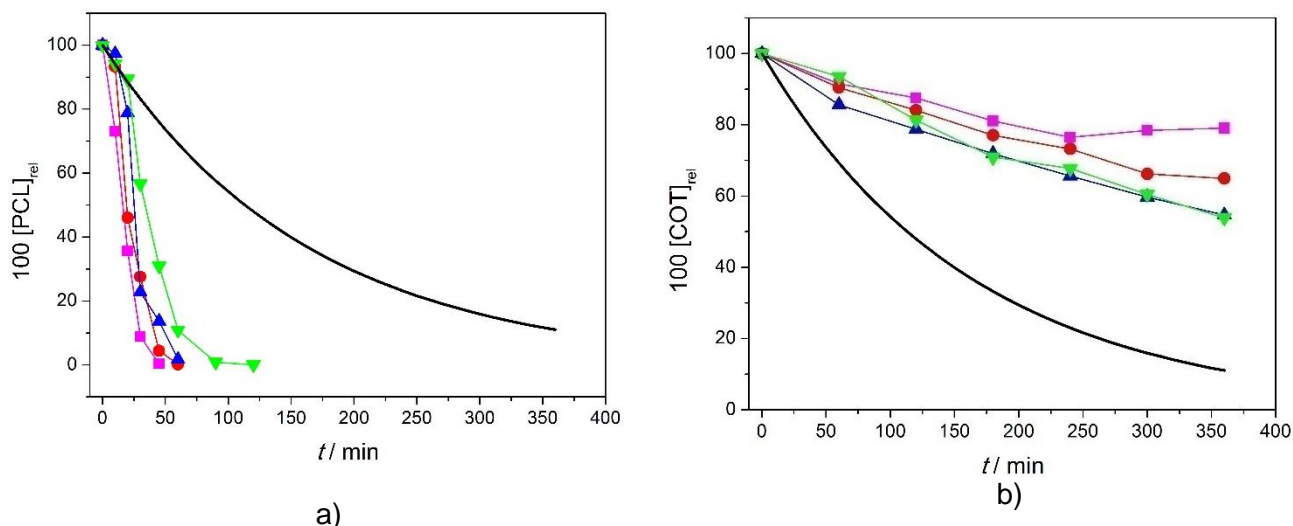
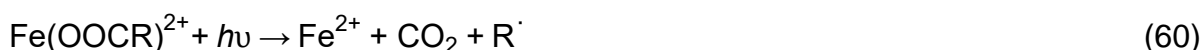


FIGURA 3.3 – Decaimento relativo da concentração do PCL ( $100 [\text{PCL}]_{\text{rel}}$ ) e do COT ( $100 [\text{COT}]_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) acoplado utilizando a lâmpada UVA de 9 W e variando-se a  $[\text{Fe}^{2+}]_0$ : (■)  $0,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , (●)  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , (▲)  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e (▼)  $2 \text{ mmol L}^{-1}$ . A linha contínua representa o decaimento teórico para um processo eletroquímico controlado unicamente por transporte de massa. Condições: pH 3,  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

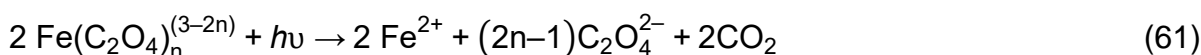
De acordo com Brillas<sup>74</sup>, a intensidade e o comprimento de onda das radiações UVA, UVB e UVC apresentam papel significativo na taxa de degradação de poluentes orgânicos. Para os processos baseados na reação de Fenton, a irradiação da solução com luz UV, na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e em meio ácido, promove a transferência eletrônica do íon  $\text{Fe}^{2+}$  para o  $\text{H}_2\text{O}_2$  resultando na geração de radicais  $\text{HO}\cdot$ , que é responsável pela reação de oxidação e mineralização de compostos orgânicos. Em solução aquosa, os íons  $\text{Fe}^{3+}$  se encontram na forma de aquo-complexos ( $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) (em pH 0) e, à medida que o pH da solução é aumentado, ocorre a formação de espécies hidroxiladas<sup>85</sup> (reação 58). Ao se irradiar luz nos complexos de  $\text{Fe}^{3+}$ , ocorre o que se chama de transferência de carga ligante-metal, ou seja, ocorre a transferência de um elétron do orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal e, nesse caso, os íons  $\text{Fe}^{3+}$  reduzem-se a  $\text{Fe}^{2+}$  (fotorredução) e há a oxidação do ligante ligado ao íon  $\text{Fe}^{3+}$ , como na reação (59):



O íon  $\text{Fe}^{2+}$  gerado com a irradiação UV, e na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , novamente é oxidado ao íon  $\text{Fe}^{3+}$  (processo foto-Fenton). Assim, forma-se um ciclo em que os íons  $\text{Fe}^{2+}$  são sempre regenerados (reação catalítica), como mostrado por Nogueira et al.<sup>85</sup>. O mecanismo para a homólise do HOCl utilizando íons  $\text{Fe}^{2+}$  é similar ao processo descrito anteriormente (reação de Fenton), ou seja, homólise do HOCl na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  (reação *tipo* eletro-Fenton) e irradiação da solução com luz UVA (reação *tipo* foto-Fenton). Além da produção de radicais  $\text{HO}\cdot$  e regeneração simultânea de  $\text{Fe}^{2+}$ , a degradação sob irradiação UV (Brillas<sup>74</sup>) pode estar relacionada também à fotodescarboxilação de complexos de íons  $\text{Fe}^{3+}$  com ácidos carboxílicos formados no processo de degradação, regenerando novamente íons  $\text{Fe}^{2+}$ , conforme mostra a equação (60).



A equação global desse processo de fotodescarboxilação, de acordo com Zuo et al.<sup>86</sup> e para íons complexos do tipo  $\text{Fe}^{3+}$ -oxalatos, é:



Como o processo EQ-FQ foi mais eficiente do que o ensaio EQ para a remoção do COT, provavelmente há a formação de espécies com maior poder oxidante no interior da solução ( $\text{HO}\cdot$ ), comparadas com àquelas formadas na superfície do ADE (espécies de cloro ativo). Como todos os experimentos foram realizados em pH 3, a espécie de cloro predominante é o HOCl que, na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e irradiação UVA, sofre homólise resultando em espécies radicalares  $\text{HO}\cdot$  e  $\text{Cl}\cdot$  (processo *tipo* fotoeletro-Fenton). Essas duas espécies são menos seletivas e possuem maior poder oxidante do que a espécie de cloro inicial (Brillas<sup>74</sup>, Sirés et al.<sup>89</sup> e Chen et al.<sup>87</sup>). Outro processo concomitante seria a fotodescarboxilação dos complexos de  $\text{Fe}^{3+}$ -carboxilatos e a regeneração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em solução. Vale ressaltar que há uma significativa diferença na geração dessas espécies radicalares quando se utiliza a radiação UVA ou UVC, devido à existência de fótons mais energéticos (no caso da radiação UVC) que são capazes de promover mais eficientemente a homólise da espécie HOCl.

Assim como anteriormente, o ajuste cinético para o processo EQ-FQ foi feito afim de se calcular as constantes cinéticas para cada condição avaliada. Observou-se que a cinética de reação dos processos EQ-FQ se ajustou melhor a uma reação de pseudo-primeira ordem, conforme pode ser observado na Tabela 3.3. Para melhor exemplificar o significado da cinética de pseudo-primeira ordem dos processos EQ-FQ na presença de íons cloreto, pode-se escrever a equação cinética de segunda ordem, como:

$$V = k_{Ox}[Ox][PCL] \quad (62)$$

onde  $k_{Ox}$  é a constante cinética de oxidação e  $[Ox]$  é a concentração de espécies oxidantes.

Como a degradação do PCL é similar para os sistemas EQ-FQ e EQ, pode-se inferir que a concentração de oxidantes gerados durante os processos não afetam diretamente na velocidade de degradação do PCL. Neste caso, o termo  $[Ox]$  pode considerado como uma constante ( $[Ox] \gg [PCL]$ ) e a equação anterior pode ser reescrita como uma equação de pseudo-primeira ordem, em que a velocidade de degradação só depende da concentração de PCL:

$$V_{Ox-q} = k_{Ox-q}[PCL] \quad (63)$$

sendo  $k_{Ox-q} = k_{Ox}[Ox]$ , ou seja, a constante cinética mediada por oxidação química.

A partir do que foi exposto, tem-se que a velocidade de degradação apenas depende da concentração do herbicida; contudo, provavelmente o mecanismo reacional para o processo EQ-FQ é diferente daquele onde as espécies de cloro ativo são as responsáveis pela degradação do composto orgânico (processos EQ).

TABELA 3.3 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1a}$ ) para a oxidação do PCL usando o sistema eletroquímico-fotoquímico com lâmpada UVA de 9 W e para cada  $[Fe^{2+}]_0$ .

$[Fe^{2+}] / \text{mmol L}^{-1}$	$k_{1a} (\text{PCL}) / 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	$R^2$
0,0	12,3	0,906
0,5	6,94	0,913
1,0	6,70	0,908
2,0	3,71	0,901

Condições:  $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e ADE ( $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ).

Analisando-se o decaimento relativo do COT ( $100 [\text{COT}]_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo EQ-FQ (ver Figura 3.3b), observa-se um aumento contínuo e significativo na remoção do COT, em comparação com os ensaios EQ e FQ separados. Além disso, pode-se observar níveis de remoção do COT similares quando se utiliza  $[Fe^{2+}]_0$  iguais a 1,0 e 2,0  $\text{mmol L}^{-1}$ , o que se induz a concluir que a quantidade de espécies radicalares geradas são próximas nos dois casos. Assim, não há necessidade de se utilizar concentrações de  $Fe^{2+}$  acima de 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$ . Este resultado está de acordo com alguns trabalhos da literatura, como mostrado por Boye et al.<sup>88</sup> e Brillas et al.<sup>89</sup>, entre outros. Por outro lado, conforme discutido acima (ver Figura 3.3a), não se observou alterações significativas na remoção do PCL, provavelmente devido à alta suscetibilidade desse composto à oxidação por cloro ativo (HOCl), quando comparado à conversão daquele composto a  $\text{CO}_2$ , em que há a necessidade de atuação dos radicais  $\text{HO}\cdot$ .

Analisando-se a cinética de remoção do COT, obteve-se os melhores ajustes para uma reação de pseudo-primeira ordem, como mostrado na Tabela 3.4. Isto mostra que o processo de mineralização somente depende da concentração da carga orgânica (PCL e intermediários), e não da quantidade de espécies oxidantes geradas em solução.



TABELA 3.4 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1a}$ ) para a remoção do COT usando o sistema eletroquímico-fotoquímico com a lâmpada UVA de 9 W e para cada  $[Fe^{2+}]_0$ .

$[Fe^{2+}] / \text{mmol L}^{-1}$	$k_{1a} (\text{COT}) / 10^{-3} \text{min}^{-1}$	$R^2$
0,0	1,10	0,992
0,5	1,32	0,994
1,0	1,50	0,999
2,0	1,73	0,991

Condições:  $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e ADE ( $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ).

### 3.1.1.3– Efeito sinérgico do processo eletroquímico-fotoquímico com lâmpada UVA de 9 W

De acordo com a seção anterior, observa-se um aumento significativo principalmente na remoção do COT do processo acoplado em relação aos processos realizados de forma individual. Logo, um aspecto que se deve analisar é a possibilidade de existência de um efeito sinérgico ao se acoplar o processo EQ e FQ, ou se a eficiência de remoção obtida para o processo acoplado foi basicamente a soma das contribuições individuais dos processos EQ e FQ. Assim, nos gráficos desta seção serão mostrados o decaimento relativo da concentração do PCL e do COT em função do tempo de tratamento, para os processos EQ e FQ separados, para o sistema acoplado EQ-FQ, e o decaimento teórico esperado ao se somar as contribuições individuais de cada sistema aplicado separadamente (EQ e FQ).

A Figura 3.4 mostra o decaimento percentual relativo do PCL ( $100 [\text{PCL}]_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) a fim de se analisar o possível efeito sinérgico nas diferentes  $[Fe^{2+}]_0$  avaliadas. Com relação à oxidação do PCL, observa-se que a curva teórica esperada (a soma das contribuições individuais dos processos EQ e FQ) coincide com a curva experimental obtida para o processo acoplado (EQ-FQ) tanto para a condição de ausência quanto na presença de qualquer  $[Fe^{2+}]_0$  em solução. Claramente, a oxidação do PCL não produz nenhum efeito sinérgico durante o acoplamento dos processos EQ e FQ.

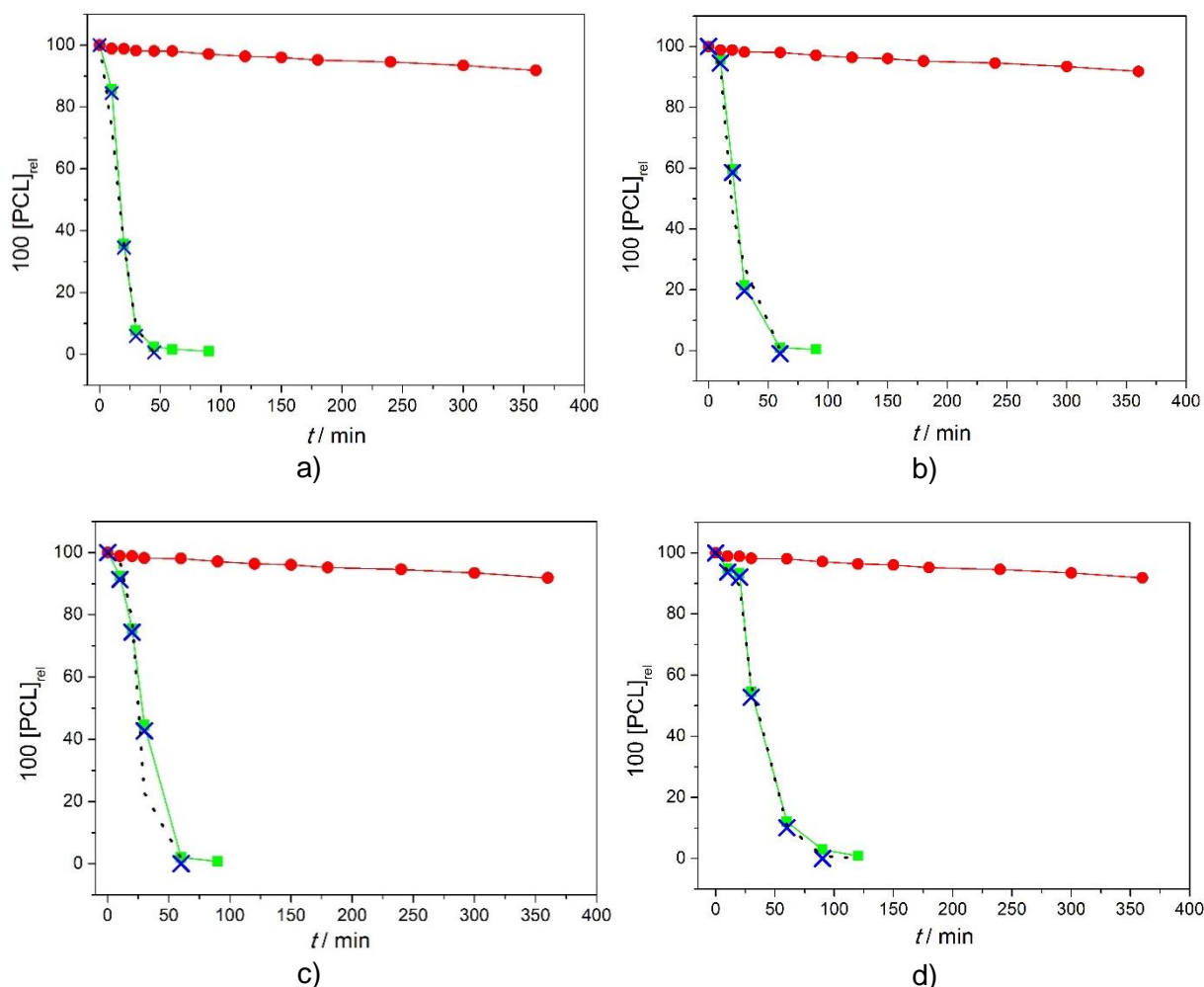


FIGURA 3.4 – Decaimento percentual relativo da concentração do PCL ( $100 [PCL]_{rel}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o método eletroquímico (■), fotoquímico (●), processo eletroquímico-fotoquímico acoplados (.....) e a curva teórica esperada resultante da soma dos processos puramente eletroquímico e fotoquímico (X), utilizando uma lâmpada UVA de 9 W, nas diferentes  $[Fe^{2+}]_0$  avaliadas: **a)** 0,0 mmol L<sup>-1</sup>, **b)** 0,5 mmol L<sup>-1</sup>, **c)** 1,0 mmol L<sup>-1</sup> e **d)** 2,0 mmol L<sup>-1</sup>. Condições: 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl, pH 3, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Um ponto interessante a se destacar é que, independentemente da  $[Fe^{2+}]_0$  utilizada, a curva teórica esperada e o processo acoplado (EQ-FQ) coincidem com o processo eletroquímico (EQ), o que demonstra que este último processo é suficiente para a oxidação do PCL, ou seja, as espécies de cloro eletrogeradas reagem prontamente com o PCL.

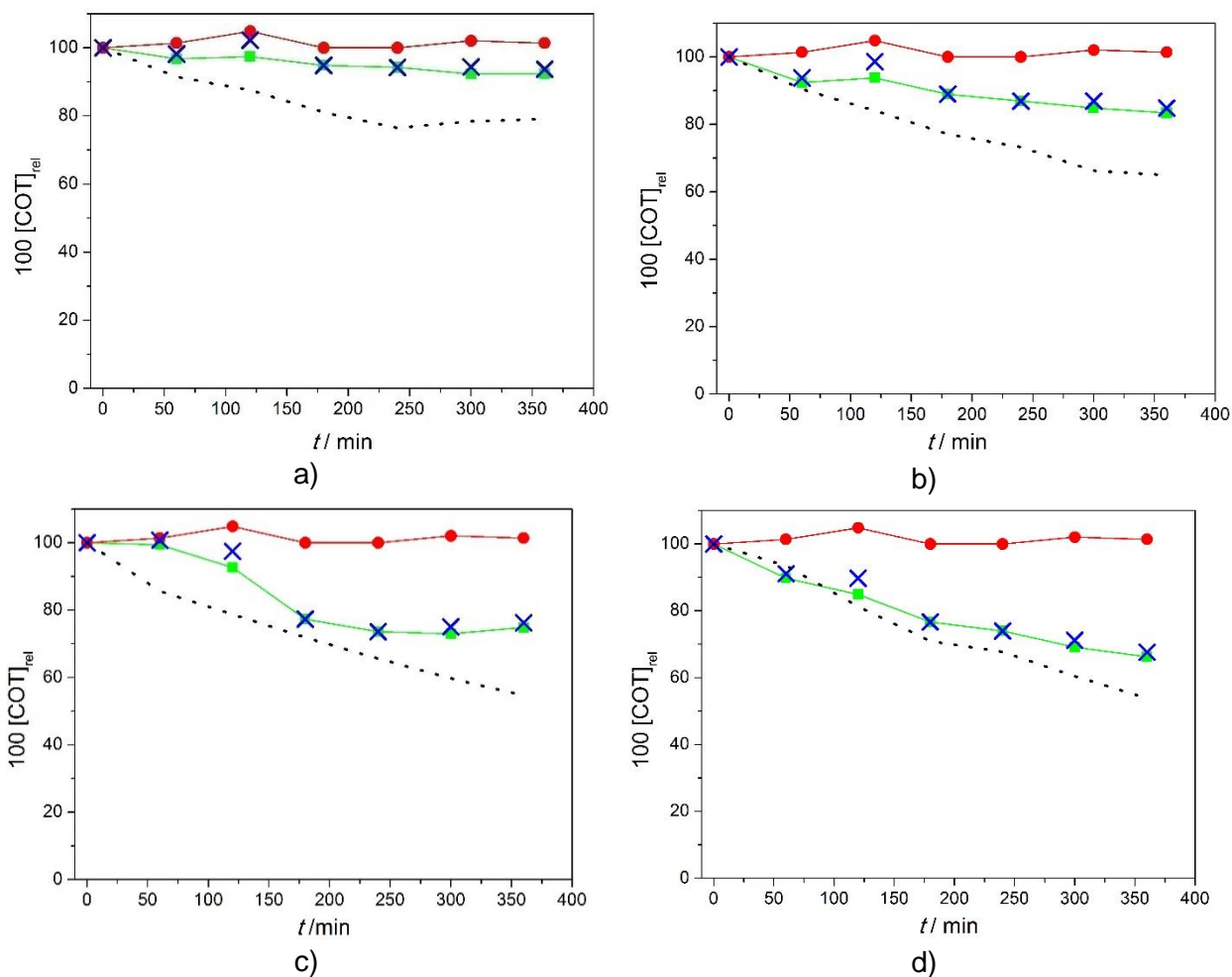


FIGURA 3.5 – Decaimento percentual relativo do COT ( $100 [COT]_{rel}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o método eletroquímico (■), fotoquímico (●), processo eletroquímico-fotoquímico acoplados (.....) e a curva teórica esperada resultante da soma dos processos eletroquímico e fotoquímico (X), utilizando uma lâmpada UVA de 9 W, nas diferentes  $[Fe^{2+}]_0$  avaliadas: **a)** 0,0 mmol L<sup>-1</sup>, **b)** 0,5 mmol L<sup>-1</sup>, **c)** 1,0 mmol L<sup>-1</sup> e **d)** 2,0 mmol L<sup>-1</sup>. Condições: 25 °C,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 3 e 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl.

A Figura 3.5 mostra o decaimento percentual relativo do COT ( $100[COT]_{rel}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para análise do possível efeito sinérgico durante a mineralização do PCL. Teoricamente, somente é esperado em torno de 10 a 30% de remoção do COT para o processo EQ, dependendo da  $[Fe^{2+}]_0$  utilizada, e remoção nula do COT quando se analisa o processo FQ; contudo, experimentalmente obteve-se aproximadamente 50% de remoção da carga orgânica ao final das 6 h de experimento, para o processo acoplado, ao se utilizar 1,0 e 2,0 mmol L<sup>-1</sup> de íons  $Fe^{2+}$ . Outro fato interessante e que foi novamente observado, se

trata da sobreposição das linhas do tratamento eletroquímico com a linha teórica resultante da soma dos processos EQ e FQ, o que mais uma vez evidencia a maior participação do tratamento eletroquímico no processo de mineralização (assim como na oxidação) e a ineficiência do processo FQ. Por outro lado, para o sistema acoplado, observa-se um efeito sinérgico na remoção do COT, provavelmente devido à produção de radicais  $\text{HO}\cdot$  e  $\text{Cl}\cdot$  e fotodescarboxilação de complexos de  $\text{Fe}^{3+}$ -carboxilatos, formados ao longo das 6 h de experimento, no processo *tipo* fotoeletroFenton.

A fim de se ter uma idéia se o processo de homólise do HOCl está ocorrendo durante o tratamento acoplado, resultando no aumento adicional da remoção do COT (efeito sinérgico), foi feita uma titulação iodométrica. Este procedimento teve como objetivo verificar se a concentração do HOCl iria diminuir com a presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

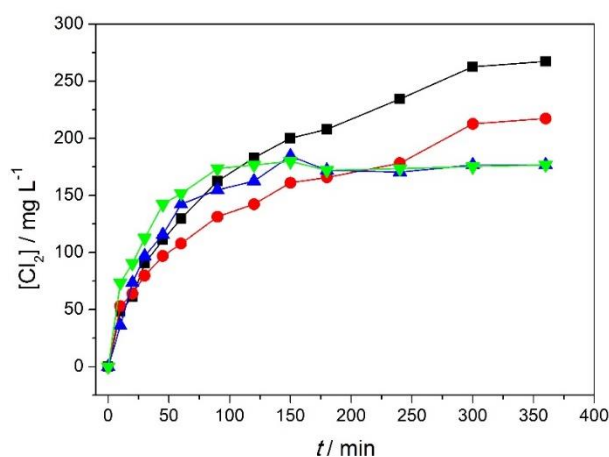


FIGURA 3.6 – Concentração de cloro ativo em função do tempo ( $t$ ) de tratamento somente para o processo eletroquímico (sem o PCL) nas diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  utilizadas e ausência do PCL: (■)  $0,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , (●)  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , (▲)  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e (▼)  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

A Figura 3.6 mostra a concentração de cloro ativo (medido em termos de  $\text{Cl}_2$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo EQ na presença de distintas  $[\text{Fe}^{2+}]_0$ . Como era de se esperar, a concentração de  $\text{Cl}_2$  foi maior na condição de ausência dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  (condição de não homólise do HOCl, como reportado anteriormente) e foi diminuindo à medida que a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  foi aumentada na solução. Esses resultados dão um indicativo positivo da possível

homólise do HOCl com geração de radicais HO•. Adicionalmente, um resultado importante foi a concentração similar de Cl<sub>2</sub> produzido em solução quando se utiliza as duas maiores concentrações de Fe<sup>2+</sup> (1,0 e 2,0 mmol L<sup>-1</sup>). Isto significa que ambas as concentrações possivelmente geram a mesma quantidade de radicais HO• (homólise similar) o que explica, de uma forma mais clara, os resultados obtidos principalmente no processo de mineralização do PCL.

#### 3.1.1.4– Análise de outros parâmetros

Nesta seção analisou-se outros parâmetros de interesse como o grau de conversão a CO<sub>2</sub>, eficiência de corrente de mineralização e consumo energético do processo acoplado, que são variáveis de suma importância no processo de oxidação e mineralização de compostos orgânicos. Contudo, cabe ressaltar que os resultados obtidos até agora para o processo acoplado do *tipo* foto-eletoFenton são apenas preliminares.

A Figura 3.7a mostra o grau de conversão a CO<sub>2</sub> ( $\varphi$ ) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ) para o processo acoplado utilizando a lâmpada UVA de 9 W. Analisando-se a figura, percebe-se que o maior valor de  $\varphi$  (valor próximo a 0,5 após 6 h de tratamento) foi obtido quando se utilizaram maiores [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> em solução. Isto significa que aproximadamente 50% das moléculas de PCL que foram oxidadas, foram convertidas a CO<sub>2</sub>. Novamente, os resultados obtidos são muito próximos quando se utiliza a concentração de 1,0 e 2,0 mmol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, o que está de acordo com o explicado na seção anterior. Vale destacar o baixo valor de  $\varphi$  obtido na ausência de íons Fe<sup>2+</sup>, o que comprova mais uma vez o sinergismo do processo acoplado *tipo* fotoeletro-Fenton.

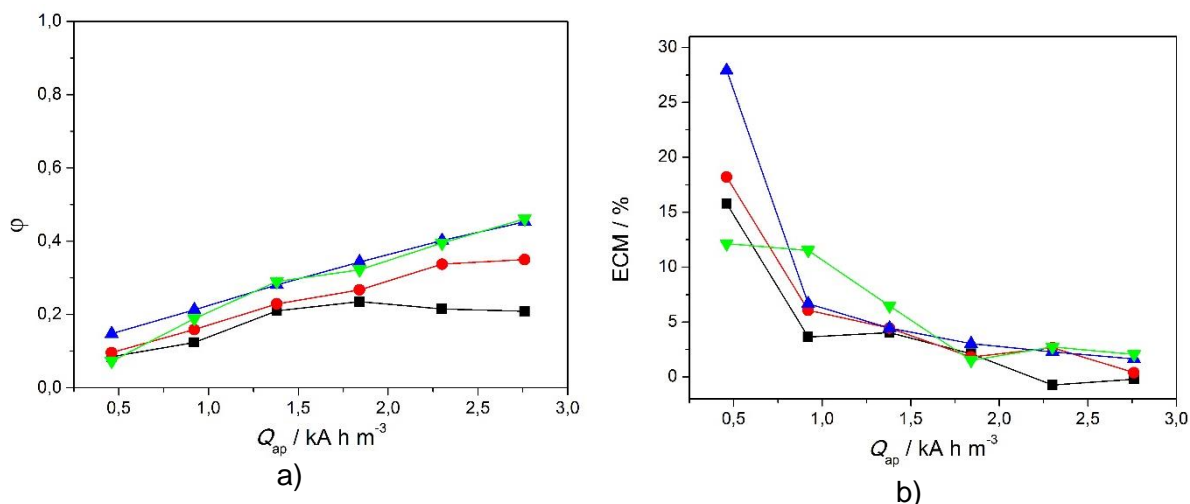


FIGURA 3.7 – **a)** Medida do grau de conversão a  $CO_2$  ( $\phi$ ) e **b)** eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ) para o processo EQ-FQ acoplado e utilizando lâmpada UVA de 9 W, nas diferentes  $[Fe^{2+}]_0$  avaliadas: ( $\blacksquare$ ) 0,0 mmol  $L^{-1}$ , ( $\bullet$ ) 0,5 mmol  $L^{-1}$ , ( $\blacktriangle$ ) 1,0 mmol  $L^{-1}$ , ( $\blacktriangledown$ ) 2,0 mmol  $L^{-1}$ . Condições:  $j = 20$  mA  $cm^{-2}$ , 2 g  $L^{-1}$  de NaCl, pH 3 e 25 °C.

A Figura 3.7b mostra a eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função de  $Q_{ap}$  para as distintas concentrações de  $Fe^{2+}$  inicial. Pode-se observar um comportamento típico para sistemas eletroquímicos que é o decaimento da ECM, após o valor máximo inicial, até valores próximos à zero, devido à diminuição da carga orgânica no sistema. Contrariamente ao observado para  $\phi$ , a ECM para as maiores concentrações de  $Fe^{2+}$ , começaram em valores muito diferentes, e só se igualaram ao final do processo. Mais uma vez observa-se que os melhores resultados são obtidos quando se utiliza a concentração de 1,0 mmol  $L^{-1}$  do que a de 2,0 mmol  $L^{-1}$  de  $Fe^{2+}$ . Apesar disso, os valores da ECM estão aquém do ideal (~100%), o que mostra que somente uma pequena fração da corrente aplicada é utilizada para a mineralização do composto orgânico, sendo o restante utilizada para outras reações paralelas (desprendimento de  $O_2$ ). Os valores obtidos de ECM foram comparáveis com outros sistemas acoplados descritos na literatura, dentre eles o sistema eletro-Fenton com diamante dopado com boro (EF-DDB) e o sistema fotoeletroFenton com Pt (EFF-Pt), os quais apresentaram uma ECM de 22 e 25%, respectivamente, durante a degradação do herbicida 2,4-D, como reportado por Brillas et al<sup>74</sup>.

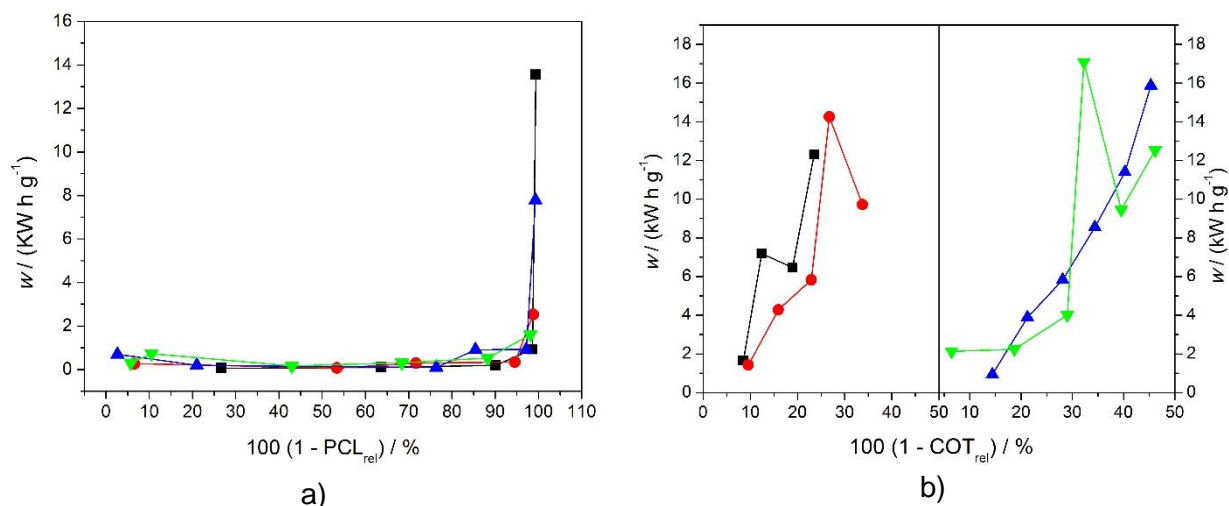


FIGURA 3.8 – Consumo energético por unidade de massa removida ( $w$ ) em função da **a)** percentagem de remoção do PCL ( $100(1 - \text{PCL}_{\text{rel}})$ ) e **b)** percentagem de remoção do COT ( $100(1 - \text{COT}_{\text{rel}})$ ) para o processo EQ-FQ e utilizando uma lâmpada UVA de 9 W, nas diferentes  $[\text{Fe}^{2+}]_0$ : (■)  $0,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , (●)  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , (▲)  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e (▼)  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 3 e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A Figura 3.8a mostra o consumo energético por unidade de massa removida ( $w$ ) em função do percentual de remoção do PCL. Observa-se que para a oxidação do PCL, valores muito próximos de  $w$  foram obtidos ao longo do processo para qualquer  $[\text{Fe}^{2+}]_0$  avaliada, com exceção do valor final. O aumento nos valores de  $w$  nos tempos finais de tratamento deve-se a menor massa removida do composto, o que acaba diminuindo o valor de  $\Delta[\text{PCL}]$  e aumentando o valor de  $w$ .

Para os valores obtidos de  $w$  durante a remoção do COT (ver Figura 3.8b), a diferença é muito mais significativa do que quando se compara apenas com o processo de oxidação do composto. Neste caso, como se trata de um processo mais complexo, mais difícil será a remoção da carga orgânica da solução, ocasionando, conseqüentemente, um maior valor de  $w$  para o processo. Como explicado anteriormente, esses aumentos/quedas abruptos podem estar relacionados às baixas concentrações de COT removidas.

Baseando-se nos resultados apresentados até aqui, constatou-se que o uso da lâmpada de UVA de 9 W mostrou-se promissora para a oxidação e, principalmente para a mineralização de compostos orgânicos em solução. Possivelmente, resultados mais promissores (maiores valores de remoção do COT) poderiam ser obtidos se a potência nominal da lâmpada de UVA fosse aumentada. Esses resultados tornam possível a utilização da radiação solar, futuramente, para a

degradação de compostos orgânicos, já que a radiação solar é formada basicamente pela radiação UVA e UVB de potência superior à da lâmpada que foi utilizada nesse trabalho. A não utilização de lâmpadas de UVA com potência nominal maior do que 9 W, deve-se à limitações experimentais, tais como a incompatibilidade do tamanho do reservatório e a dimensão da lâmpada. Assim, nas seções seguintes, optou-se por avaliar o processo de degradação do PCL utilizando lâmpadas de radiação do tipo UVC (potências nominais de 5 e 9 W).

### **3.1.2 – Sistema eletroquímico-fotoquímico acoplado utilizando a lâmpada UVC de 9 W**

Após os ensaios do sistema acoplado EQ-FQ serem realizados com a lâmpada UVA de 9 W e a melhor  $[\text{Fe}^{2+}]_0$  ser obtida, analisou-se o comportamento do herbicida utilizando a lâmpada UVC de 9 W. Para esta etapa, investigou-se a influência da concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  no processo de oxidação e mineralização do herbicida PCL com radiação UVC. Para o processo com a radiação UVC, os ensaios foram realizados na ausência e presença de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  (a mais adequada segundo os ensaios da seção anterior). A Figura 3.9 mostra o decaimento percentual relativo da concentração do PCL e do COT em função do tempo de tratamento para o processo acoplado, utilizando a lâmpada UVC de 9 W. Observa-se que a oxidação do PCL é atingida em aproximadamente 50 min de experimento, independentemente do tipo de lâmpada utilizada ou da  $[\text{Fe}^{2+}]_0$ , além da rápida descoloração da solução tratada nos minutos iniciais de eletrólise. Quando os dados experimentais para a oxidação do herbicida são comparados com o decaimento teórico (linha contínua - sistema controlado por transferência de massa), nota-se que o sistema EQ-FQ apresenta uma taxa de oxidação muito mais acentuada. Isso pode ser devido a processos de oxidação indireta que estão ocorrendo no interior da solução (principalmente oxidação química mediada por cloro ativo).



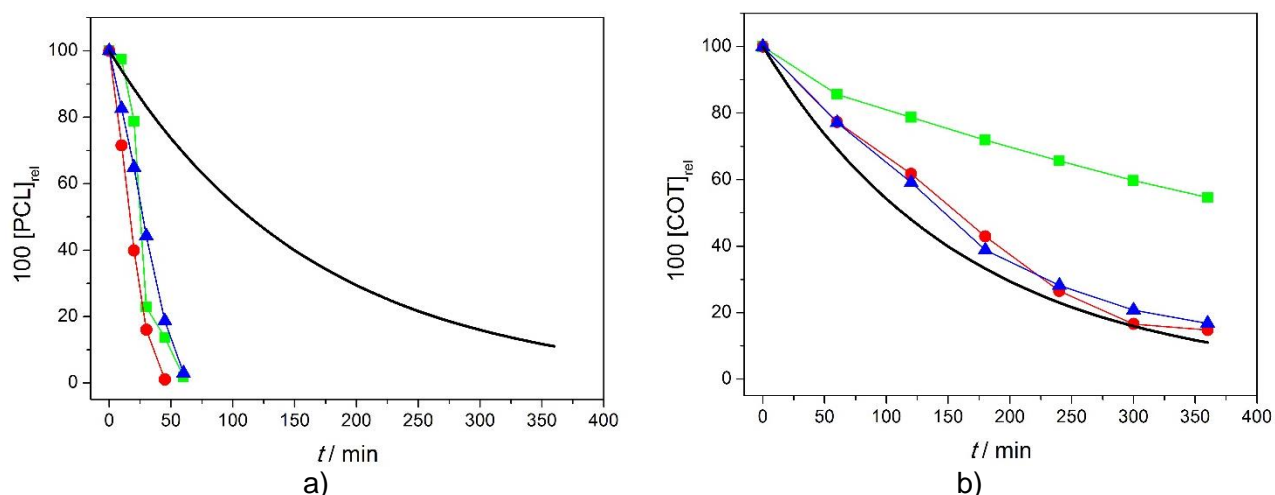


FIGURA 3.9 – Decaimento percentual relativo: **a)** da concentração do PCL ( $100 [\text{PCL}]_{\text{rel}}$ ) e **b)** do COT ( $100 [\text{COT}]_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) acoplado e utilizando as lâmpadas UVA (9 W) e UVC (9 W): (■) UVA utilizando  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , (●) UVC na ausência de  $\text{Fe}^{2+}$ ; (▲) UVC utilizando  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ . A linha contínua representa o decaimento teórico para um processo controlado unicamente por transporte de massa. Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

A cinética de reação dos processos EQ-FQ se ajustou melhor a uma reação de pseudo-primeira ordem ( $k_{1^a}$ ), conforme mostra a Tabela 3.5. Isto evidencia que a velocidade de degradação somente depende da concentração do PCL, e mostra também que o processo de degradação para o sistema acoplado apresenta um mecanismo reacional similar àquele do processo EQ (em que as espécies de cloro ativo são responsáveis pela oxidação), ou seja, por estarem em excesso, a concentração das espécies oxidantes geradas no tratamento EQ não afetam a velocidade de oxidação do PCL. Uma outra possibilidade é a oxidação química mediada pelos radicais  $\text{HO}\cdot$ , gerados pela homólise da espécie  $\text{HOCl}$  com radiação UVA +  $\text{Fe}^{2+}$  ou somente UVC, conforme será discutido mais adiante.

TABELA 3.5 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1a}$ ) para a remoção do PCL utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico com as lâmpadas UVA e UVC de 9 W.

[Fe <sup>2+</sup> ] / mmol L <sup>-1</sup>	$k_{1a}$ (PCL) / 10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
1,0 (UVA)	6,70	0,908
1,0 (UVC)	2,69	0,974
0,0 (UVC)	6,27	0,954

Condições: [NaCl] = 2 g L<sup>-1</sup>, pH 3, 25 °C,  $j = 20$  mA cm<sup>-2</sup> e ADE (Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>).

Analisando-se o decaimento percentual relativo da carga orgânica (100 [COT]<sub>rel</sub>) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo acoplado, observa-se que a irradiação da solução com luz UVC causa um aumento significativo na mineralização do PCL, independentemente da presença de íons Fe<sup>2+</sup>, e em comparação com a irradiação com luz UVA. Neste caso, a geração das espécies radicalares HO• e Cl•, a partir da homólise do HOCl, deve ser maior e mais eficiente com a radiação UVC em relação à radiação UVA.

Para a análise da cinética de remoção do COT, fez-se os ajustes necessários obedecendo uma reação de ordem um, dois ou zero. Os resultados, mostrados na Tabela 3.6, apresentaram um melhor ajuste para uma reação de pseudo-primeira ordem. Como era de se esperar, o processo utilizando a lâmpada UVA apresentou o menor valor de constante de velocidade, e valores próximos foram obtidos para as duas condições avaliadas com a lâmpada UVC.

TABELA 3.6 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1a}$ ) para a remoção do COT utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico com as lâmpadas UVA e UVC de 9 W.

[Fe <sup>2+</sup> ] / mmol L <sup>-1</sup>	$k_{1a}$ (COT) / 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
1,0 (UVA)	1,51	0,999
1,0 (UVC)	5,98	0,976
0,0 (UVC)	5,19	0,995

Condições: [NaCl] = 2 g L<sup>-1</sup>, pH 3, 25 °C,  $j = 20$  mA cm<sup>-2</sup> e ADE (Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>).

### 3.1.2.1– Efeito sinérgico do processo eletroquímico-fotoquímico acoplado com lâmpada UVC de 9 W

Observa-se que a eficiência de mineralização do processo EQ-FQ com lâmpada UVC aumenta muito em relação aos processos EQ ou FQ separados. Assim como na seção 3.1.1.4, um aspecto que deve ser analisado é a possível existência de um efeito sinérgico ao se acoplar o processo eletroquímico e fotoquímico, ou se a eficiência do processo acoplado é basicamente a soma das contribuições individuais dos processos EQ e FQ. Assim como anteriormente, nos gráficos desta seção serão mostrados o decaimento percentual relativo da concentração do PCL e do COT para os processos EQ e FQ, para o sistema acoplado EQ-FQ e o decaimento teórico esperado ao somar as contribuições individuais de cada sistema (EQ e FQ).

A Figura 3.10 mostra o decaimento percentual relativo do PCL ( $100[PCL]_{rel}$ ) e do COT ( $100[COT]_{rel}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) utilizando a lâmpada UVC de 9 W, afim de se analisar o sinergismo para o sistema acoplado. Comparativamente ao processo EQ-FQ utilizando a lâmpada UVA, o processo EQ-FQ utilizando a lâmpada UVC não apresentou um efeito sinérgico para a oxidação do PCL. Analisando-se as Figuras 3.10a e 3.10c, pode-se observar que a curva experimental do processo acoplado (EQ-FQ) ficou muito próxima daquela do processo EQ, evidenciando que a oxidação do PCL é um processo que ocorre quase que exclusivamente pelas espécies de cloro ativo. Isto fica claro ao se observar a taxa de decaimento teórica (a maior das obtidas), dada pela somatória dos processos EQ e FQ, onde seria esperado a atuação dos radicais  $HO\bullet$ , que por estarem em menor concentração do que as espécies de cloro ativo, exercem pouca influência.

Na análise da remoção do COT (ver Figuras 3.10b e 3.10d), pode-se observar um efeito sinérgico muito mais marcante do que quando se utilizou a lâmpada UVA (remoção de aproximadamente 50% da carga orgânica após 6 h de tratamento). Com a lâmpada de UVC, obteve-se aproximadamente 85% de remoção do COT ao final das 6h de experimento, independentemente da  $[Fe^{2+}]_0$ . Isto deve-se à produção de espécies radicalares com maior poder oxidante ( $HO\bullet$  e  $Cl\bullet$ ), advindas da homólise do  $HOCl^{68}$  e novamente fica claro a ineficiência dos processos EQ e FQ separados no processo de mineralização do herbicida.

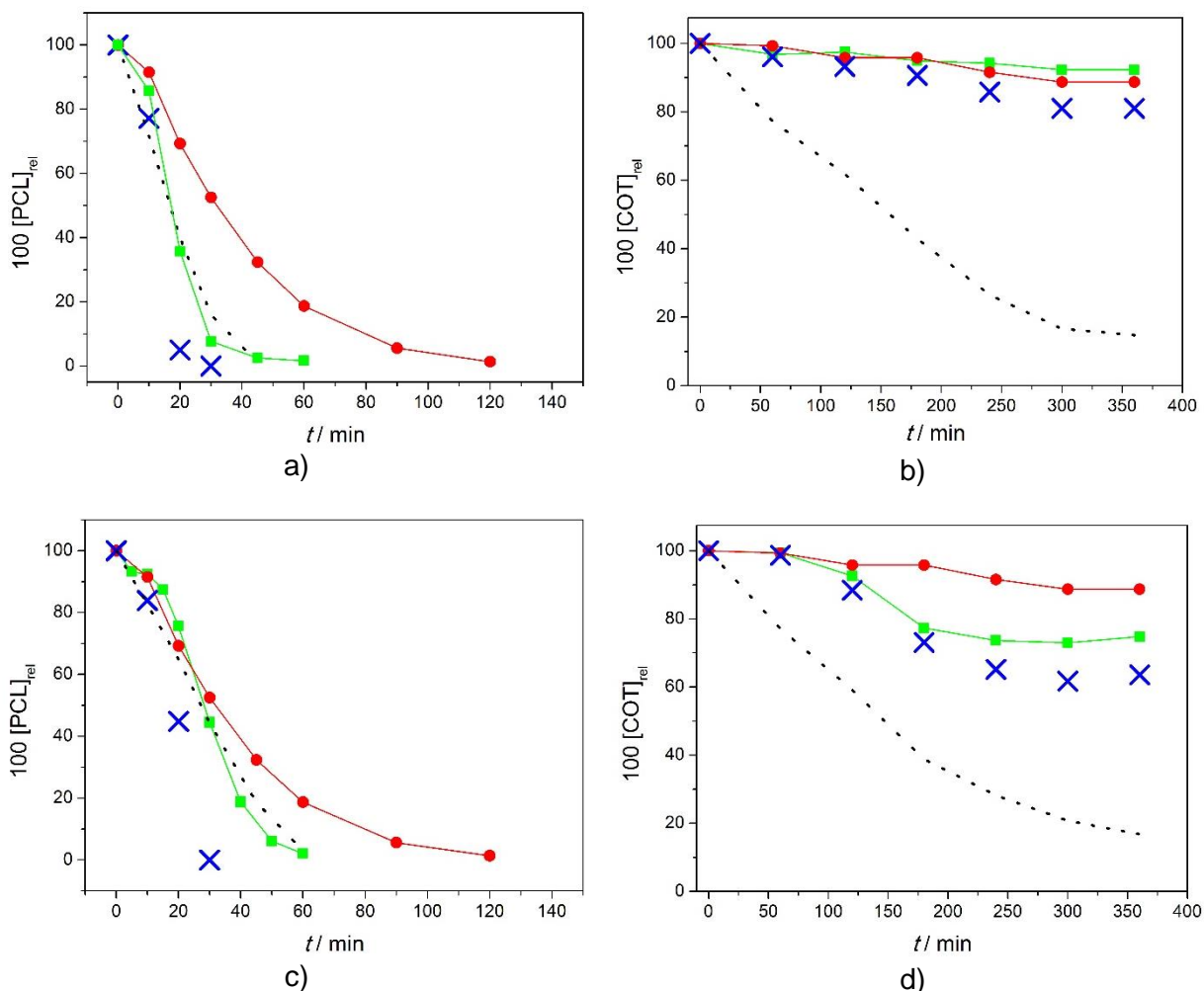


FIGURA 3.10 – Decaimento percentual relativo do PCL (100 [PCL]<sub>rel</sub>) e do COT (100 [COT]<sub>rel</sub>) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o método eletroquímico (■), fotoquímico (●), processo eletroquímico-fotoquímico acoplados (.....) e a curva teórica esperada resultante da soma do processos eletroquímico e fotoquímico (X) utilizando a lâmpada UVC de 9 W: **a)** e **b)** 0,0 mmol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>; **c)** e **d)** 1,0 mmol L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>. Condições: 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl, pH 3,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e 25°C.

A fim de se avaliar indiretamente se há homólise das espécies HOCl mediada pela irradiação da solução com luz UVC, o que resultaria na diminuição da concentração daquela espécie, procedeu-se à titulação iodométrica de alíquotas da solução tratada com o processo acoplado. A Figura 3.11 mostra a concentração de espécies de cloro ativo (como Cl<sub>2</sub>) presente na amostra titulada em função do tempo de tratamento ( $t$ ).

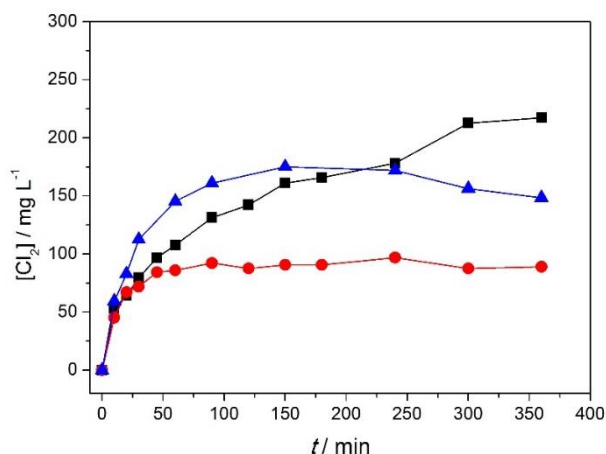


FIGURA 3.11 – Concentração de cloro ativo em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo eletroquímico (■), processo EQ-FQ utilizando lâmpada UVC (●) e UVA (▲) de 9 W, na ausência de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e do PCL. Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Analisando-se a figura, percebe-se que a concentração das espécies de cloro ativo foi maior para o processo EQ (condição de não homólise do HOCl), diminuindo gradativamente quando se irradia a solução com luz do tipo UVA e UVC. Assim, fica evidente que as espécies de HOCl (pelas condições experimentais adotadas) estão sendo consumidas durante a irradiação da solução, gerando espécies radicalares como o  $\text{HO}\cdot$ .

### 3.1.2.2– Análise de outros parâmetros

Assim como efetuado para os processos utilizando radiação UVA, todos os parâmetros de importância como grau de conversão a  $\text{CO}_2$  ( $\varphi$ ), eficiência de corrente de mineralização (ECM) e o consumo energético ( $w$ ), foram calculados para o processo EQ-FQ utilizando radiação UVC, afim de se obter um comparativo entre as eficiências de oxidação e mineralização do PCL utilizando as duas lâmpadas.

A Figura 3.12 mostra o grau de conversão a  $\text{CO}_2$  ( $\varphi$ ) e a eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função da  $Q_{ap}$  para o processo acoplado utilizando a lâmpada UVA e UVC de 9 W.

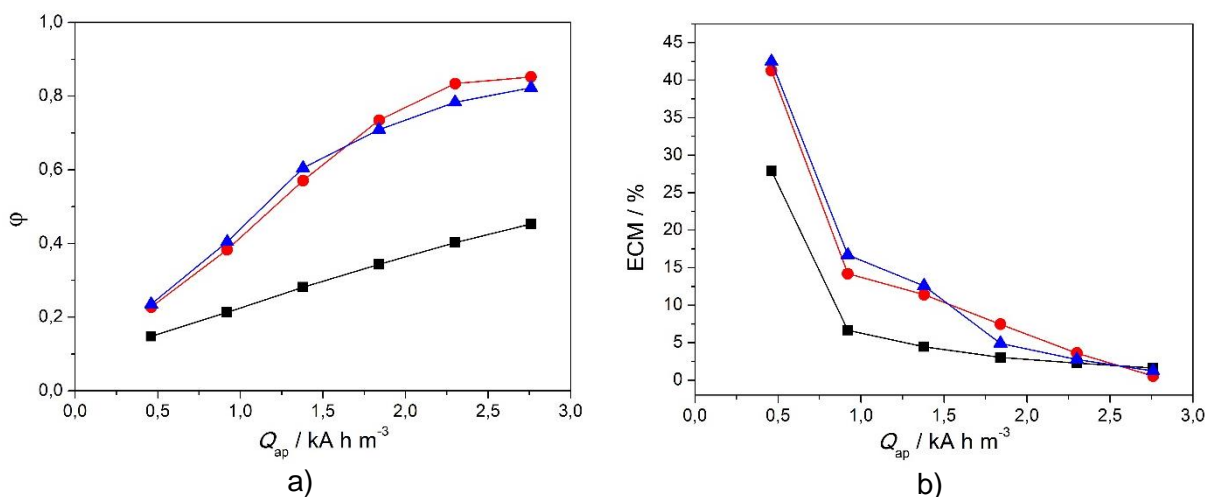


FIGURA 3.12 – **a)** Medida do grau de conversão a  $\text{CO}_2$  ( $\phi$ ) e **b)** eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ) para o processo EQ-FQ utilizando: (■) lâmpada UVA de 9 W e  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , (●) lâmpada UVC de 9 W na ausência de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e (▲) lâmpada UVC de 9 W e  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ . Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Analisando-se a Figura 3.12a, observa-se que os maiores graus de conversão a  $\text{CO}_2$  ( $\phi > 0,8$ ) foram obtidos utilizando a lâmpada UVC, independentemente da presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , ou seja, quase a totalidade das moléculas de PCL que foram oxidadas foram convertidas a  $\text{CO}_2$  ao final do tratamento. Mais uma vez a concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  não influencia o processo de oxidação e de mineralização do PCL quando se utiliza radiação UVC, resultado que está de acordo com o explicado anteriormente.

A Figura 3.12b mostra a eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função de  $Q_{ap}$ . Como observado anteriormente, há um decaimento gradativo da ECM com o tempo de tratamento devido à diminuição da carga orgânica em solução e, conseqüente aumento das reações parasitas. Observa-se também que os maiores valores de ECM foram obtidos quando se utiliza a radiação UVC, independentemente da presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em solução, corroborando com os resultados anteriores. Os valores de ECM obtidos neste trabalho foram comparáveis ou até superiores do que os obtidos com outros sistemas em que se utilizou anodos com alto poder oxidante, dentre eles o sistema eletro-Fenton com diamante dopado com boro (EF-DDB), como reportado por Barhoumi et al.<sup>90</sup> durante a degradação do antibiótico levofloxacina, e o sistema fotoeletro-Fenton com anodo de platina (EFF-

Pt), como reportado por Yahia et al.<sup>91</sup>, na degradação do antibiótico ciprofloxacina, os quais apresentaram uma ECM de 23% (ao final de 8 h de experimento) e 8% (ao final de 6 h de experimento), respectivamente.

A Figura 3.13 mostra o consumo energético por unidade de massa removida ( $w$ ) em função do percentual de remoção do PCL ou do COT. Observa-se que não houve variações significativas nos valores de  $w$ , independentemente da lâmpada utilizada, para a oxidação do PCL, sendo que os valores de  $w$  permaneceram próximos a  $1 \text{ kW h g}^{-1}$ . Como analisado anteriormente, este resultado deve-se à contribuição quase que exclusiva do processo EQ. Elevados valores de  $w$  são obtidos nos tempos finais de eletrólise já que a diminuição do parâmetro  $\Delta[\text{PCL}]$  leva à um aumento nos valores de CE.

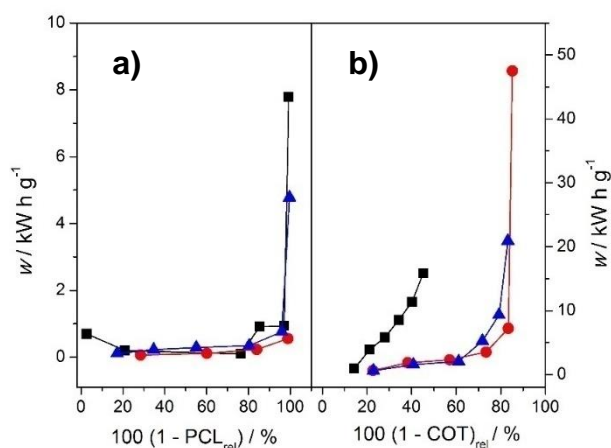


FIGURA 3.13 – Consumo energético por unidade de massa removida ( $w$ ) em função da percentagem de remoção **a)** do PCL ( $100 (1-\text{PCL}_{\text{rel}})$ ) e **b)** do COT ( $100 (1-\text{COT}_{\text{rel}})$ ) para o processo EQ-FQ acoplado e utilizando radiação UVA 9 W e  $1,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$  (■), radiação UVC 9 W na ausência de íons  $\text{Fe}^{2+}$  (●) e radiação UVC 9 W e  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  (▲). Condições:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ , pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl.

Para os valores de  $w$  em função da remoção do COT, a diferença é muito mais significativa entre o tipo de radiação utilizada. Observa-se que os valores de  $w$  aumentam gradativamente ao longo do tempo de eletrólise, permanecendo acima de  $20 \text{ kW h g}^{-1}$  para quase 90% de COT removido quando se utiliza radiação do tipo UVC. Os maiores valores de  $w$  para a remoção do COT devem-se ao processo mais drástico de oxidação. O aumento dos valores de  $w$  nos tempos

finais de experimento estão relacionados às baixas concentrações de COT removidas, como explicado anteriormente.

Alguns trabalhos reportados na literatura utilizando o sistema eletroquímico foto-assistido (irradiação direta na superfície do anodo) com um eletrodo do tipo ADE, mostraram um consumo energético muito superior ao que foi obtido para este trabalho. Aquino et al.<sup>78</sup> reportaram um consumo de cerca de 110 kW h g<sup>-1</sup> (utilizando uma lâmpada UVC de potência nominal 250 W) para a completa degradação do ácido ftálico na presença de NaCl 3 g L<sup>-1</sup>. Utilizando um sistema similar, Souza et al.<sup>92</sup> obtiveram um consumo energético de 8,9 kW h g<sup>-1</sup> após a completa degradação do éster dimetilftalato utilizando 4 g L<sup>-1</sup> de NaCl. Segundo os autores, esse elevado consumo energético é devido à elevada potência nominal da lâmpada utilizada e ao baixo teor da fase cristalina anatase (presente no ADE), que resulta em pequenos ganhos de eficiência de oxidação, já que a geração de espécie de maior poder oxidante (radical HO•) é prejudicada devido à baixa formação do par elétron/vacância.

Baseando-se nos resultados apresentados até aqui, constata-se que o uso da lâmpada UVC de 9 W apresenta melhores resultados principalmente na mineralização do PCL (sem prejuízo com a utilização de íons Fe<sup>2+</sup>) em relação à utilização da lâmpada UVA de 9 W. Outros parâmetros analisados, como grau de conversão a CO<sub>2</sub>, ECM e *w* também ratificaram o fato exposto anteriormente. Adicionalmente, e como constatado na literatura, a utilização de lâmpadas UVC de alta potência nominal (> 125 W) não são adequadas do ponto de vista do percentual de remoção de compostos orgânicos e do consumo energético, conforme mostrado por Montes et al.<sup>68</sup>. Assim, os próximos resultados apresentados tiveram como meta a investigação do desempenho de lâmpadas UVC de 5 W e sempre na ausência de íons Fe<sup>2+</sup>.

### **3.1.3 – Sistema eletroquímico-fotoquímico acoplado e utilizando lâmpada UVC de 5 W**

Após os ensaios eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) serem realizados com a lâmpada UVC de 9 W, analisou-se o comportamento do herbicida utilizando uma lâmpada de menor potência nominal, 5 W, e sempre na ausência de íons Fe<sup>2+</sup>.



A Figura 3.14 mostra o decaimento percentual relativo do PCL e do COT em função do tempo de tratamento para o processo acoplado e utilizando a lâmpadas UVC de 5 W.

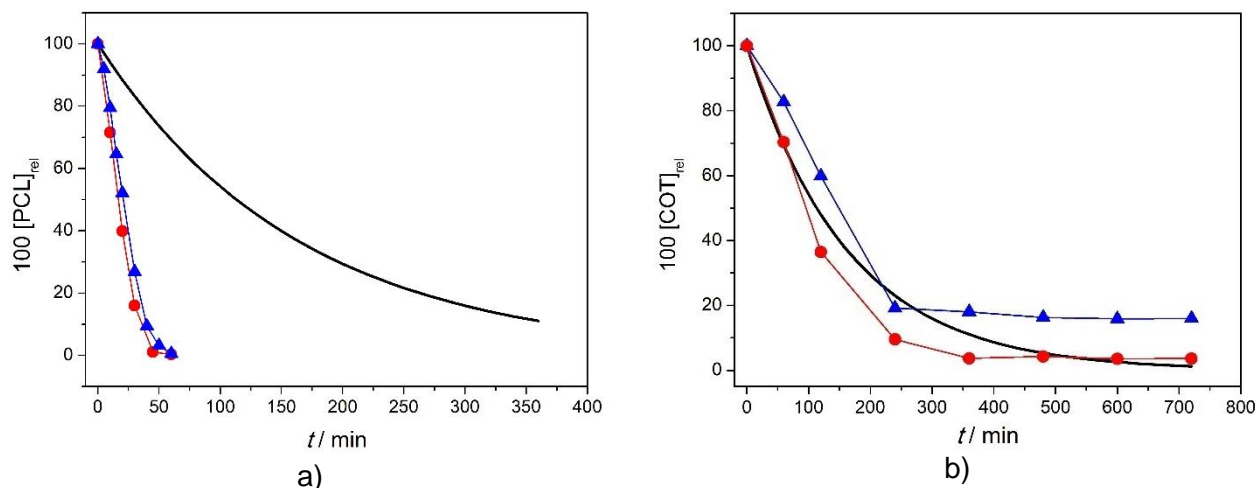


FIGURA 3.14 – Decaimento percentual relativo: **a)** da concentração do PCL ( $100 [PCL]_{rel}$ ) e **b)** do COT ( $100 [COT]_{rel}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo eletroquímico-fotoquímico (EQ-FQ) acoplado e utilizando uma lâmpada UVC de ( $\blacktriangle$ ) 5 e de ( $\bullet$ ) 9 W. A linha contínua representa o decaimento teórico para um processo eletroquímico controlado unicamente por transporte de massa. Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Como reportado anteriormente, percebe-se uma melhora significativa na mineralização do PCL com o processo acoplado e utilizando radiação UVC, em comparação com os processos utilizando a lâmpada UVA (processo *tipo* fotoeletro-Fenton), ou mesmo os processos EQ e FQ aplicados individualmente. Observa-se também que a completa oxidação do herbicida é atingida em aproximadamente 60 min de experimento (ver Figura 3.14a), independentemente da potência nominal da lâmpada utilizada; contudo, como descrito e discutido anteriormente, a contribuição do processo EQ parece ser o ponto fundamental, visto que o PCL é suscetível à oxidação por cloro ativo. Isto também explica o desvio significativo dos dados experimentais em relação à linha teórica (sistema controlado por transferência de massa), ou seja, há a atuação do processo químico.

O processo acoplado melhor ajustou-se a uma cinética de pseudo-primeira ordem, conforme mostra a Tabela 3.7. Assim, a velocidade de degradação somente depende da concentração do PCL, visto que os oxidantes eletrogerados

(cloro ativo e radicais  $\text{Cl}\cdot$  e  $\text{HO}\cdot$ ) provavelmente estão em uma concentração muito mais elevada, não interferindo na cinética de reação.

TABELA 3.7 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1a}$ ), para a remoção do PCL utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico com a lâmpada UVC de 5 W e 9 W.

Potência nominal / W	$k_{1a}$ (PCL) / $10^{-2} \text{ min}^{-1}$	$R^2$
5	3,36	0,972
9	6,27	0,954

Condições:  $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3, 25 °C,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e ADE ( $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ).

Analisando-se a Figura 3.14b, pode-se notar que o teor de remoção do COT permaneceu próximo para as lâmpadas UVC de 5 e 9 W (~85% e ~95%, respectivamente). Isto pode ser um indicativo que o processo EQ-FQ utilizando a lâmpada UVC de 5 W é tão eficiente quanto a de 9 W, ou seja, a quantidade de espécies radicalares geradas a partir da homólise do HOCl, e que promovem a mineralização, são próximas quando se utiliza as duas lâmpadas. A carga orgânica residual pode ser devida à presença de ácidos carboxílicos que ainda estão presentes no sistema, conforme será mostrado adiante.

A Tabela 3.8 apresenta as constantes cinéticas calculadas de pseudo-primeira ordem para o processo de mineralização do PCL.

TABELA 3.8 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1a}$ ) para a remoção do COT utilizando o sistema eletroquímico-fotoquímico com a lâmpada UVC de 5 W e 9 W.

Potência nominal / W	$k_{1a}$ (COT) / $10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$R^2$
5	4,28	0,998
9	8,41	0,971

Condições:  $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

### 3.1.3.1– Efeito sinérgico do processo eletroquímico-fotoquímico acoplado com lâmpada UVC de 5 W

Assim como explicado anteriormente, a eficiência de mineralização do processo EQ-FQ aumenta muito em relação aos processos EQ ou FQ individualmente. Novamente será analisado a possível existência de um efeito sinérgico produzido ao se acoplar o processo eletroquímico e fotoquímico, ou se a eficiência do processo acoplado é basicamente a soma das contribuições individuais dos processos separados. Para os gráficos desta seção, novamente serão mostrados os decaimentos relativos da concentração do PCL e do COT, para os processos EQ, FQ, EQ-FQ, e o decaimento teórico esperado ao somar as contribuições individuais de cada sistema (EQ e FQ).

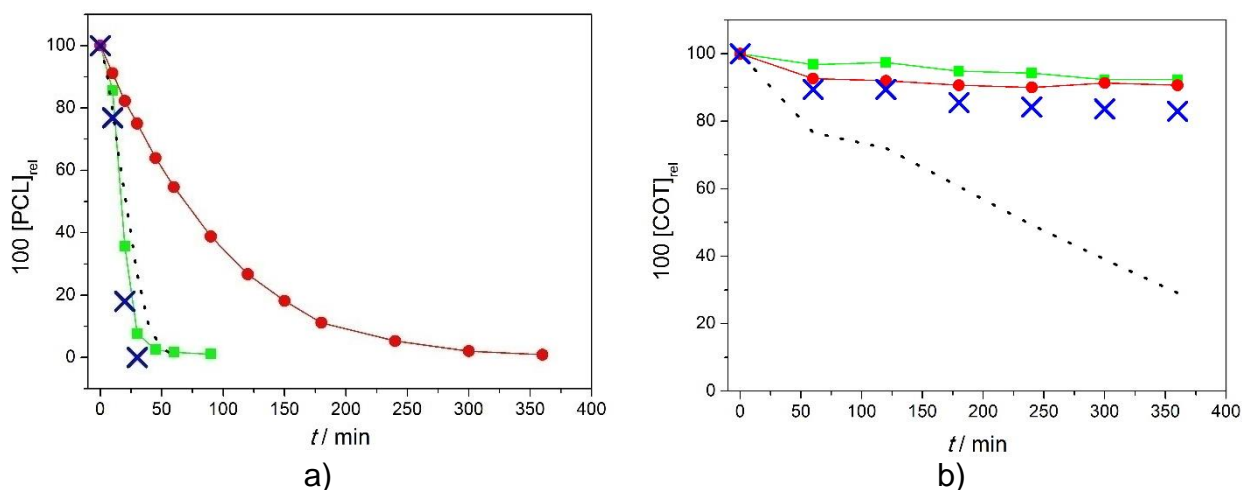


FIGURA 3.15 – Decaimento percentual relativo: **a)** da concentração do PCL ( $100 [\text{PCL}]_{\text{rel}}$ ) e do **b)** do COT ( $100 [\text{COT}]_{\text{rel}}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o método eletroquímico (■), fotoquímico (●), processo eletroquímico-fotoquímico acoplado (.....) e a curva teórica esperada resultante da soma do processos eletroquímico e fotoquímico (X) utilizando a lâmpada UVC de 5 W. Condições: 25 °C, 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl, pH 3 e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Como pode ser observado na Figura 3.15a, não se observa um efeito sinérgico durante o processo de oxidação do PCL quando a lâmpada UVC de 5 W é utilizada. Apenas constatou-se que os pontos experimentais do processo EQ-FQ coincidem com a somatória das contribuições individuais dos processos EQ e FQ. Tal característica também foi observada quando se utilizou a lâmpada UVC de 9 W

(ver Figura 3.10a). Novamente observa-se que o processo EQ apresenta uma contribuição maior para o processo acoplado, durante a oxidação do PCL, em relação ao processo FQ, devido à eletrogeração de espécies de cloro ativo.

Analisando-se a Figura 3.15b, observa-se um efeito sinérgico e similar ao da Figura 3.10b (utilizando a lâmpada UVC de 9 W), sendo ambos muito mais marcante do que quando se utilizou a lâmpada UVA (vide Figuras 3.4 e 3.5). Este comportamento é devido a homólise das espécies HOCl, no interior da solução, com a consequente geração de radicais  $\text{Cl}\cdot$  e  $\text{HO}\cdot$  que promovem a conversão do PCL e de seus intermediários a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Quando se analisa os processos separados, a remoção da carga orgânica em solução é mínima, ou seja, os tratamentos EQ e o FQ separados não são eficientes no processo de mineralização do herbicida.

A fim de se analisar indiretamente a possível homólise da espécie HOCl, que levaria principalmente à produção dos desejados radicais  $\text{HO}\cdot$  procedeu-se à titulação iodométrica. A Figura 3.16 mostra a concentração de cloro ativo (quantificado como  $\text{Cl}_2$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) na ausência do PCL. Novamente, temos que a concentração das espécies de cloro ativo foi maior para o processo EQ (condição de não homólise do HOCl), diminuindo quando se utiliza a lâmpada UVC de 5 W e de 9 W (condição de homólise mais eficiente do HOCl).

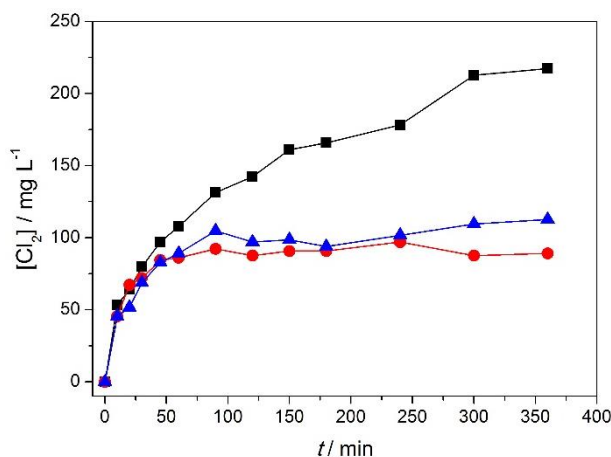


FIGURA 3.16 – Concentração de cloro ativo em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo (■) eletroquímico (EQ), EQ-FQ utilizando lâmpada UVC de (▲) 5 W e de (●) 9 W, na ausência do PCL. Condições:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3 e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

É interessante destacar a similaridade dos valores de concentração de cloro ativo determinados utilizando-se as lâmpadas de 5 e 9 W. Isto pode indicar que

quantidades próximas de radicais HO• estão sendo produzidas ao longo do tratamento EQ-FQ para a degradação do PCL o que, de certa forma, justifica principalmente os valores semelhantes de mineralização encontrados anteriormente.

### 3.1.3.2– Análise de outros parâmetros

Como feito anteriormente, calculou-se os parâmetros como grau de conversão a CO<sub>2</sub> ( $\phi$ ), eficiência de corrente de mineralização (ECM) e o consumo energético por unidade de massa ( $w$ ), a fim de se obter um comparativo entre a eficiência das duas lâmpadas com a radiação UVC de 5 e 9 W no processo de degradação e mineralização do PCL.

A Figura 3.17 mostra o grau de conversão a CO<sub>2</sub> ( $\phi$ ) e a eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função da  $Q_{ap}$  para o processo acoplado utilizando a lâmpada UVC de 5 e 9 W.

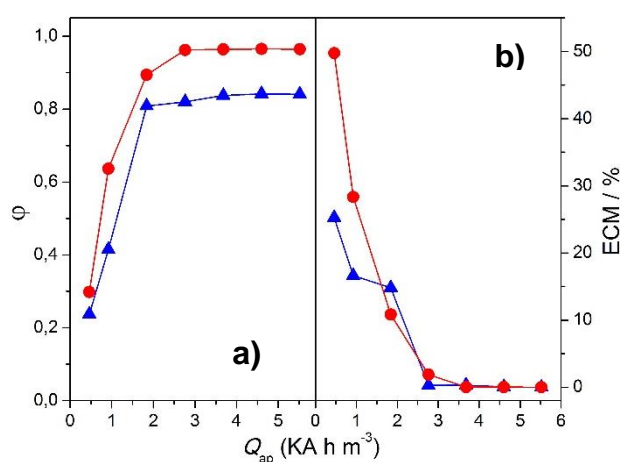


FIGURA 3.17 – **a)** Medida do grau de conversão a CO<sub>2</sub> ( $\phi$ ) e **b)** eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ) para o processo EQ-FQ acoplado e utilizando lâmpada UVC de (▲) 5 W e de (●) 9 W. Condições: 2 g L<sup>-1</sup> de NaCl, pH 3, 25 °C e  $j = 20$  mA cm<sup>-2</sup>.

Analisando-se a Figura 3.17a, observa-se elevados valores de  $\phi$  (próximo de 1, desejado) ao final do tratamento (12 h) quando a lâmpada UVC de 5

ou de 9 W (0,85 e 0,95, respectivamente) é utilizada. Assim, a quase totalidade das moléculas de PCL que sofreram oxidação também foram convertidas a  $\text{CO}_2$ .

De acordo com a Figura 3.17b, pode-se observar praticamente o mesmo comportamento para as duas lâmpadas analisadas, ou seja, após o elevado valor inicial de ECM, este decaiu rapidamente até valores próximos a zero devido à diminuição da carga orgânica no sistema. É importante destacar que a ECM calculada somente leva em consideração a corrente elétrica do processo EQ; contudo, o valor de  $\Delta[\text{COT}]$  engloba o do processo EQ-FQ. De certa forma, ocorre uma maior mineralização no início do processo acoplado quando se utiliza a lâmpada de 9 W, comparativamente com a de 5 W. Isto resulta em um maior valor de  $\Delta[\text{COT}]$  e, conseqüentemente, maiores valores de ECM. Apesar disso, pode-se afirmar que valores similares de ECM, durante o processo, podem ser obtidos com uma lâmpada de potência menor (5 W).

A Figura 3.18 mostra o consumo energético por unidade de massa removida ( $w$ ) em função do percentual de remoção do PCL ou do COT. Para a oxidação do PCL, observa-se valores de  $w$  semelhantes para as duas lâmpadas e inferiores a  $1 \text{ kW h g}^{-1}$  para aproximadamente 100% de oxidação. Como analisado anteriormente, estes baixos valores de  $w$  refletem a elevada taxa de oxidação do PCL. Para os tempos finais de eletrólise, os valores de  $w$  se elevam já que a massa removida do composto é cada vez menor, o que acaba diminuindo o parâmetro  $\Delta[\text{PCL}]$  e aumentando o valor do consumo energético.

Com relação à remoção do COT, os maiores valores de  $w$  encontrados, em comparação com o processo de oxidação, são devidos à maior complexidade do processo de mineralização. Como discutido anteriormente, uma pequena diferença na remoção do COT para as duas lâmpadas UVC foi observado, mesmo não se obtendo a completa mineralização. Obteve-se aproximadamente 85% de remoção da carga orgânica, com consumo energético de  $1 \text{ kW h g}^{-1}$  para a lâmpada de 5 W, em detrimento de  $14 \text{ kW h g}^{-1}$  com 95% de remoção do COT para a lâmpada de 9 W. De certa forma, há um aumento de aproximadamente 14 vezes no consumo energético para um ganho de 10% de remoção do COT, com a lâmpada de 9 em relação a de 5 W.

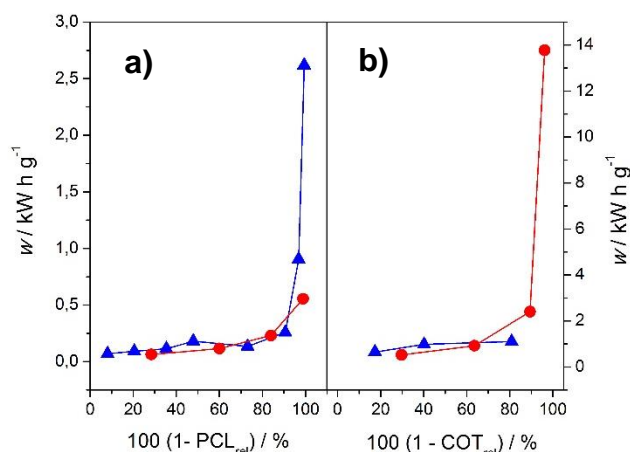


FIGURA 3.18 – Consumo energético por unidade de massa removida ( $w$ ) em função da porcentagem de remoção **a)** do PCL ( $100 (1 - PCL_{rel})$ ) e **b)** do COT ( $100 (1 - COT_{rel})$ ) para o processo EQ-FQ e utilizando uma lâmpada UVC de ( $\blacktriangle$ ) 5 W e de ( $\bullet$ ) 9 W. Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Cabe destacar que somente foram colocados os dados em que houve remoção da carga orgânica na Fig. 3.18b, ou seja, as regiões do patamar na Fig. 3.14b foram desconsideradas no cálculo de  $w$ .

Com relação aos resultados apresentados até aqui, constatou-se que a utilização da lâmpada UVC de 9 W resultou em uma ligeira melhora na mineralização do PCL, em relação a de 5 W. Essa melhora é comprovada quando analisou-se alguns parâmetros como  $\varphi$ , ECM e  $w$ . No entanto, mesmo com os maiores valores de  $\varphi$  e ECM para a lâmpada de 9 W, para um ganho de apenas 10% na remoção do COT, observou-se um consumo energético muito maior para a lâmpada de 9 W do que para a de 5 W. Este fato mostra a desnecessidade de se utilizar a lâmpada de maior potência nominal (9 W). Desse modo, na segunda etapa deste trabalho optou-se por utilizar a lâmpada UVC de 5 W. Assim, nesta etapa serão analisados os efeitos de algumas variáveis operacionais como o pH e a concentração de NaCl. A escolha dessas duas variáveis é devido a sua importância no processo de eliminação de compostos orgânicos utilizando o sistema EQ-FQ, conforme mostrado em pesquisa prévia de nosso grupo<sup>68</sup>.

### 3.2 – Processo eletroquímico-fotoquímico acoplado com lâmpada UVC de 5 W: efeito do pH

O pH da solução pode influenciar o processo de degradação de compostos orgânicos de duas formas: (a) a primeira está relacionada com as propriedades químicas da molécula estudada, como já descrito por Panizza e Cerisola<sup>93</sup>, especificamente com o valor da constante de dissociação ácida da molécula ( $pK_a = 2,3$  para o PCL), desta forma, o pH de interesse deve ser maior que o  $pK_a$  da molécula para que esta se mantenha desprotonada e mais susceptível à oxidação; (b) a segunda está relacionada com a forte dependência das espécies de cloro ativo eletrogeradas com o pH<sup>58</sup> ( $Cl_2$ , HOCl e  $OCl^-$ ), o que irá influenciar a fotogeração do radical  $HO\cdot$  no processo EQ-FQ. Desse modo, verificou-se a influência do pH nos processos de oxidação e de mineralização do PCL utilizando o sistema acoplado com a lâmpada UVC de 5 W.

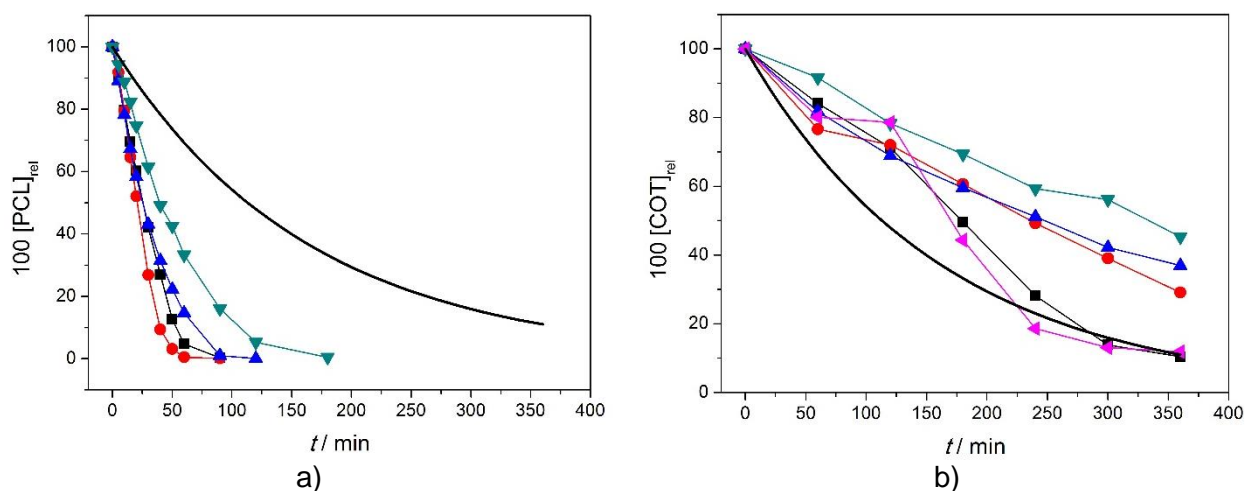


FIGURA 3.19 – Decaimento percentual relativo: **a)** da concentração do PCL ( $100 [PCL]_{rel}$ ) e **b)** do COT ( $100 [COT]_{rel}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo EQ-FQ utilizando uma lâmpada UVC de 5 W e investigando-se distintos valores de pH: (■) sem controle, (◀) repetição do sem controle (●) 3, (▲) 7 e (▼) 11. A linha contínua representa o decaimento teórico para um processo eletroquímico controlado unicamente por transporte de massa. Condições:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

A Figura 3.19 mostra o decaimento percentual relativo do PCL e do COT em função do tempo ( $t$ ) de tratamento para os diferentes valores de pH



analisados. Observa-se que há uma pequena diminuição na taxa (ver Tabelas 3.9 e 3.10) de oxidação do PCL com o aumento do pH de 3 para 7, inclusive para a condição de pH sem controle (onde o pH inicial era 7,7 e ao final do processo atingia valor próximo de 4); contudo, uma diminuição mais significativa é observada para soluções alcalinas. Além disso, como todos os valores de pH analisados se encontram acima do valor de  $pK_a$  da molécula (incluindo a condição onde não houve controle do pH), pode-se inferir que a diminuição da taxa de oxidação está relacionada com o tipo de espécie de cloro ativo gerada (HOCl em soluções ácida e neutra e  $OCl^-$  em solução alcalina) e, conseqüentemente, seu poder oxidante.

Tal característica pode também ser confirmada pela diferença entre os dados experimentais e teórico (linha contínua - sistema controlado por transferência de massa). Além disso, como as espécies do tipo  $OCl^-$  apresentam um baixo rendimento quântico (como mostrado no trabalho de Feng et al.<sup>94</sup>) para a sua reação de homólise mediada pela luz em 254 nm (radiação UVC), em relação à da espécie HOCl, menores concentrações das espécies radicalares ( $HO^\bullet$ , principalmente) irão resultar. No caso das espécies de HOCl, o rendimento quântico da reação de homólise apresenta uma relação linear com a concentração de HOCl, conforme mostrado no trabalho de Feng et al.<sup>94</sup>. Outro fator importante é que as próprias espécies de HOCl e  $OCl^-$  consomem parte do  $HO^\bullet$  produzido (*scavengers*), conforme mostrado no trabalho de Wang et al.<sup>95</sup>; contudo, a cinética deste processo é muito maior para a reação com a espécie  $OCl^-$ . Assim, é de se esperar melhores eficiências de remoção do PCL e do COT para soluções ácidas e neutras, como observado.

No caso da remoção do COT, novamente foram observadas taxas (ver Tabelas 3.11 e 3.12) e níveis de remoção maiores para soluções ácidas e neutras, provavelmente devido à produção de maiores quantidades das espécies  $HO^\bullet$ , conforme discutido anteriormente. Um ponto a ser destacado é com relação à condição em que não houve controle do pH (pH inicial = 7,7 e pH final = 4), visto que houve uma remoção muito maior do COT (mais de 90% e reprodutível) ao final do tratamento. Esse fato, interessante do ponto de vista experimental, permite afirmar que não há necessidade de se monitorar e ajustar o pH ao longo do experimento; contudo, não se sabe ao certo o porquê de tal fenômeno. Acredita-se que este comportamento esteja relacionado a distintos intermediários gerados ao longo da

eletrólise (ou mesmo em suas concentrações) resultando em compostos mais suscetíveis ao ataque pelas espécies radicalares.

Um ponto que deve ser analisado diz respeito às constantes de velocidade ( $k$ ) da reação de oxidação e mineralização do composto orgânico estudado. Os ajustes utilizados para se encontrar o valor dessas constantes de velocidade é feito obedecendo-se uma reação de pseudo-primeira ordem (a mais usual); porém, outras ordens (ordem zero e dois) também puderam ser ajustadas. Uma cinética de pseudo-primeira ordem eletroquímica pode indicar duas hipóteses, segundo Souza et al.<sup>96</sup>: (a) o processo é controlado por transporte de massa e (b) o processo de degradação é mediado por oxidantes, e sua concentração é constante em um processo quase-estacionário. A hipótese (a) mostra que em qualquer densidade de corrente que se trabalhe, desde que esteja acima da densidade de corrente limite (nesse caso,  $j_{lim} \sim 16 \text{ mA cm}^{-2}$ ), o processo deve estar limitado apenas pelo transporte de massa da espécie até a superfície do eletrodo. Para o caso (b) o valor de  $k$  é proporcional à concentração de oxidantes eletrogerados em solução e, nesse caso, proporcional à densidade de corrente aplicada ( $k_{1^a} = k_{2^a}[\text{Ox}]$ ).

Já para um processo onde se obtém reações de ordem zero, frequentemente vista como decomposições químicas, a velocidade da reação é independente de qualquer variável do sistema, ou até da concentração do(s) reagente(s). Neste caso onde se tem a degradação de compostos orgânicos, não há uma dependência da velocidade de reação com a concentração do composto ou com a remoção da carga orgânica; ou seja, dentre as várias etapas para a oxidação e mineralização do composto, aquela que determina a velocidade de reação está relacionado com algum outro processo que está ocorrendo no sistema e, de certa forma, relacionado com as espécies responsáveis pela remoção da carga orgânica em solução.

Definir a cinética de uma reação não é uma tarefa fácil, como será visto a seguir. Os dados referentes às Tabela 3.9 e 3.10 mostram os ajustes realizados para uma reação de ordem 0 e 1, respectivamente, para a oxidação do PCL nos diferentes valores de pH investigados.

TABELA 3.9 – Constantes cinéticas de ordem zero ( $k_0$ ) para a oxidação do PCL nos diferentes valores de pH investigados e utilizando o sistema EQ-FQ com lâmpada UVC de 5 W.

pH	$k_0$ (PCL) / $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$	$R^2$
Sem controle	1,64	0,987
3	1,79	0,944
7	1,49	0,967
11	0,852	0,944

Condições:  $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g L}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e ADE ( $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ).

TABELA 3.10 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1a}$ ) para a oxidação do PCL nos diferentes valores de pH investigados e utilizando o sistema EQ-FQ com lâmpada UVC de 5 W.

pH	$k_{1a}$ (PCL) / $10^{-2} \text{ min}^{-1}$	$R^2$
Sem controle	5,07	0,926
3	7,53	0,928
7	3,25	0,994
11	2,49	0,970

Condições:  $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g L}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e ADE ( $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ).

Analisando-se os dados das constantes de velocidade (com os respectivos coeficientes de correlação), bem como o formato da curva, pode-se concluir que a cinética de reação para a degradação do PCL mostrou um melhor ajuste para uma reação de ordem 1.

Os dados referentes às Tabela 3.11 e 3.12 mostram os ajustes realizados para uma reação de ordem 0 e 1, respectivamente, para a taxa de mineralização do PCL nos diferentes valores de pH investigados.

TABELA 3.11 – Constantes cinéticas de ordem zero ( $k_0$ ) para a mineralização do COT nos diferentes valores de pH avaliados investigados e utilizando o sistema EQ-FQ com lâmpada UVC de 5 W.

pH	$k_0$ (COT) / $10^{-1}$ mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
Sem controle	2,05	0,994
3	1,39	0,978
7	1,26	0,968
11	1,08	0,986

Condições: [NaCl] = 2 g L<sup>-1</sup>, 25 °C,  $j = 20$  mA cm<sup>-2</sup> e ADE (Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>).

TABELA 3.12– Constantes cinéticas de pseudo-primeira ( $k_{1a}$ ) para a mineralização do COT nos diferentes valores de pH avaliados investigados e utilizando o sistema EQ-FQ com lâmpada UVC de 5 W.

pH	$k_{1a}$ (COT) / $10^{-3}$ min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
Sem controle	6,70	0,951
3	3,20	0,977
7	2,70	0,998
11	2,20	0,989

Condições: [NaCl] = 2 g L<sup>-1</sup>, 25 °C,  $j = 20$  mA cm<sup>-2</sup> e ADE (Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>).

De acordo com os dados das constantes de velocidade, e seus respectivos coeficientes de correlação, bem como o formato das curvas experimentais, novamente acredita-se que a mineralização do PCL mostrou um melhor ajuste para uma cinética de ordem 1.

Com base neste resultados, os próximos experimentos foram feitos sem o controle do pH da solução.

### 3.3 – Processo eletroquímico-fotoquímico acoplado com lâmpada UVC de 5 W: efeito da concentração de NaCl

A concentração de NaCl ([NaCl]) é de extrema importância para o sistema EQ-FQ, pois a concentração de espécies de cloro ativo eletrogeradas e,

consequentemente, a quantidade de radicais HO• fotogerados, apresenta uma relação direta com a concentração de íons Cl<sup>-</sup> em solução.

A Figura 3.20 mostra o decaimento relativo da concentração do PCL e do COT, em função do tempo ( $t$ ) de tratamento para o sistema EQ-FQ utilizando distintas concentrações de NaCl. Analisando-se as figuras fica claro que a presença de íons Cl<sup>-</sup> em solução resulta em um aumento considerável na taxa de oxidação e de mineralização do PCL, conforme será mostrado nas tabelas a seguir. Este comportamento está relacionado com o aumento contínuo na quantidade de espécies de cloro ativo eletrogeradas e, consequentemente, no de suas espécies radicalares fotogeradas com a irradiação UVC.

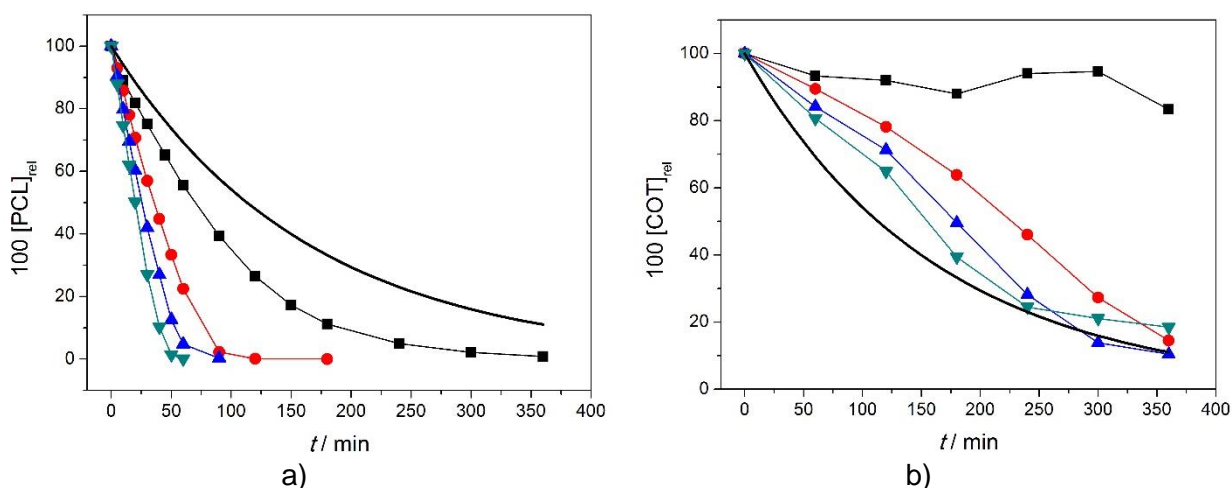


FIGURA 3.20 – Decaimento percentual relativo: **a)** da concentração do PCL ( $100 [PCL]_{rel}$ ) e **b)** do COT ( $100 [COT]_{rel}$ ) em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo EQ-FQ utilizando uma lâmpada UVC de 5 W e investigando-se as diferentes concentrações de NaCl utilizadas: (■) 0, (●) 1, (▲) 2 e (▼) 4 g L<sup>-1</sup>. A linha contínua representa o decaimento teórico para um processo eletroquímico controlado unicamente por transporte de massa. Condições: sem controle de pH, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Na condição de ausência de NaCl, apesar da completa oxidação do PCL ao final do tratamento, praticamente não houve mineralização. Isto significa que houve acúmulo de intermediários reacionais recalcitrantes em solução (processo eletroquímico-químico). Esses resultados mostram a relação direta entre a eficiência de remoção da carga orgânica utilizando o sistema EQ-FQ com o ADE e a presença de íons Cl<sup>-</sup> em solução. Adicionalmente, a curva teórica para um sistema controlado

unicamente por transferência de massa permaneceu próxima a curva para a condição de ausência de NaCl durante a oxidação do PCL, indicando ausência de reações químicas mediadas por oxidantes no interior da solução, o que comprova mais uma vez a eficácia das espécies de cloro ativo na oxidação de compostos orgânicos.

As Tabelas 3.13 e 3.14 mostram as constantes de velocidade ( $k$ ) calculadas utilizando-se os ajustes necessários para uma reação de ordem 0 e ordem 1. Analisando os dados de  $k$  (baseando-se no formato das curvas experimentais), percebe-se que a cinética de reação para a oxidação do PCL pode ser melhor ajustada a uma cinética de ordem 1. Entretanto, para ambos os casos, observa-se que os menores valores de  $k$  são obtidos para as condições onde não houve a adição de íons  $\text{Cl}^-$  ao meio, como esperado. Além disso, os valores de  $k$  aumentam com a concentração de NaCl.

TABELA 3.13 – Constantes cinéticas de ordem zero ( $k_0$ ) para a oxidação do PCL nos diferentes valores de concentração de NaCl investigados e utilizando o sistema EQ-FQ com lâmpada UVC de 5 W.

[NaCl] / g L <sup>-1</sup>	$k_0$ (PCL) / mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
0	0,520	0,966
1	1,25	0,997
2	1,64	0,987
4	2,08	0,980

Condições: Sem controle de pH, 25 °C,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e ADE ( $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ).

TABELA 3.14 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{1a}$ ) para a degradação do PCL nos diferentes valores de concentração de NaCl investigados e utilizando o sistema EQ-FQ com lâmpada UVC de 5 W.

[NaCl] / g L <sup>-1</sup>	$k_{1a}$ (PCL) / 10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
0	1,32	0,991
1	2,47	0,979
2	5,07	0,926
4	5,74	0,941

Condições: Sem controle de pH, 25 °C,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e ADE ( $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ).

Os valores de  $k$  para a remoção do COT, ajustados para cinéticas de ordem 0 e 1, estão mostrados nas Tabelas 3.15 e 3.16. Percebe-se que os melhores ajustes foram obtidos para reações de ordem zero. Como descrito por Montes et al.<sup>68</sup>, tal processo pode estar relacionado à fotogeração de espécies HO•; contudo, ainda não há uma explicação definitiva.

TABELA 3.15 – Constantes cinéticas de ordem zero ( $k_0$ ) para a remoção do COT nos diferentes valores de concentração de NaCl investigados e utilizando o sistema EQ-FQ com lâmpada UVC de 5 W.

[NaCl] / g L <sup>-1</sup>	$k_0$ (COT) / 10 <sup>-1</sup> mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
0	0,322	0,911
1	1,64	0,991
2	2,05	0,994
4	2,03	0,969

Condições: Sem controle de pH, 25 °C,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e ADE (Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>).

TABELA 3.16 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ( $k_{1a}$ ) para a remoção do COT nos diferentes valores de concentração de NaCl investigados e utilizando o sistema EQ-FQ com lâmpada UVC de 5 W.

[NaCl] / g L <sup>-1</sup>	$k_{1a}$ (COT) / 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
0	0,500	0,927
1	5,20	0,906
2	6,70	0,951
4	5,60	0,973

Condições: Sem controle de pH, 25 °C,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e ADE (Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>).

Devido aos valores próximos das taxas de oxidação e de mineralização obtidos utilizando-se NaCl de 1 a 4 g L<sup>-1</sup> e, considerando-se que altas quantidades deste sal podem apresentar desvantagens como a formação de elevadas concentrações de espécies organocloradas em solução, optou-se por adotar a concentração de 1 g L<sup>-1</sup> de NaCl.

A Figura 3.21 mostra o grau de conversão a CO<sub>2</sub> ( $\varphi$ ) em função da  $Q_{ap}$  para o processo acoplado utilizando a lâmpada UVC de 5 W para algumas concentrações de NaCl investigadas.

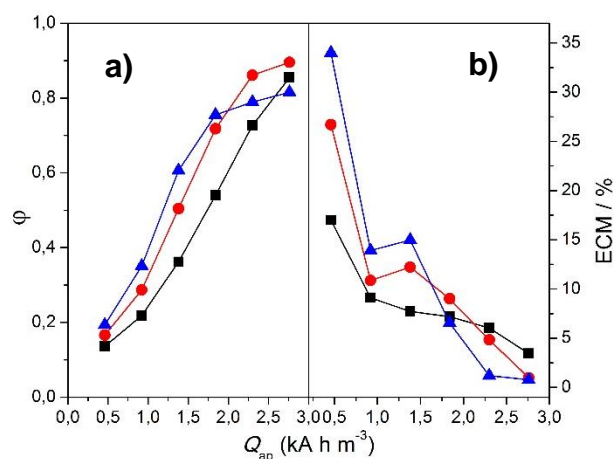


FIGURA 3.21 – **a)** Medida do grau de conversão a CO<sub>2</sub> ( $\phi$ ) e **b)** eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ) para o processo EQ-FQ acoplado e utilizando lâmpada UVC de 5 W para algumas concentrações de NaCl investigadas: (■) 1, (●) 2 e (▲) 4 g L<sup>-1</sup>. Condições: pH sem controle, 25 °C e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Analisando-se a Figura 3.21 percebe-se valores muito semelhantes de  $\phi$  (~0,90) ao se variar a concentração de NaCl de 1 a 2 g L<sup>-1</sup>, ou seja, a quase totalidade das moléculas de PCL oxidadas em solução foram convertidas a CO<sub>2</sub>. Com relação à ECM, observa-se o comportamento típico descrito anteriormente para outras condições de análise: após o elevado valor inicial (pouco menor para a condição de 1 g L<sup>-1</sup> de NaCl), há uma queda associada à remoção da carga orgânica e consequente aumento das reações parasitas de desprendimento de O<sub>2</sub>.

Desse modo, as análises restantes foram realizadas utilizando-se 1 g L<sup>-1</sup> de NaCl e sem o controle de pH, devido à economia de reagentes além de se evitar a maior produção de espécies organocloradas quando se utiliza altas concentrações deste sal no meio reacional, como reportado por Costa et al.<sup>97</sup>, Neto et al.<sup>56</sup> (2009), Alves et al.<sup>63</sup> e Neto et al.<sup>98</sup> (2009).

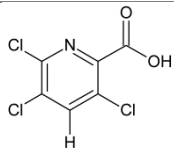
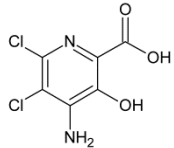
### 3.4 –Intermediários reacionais

De modo a identificar os intermediários gerados durante a degradação do PCL utilizando o processo EQ-FQ, realizou-se o ensaio de CL-EM/EM, em que o tempo total de tratamento foi de 8 h.



A Tabela 3.17 mostra os principais intermediários reacionais encontrados durante a utilização do método acoplado para a degradação do PCL, bem como os tempos de retenção e os principais íons fragmento daqueles intermediários. Somente foi possível a identificação de dois subprodutos utilizando o método CL-EM/EM, decorrente da perda de amina ( $m/z$  226) e de cloreto ( $m/z$  223) com a consequente hidroxilação, neste último caso. Este último subproduto pode ser um indício da produção *in situ* de radicais HO• advindo da reação de homólise do HOCl, como já reportado por Montes et al.<sup>68</sup> utilizando o mesmo processo EQ-FQ para a degradação do herbicida tebutiuron. A molécula inicial do PCL, que apresenta relação  $m/z$  241 e pico de intensidade muito baixa, apresentou perdas de H<sub>2</sub>O e CO. As Figuras B1 a B3 do Apêndice, mostram a rota de fragmentação dos dois íons moleculares, inclusive a do PCL, detectados por CL-EM/EM.

TABELA 3.17 – Principais intermediários reacionais encontrados durante a degradação do herbicida PCL utilizando o processo EQ-FQ com a lâmpada UVC de 5 W.

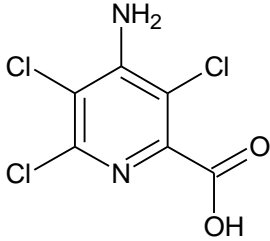
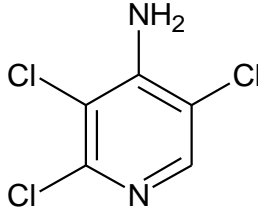
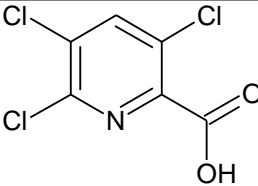
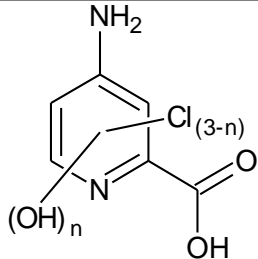
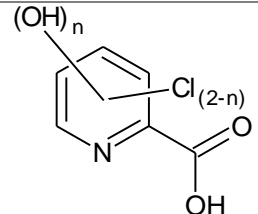
Massa Molar / (g mol <sup>-1</sup> )	Tempo de retenção / min	Íon molecular (M-H) <sup>+</sup> / Da	Principais íons fragmentos / Da	Estrutura química proposta
<b>225</b>	9,0	226	208 e 180	
<b>222</b>	6,7	223	205 e 195	

Condições: 1,0 g L<sup>-1</sup> de NaCl, sem controle de pH, 25 °C,  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e ADE (Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>).

Como reportado na seção 1, há uma carência de trabalhos na literatura utilizando o processo EQ-FQ na oxidação e mineralização do PCL, bem como da identificação de seus intermediários reacionais. Alguns trabalhos<sup>99; 100</sup>, como o de Ozcan et al.<sup>101</sup>, utilizaram o processo eletro-Fenton em que a identificação dos intermediários reacionais foi realizada por técnicas de cromatografia líquida ou gasosa acopladas com espectrometria de massas. Como mostra a Tabela 3.18, somente foi reportado cinco estruturas químicas dos intermediários ao longo do

processo eletro-Fenton, sendo que o mecanismo reacional proposto inclui desde hidroxilações no anel piperidínico a perdas de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NH}_4^+$ .

TABELA 3.18 – Subprodutos produzidos durante a degradação do PCL pelo método Eletro-Fenton. Tabela retirada e adaptada de Ozcan et al.<sup>101</sup>. “Tabela reproduzida com permissão do *Journal of Hazardous Materials*, (2016). Copyright© 2016, Journal of Hazardous Materials.”

Tempo de retenção / min	Íon molecular (M-H) <sup>+</sup> / Da	Estrutura química proposta
31,70	241	
13,21	196	
18,75	297	
11,12	223	
18,92	351	

Condições: Método eletro-Fenton ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ),  $I = 100 \text{ mA}$  e  $\text{pH } 3$ .

### 3.5 – Análise comparativa com um sistema puramente eletroquímico utilizando um anodo de diamante dopado com boro (DDB)

A fim de se avaliar o desempenho do processo EQ-FQ, após as melhores condições de oxidação e de mineralização serem obtidas para o PCL e baseando-se nos valores de  $\varphi$ , ECM e  $w$ , realizou-se um ensaio adicional *somente* utilizando o sistema eletroquímico (sem irradiação UVC) com um anodo de DDB (EQ-DDB) para efeito comparativo e nas mesmas condições otimizadas anteriormente para o processo acoplado.

A Figura 3.22 mostra o decaimento percentual relativo do PCL e do COT para ambos os sistemas (EQ-FQ e EQ-DDB) em função da  $Q_{ap}$ .

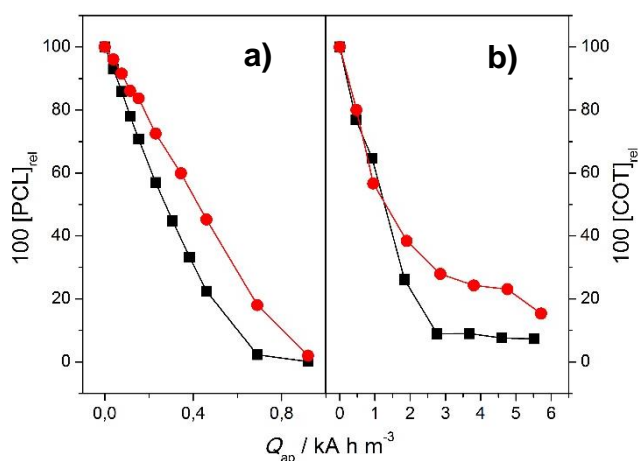


FIGURA 3.22 – Decaimento relativo: **a)** da concentração do PCL ( $100 [\text{PCL}]_{\text{rel}}$ ) e **b)** do COT ( $100 [\text{COT}]_{\text{rel}}$ ) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ) para os sistemas (■) EQ-FQ (com ADE e lâmpada UVC de 5 W) e (●) EQ (com anodo de DDB sem luz UVC). Condições:  $1 \text{ g L}^{-1}$  NaCl, sem controle de pH,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

No caso da oxidação do herbicida, o sistema EQ-FQ e o sistema EQ-DDB requereram aproximadamente  $1,0 \text{ kA h m}^{-3}$ , sendo que também apresentaram constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem relativamente próximas ( $0,0223 \text{ min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,989$  para o processo EQ-FQ com ADE e  $0,0132 \text{ min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,984$  para o tratamento EQ-DDB). Durante o processo de mineralização, o sistema EQ-FQ apresentou melhores percentuais de remoção do COT ( $\sim 93\%$  de remoção da carga

orgânica após 12 h de tratamento) em relação ao EQ-DDB (~85% de remoção da carga orgânica após 12 h de tratamento), com elevada taxa de mineralização ( $0,00489 \text{ min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,972$  para o processo EQ-FQ com ADE e  $0,00303 \text{ min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,959$  para o tratamento EQ-DDB). Além disso, há uma tendência de permanência de uma certa carga orgânica residual para ambos os processos, provavelmente devido à geração de ácidos carboxílicos.

A Figura 3.23 mostra o grau de conversão a  $\text{CO}_2$  ( $\phi$ ) e a eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função da  $Q_{ap}$ .

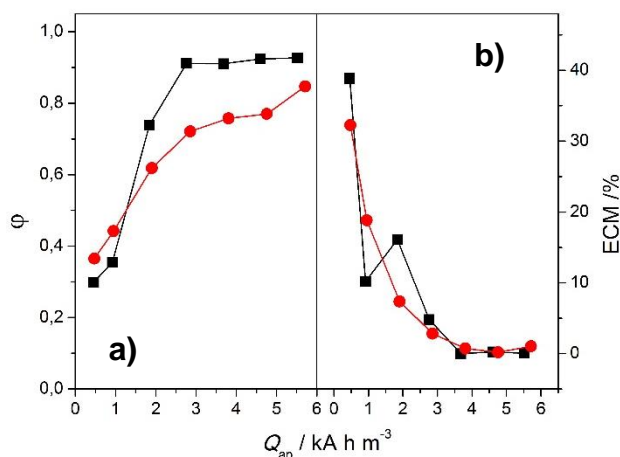


FIGURA 3.23 – **a)** Medida do grau de conversão a  $\text{CO}_2$  ( $\phi$ ) e da **b)** eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função da carga elétrica aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada ( $Q_{ap}$ ) para os processos (■) EQ-FQ (com ADE e lâmpada UVC de 5 W) e (●) EQ (com anodo de DDB sem luz UVC). Condições:  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$ , sem controle de pH,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Analisando-se a Figura 3.23a, percebe-se que apesar do processo EQ-DDB apresentar valores iniciais de  $\phi$  superiores àqueles utilizando o processo EQ-FQ, ao final do tratamento este último processo obteve os maiores valores de  $\phi$  (chegando próximo de 1) em detrimento dos valores praticamente constantes obtidos para o processo EQ-DDB. Assim, a conversão das moléculas oxidadas de PCL a  $\text{CO}_2$  é maior para o processo acoplado do que para o processo EQ-DDB. Com relação à ECM, valores muito similares foram obtidos durante todo o tratamento para o processo EQ-FQ e EQ-DDB; isso fica mais marcante quando se observa os pontos finais do tratamento com valores de ECM muito próximos. Como era de se esperar, a diminuição da ECM com a  $Q_{ap}$  é decorrente da diminuição da

carga orgânica dissolvida em solução e aumento das reações paralelas, como oxidação da água.

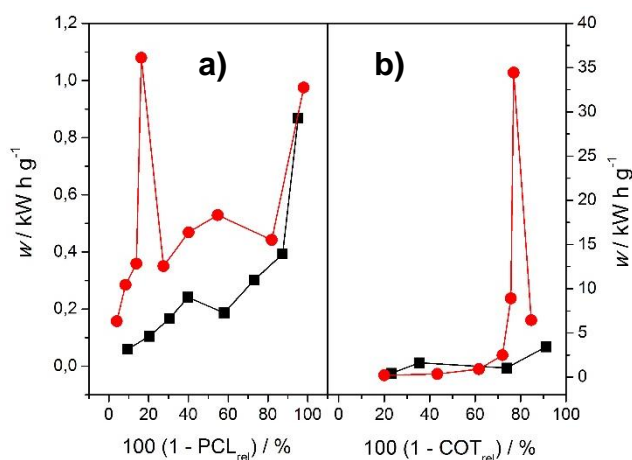


FIGURA 3.24 – Consumo energético por unidade de massa removida ( $w$ ) em função da percentagem de remoção **a)** do PCL ( $100 ((1-\text{PCL}_{\text{rel}}))$ ) e **b)** do COT ( $100 (1-\text{COT}_{\text{rel}})$ ) para os processos (■) EQ-FQ (com ADE e lâmpada UVC de 5 W) e (●) EQ (com anodo de DDB sem luz UVC). Condições:  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$ , sem controle de pH,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

A Figura 3.24 mostra os valores do consumo energético por unidade de massa removida ( $w$ ) de PCL e COT em função da remoção percentual de PCL e de COT. Percebe-se que para a completa degradação do herbicida, o consumo energético foi praticamente o mesmo para os dois processos, cerca de  $1 \text{ kW h g}^{-1}$ . Por outro lado, para a remoção da carga orgânica, o sistema EQ-FQ e o EQ-DDB apresentaram uma pequena diferença nos valores de  $w$ : para 93% de remoção o sistema EQ-FQ consumiu  $\sim 3,5 \text{ kW h g}^{-1}$ , em detrimento dos  $\sim 6,4 \text{ kW h g}^{-1}$  consumidos pelo processo EQ-DDB para remoção de 85% do COT, mesmo o processo acoplado tendo um gasto adicional com a utilização da lâmpada de vapor de Hg. Cabe destacar que as bruscas variações de  $w$  devem-se aos maiores ou menores valores de remoção percentual de PCL ou de COT em um dado  $\Delta t$ .

Todos os dados apresentados confirmam que o processo EQ-FQ se caracteriza como uma alternativa viável, em comparação com o tratamento EQ-DDB, para a degradação de compostos orgânicos sintéticos utilizando um sistema simples e com ânodos disponíveis comercialmente no Brasil.

### 3.6 – Determinação de ácidos carboxílicos de cadeia curta para o tratamento EQ-FQ e eletroquímico (EQ-DDB)

Antes da conversão das moléculas de PCL a  $\text{CO}_2$ , o processo de degradação de compostos orgânicos pode gerar inúmeros intermediários de reação. Neste sentido, além de alguns já mostrados anteriormente, os ácidos carboxílicos de cadeia curta são os intermediários em que quase todas as moléculas são transformadas antes de serem convertidas a  $\text{CO}_2$ . Desse modo, verificou-se a formação dos ácidos carboxílicos de cadeia curta para o sistema EQ-FQ e EQ-DDB.

A Figura 3.25 mostra a evolução da concentração dos ácidos carboxílicos identificados em função do tempo de tratamento para o processo EQ-FQ acoplado. Os principais ácidos carboxílicos identificados (obtidos a partir da comparação de tempos de retenção conforme mostra a Tabela C.1) para o processo acoplado foram: ácido acético, oxâmico, propiônico, tartrônico e dicloroacético. Este último foi identificado durante praticamente todo o processo EQ-FQ, permanecendo em  $1,78 \text{ mg L}^{-1}$  ao final das 8 h de experimento. Além desses ácidos, foram observados resquícios de alguns outros ácidos como: ácido cítrico, fórmico, maleico e tartárico.

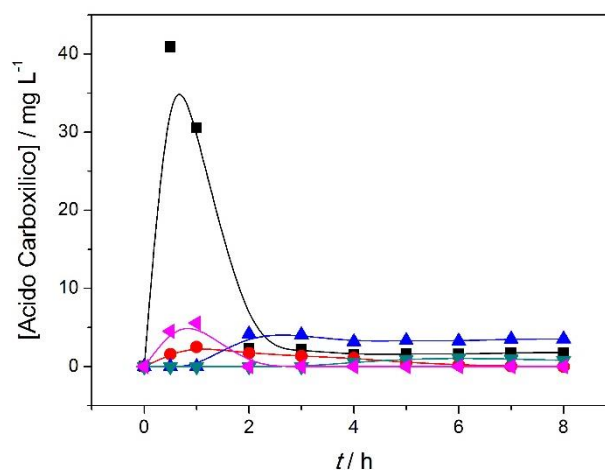


FIGURA 3.25 – Evolução da concentração dos ácidos carboxílicos identificados em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo EQ-FQ utilizando uma lâmpada UVC de 5 W: ácido acético (▼), ácido dicloroacético (■), ácido oxâmico (●), ácido propiônico (◆) e ácido tartrônico (▲). Condições:  $1 \text{ g L}^{-1}$  NaCl, sem controle de pH,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Similarmente, a Figura 3.26 mostra a evolução da concentração dos ácidos carboxílicos identificados em função do tempo de tratamento para o processo EQ-DDB. Os principais ácidos carboxílicos identificados foram: ácido acético, ácido fórmico, ácido málico, ácido malônico, ácido oxálico, ácido pirúvico, ácido succínico e ácido cloroacético.

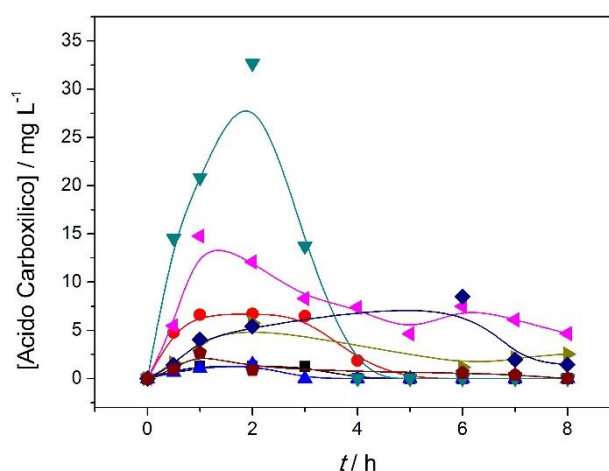


FIGURA 3.26 – Evolução da concentração dos ácidos carboxílicos identificados em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o processo EQ/DDB sem a utilização de lâmpada UVC: ácido acético ( $\blacktriangleleft$ ), ácido cloroacético ( $\blacktriangledown$ ), ácido fórmico ( $\blacklozenge$ ), ácido málico ( $\blacktriangleright$ ), ácido malônico ( $\blacktriangle$ ), ácido oxálico ( $\blacksquare$ ), ácido pirúvico ( $\bullet$ ) e ácido succínico ( $\blacklozenge$ ). Condições:  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$ , sem controle de pH,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Um dado interessante do processo EQ-DDB é que, além do ácido cloroacético que foi removido ao longo das 8 h de tratamento, foi identificado grandes concentrações do ácido dicloroacético, que não foi totalmente removido ao final das 8 h de eletrólise. Outro dado interessante que foi observado é que somente para o processo EQ-DDB foi identificado o ácido oxálico, que é considerado o ácido mais recalcitrante e final, dentre os ácidos carboxílicos antes da conversão a  $\text{CO}_2$ , como mostrado por Garcia-Segura et al.<sup>102</sup>

### 3.7 – Ensaio de toxicidade com a bactéria *Escherichia coli* K12 para o processo EQ-FQ

A fim de analisar a toxicidade da solução inicial (antes do início do tratamento) bem como das soluções nos diferentes tempos ao longo do tratamento, realizou-se o ensaio de toxicidade utilizando a bactéria *Escherichia Coli* (*E. coli*) de modo a avaliar se o processo EQ-FQ poderia gerar subprodutos mais tóxicos do que o composto inicial. Vale ressaltar que a escolha dessa bactéria se deve principalmente por ser considerada como um indicador de qualidade da água e de alimentos, além de se encontrar no trato gastrointestinal de seres humanos e outros animais.

A fim de se evitar que outros interferentes afetassem a toxicidade das soluções, como por exemplo cloro ativo e  $H_2O_2$ , as amostras eletrolisadas foram submetidas a um tratamento onde era adicionado excesso de solução concentrada de  $Na_2S_2O_3$  (tipicamente 3 gotas). A Figura 3.27 mostra o percentual de inibição das amostras das soluções tratadas utilizando-se o processo EQ-FQ em função do tempo de tratamento.

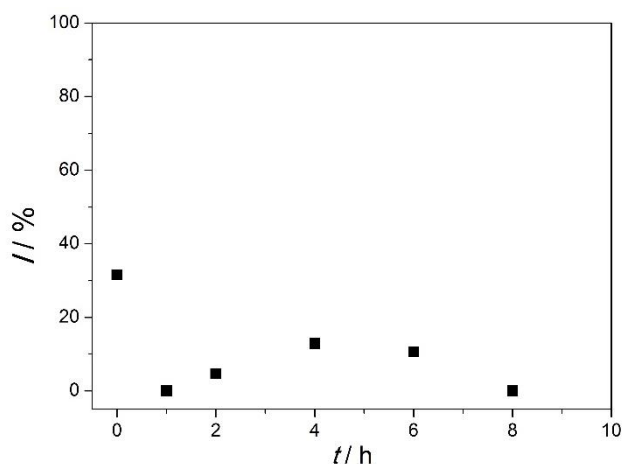


FIGURA 3.27 – Percentagem média de inibição ( $I$ ) da bactéria *Escherichia Coli* em função do tempo de tratamento ( $t$ ) para o sistema EQ-FQ utilizando uma lâmpada UVC de 5 W. Condições:  $1\text{ g L}^{-1}$  NaCl, sem controle de pH,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $j = 20\text{ mA cm}^{-2}$ .

Analisando a Figura 3.27 observa-se que a maior percentagem de inibição (~30%) foi obtida para a amostra inicial, porém, esse valor é pouco significativo já que as medidas experimentais apresentaram uma elevada dispersão



(não mostrada na Fig. 3.27). Tal dispersão é devido ao procedimento experimental, em que a absorvância de soluções turvas resultantes do crescimento das unidades formadoras de colônia da *E. coli* é medida, ao invés de sua turbidez. Ao longo do tratamento, obteve-se um máximo de inibição na metade do processo (4 h) e que não condiz com o máximo na concentração encontrada do ácido dicloroacético. Assim, acredita-se que a variação observada no percentual da inibição não esteja relacionada a um acúmulo de subprodutos tóxicos, mas simplesmente a uma dispersão natural dos dados.

Os resultados de avaliação da toxicidade obtidos permitem afirmar que a metodologia para a determinação da toxicidade utilizando a bactéria *E. Coli* não foi adequado (resultado esse não esperado), já que o herbicida PCL apresenta uma alta toxicidade (classe I - extremamente tóxico - de acordo com a Anvisa). Desse modo, é recomendado um estudo mais detalhado do teste (inclusive mudando o tipo de resposta: turbidez ao invés de absorvância) variando-se a concentração inicial do PCL até a obtenção do valor da concentração inibitória mínima. Além disso, outras metodologias poderiam ser estudadas, com outros microrganismos que sejam mais sensíveis ao PCL na concentração utilizada ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), e que sejam resistentes às elevadas concentrações de sais em solução. Um possível candidato que contempla esta última característica seria o microcrustáceo *Artemia salina*; contudo, na concentração testada ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) não foi observado nenhum efeito tóxico para este microrganismo.

# **CONCLUSÕES**

## 4 – Conclusões

As análises e discussão dos resultados referentes à aplicação do processo acoplado EQ-FQ utilizando um ADE e luz UVA/UVC durante a oxidação e mineralização do herbicida PCL, permitiram chegar a diversas conclusões, que são resumidas a seguir.

O sistema EQ-FQ mostrou-se eficiente na oxidação e mineralização do PCL na presença de íons  $\text{Cl}^-$ . Além disso, devido à participação do radical  $\text{HO}\cdot$ , advindo da homólise da espécie  $\text{HOCl}$ , na oxidação e mineralização do herbicida, esta metodologia pode ser classificada como um processo oxidativo avançado.

Para a primeira etapa deste trabalho, em que variou-se a concentração inicial de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e a potência nominal da lâmpada UVA, os melhores resultados obtidos foram com uma lâmpada de 9 W e na presença de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , o que confirma a possível homólise do  $\text{HOCl}$  (processo *tipo* fotoeletro-Fenton) com geração de espécies radicalares com maior poder oxidante, como o  $\text{HO}\cdot$ . Resultados mais promissores poderiam ser obtidos utilizando-se lâmpadas com maior potência nominal, além da possível aplicação da radiação solar.

O tratamento EQ-FQ utilizando radiação UVC, além de não depender da concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em solução, mostrou que a lâmpada de menor potência nominal (5 W) foi a mais adequada para se atingir um boa relação entre consumo energético e remoção da carga orgânica, além de apresentar elevadas taxas de oxidação e mineralização e altos valores para o grau de conversão a  $\text{CO}_2$ . Adicionalmente, estes resultados estão em concordância com outros processos oxidativos avançados (como reação de Fenton ou utilizando anodos de maior poder oxidante).

A utilização de lâmpadas UVC, ao invés das UVA's, apresentaram melhores taxas de mineralização, além de não estarem atreladas à utilização de soluções ácidas, devido à homólise da espécie  $\text{HOCl}$  pela linha de emissão em 254 nm (ausente na lâmpada UVA).

Na segunda etapa do trabalho, soluções ácidas e neutras apresentaram os melhores resultados de oxidação e mineralização do PCL, devido principalmente a espécie predominante  $\text{HOCl}$  que, sob irradiação UVC, sofre homólise gerando os radicais. Acredita-se que estas espécies foram geradas devido ao decaimento da concentração de cloro ativo, medido por titulação iodométrica.

A concentração de NaCl é uma variável muito importante do processo acoplado, visto que há uma relação direta entre o aumento da concentração de NaCl e a eficiência de degradação do PCL. Isto é decorrente do aumento da concentração de cloro ativo eletrogerado e, conseqüentemente, aumento das espécies radiculares do tipo HO• e Cl•.

Apesar de detectados durante a degradação do PCL utilizando o processo EQ-FQ, os ácidos carboxílicos clorados de cadeia curta foram completamente eliminados, ou apresentaram concentrações muito pequenas (próximo ao limite de detecção) ao final do tratamento. Um dos dois intermediários reacionais detectados por CL-EM/EM indicam que a molécula de PCL sofreu reação de hidroxilação, confirmando que a homólise do HOCl resulta em radicais principalmente do tipo HO•. Outras técnicas (como CG-EM/EM) poderiam ser utilizadas para a detecção de outros intermediários e conseqüente elaboração de um possível mecanismo de degradação do PCL.

Em função da similaridade dos parâmetros analisados ( $\varphi$ , ECM,  $w$ ), o processo EQ-FQ se caracteriza como uma alternativa viável, em comparação com o tratamento puramente eletroquímico utilizando o anodo de DDB e na presença de íons Cl<sup>-</sup>, visto que maiores níveis de mineralização foram obtidos.

O teste de toxicidade realizado com a bactéria *Escherichia coli* K12 mostrou que a bactéria não é sensível para a determinação da toxicidade do PCL tanto na concentração inicial investigada quanto no decorrer do tratamento. Neste sentido, recomenda-se buscar outras metodologias que possam apresentar sensibilidade ao PCL na concentração inicial estudada.

Por fim, e levando-se em consideração todos os parâmetros analisados neste trabalho, bem como o ensaio comparativo com o método eletroquímico utilizando o anodo de DDB, o processo EQ-FQ acoplado se caracteriza como uma opção muito interessante e economicamente viável, já que utiliza um material de anodo comercialmente disponível, para a degradação de contaminantes orgânicos.

# **Referências Bibliográficas**

## 5 – Referências Bibliográficas

1. VILLELA, S. M. & MATTOS, A. "Hidrologia aplicada." 2 ed. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil Ltda., 1980.
2. PAGGA, U. & BROWN, D. "The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests". *Chemosphere*, **15**: 479–491, 1986.
3. 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**: 287–303, 2012.
4. CHEQUER, F. M. D.; LIZIER, T. M.; DE FELÍCIO, R.; ZANONI, M. V. B.; DEBONSI, H. M.; LOPES, N. P.; MARCOS, R. & DE OLIVEIRA, D. P. "Analyses of the genotoxic and mutagenic potential of the products formed after the biotransformation of the azo dye Disperse Red 1". *Toxicol. In Vitro*, **25**: 2054–2063, 2011.
5. BILA, D. M. & DEZOTTI, M. "Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências". *Quím. Nova*, **30**: 651, 2007.
6. MUNEER, M.; QAMAR, M.; SAQUIB, M. & BAHNEMANN, D. W. "Heterogeneous photocatalysed reaction of three selected pesticide derivatives, propham, propachlor and tebuthiuron in aqueous suspensions of titanium dioxide". *Chemosphere*, **61**: 457–468, 2005.
7. FERREIRA, E.; PROCÓPIO, S. O.; GALON, L.; FRANCA, A. C.; CONCENÇO, G.; SILVA, A. A.; SPIAZU, I.; SILVA, A. F.; TIRONI, S. P. & ROCHA, P. R. R. "Weed management in raw sugarcane". *Planta Daninha*, **28**: 915, 2010.
8. LEE, D. J.; SENSEMAN, S. A.; SCIUMBATO, A. S.; JUNG, S.C. & KRUTZ, L. J. "The effect of titanium dioxide alumina beads on the photocatalytic degradation of picloram in water". *J. Agric. Food Chem.* **51**: 2659–2664, 2003.
9. MACIEL, G. M.; INÁCIO F. D.; SÁ-NAKANISHI, A. B. de; HAMINIUK, C. W. I.; CASTOLDI, R.; COMAR, J. F.; BRACHT, A. & PERALTA, R. M. "Response of *Ganoderma lucidum* and *Trametes* sp. to the herbicide picloram: Tolerance, antioxidants and production of ligninolytic enzymes". *Pestic. Biochem. Physiol.*, **105**: 84–92, 2013.
10. PADOLEY, K. V.; MUDLIAR, S. N. & PANDEY, R. A. "Heterocyclic nitrogenous pollutants in the environment and their treatment options – An overview". *Bioresour. Technol.*, **99**: 4029–4043, 2008.

11. SUBEDI, B.; LEE, S.; MOON, H. B. & KANNAN, K. "Emission of artificial sweeteners, select pharmaceuticals, and personal care products through sewage sludge from wastewater treatment plants in Korea". *Environ. Int.*, **68**: 33–40, 2014.
12. ANJANEYULU, Y.; SREEDHARA CHARY, N. & SAMUEL SUMAN RAJ. D. "Decolourization of industrial effluents – Available methods and emerging technologies – A Review". *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **4**: 245–273, 2005.
13. BERTAZZOLI, R. & PELEGRINI, R. "Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico". *Quím. Nova*, **25**: 477–482, 2002.
14. SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S. & GOVINDWAR, S. P. "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review". *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **42**: 138–157, 2011.
15. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants". *Chem. Rev.*, **109**: 6541–6569, 2009.
16. AQUINO, J. M.; IRIKURA, K.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "A comparison of electrodeposited Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> and Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anodes in the electrochemical degradation of the direct yellow 86 dye". *Quím. Nova*, **33**: 2124–2129, 2010.
17. COLEDAM, D. A. C.; AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Influence of chloride-mediated oxidation on the electrochemical degradation of the direct black 22 dye using boron-doped diamond and  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anodes". *Quím. Nova*, **37**: 1312–1317, 2014.
18. DA SILVA, R. G.; AQUINO NETO, S. & DE ANDRADE, A. R. "Electrochemical degradation of reactive dyes at different DSA<sup>®</sup> compositions". *J. Braz. Chem. Soc.*, **22**: 126–133, 2011.
19. PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of the herbicide picloram using a filter-press flow reactor with a boron-doped diamond or  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anode". *Electrochim. Acta*, **179**: 588–598, 2015.

20. MADSEN, H. T.; SØGAARD, E. G. & MUFF, J. "Study of degradation intermediates formed during electrochemical oxidation of pesticide residue 2,6-dichlorobenzamide (BAM) at boron doped diamond (BDD) and platinum–iridium anodes". *Chemosphere*, **109**: 84–91, 2014.
21. ZHAO, X.; HOU, Y.; LIU, H.; QIANG, Z. & QU, J. "Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism". *Electrochim. Acta*, **54**: 4172–4179, 2009.
22. COLEDAM, D. A. C.; AQUINO, J. M.; SILVA, B. F.; SILVA, A. J. & ROCHA-FILHO, R. C. "Electrochemical mineralization of norfloxacin using distinct boron-doped diamond anodes in a filter-press reactor, with investigations of toxicity and oxidation by-products". *Electrochim. Acta*, **213**: 856–864, 2016.
23. DIRANY, A.; SIRÉS, I.; OTURAN, N. & OTURAN, M. A. "Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water". *Chemosphere*, **81**: 594–602, 2010.
24. BRILLAS, E. & MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review". *Appl. Catal. B Environ.*, **166–167**: 603–643, 2015.
25. RADJENOVIC, J. & SEDLAK, D. L. "Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water". *Environ. Sci. Technol.*, **49**: 11292–11302, 2015.
26. CHEN, G. "Electrochemical technologies in wastewater treatment". *Sep. Purif. Technol.*, **38**: 11–41, 2004.
27. RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. & SWAIN, G. M. "Electrochemistry and the environment". *J. Appl. Electrochem.*, **24**: 1077-1091, 1994.
28. ALFARO, M. A. Q.; FERRO, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. & VONG, Y. M. "Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment". *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**: 227–236, 2006.
29. ANGLADA, Á.; URTIAGA, A. & ORTIZ, I. "Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **84**: 1747–1755, 2009.
30. BELHADJ TAHAR, N. & SAVALL, A. "Electrochemical removal of phenol in alkaline solution. Contribution of the anodic polymerization on different electrode materials". *Electrochim. Acta*, **54**: 4809–4816, 2009.



31. COMNINELLIS, C. "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment". *Electrochim. Acta*, **39**: 1857–1862, 1994.
32. KAPAŁKA, A.; FÓTI, G. & COMNINELLIS, C. "Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment". *J. Appl. Electrochem.*, **38**: 7–16, 2007.
33. LOURENÇO, A. S.; SANCHES, F. A. C.; MAGALHÃES, R. R.; COSTA, D. J. E.; RIBEIRO, W. F.; BICHINHO, K. M.; SALAZAR-BANDA, G. R. & ARAÚJO, M. C. U. "Electrochemical oxidation and electroanalytical determination of xylitol at a boron-doped diamond electrode". *Talanta*, **119**: 509–516, 2014.
34. PEDROSA, V. de A.; CODOGNOTO, L. & AVACA, L. A. "Electroanalytical determination of 4-nitrophenol by square wave voltammetry on diamond electrodes". *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**: 530–535, 2003.
35. GIMENES, D. T.; MARRA, M. C.; ABARZA MUÑOZ, R. A.; ANGNES, L. & RICHTER, E. M. "Determination of propranolol and hydrochlorothiazide by batch injection analysis with amperometric detection and capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection". *Anal. Methods*, **6**: 3261–3267, 2014.
36. PEREIRA, P. F.; MARRA, M. C.; LIMA, A. B.; DOS SANTOS, W. T. P.; MUNO, R. A. A. & RICHTER, E. M. "Fast and simultaneous determination of nimesulide and paracetamol by batch injection analysis with amperometric detection on bare boron-doped diamond electrode". *Diam. Relat. Mater.*, **39**: 41–46, 2013.
37. PETRUCCI, E. & MONTANARO, D. "Anodic oxidation of a simulated effluent containing Reactive Blue 19 on a boron-doped diamond electrode". *Chem. Eng. J.*, **174**: 612–618, 2011.
38. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; DOS SANTOS, E. V.; DE ARAÚJO, D. M. & PANIZZA, M. "Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent". *J. Electroanal. Chem.*, **674**: 103–107, 2012.
39. BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S.; SKOUMAL, M. & ARIAS, C. "Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes". *Chemosphere*, **79**: 605–612, 2010.

40. ALVES, S. A.; FERREIRA, T.C.R.; SABATINI, N.S.; TRIENTINI, A.C.A.; MIGLIORINI, F.L.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. & LANZA, M.R.V. "A comparative study of the electrochemical oxidation of the herbicide tebuthiuron using boron-doped diamond electrodes". *Chemosphere*, **88**: 155–160, 2012.
41. AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P. & RODRIGO, M. A. "High efficiencies in the electrochemical oxidation of an anthraquinonic dye with conductive-diamond anodes". *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **21**: 8442–8450, 2014.
42. SOUZA, R. B. A. & RUOTOLO, L. A. M. "Electrochemical treatment of oil refinery effluent using boron-doped diamond anodes". *J. Environ. Chem. Eng.*, **1**: 544–551, 2013.
43. COSTA, C. R.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. & OLIVI, P. "Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA<sup>®</sup> electrodes". *J. Hazard. Mater.*, **153**: 616–627, 2008.
44. TRASATTI, S. "Electrocatalysis: understanding the success of DSA<sup>®</sup>". *Electrochim. Acta*, **45**: 2377–2385, 2000.
45. FORTI, J. C.; OLIVI, P. & DE ANDRADE, A. R. "Characterisation of DSA<sup>®</sup>-type coatings with nominal composition  $Ti/Ru_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Sn_xO_2$  prepared via a polymeric precursor". *Electrochim. Acta*, **47**: 913–920, 2001.
46. PELEGRINI, R.; REYES, J.; DURAN, N.; ZAMORA, P. P. & DE ANDRADE, A. R. "Photoelectrochemical degradation of lignin". *J. Appl. Electrochem.*, **30**: 953–958, 2000.
47. CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P. & MOTHEO, A. J. "Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA<sup>®</sup> electrodes". *Appl. Catal. B Environ.*, **62**: 193–200, 2006.
48. AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; RUOTOLO, L. A. M.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of a real textile wastewater using  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> and DSA<sup>®</sup> anodes". *Chem. Eng. J.*, **251**: 138–145, 2014.
49. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; QUIROZ, 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**: 949–956, 2004.
50. 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**: 89–96, 2012.

51. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; OLIVI, P. & MOTHEO, A. J. "Oxidation of the pesticide atrazine at DSA<sup>®</sup> electrodes". *J. Hazard. Mater.*, **137**: 565–572, 2006.
52. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S. & MOTHEO, A. J. "Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition". *J. Hazard. Mater.*, **156**: 170–177, 2008.
53. WU, M.; ZHAO, G.; LI, M.; LIU, L. & LI, D. "Applicability of boron-doped diamond electrode to the degradation of chloride-mediated and chloride-free wastewaters". *J. Hazard. Mater.*, **163**: 26–31, 2009.
54. 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**: 314–322, 2010.
55. 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**: 2024–2030, 2009.
56. AQUINO NETO, S. & DE ANDRADE, A. R. "Electrochemical degradation of glyphosate formulations at DSA<sup>®</sup> anodes in chloride medium: an AOX formation study". *J. Appl. Electrochem.*, **39**: 1863–1870, 2009.
57. POLCARO, A. M.; 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**: 2083–2092, 2009.
58. CHENG, C. Y. & KELSALL, G. H. "Models of Hypochlorite production in electrochemical reactors with plate and porous anodes". *J. Appl. Electrochem.*, **37**: 1203–1217, 2007.
59. CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; SÁNCHEZ-CARRETERO, A. & RODRIGO, M. A. "Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology". *J. Appl. Electrochem.*, **39**: 2143–2149, 2009.
60. SÁNCHEZ-CARRETERO, A.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P. & RODRIGO, M. A. "Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses". *Chem. Eng. J.*, **166**: 710–714, 2011.
61. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MIWA, A. C. P.; MACHADO, S. A. S. & MOTHEO, A. J. "Study of photo-assisted electrochemical degradation of carbaryl at dimensionally stable anodes (DSA<sup>®</sup>)". *J. Hazard. Mater.*, **167**: 224–229, 2009.

62. HURWITZ, G.; PORNWONGTHONG, P.; MAHENDRA, S. & HOEK, E. M. V. "Degradation of phenol by synergistic chlorine-enhanced photo-assisted electrochemical oxidation". *Chem. Eng. J.*, **240**: 235–243, 2014.
63. ALVES, P. A.; JOHANSEN, H. D.; AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, A. R.; MOTHEO, A. J. & MALPASS, G. R. P. "Photo-assisted electrochemical degradation of textile effluent to reduce organic halide (AOX) production". *Water. Air. Soil Pollut.*, **225**: 2144, 2014.
64. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E. & BRAUN, A. M. "Photochemical processes for water treatment". *Chem. Rev.*, **93**: 671–698, 1993.
65. ALMEIDA, L. C.; GARCIA-SEGURA, S.; BOCCHI, N. & BRILLAS, E. "Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology". *Appl. Catal. B Environ.*, **103**: 21–30, 2011.
66. GARCIA-SEGURA, S. & BRILLAS, E. "Advances in solar photoelectro-Fenton: Decolorization and mineralization of the Direct Yellow 4 diazo dye using an autonomous solar pre-pilot plant". *Electrochim. Acta*, **140**: 384–395, 2014.
67. BRILLAS, E. & GARCIA-SEGURA, S. "Solar photoelectro-Fenton degradation of Acid Orange 7 azo dye in a solar flow plant: Optimization by response surface methodology". *Water Conserv. Sci. Eng.*, **1**: 83–94, 2016.
68. MONTES, I. J. S.; SILVA, B. F. & AQUINO, J. M. "On the performance of a hybrid process to mineralize the herbicide tebuthiuron using a DSA<sup>®</sup> anode and UVC light: A mechanistic study". *Appl. Catal. B Environ.*, **200**: 237–245, 2017.
69. BRILLAS, E.; SIRÉS, I. & OTURAN, M. A. "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry". *Chem. Rev.*, **109**: 6570–6631, 2009.
70. CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; FERNÁNDEZ DE MARCOS, I.; RODRIGO, M. A. & LOBATO, J. "Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique". *J. Chem. Educ.*, **83**: 1204-1207, 2006.
71. FREIRE, J. T., GUBULIN., J. C. "Laboratório Didático: Tópicos Especiais em Fenômenos de Transporte": UFSCar, 1990.
72. 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**: 1275–1282, 2011.

73. 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. Disponível em: <https://www.standardmethods.org/>. - acessado em 20 de abril de 2016.
74. BRILLAS, E. "A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton". *J. Braz. Chem. Soc.*, **25**: 393- 417, 2013.
75. BOYE, B.; BRILLAS E.; MARSELLI, B.; MICHAUD, P. -A.; COMNINELLIS, C.; FARNIA G. & SANDON G. "Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode". *Electrochim. Acta*, **51**: 2872–2880, 2006.
76. BAKER, J. R.; MILKE, M. W. & MIHELICIC, J. R. "Relationship between chemical and theoretical oxygen demand for specific classes of organic chemicals". *Water Res.*, **33**: 327–334, 1999.
77. MIWA, D. W.; MALPASS, G. R. P.; MACHADO, S. A. S. & MOTHEO, A. J. "Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes". *Water Res.*, **40**: 3281–3289, 2006.
78. AQUINO, J. M.; PARRA, K. N.; MIWA, D. W. & MOTHEO, A. J. "Removal of phthalic acid from aqueous solution using a photo-assisted electrochemical method". *J. Environ. Chem. Eng.*, **3**: 429–435, 2015.
79. FERRARO, M. J. & NATIONAL COMMITTEE FOR CLINICAL LABORATORY STANDARDS. "Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically: approved standard". NCCLS, **23**: 2003.
80. WEN, Q.; CHEN, J.-X.; TANG, Y.-L.; WANG, J. & YANG, Z. "Assessing the toxicity and biodegradability of deep eutectic solvents". *Chemosphere*, **132**: 63–69, 2015.
81. SILAMBARASAN, S. & VANGNAI, A. S. "Biodegradation of 4-nitroaniline by plant-growth promoting *Acinetobacter* sp. AVLB2 and toxicological analysis of its biodegradation metabolites". *J. Hazard. Mater.*, **302**: 426–436, 2016.
82. HUSTON, P. L. & PIGNATELLO, J. J. "Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction". *Water Res.*, **33**: 1238–1246, 1999.
83. AQUINO, J. M.; RODRIGO, M. A.; ROCHA-FILHO, R. C.; SÁEZ, C. & CAÑIZARES, P. "Influence of the supporting electrolyte on the electrolyses of dyes with conductive-diamond anodes". *Chem. Eng. J.*, **184**: 221–227, 2012.

84. FOLKES, L. K.; CANDEIAS, L. P. & WARDMAN, P. "Kinetics and mechanisms of hypochlorous acid reactions". *Arch. Biochem. Biophys.*, **323**: 120–126, 1995.
85. NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. DA; VILLA, R. D. & OLIVEIRA, M. C. de. "Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton". *Quím. Nova*, **30**: 400–408, 2007.
86. ZUO, Y. & HOIGNE, J. "Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes". *Environ. Sci. Technol.*, **26**: 1014–1022, 1992.
87. CHEN, F.; LIU, H.; BAGWASI, S.; SHEN, X. & ZHANG, J. "Photocatalytic study of BiOCl for degradation of organic pollutants under UV irradiation." *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **215**: 76–80, 2010.
88. BOYE, B.; MORIÈME DIENG, M. & BRILLAS, E. "Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid". *J. Electroanal. Chem.*, **557**: 135–146, 2003.
89. BRILLAS, E.; BOYE B.; SIRÉS I.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; CABOT, P.-L. & COMNINELLIS C. "Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode". *Electrochim. Acta*, **49**: 4487–4496, 2004.
90. BARHOUMI, N.; LABIADH, L. OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; GADRI, A.; AMMAR, S. & BRILLAS, E. "Electrochemical mineralization of the antibiotic levofloxacin by electro-Fenton-pyrite process". *Chemosphere*, **141**: 250–257, 2015.
91. YAHYA, M. S.; OTURAN, N.; KACEMI, EL K.; KARBANE, M. EL.; ARAVINDAKUMAR, C.T. & OTURAN, M. A. "Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products". *Chemosphere*, **117**: 447–454, 2014.
92. 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® electrode". *J. Environ. Chem. Eng.*, **2**: 811–818, 2014.
93. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Electrochemical degradation of Methyl Red using BDD and PbO<sub>2</sub> anodes". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**: 6816–6820, 2008.
94. 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**: 277–284, 2007.

95. WANG, D.; BOLTON, J. R. & HOFMANN, R. "Medium pressure UV combined with chlorine advanced oxidation for trichloroethylene destruction in a model water". *Water Res.*, **46**: 4677–4686, 2012.
96. DE SOUZA, F. L.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; MOTHEO, A. J. & ANDRES RODRIGO, M. "Using a new photo-reactor to promote conductive-diamond electrochemical oxidation of dimethyl phthalate". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **89**: 1251–1258, 2014.
97. COSTA, C. R. & OLIVI, P. "Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater". *Electrochim. Acta*, **54**: 2046–2052, 2009.
98. AQUINO NETO, S. & DE ANDRADE, A. R. "Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA<sup>®</sup> compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect". *Electrochim. Acta*, **54**: 2039–2045, 2009.
99. MACÍAS-SÁNCHEZ, J. J.; HINOJOSA-REYES, L.; CABALLERO-QUINTERO, A.; DE LA CRUZ, W.; RUIZ-RUIZ, E.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A. & GUZMÁN-MAR, J. L. "Synthesis of nitrogen-doped ZnO by sol–gel method: characterization and its application on visible photocatalytic degradation of 2,4-D and picloram herbicides". *Photochem Photobiol Sci.*, **14**: 536–542, 2015.
100. ANTOINE, G. "Degradation of benomyl, picloram, and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder". *Chemosphere*, **43**: 1109–1117, 2001.
101. ÖZCAN, A.; ŞAHİN, Y.; KOPARAL, A. S. & OTURAN, M. A. "Degradation of picloram by the electro-Fenton process". *J. Hazard. Mater.*, **153**: 718–727, 2008.
102. GARCIA-SEGURA, S. & BRILLAS, E. "Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode". *Water Res.*, **45**: 2975–2984, 2011.
103. ANTLE, J. M. & PINGALI, P. L. "Pesticides, productivity, and farmer health: A Philippine case study". *Am. J. Agric. Econ.*, **76**: 418-430, 1994.

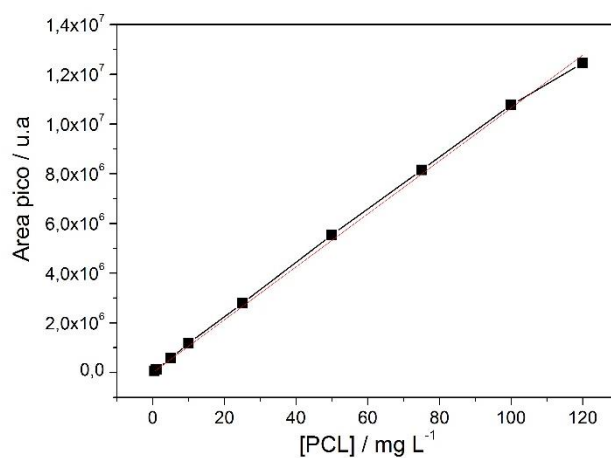
# APÊNDICE



## APÊNDICE

Tabela A.1 – Área integrada do pico cromatográfico do PCL (tempo de retenção em aprox. 7,5 min) para cada valor de concentração analisado.

Concentração / mg L <sup>-1</sup>	Área integrada / u.a.
0,5	68254
1	118839
5	579050
10	1180240
25	2786198
50	5545924
75	8149501
100	10765541
120	12448992



Equation	y = a + b*x		
Adj. R-Squ	0,99932		
		Value	Standard Er
area	Intercep	0	--
area	Slope	106485,78	927,65782

FIGURA A.1 – Área cromatográfica integrada em função da concentração de PCL analisada.

A.2 – Espectro de absorção no UV do ácido hipocloroso (HOCl) ao se variar a concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$ .

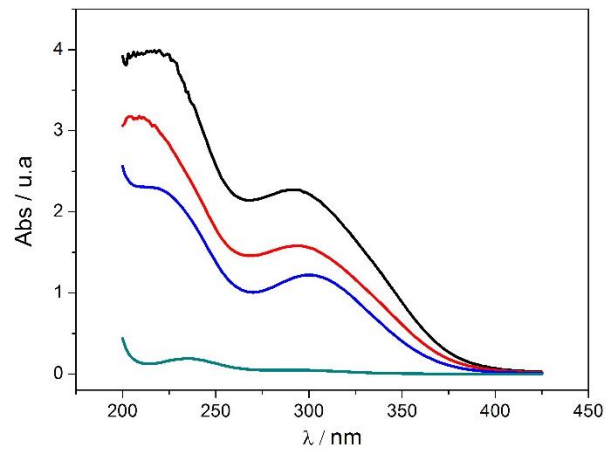
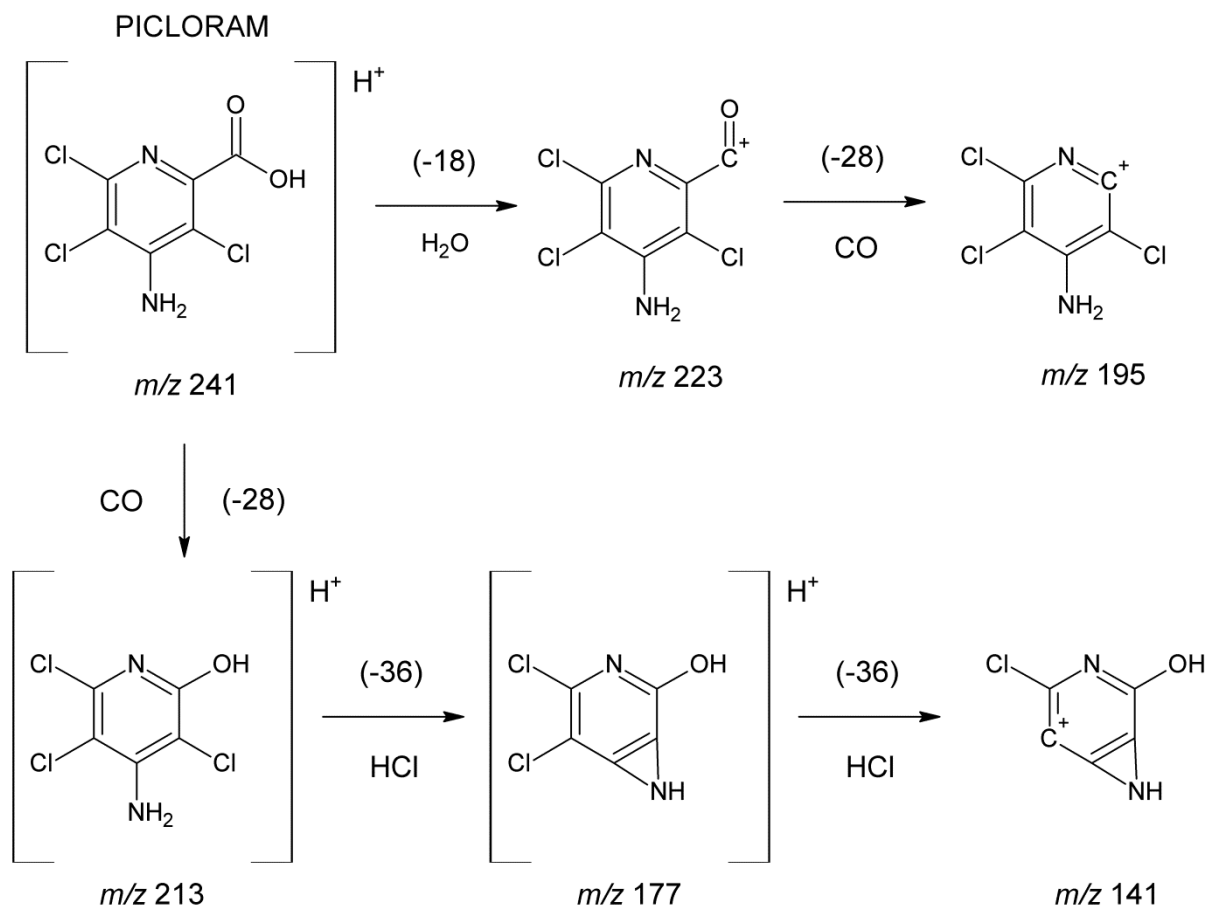
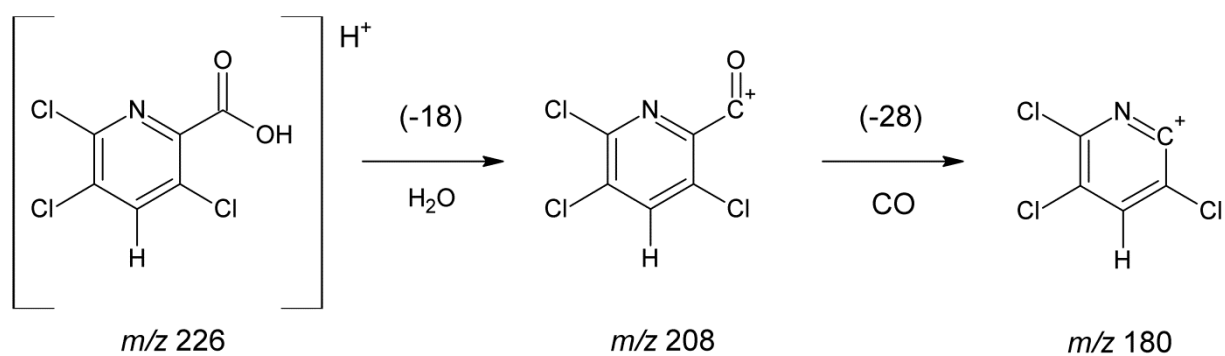
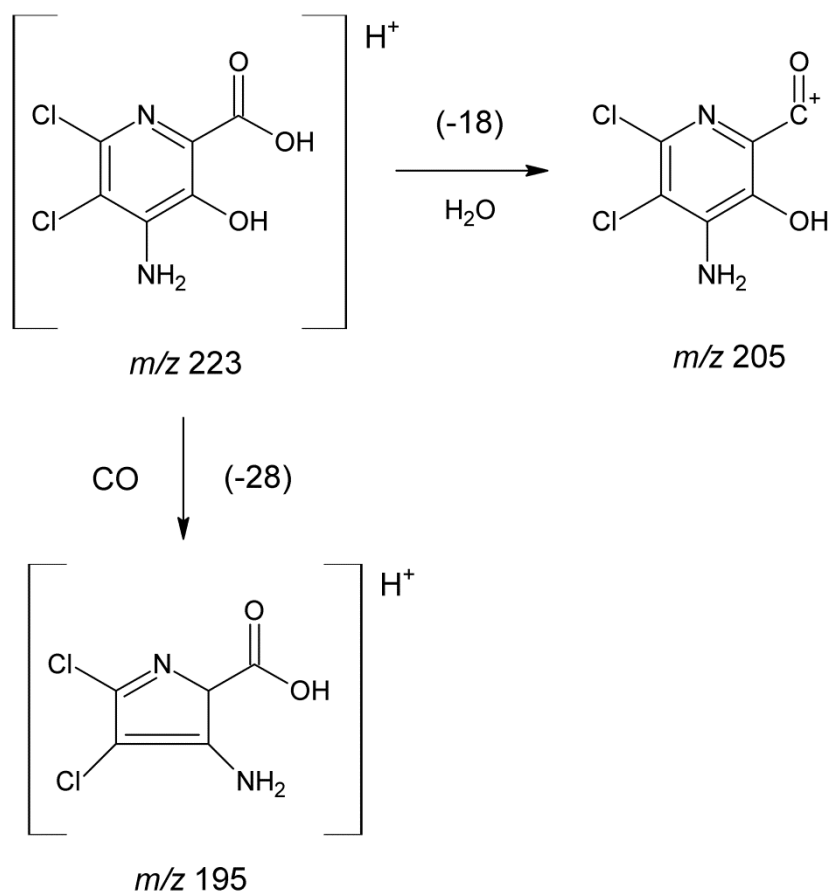


FIGURA A.2 – Espectro de absorção no UV do HOCl ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) nas diferentes concentrações iniciais de  $\text{Fe}^{2+}$  utilizadas: (—)  $0,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , (—)  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , (—)  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e (—)  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

## B – Fragmentação dos principais íons moleculares detectados por CL-EM/EM

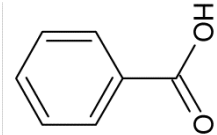
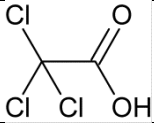
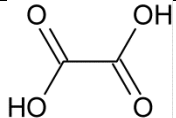
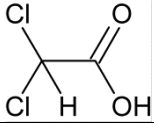
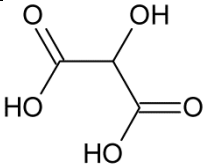
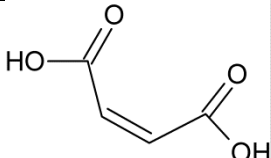
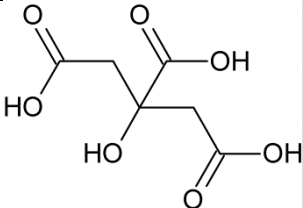
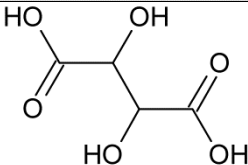
Figura B.1 – Rota de fragmentação do íon molecular  $m/z$  241 (Picloram).Figura B.2 – Rota de fragmentação do íon molecular  $m/z$  226.

Figura B.3 – Rota de fragmentação do íon molecular  $m/z$  223.

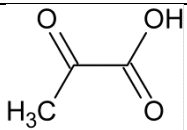
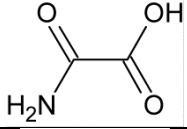
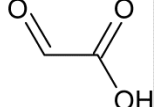
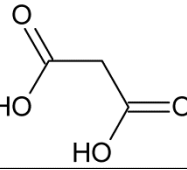
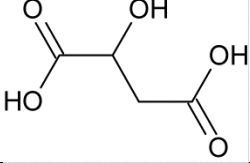
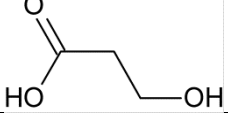
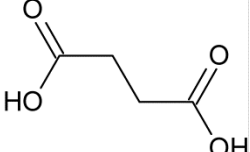
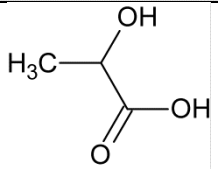
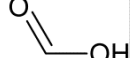
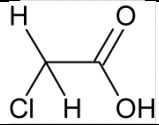
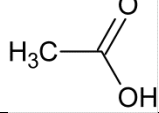
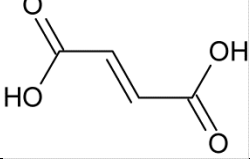
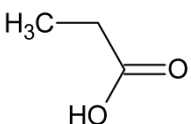
## C – Tabela com os principais ácidos carboxílicos de cadeia curta

Na tabela abaixo são mostrados os padrões dos ácidos carboxílicos de cadeia curta que foram analisados, como discutido na seção 2.5, em função do tempo de retenção ( $t_r$ ) de cada ácido.

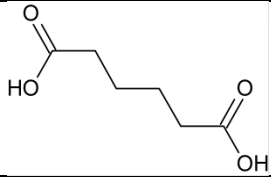
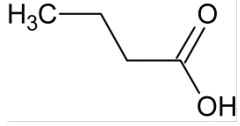
TABELA C.1 – Tabela dos padrões de ácidos carboxílicos de cadeia curta que foram analisados em função do tempo de retenção de cada um.

Nome	$t_r$ / min	Estrutura
Benzóico	8,34	
Tricloroacético	8,45	
Oxálico	8,76	
Dicloroacético	9,75	
Tartrônico	10,29	
Maleico	10,38	
Cítrico	11,02	
Tartárico	11,58	

Continuação da Tabela C.1

Pirúvico	11,68	
Oxâmico	11,73	
Glioxílico	12,59	
Malônico	13,04	
Málico	13,12	
Glicólico	16,23	
Succínico	16,48	
Lático	16,53	
Fórmico	17,98	
Cloroacético	18,81	
Acético	19,69	
Fumárico	20,55	
Propiônico	23,22	

Continuação da Tabela C.1

Adípico	25,26	 <chem>OC(=O)CCCCC(=O)O</chem>
Butírico	28,88	 <chem>CCCC(=O)O</chem>