

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**ESTUDO COMPARATIVO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE
SIMULADO DE DIURON VIA OXIDAÇÃO ANÓDICA NOS ÂNODOS
 $\text{Ti}/(\text{Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64})\text{O}_2$ E DIAMANTE DOPADO DE BORO**

Autor: Vagner Fontes Dória Soares

Orientadores: Prof.^a Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.

Prof.^a. Odélsia Leonor Sanchez de Alsina, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2015

**ESTUDO COMPARATIVO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE SIMULADO DE
DIURON VIA OXIDAÇÃO ANÓDICA NOS ÂNODOS $Ti/(Ru_{0,36}Ti_{0,64})O_2$ E
DIAMANTE DOPADO DE BORO**

Vagner Fontes Dória Soares

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.

Odélsia Leonor Sanchez de Alsina, D.Sc.

Carlos Alberto Martinez Huitle, D.Sc.

Álvaro Silva Lima, D.Sc.

Rebeca Yndira Cabrera Padilla, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL
FEVEREIRO DE 2015

S676e Soares, Vagner Fontes Dória.
Estudo comparativo do tratamento de efluente simulado de diuron via oxidação anódica nos ânodos Ti/(Ru 0,36Ti 0,64)O₂ e diamante dopado de boro . / Vagner Fontes Dória Soares; orientação [de] Prof^a. Dr^a Eliane Bezerra Cavalcanti, Prof^a. Dr^a Odélsia Leonor Sanchez de Alsina. – Aracaju: UNIT, 2014.
85 p.: il. 23 cm

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)

1. Diuron padrão. 2. Diuron Comercial. 3. Oxidação Anódica. I. Cavalcanti, Eliane Bezerra (orient.). II. Alsina, Odélsia Leonor Sanchez (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 544.653.2

Ficha catalográfica: Marcos Orestes de Santana Moraes Sampaio CRB/5 1296

Aos meus pais.

Agradecimentos

Ao Mestre dos mestres,

às orientadoras Prof^a Eliane e Prof^a Odélsia

aos meus colegas de Mestrado da turma 2013.1,

a todos que fazem o LTRE/ITP,

ao LPA, em especial ao Prof.^o Álvaro

à Prof.^a Maria Nogueira,

ao Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe,

à Universidade Tiradentes,

a CAPES, FAPITEC/SE, ao CNPQ e a FINEP.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

ESTUDO COMPARATIVO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE SIMULADO DE
DIURON VIA OXIDAÇÃO ANÓDICA NOS ÂNODOS $\text{Ti}/(\text{Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64})\text{O}_2$ E DIAMANTE
DOPADO DE BORO

Vagner Fontes Dória Soares

O estudo da oxidação anódica de efluente simulado de diuron comercial foi realizado variando os seguintes parâmetros do sistema: ânodos $\text{Ti}/(\text{Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64})\text{O}_2$ e diamante dopado de boro (DDB), densidade de corrente (10, 20 e 30 mA cm^{-2}), suporte eletrolítico (NaCl e Na_2SO_4), pH (3,0, 7,0 e 11,0), temperatura (25 e 40°C) e influência da luz solar. Posteriormente, foi realizada a comparação da oxidação anódica utilizando solução padrão de diuron. Para tanto, analisou-se a eficiência de degradação do carbono orgânico total (COT), o consumo energético e a eficiência de corrente dos experimentos. A eficiência de degradação do COT do efluente simulado foi superior a 95% quando a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} foi aplicada em DDB para ambos os eletrólitos em temperatura ambiente e pH otimizado. O aumento da temperatura propiciou a maior eficiência quando o Na_2SO_4 foi utilizado. O efeito da luz solar aumentou a velocidade inicial das reações nos dois suportes eletrolíticos e nos dois ânodos utilizados. O $\text{Ti}/(\text{Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64})\text{O}_2$ apresentou eficiência de 88% quando 30 mA cm^{-2} foi aplicado para uma solução com NaCl em pH 3,0 e temperatura ambiente sob a luz do sol. O decaimento do diuron e do COT para ambos os efluentes foram comparados com modelos teóricos para a incineração eletroquímica de compostos orgânicos. O aparecimento de intermediários de degradação evidenciou a formação de formamida, mas a quantidade de subprodutos identificados na eletrólise do composto comercial foi maior. Densidades de corrente elevadas produziram uma queda da eficiência de corrente no decorrer do tempo. Portanto, um compromisso entre o tempo de tratamento e a eficiência de degradação desejada é requerido para diminuir o consumo de energia.

Palavras-chave: Diuron Padrão, Diuron Comercial, Oxidação Anódica.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

COMPARATIVE ANODIC OXIDATION OF A DIURON'S SIMULATED EFFLUENT ON
Ti/(Ru_{0,36}Ti_{0,64})O₂ AND BORON DOPED DIAMOND ANODES

Vagner Fontes Dória Soares

A study of the anodic oxidation of a commercial diuron simulated wastewater was made varying the following parameters of the system: Ti/ (Ru_{0,36}Ti_{0,64})O₂ and boron doped diamond (DDB) anodes, current density (10, 20 and 30 mA cm⁻²), supporting electrolyte (NaCl and Na₂SO₄), pH (3.0, 7.0 and 11.0), temperature (25 to 40 ° C) and the influence of sunlight. Subsequently, was performed anodic oxidation of the simulated wastewater using a standard solution of diuron. To this end, we analyzed the efficiency degradation of total organic carbon (TOC), power consumption and the current efficiency of the experiments. The TOC degradation efficiency of the simulated effluent was greater than 95% when the current density of 20 mA cm⁻² was applied on DDB for both electrolytes at room temperature and optimized pH. The temperature increasing had a good effect on the efficiency when Na₂SO₄ was applied. The sunlight exposure increased the initial rates of reactions for both salts and anodes used. The Ti/(Ru_{0,36}Ti_{0,64})O₂ showed 88% efficiency when 30⁻² mA cm was applied using NaCl at pH 3.0 and 25°C under the sunlight. The decays of diuron and TOC for both effluents were compared to theoretical models for the electrochemical incineration of organic compounds. The appearance of intermediates during the degradation evidenced the formamide formation, but the amount of by-products identified in commercial electrolysis compound was larger. High current density produced a decrease of current efficiency with time. Therefore, a compromise between the length of treatment and the desired degradation efficiency is required to reduce the power consumption.

Keywords: Standard Diuron, Commercial Diuron, Electrochemical oxidation.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 3 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL..... | 3 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 3 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1 PESTICIDAS..... | 4 |
| 3.2 O HERBICIDA DIURON | 5 |
| 3.2.1 Contaminação por Diuron..... | 7 |
| 3.3 TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES..... | 10 |
| 3.3.1 Oxidação Anódica..... | 13 |
| 3.3.1.1 Principais variáveis do processo | 15 |
| Natureza dos Eletrodos | 15 |
| Suporte Eletrolítico | 18 |
| potencial Hidrogeniônico (pH) | 19 |
| Densidade de Corrente..... | 21 |
| 3.4 OXIDAÇÃO AVANÇADA DO DIURON | 22 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS | 29 |
| 4.1 MATERIAIS | 29 |
| 4.1.1 Preparo dos efluentes | 30 |
| 4.2 CONDUÇÃO DO PROCESSO | 30 |
| 4.3 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS | 32 |
| 4.4 ANÁLISES DE PROCESSO | 33 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 34 |
| 5.1 DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE SIMULADO VIA $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ (DSA [®] DE NORA) | 34 |
| 5.2 DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE SIMULADO VIA DIAMANTE DOPADO DE BORO (DDB) | 40 |
| 5.3 COMPARAÇÃO DA OXIDAÇÃO ANÓDICA DO EFLUENTE SIMULADO DE DIURON COMERCIAL E DE SOLUÇÕES CONTENDO DIURON PADRÃO..... | 49 |
| 5.3.1 Análise Cinética da degradação do Diuron..... | 53 |
| 5.3.1.1 Tratamentos com a solução modelo de diuron padrão..... | 56 |
| 5.3.1.2 Tratamentos com efluente simulado de diuron comercial | 63 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 70 |
| 7. PERSPECTIVAS..... | 71 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA..... | 72 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Estrutura Plana do Diuron..... | 6 |
| Figura 2: Principais subprodutos de transformação natural do diuron..... | 9 |
| Figura 3: Principais processos oxidativos avançados aplicados a efluentes..... | 12 |
| Figura 4: Mecanismo de ação do DDB na presença de reações paralelas..... | 16 |
| Figura 5: Mecanismo de (1) Abstração, (2) adição e (3) substituição por OH• do diuron..... | 26 |
| Figura 6: Mecanismo de degradação do composto 3,4-DCA..... | 27 |
| Figura 7: Mecanismo de hidroxilação do anel aromático do diuron..... | 28 |
| Figura 8: Esquema da célula eletroquímica..... | 31 |
| Figura 9: Variáveis adotadas neste trabalho para degradação dos produtos diuron padrão e comercial..... | 31 |
| Figura 10: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, tendo como eletrólito suporte o $[Na_2SO_4] = 0,05M$ a 30 mA cm^{-2} , Temperatura $25^\circ C$, aplicando pH (●) 3,0, (■) 7,0 e (▲) 11,0..... | 34 |
| Figura 11: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, tendo como eletrólito suporte o $[NaCl] = 0,15M$ a 20 mA cm^{-2} , Temperatura $25^\circ C$, aplicando pH (●) 3,0, (■) 7,0 e (▲) 11,0..... | 35 |
| Figura 12: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, em pH 3,0, Temperatura $25^\circ C$, aplicando os sais (○, □, Δ) $[Na_2SO_4] = 0,05M$ e (●, ■, ▲) $[NaCl] = 0,15M$ nas densidades de corrente de (○, ●) 10, (□, ■) 20 e (Δ, ▲) 30 mA cm^{-2} | 37 |
| Figura 13: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, tendo como eletrólito suporte o $[NaCl] = 0,15M$ a pH 7, Temperatura $25^\circ C$ aplicando densidades de corrente de (●) 10, (■) 20 e (▲) 30 mA cm^{-2} | 38 |
| Figura 14: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, tendo como eletrólito suporte o $[NaCl] = 0,15M$ a 30 mA cm^{-2} , pH 7,0, Temperatura $25^\circ C$, em (●) ausência e (○) presença de luz solar..... | 39 |
| Figura 15: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, tendo como eletrólito suporte o $[NaCl] = 0,15M$ a 20 mA cm^{-2} , Temperatura $25^\circ C$, aplicando os pHs (●) 3,0, (■) 7,0 e (▲) 11,0..... | 41 |
| Figura 16: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, tendo como eletrólito suporte o $[Na_2SO_4] = 0,05M$ a pH 3,0, Temperatura $25^\circ C$, aplicando as densidades de corrente de (●) 10, (■) 20 e (▲) 30 mA cm^{-2} | 42 |
| Figura 17: Variação da eficiência de degradação do COT (■) e do consumo energético (■) em $\text{kWh g}^{-1} \text{ TOC}$ em função da densidade de corrente da eletrólise de | |

efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[Na_2SO_4] = 0,05M$ a pH 3, Temperatura $25^\circ C$43

Figura 18: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, tendo como eletrólito suporte $[Na_2SO_4] = 0,05M$ aplicando os eletrodos (\circ , \square , Δ) DDB e (\bullet , \blacksquare , \blacktriangle) $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ em pH 3,0, nas intensidades de corrente de (\circ , \bullet) 10, (\square , \blacksquare) 20 e (Δ , \blacktriangle) 30 mA cm^{-2}45

Figura 19: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, aplicando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[Na_2SO_4] = 0,05M$ e temperaturas de (\bullet) 25 e (\blacksquare , \square) $40^\circ C$ na (\bullet , \blacksquare) ausência e (\square) presença de luz solar.....46

Figura 20: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, aplicando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a pH 11,0 e $[NaCl] = 0,15M$ nas temperaturas de (\bullet) 25 e (\circ) $40^\circ C$47

Figura 21: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, temperatura $25^\circ C$, tendo como eletrólito suporte $[NaCl] = 0,15M$ aplicando o eletrodo (\circ , \square , Δ) DDB a pH 11,0 e o eletrodo (\bullet , \blacksquare , \blacktriangle) $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ em pH 7,0, nas intensidades de corrente de (\circ , \bullet) 10, (\square , \blacksquare) 20 e (Δ , \blacktriangle) 30 mA cm^{-2}48

Figura 22: Variação do COT normalizado em função do tempo, de uma solução de diuron padrão em meio aquoso, $COT_0 = 18,53 \text{ mg L}^{-1}$, aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} em $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ com $[NaCl] = 0,15M$ a $25^\circ C$ nos pHs (\bullet) 7,0 e (\blacksquare) 3,0.....49

Figura 23: Variação do COT normalizado em função do tempo, de uma soluções de diuron em meio aquoso aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} em $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ a pH 3,0, $[NaCl] = 0,15M$, $25^\circ C$ em (\circ) diuron padrão e (\bullet) efluente simulado contendo diuron comercial.....50

Figura 24: Variação do COT normalizado em função do tempo, de soluções de diuron padrão em DDB a pH 3,0, $[Na_2SO_4] = 0,05M$, $25^\circ C$ nas densidades de corrente de (\bullet) 10 e (\blacksquare) 20 mA cm^{-2} 51

Figura 25: Variação do COT normalizado em função do tempo, de uma soluções de diuron em meio aquoso aplicando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} em DDB a pH 3,0, $[Na_2SO_4] = 0,05M$ em (\circ) diuron padrão e (\bullet) efluente simulado contendo diuron comercial.....53

Figura 26: Esquema de degradação do diuron com a formação dos subprodutos (1) DCPMU, (2) 3,4-DCA, (3) diclorobenzeno, (4) ureia e (5) formamida.....54

Figura 27: Cromatogramas a (a, b) 190 nm do (1) formamida e do (2) diclorobenzeno e a (c) 254nm do (3) DCPMU, (4) Diuron e (5) 3,4-DCA.....55

Figura 28: Cromatogramas do processo de degradação da solução padrão de diuron em $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[NaCl] = 0,15M$ na presença de luz solar.....57

Figura 29: Cromatogramas do processo de degradação da solução padrão de diuron em DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[Na_2SO_4] = 0,05M$ na ausência de luz solar.....58

Figura 30: Variação da concentração de (\circ) diuron e do (\bullet) COT e em função do tempo na eletrólise da solução padrão de diuron a $25^\circ C$ em (a) DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[Na_2SO_4] = 0,05M$ e em (b) $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[NaCl] = 0,15M$ na presença de luz solar.....59

| | |
|---|----|
| Figura 31: Eficiência de corrente calculada para o tratamento de solução de diuron padrão em (●) DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² a pH 3,0, [Na ₂ SO ₄] = 0,05M e em (○) Ti/Ru _{0,36} Ti _{0,64} O ₂ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm ⁻² a pH 3,0, [NaCl] = 0,15M na presença de luz solar..... | 61 |
| Figura 32: Cinética de degradação do (a) diuron e do COT (b) em função do tempo na eletrólise da solução padrão de diuron em (●) DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² a pH 3,0, [Na ₂ SO ₄] = 0,05M e (○) Ti/Ru _{0,36} Ti _{0,64} aplicando densidade de corrente de 30 mA cm ⁻² a pH 3,0, [NaCl] = 0,15M na presença de luz solar..... | 62 |
| Figura 33: Cromatogramas referentes ao processo de degradação do efluente simulado de diuron comercial em Ti/Ru _{0,36} Ti _{0,64} O ₂ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm ⁻² a pH 3,0, [NaCl] = 0,15M e 25°C na presença de luz solar..... | 63 |
| Figura 34: Cromatogramas do processo de degradação do efluente simulado de diuron comercial em DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² a pH 3,0, [Na ₂ SO ₄] = 0,05M na ausência de luz solar..... | 65 |
| Figura 35: Variação da concentração de (○) diuron e do (●) COT e em função do tempo na eletrólise do efluente simulado de diuron comercial em (a) DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² a pH 3,0, [Na ₂ SO ₄] = 0,05M e em (b) Ti/Ru _{0,36} Ti _{0,64} O ₂ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm ⁻² a pH 3,0, [NaCl] = 0,15M na presença de luz solar..... | 66 |
| Figura 36: Cinética de degradação do (a) diuron e do COT (b) em função do tempo na eletrólise do efluente simulado de diuron comercial em (○) Ti/Ru _{0,36} Ti _{0,64} aplicando densidade de corrente de 30 mA cm ⁻² a pH 3,0, [NaCl] = 0,15M na presença de luz solar e (●) DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² a pH 3,0, [Na ₂ SO ₄] = 0,05M..... | 67 |
| Figura 37: Variação de (●) diuron normalizado em função do tempo e do surgimento de (□) cloretos em solução na oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial aplicando densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² em DDB a pH 3,0, [Na ₂ SO ₄] = 0,05M..... | 69 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Propriedades físico químicas do diuron..... | 7 |
| Tabela 2: Características de persistência do diuron..... | 7 |
| Tabela 3: Propriedades dos principais subprodutos de transformação natural do diuron..... | 10 |
| Tabela 4: Reações Redox de alguns radicais produzidos em processos eletroquímicos e seus respectivos potenciais de redução..... | 14 |
| Tabela 5: Degradação e mineralização do diuron por métodos de oxidação avançada..... | 23 |
| Tabela 6: Tempos de retenção do diuron e seus subprodutos de degradação adotados neste trabalho..... | 56 |
| Tabela 7: Tempos de retenção dos produtos da oxidação anódica da solução de diuron padrão em eletrodo de Ti/Ru _{0,36} Ti _{0,64} aplicando densidade de corrente de 30 mA cm ⁻² a pH 3,0, [NaCl] = 0,15M na presença de luz solar..... | 58 |
| Tabela 8: Dados cinéticos dos processos de tratamento em DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² a pH 3,0, [Na ₂ SO ₄] = 0,05M e Ti/Ru _{0,36} Ti _{0,64} aplicando densidade de corrente de 30 mA cm ⁻² a pH 3,0, [NaCl] = 0,15M na presença de luz solar..... | 62 |
| Tabela 9: Tempos de retenção dos produtos da oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial em eletrodo de Ti/Ru _{0,36} Ti _{0,64} aplicando densidade de corrente de 30 mA cm ⁻² a pH 3,0, [NaCl] = 0,15M na presença de luz solar..... | 64 |
| Tabela 10: Dados cinéticos das eletrólises do efluente simulado de diuron comercial em DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² a pH 3,0, [Na ₂ SO ₄] = 0,05M e em Ti/Ru _{0,36} Ti _{0,64} aplicando densidade de corrente de 30 mA cm ⁻² a pH 3,0, [NaCl] = 0,15M na presença de luz solar..... | 68 |

LISTA DE ANEXOS

| | |
|---|-----------|
| <i>Anexo 1: Curvas de calibração do (a) diuron, (b) 3,4-Diclorofenil-3-metilureia, (c) 3,4-dicloroanilina e (d) formamida obtidas a partir de cromatografia líquida de alta eficiência em C¹⁸ operando a 30°C em fluxo de 0,5 mL/min de solução contendo água: acetonitrila (52:48).....</i> | <i>84</i> |
|---|-----------|

1. INTRODUÇÃO

Desde a sedentarização do homem possibilitada pelo domínio das práticas de agricultura, as civilizações têm estudado novas técnicas a fim de otimizar a produção agrícola. Nesta perspectiva, a engenharia química apresentou-se como uma importante área de estudo devido à sua habilidade em desenvolver fertilizantes e agrotóxicos capazes de proteger plantações de diversas pragas. Mais conhecidos como pesticidas, os defensivos agrícolas costumam ser utilizados no controle de fungos, bactérias, insetos e de ervas daninhas, dentre outras finalidades (NOUGADÈRE *et al.*, 2011).

Entretanto, por estarem amplamente baseados em moléculas sintéticas de difícil degradação, os pesticidas ultrapassam o seu foco de atuação permanecendo por longos períodos de tempo nos solos e vegetais onde são empregados. Ou seja, se de um lado a produção agrícola é melhorada, do outro, a aplicação de agrotóxicos pode causar significativos impactos negativos aos ecossistemas. É comum o registro destas substâncias em corpos hídricos continentais e oceânicos, pois, uma vez no solo, os pesticidas podem ser facilmente lixiviados para os rios, contaminando grandes regiões (CLAVER *et al.*, 2006; ALI *et al.*, 2014).

Dentre os diversos pesticidas, o herbicida diuron tem sido amplamente utilizado como meio esterilizante para o solo (TOMLIN, 1995; PESCE *et al.*, 2010) por sua não seletividade e eficiente interrupção do mecanismo de fotossíntese das plantas. Entretanto, estudos investigaram a toxicidade deste composto e seus possíveis subprodutos de degradação concluindo um alerta ao perigo de contato direto e indireto dos seus constituintes com os seres vivos (US EPA, 2004).

Por ser o principal meio de dispersão deste e de outros agrotóxicos, a contaminação dos recursos aquáticos tende a constituir uma problemática de significância global, pois a utilização de pesticidas vem aumentando a cada ano devido à crescente demanda por produtos alimentícios. Logo, visto que os métodos convencionais de tratamento de água e efluentes, em geral, não são eficientes na degradação destes controladores químicos, faz-se necessário a aplicação de processos diferenciados que promovam a eficiente descontaminação dos efluentes gerados nas indústrias químicas ou, ainda, das águas captadas em rios para o abastecimento e consumo humano (NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2012).

Devido à grande presença de substâncias químicas tóxicas nos recursos aquáticos, pesquisas em tecnologias específicas para removê-las de água e efluentes têm sido desenvolvidas. No fim do último século, foram idealizados os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que se mostram vantajosos por estarem baseados na elevada produção do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) que, por ter um alto poder oxidante, interage com poluentes de forma não seletiva, repercutindo em uma alta taxa de reatividade e agilidade de tratamento (CARRIER *et al.*, 2009).

Os POAs podem ser executados em muitos tipos de aplicação, tais como as fotocátalises homo e heterogênea, processos de Fenton assistido ou não por luz UV artificial ou solar, dentre outros (PIPI *et al.*, 2013). Mais recentemente foram desenvolvidos os Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOAs) que ganharam a atenção de pesquisadores por apresentarem maior facilidade de operação, custo relativamente baixo e capacidade de geração “*in loco*” de radicais oxidantes indiretos. Entretanto, a oxidação direta dos compostos na superfície de ânodos é o principal meio de atuação desses processos, tornando-os mais conhecidos como Oxidação Anódica (OA).

A literatura registra inúmeros trabalhos que efetuam a degradação do herbicida diuron por processos de OA e outros similares. Entretanto, os tratamentos têm sido executados com a molécula isolada, sendo ainda escassos estudos sobre a degradação deste herbicida quando em efluente real ou simulado, onde há outros compostos em solução (OKAMURA, 2002). Portanto, estudar a degradação do herbicida diuron tal como é comercializado é essencial para a avaliação da eficiência do processo de Oxidação Anódica no tratamento de água e efluentes contaminados com este composto.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é efetuar o estudo da Oxidação Anódica de efluente simulado contendo o herbicida diuron, comparando a desempenho dos ânodos $\text{Ti}/(\text{Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64})\text{O}_2$ e diamante dopado de boro.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

Estudar a degradação anódica do herbicida diuron em efluente simulado nos ânodos $\text{Ti}/(\text{Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64})\text{O}_2$ e em diamante dopado de boro;

Avaliar a influência das variáveis densidade de corrente (10, 20 e 30 mA cm^{-2}), suporte eletrolítico ($\text{NaCl} - 0,15\text{M}$ e $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,05\text{M}$), pH (3,0, 7,0 e 11,0) e temperatura (25 e 40°C);

Verificar a influência da exposição do processo à luz solar na fotólise do diuron e subprodutos;

Estudar a degradação anódica de solução modelo contendo de diuron padrão com concentração de 40 mg L^{-1} nos ânodos $\text{Ti}/(\text{Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64})\text{O}_2$ e em diamante dopado de boro;

Efetuar a análise comparativa das eficiências de degradação proporcionadas pelos processos no tratamento do efluente simulado de diuron comercial e na solução modelo de diuron padrão;

Identificar os subprodutos de degradação dos tratamentos via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e quantificá-los;

Estudar a cinética de degradação do diuron e possíveis subprodutos nos processos mais eficientes por meio de modelagem matemática.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado o estado da arte referente ao pesticida diuron, suas aplicações, consequências e tratamentos.

3.1 Pesticidas

Dentre os principais motores econômicos dos países emergentes, a indústria agrícola destaca-se como um dos mercados que mais atrai investidores. Segundo a Food and Agriculture Organization of United Nations (FAO, 2013), nos últimos 50 anos a produção agrícola mundial cresceu a uma velocidade em torno de 3% ao ano. O aumento da demanda por alimentos é facilmente explicado pelo crescimento demográfico ao redor de todo o mundo. Como evidencia a modelagem elaborada por Thomas Malthus, a população cresce seguindo o modelo exponencial, e, apesar de não seguir o mesmo ritmo, a produção de alimentos também tende a aumentar.

No Brasil, por exemplo, a produção de grãos em 2013 foi estimada em torno de 200 milhões de toneladas, cultivados numa área de mais de 53 milhões de hectares, sendo que as projeções para os anos de 2023 são de um acréscimo de 20,7% na produção de grãos que serão produzidos numa área em torno de 57,3 milhões de hectares (MAPA-BRASIL, 2013).

Apesar dos grandes números, sabe-se que, em geral, os sistemas agricultores têm sua produção limitada por pestes que atacam as lavouras tais como fungos, bactérias e ervas daninhas. Portanto, faz-se necessário o cuidadoso manejo das plantações de forma que as grandes safras sejam mantidas. É neste contexto que a indústria química auxilia a engenharia agrônoma com a fabricação de defensores agrícolas capazes de proteger a agricultura das pragas, promovendo a otimização e a boa manutenção da produção (NOUGADÈRE *et al.*, 2011).

Os praguicidas podem ser sintetizados a partir de bases orgânicas, a exemplo dos compostos organoclorados ou fosforados, ou de bases inorgânicas. Apesar de haver mais de oito tipos de pesticidas, os fungicidas, inseticidas e herbicidas, que representam 22, 25 e 48%, respectivamente, do comércio mundial de agrotóxicos, são os mais utilizados (AGRAW, 2007).

Desde 2008 o Brasil passou a ser o maior consumidor de pesticidas do mundo, movimentando um mercado de mais de 7,1 bilhões por ano (EMBRAPA, 2014). Entretanto, se de um lado este número impulsiona economicamente a nação, de outro lado as projeções do aumento do consumo de pesticidas implicam em sérios riscos ambientais.

É bem sabido que mais de 40% da produção agrícola provém de áreas irrigadas e que mais de 70% de toda a água potável disponível no mundo é utilizada na agricultura (FAO, 2013). Portanto, além do estresse que tal demanda provoca sobre os recursos hídricos, as águas utilizadas nos sistemas de plantios, bem como as chuvas que neles incidem, carregam os agrotóxicos consigo tanto para corpos aquáticos superficiais quanto para subterrâneos.

Visto que grande parte dos pesticidas sintetizados são tóxicos, ao se dispersarem pelos ecossistemas eles contaminam o meio ambiente causando efeitos agudos e crônicos em organismos vivos tais como aves e peixes, como também prejudicam ciclagem de nutrientes no solo e a reprodução de microorganismos essenciais à vida dos ecossistemas (ALI *et al.*, 2014). Por se basearem em moléculas muito recalcitrantes, muitas pesquisas evidenciam que os agrotóxicos persistem em vegetais e na água podendo contaminar também seus consumidores finais por todo o mundo. Levantamentos realizados no Brasil, por exemplo, indicaram que entre os anos de 1999 e 2009 mais de 1900 pessoas morreram de intoxicação por agrotóxicos e outras 62.000 intoxicações foram notificadas (BOMBARDI, 2011).

Classificados como poluentes persistentes biorefratários, os agrotóxicos recalcitrantes têm sido identificados como perigosos por causarem doenças como o câncer, distúrbios neurológicos e do sistema endócrino, além de danos ao sistema reprodutor humano (NOUGADÈRE *et al.*, 2011).

3.2 O Herbicida Diuron

O diuron (Figura 1) é um herbicida seletivo utilizado para aplicações de pré e pós-emergência. Com alta eficiência para o controle de gramíneas ou ervas indesejáveis de folhas largas, pode ser encontrado comercialmente tanto em pó quanto em grânulos ou soluções concentradas. O diuron é um dos herbicidas mais utilizados no Brasil (ROCHA, 2013) e também um dos mais comercializados em todo o mundo tanto para aplicações na agricultura quanto em áreas de jardinagem e margens de linhas férreas ou rodovias (TOMLIN, 1995; PESCE *et al.*, 2010). O banco de dados australiano de produtos químicos utilizados na agricultura, por exemplo, registra que entre 2003 e 2006 mais de 8.394 toneladas de diuron foram aplicadas anualmente na Austrália (ACUB, 2013).

No Brasil, o diuron é comumente utilizado em cultivos de Algodão, Café, Cana-de-açúcar e citros. Há mais de 20 plantas mono e dicotiledôneas no território brasileiro passíveis de terem o seu metabolismo interrompido por este herbicida, sendo as mais típicas: Apaga fogo (*Alternanthera tenella*), Capim amargoso (*Digitaria insularis*), Capim colchão (*Digitaria sanguinalis*), Capim-carrapicho (*Cenchrus echinatus*), Caruru-de-mancha (*Amaranthus viridis*), Maria-pretinha (*Solanum americanum*), Pega-pega (*Desmodium adscendens*) e Tiririca (*Cyperus rotundus* / *Cyperus flavus*) (NORTOX, 2014).

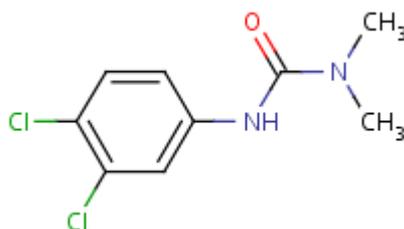


Figura 1: Estrutura Plana do Diuron

Pertencente ao grupo das feniluréias, o diuron é um composto orgânico que apresenta-se sob a forma de cristais brancos e estável em condições normais de temperatura e pressão. Possuindo um grupamento ureia na cadeia alifática, um anel fenol e átomos de cloro, sua nomenclatura de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) é 3-(3,4-Diclorofenil)⁻¹,1-dimetilureia. Sua molécula é polar e não ionizável, sendo sua fórmula molecular reduzida expressa por C₉H₁₀Cl₂N₂O. A Tabela 1 mostra algumas de suas propriedades físicas.

Tabela 1: Propriedades físico químicas do diuron (USDPR, 2003)

| Propriedade | Valor |
|------------------------------|--|
| Peso Molecular | 233,10 g/mol |
| Massa Específica | 1,194 g/cm ³ |
| Solubilidade em água (25°C) | 42,0 g/dm ³ |
| Pressão de vapor (20°C) | 6,90x10 ⁻⁸ mmHg |
| Constante de Henry | 5,10x10 ⁻¹⁰ atm.m ³ /mol |
| Coefficiente K _{ow} | 648 – 747 |
| Coefficiente K _{oc} | 418 – 560 |

A aplicação do diuron costuma ser efetuada com sprays na superfície do solo, mas, por não ser volátil, como indicam a baixa constante de Henry e sua pressão de vapor, as

moléculas não tendem a se dispersar pelo ar, atingindo com mais eficiência os campos onde são aplicados.

Por causa de sua alta estabilidade, o diuron é um composto recalcitrante dificilmente degradado por meios naturais. Portanto, permanece no meio ambiente ou nos organismos que atinge por longos períodos de tempo (Tabela 2).

Tabela 2: Características de persistência do diuron (USDPR, 2003)

| Parâmetro | Tempo Estimado |
|--------------------------------------|-----------------------|
| Meia vida de fotólise em água (25°C) | 2180 dias |
| Meia vida de fotólise em solo | 173 dias |
| Degradação Aeróbica em solo | 372 dias |
| Degradação Anaeróbica em solo | 995 dias |
| Meia vida de dissipação no campo | 99,9 – 134 dias |

Tendo em vista sua ampla utilização por todo o globo, muitos trabalhos têm sido elaborados a fim desenvolver métodos de identificação deste composto (MOROS *et al.*, 2005; SHARMA *et al.*, 2011), avaliar as interações do diuron com o meio ambiente (SALVESTRINI *et al.*, 2004; THEVENOT *et al.*, 2010), estudar sua toxicidade (BAHRI *et al.*, 2013; IHLASEH-CATALANO *et al.*, 2014), promover sua remoção (DENG *et al.*, 2012) e degradação (FARRÉ *et al.*, 2006; PIPI *et al.*, 2014).

Na última década a produção científica sobre formas alternativas de degradação do diuron e outros agrotóxicos cresceu significativamente, pois é cada vez maior o número de áreas contaminadas por esses compostos sintetizados.

3.2.1 Contaminação por Diuron

Diariamente sintetizados e utilizados ao redor de todo o mundo, muitos compostos biorecalcitrantes funcionam como potenciais poluidores do meio ambiente. Ao serem pulverizados nos sistemas de agricultura, por exemplo, os agrotóxicos atingem o solo e devido à alta estabilidade de suas moléculas boa parte permanece na natureza. Conseqüentemente, as águas que incidem nesses terrenos, seja por meio da precipitação pluvial ou do sistema de irrigação, carregam os agrotóxicos dispersando-os pelos ecossistemas (GARCIA *et al.*, 2012).

A lixiviação proporcionada principalmente pela precipitação pluviométrica pode levar os pesticidas em suspensão até camadas mais baixas do solo, provocando a erosão e

infertilidade, além da contaminação de águas subterrâneas. Paralelamente, águas superficiais de riachos, rios e lagos também podem receber cargas destes poluentes e transportá-los até mares e oceanos. Estudos ao redor da Europa e da Oceania, por exemplo, identificaram este composto em zonas de captação de água de rios e até mesmo em águas marinhas (CLAVER *et al.*, 2006; ALI *et al.*, 2014).

ALVA e SINGH (1990) estudaram a sorção de resíduos de diuron no solo e mostraram que, a 25 cm de profundidade a quantidade de acúmulo de diuron (0,08 µg/g) foi menor que a 120 cm (0,45 µg/g), indicando que a quantidade de matéria orgânica no solo – maior nas camadas superficiais – influencia diretamente na quantidade de diuron sorvido. Por outro lado, TWORKOSKI *et al.* (2000) analisaram os resíduos de diuron num solo que sofreu 13 anos consecutivos de aplicação com uma média anual de 4,5 kg/ha.ano e demonstrou que a concentração residual diminuiu em camadas menos superficiais do solo e desapareceu totalmente após 70 centímetros. Como visto na Tabela 1, o diuron apresenta um moderado coeficiente de adsorção ao solo e sua solubilidade em água não é alta, dificultando sua lixiviação. Entretanto, a depender das características do solo e da frequência de aplicação, este herbicida pode ser sucessivamente lixiviado tanto para águas subterrâneas quanto para corpos hídricos superficiais (GOODDY *et al.*, 2002).

A dispersão deste herbicida nos ecossistemas é tão significativa que ele foi avaliado pela Comissão Europeia como uma das substâncias em alerta de perigo (MALATO *et al.*, 2002), pois concentrações acima de 0,1 µg L⁻¹ em água potável podem representar sérios riscos à saúde humana. No Brasil, foram detectadas concentrações de diuron de até 0,9 µg L⁻¹ em pontos de captação de água destinada a plantas de tratamento de água para o abastecimento público dos habitantes da capital do estado de Sergipe (BRITTO *et al.*, 2012).

A contaminação dos recursos aquáticos pelo herbicida diuron têm sido amplamente denunciada principalmente por causa da alta toxicidade que este composto possui (GIACOMAZZI e COCHET, 2004). Apesar de o diuron poder ser naturalmente transformado por meio de reações irreversíveis de hidrólise (SALVESTRINI *et al.*, 2004), biodecomposição (STASINAKIS *et al.*, 2009; SHARMA e SURI, 2011) ou ainda por fotólise (SANCHES, 2010), esses processos não conseguem realizar a total mineralização do composto, resultando em subprodutos de degradação que permanecem na natureza.

Os principais subprodutos de degradação natural do diuron (Figura 2) são 3,4-Diclorofenil⁻¹-metilureia (DCPMU), 3,4-Diclorofenil-ureia (DCPU) e 3,4-Dicloroanilina (3,4-DCA) (STASINAKIS *et al.*, 2009). O 3,4-DCA é também um subproduto de degradação do DCPMU e DCPU, fazendo com que muitos trabalhos o registrem como principal

intermediário de degradação do diuron (POLCARO et. al, 2004; OTURAN *et al.*, 2008; CARRIER *et al.*, 2009).



Figura 2: Principais subprodutos de transformação natural do diuron

Apesar da transformação da molécula original do pesticida, as degradações naturais podem potencializar o perigo deste agrotóxico para o meio ambiente devido à facilidade de transporte de seus subprodutos em meio aquático (Tabela 3) e facilidade de absorção por organismos. TIXIER *et al* (1999) realizaram ensaios de toxicologia em bactérias do tipo *V. fischeri* com o diuron, DCPMU e DCPU, registrando que estes compostos afetavam o metabolismo das culturas a taxas de concentração efetiva (EC_{50}) de 57, 16, 17 $mg L^{-1}$, respectivamente. O mesmo estudo também analisou a toxicidade do 3,4-DCA e registrou $EC_{50} = 0,6 mg L^{-1}$. Ou seja, o 3,4-DCA apresentou-se 90 vezes mais tóxico do que a molécula original do diuron.

Tabela 3: Propriedades dos principais subprodutos de transformação natural do diuron

| Composto | Peso Molecular (g/moles) | Solubilidade em Água (g/dm ³) |
|----------|-----------------------------|--|
| DCPMU | 219,1 | 490,0 |
| DCPU | 205,0 | 940,0 |
| 3,4-DCA | 162,0 | 580,0 |

O diuron tem sido relacionado a impactos negativos sobre peixes (MHADHBI e BEIRAS, 2012), algas e mangues (HAYNES *et al.*, 2000; DUKE, 2008), corais (NEGRI *et al.*, 2011) e crustáceos (LEBOULANGER *et al.*, 2011). MALPUECH-BRUGERE *et al.* (2001) estudou a toxicidade do 3,4-DCA sobre espermatozoides humanos e registrou que concentrações de 5mM deste composto destruiu os gametas em menos de 30 min. Este

composto também está identificado como substância perigosa para a saúde humana por destruir hemoglobinas e células vermelhas do sangue, podendo ainda causar danos em órgãos como o fígado, os rins e a pele (GHS, 2004).

Tendo em vista a contaminação de corpos hídricos por diuron e outros agrotóxicos ao redor do mundo, pesquisas sobre o tratamento de poluentes orgânicos biorefratários têm sido realizadas a fim de garantir a eficiente degradação desses compostos recalcitrantes. Idealizadas tanto para estações de tratamento de água quanto para de efluentes, novas tecnologias surgiram nas últimas décadas, mas ainda requerem um melhor estudo e aperfeiçoamento para serem amplamente instaladas.

3.3 Tratamento de Água e Efluentes

Baseadas em processos convencionais tais como decantação, microfiltração, osmose reversa, adsorção em carvão ativado e degradação biológica, as estações de tratamento tradicionais não são eficientes para a remoção e degradação dos poluentes orgânicos biorefratários em águas. Em decorrência da necessidade de processos mais eficazes para o tratamento de água e efluentes, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas a fim de incluir tecnologias alternativas (NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2012; BRILLAS *et al.*, 2009).

Dentre os diversos métodos de tratamento recentemente idealizados, os Processos de Oxidação Avançada (POA) apresentam-se como alternativas viáveis na degradação de poluentes persistentes biorecalcitrantes tais como pesticidas, solventes, produtos químicos domésticos e medicamentos.

Os POAs baseiam-se na geração de radicais hidroxila que por possuir alto poder oxidante ($E^\circ = 2.80 \text{ V/SHE}$) degradam moléculas orgânicas de forma não seletiva, promovendo a mineralização das soluções tratadas. A principal vantagem dos radicais $\text{OH}\cdot$ é que eles reagem com os poluentes orgânicos com constante de segunda ordem no intervalo de $10^7 - 10^{10} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (BUXTON *et al.*, 1988), velocidades estas mais rápidas do que proporcionadas pelos oxidantes químicos convencionais, como o cloro. Uma vez que estes radicais degradam a matéria orgânica minimizando, então, a transferência do poluente da fase líquida para a fase sólida, eles são vistos como ambientalmente amigáveis.

Quando a matéria orgânica interage estes hidroxila, ela é convertida em água, CO_2 e compostos inorgânicos (Equação **Erro! Fonte de referência não encontrada.**), por meio da adição sucessiva de uma banda dupla ou da abstração de hidrogênios da cadeia alifática.



Pode ocorrer tanto degradação total dos poluentes quanto a parcial. Mas, em geral, os intermediários de degradação gerados são mais susceptíveis à biodegradação. Ao resultarem em subprodutos menos complexos, os POAs também podem ser combinados a outras formas de tratamento, como os processos biológicos (FARRÉ *et al.*, 2007a). A inserção de etapas de oxidação avançada às plantas de tratamento diminui o tempo de degradação, aumentando, assim, a eficiência, além de usualmente reduzir a área de instalação e os custos com manutenção (MALATO *et al.*, 2002).

Dentre as principais formas de produção do OH•, Figuram a geração fotoquímica por meio de catalisadores como TiO₂ (KATSUMATA *et al.*, 2009), as reações de Fe²⁺/H₂O₂ (FENTON, 1894) e por processos eletroquímicos. Os Processos de Oxidação Avançada são classificados exatamente de acordo com o meio de geração do radical hidroxila, podendo ser heterogêneos, a exemplo da fotocatalise heterogênea e da ozonização catalítica, ou homogêneos (Figura 3).

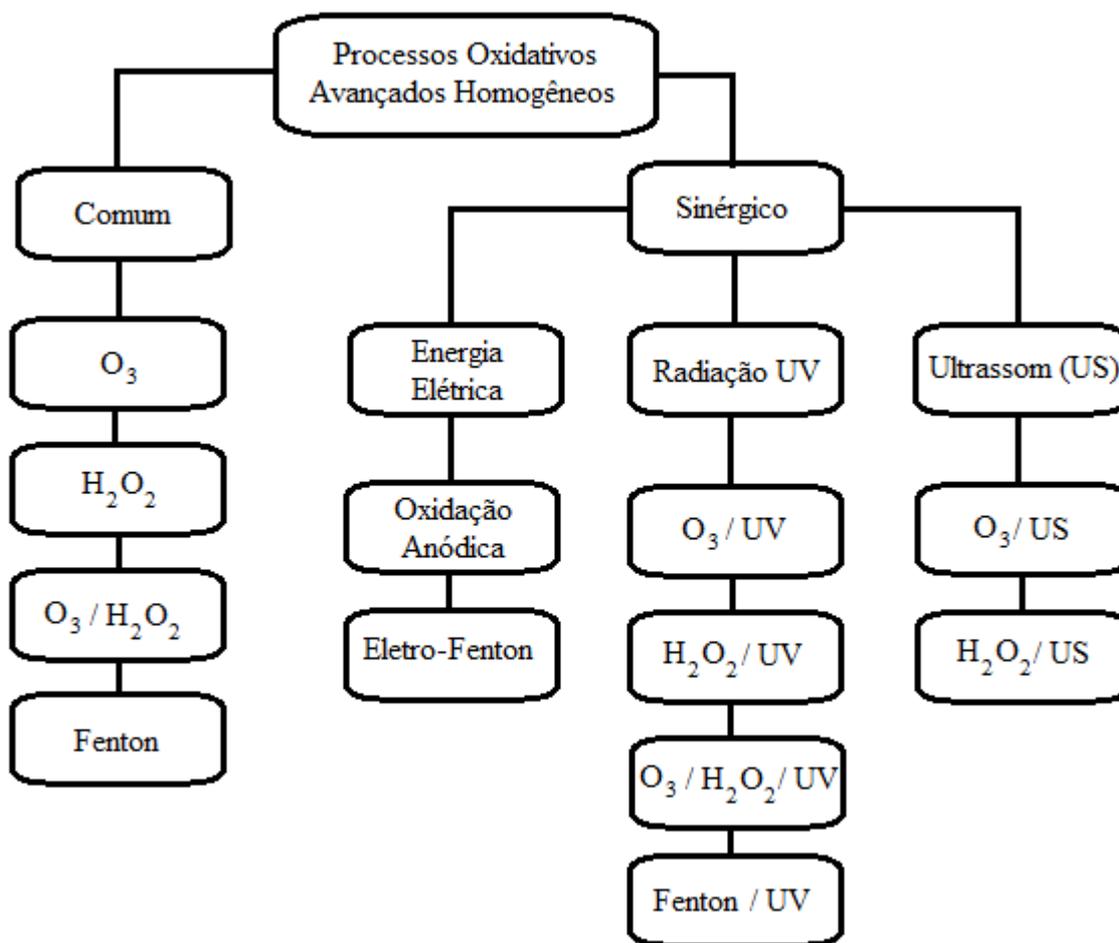


Figura 3: Principais processos oxidativos avançados aplicados a efluentes

Os processos realizados com energia elétrica foram desenvolvidos mais recentemente e estão baseados em reações eletroquímicas, por isso levam o nome de Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOAs). Podendo ser aplicados em efluentes com alto grau de salinidade e turbidez, eles também podem ser assistidos por ultrassom e radiação UV (SANCHES *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2008). Muitos livros e periódicos têm apresentado os processos eletroquímicos como promissores principalmente por sua vantagem de serem baseados em reações oxirredução que utilizam como principal agente de reação os elétrons, que são ambientalmente pacíficos (OTURAN e BRILLAS, 2007).

Uma vez que as lâmpadas UV utilizadas nos processos oxidativos avançados foto-assistidos podem ser substituídas pelo aproveitamento da radiação solar natural, muitos autores têm proposto sua aplicação em países com elevado grau de insolação por causa do baixo custo (MALATO *et al.*, 2002; DJEBBAR *et al.*, 2008).

3.3.1 Oxidação Anódica

Os Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOAs) apresentam-se atrativos pela versatilidade, baixo custo, facilidade de operação, redução de consumo de produtos químicos e alta velocidade de geração de radicais oxidantes (PIPI *et al.*, 2013). Nesses processos, o radical OH• é eletro-gerado a partir da oxidação das moléculas da água na superfície do ânodo (M) utilizado (Equação 2) e, por este motivo, eles são frequentemente denominados de Oxidação Anódica (AO).



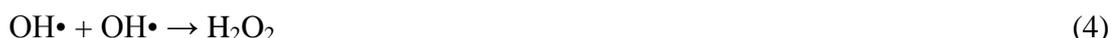
O processo de OA tem sido amplamente estudado nos últimos 30 anos para a degradação de diversos compostos recalcitrantes tais como agrotóxicos (SAMET *et al.*, 2010; OTURAN *et al.*, 2012), produtos farmacêuticos (BRILLAS *et al.*, 2010; CAVALCANTI *et al.*, 2013), e corantes têxteis (HAMZA *et al.*, 2009; MARTINEZ-HUITLE *et al.*, 2012), na descontaminação de chorume (ATMACA *et al.*, 2009), de efluentes petroquímicos (MARTINEZ-HUITLE *et al.*, 2014) e até mesmo de água residuária de aquicultura salina (DIAZ *et al.*, 2011).

Apesar de o radical hidroxila desempenhar o papel mais importante nas etapas de degradação destes processos, no processo de Oxidação Anódica as reações dos poluentes com OH• ocorrem apenas nas suas superfícies anódicas, limitando a velocidade de reação desses processos quando comparados a outros Processos Oxidativos Avançados (OTURAN e BRILLAS, 2007). Para tanto, estudos de PEOAs que possibilitem também a produção indireta de OH• ou ainda de outros agentes oxidantes, tais como H₂O₂, S₂O₈²⁻ e HClO, têm sido realizados a fim de potencializar a eficiência dos processos. Os agentes oxidantes indiretos podem ser gerados a partir do suporte eletrolítico empregado, reações de Fenton, por meio de resíduos de degradação dos compostos orgânicos ou ainda por reações com os radicais OH• (BRILLAS *et al.*, 2009). A Tabela 4 mostra o potencial de redução de alguns agentes oxidantes comumente produzidos nos processos eletroquímicos.

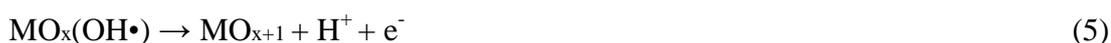
Tabela 4: Reações Redox de alguns radicais produzidos em processos eletroquímicos e seus respectivos potenciais de redução (^aBARD *et al.*, 1985; ^bLATIMER, 1952; ^cTRASATTI, 1987).

| Reação Redox | E _{025°C} / V vs EPH |
|--|-------------------------------|
| $F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$ | 2,87 ^a |
| $OH\cdot + H^+ + e^- \longrightarrow H_2O$ | 2,80 ^a |
| $SO_4\cdot^- + e^- \longrightarrow SO_4^{2-}$ | 2,60 ^c |
| $O_{3(g)} + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow O_{2(g)} + H_2O$ | 2,07 ^a |
| $S_2O_8^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2SO_4^{2-}$ | 2,01 ^b |
| $H_2O_2 + H^+ + 2e^- \longrightarrow H_3O_2$ | 1,77 ^a |
| $HClO + H^+ + 2e^- \longrightarrow Cl^- + H_2O$ | 1,49 ^c |
| $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$ | 1,36 ^c |
| $O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$ | 1,23 ^a |
| $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow NO + 2H_2O$ | 0,96 ^c |
| $ClO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$ | 0,90 ^c |

O radical de oxidação indireta mais comumente gerado é o peróxido de hidrogênio por causa do seu considerável potencial de redução e facilidade de síntese. O H₂O₂ pode ser produzido por meio da redução de O₂ injetado no meio eletrolítico (Equação 3) e através da reação de dimerização entre os radicais hidroxila (Equação 4).



COMNINELLIS (1994) evidencia que após ser formado na superfície de ânodos compostos por dióxidos metálicos (MO_x), os OH• podem ser também oxidados (Equação 5) e, na ausência de qualquer agente oxidável, pode-se perder energia na produção do gás oxigênio (Equações 6 e 7).



As reações paralelas de formação de oxigênio na superfície anódica diminuem a área ativa do eletrodo, sendo prejudicial à eficiência de degradação do processo. Estas reações

estão principalmente relacionadas às propriedades eletrocatalíticas do material (OTURAN e BRILLAS, 2007). Porém, COMNINELLIS (1994) aponta ainda que as reações paralelas de geração de oxigênio podem ser reduzidas se houver uma maior quantidade de substâncias oxidáveis (R), que reagem na região próxima à superfície do eletrodo, região esta onde os poluentes reagem com os radicais hidroxila, de acordo com as reações descritas nas Equações 8 e 9 concorrem com elas:



Devido às reações competitivas, a eficiência dos PEOAs depende de fatores como concentração de poluentes, natureza do eletrodo, densidade de corrente aplicada, suporte eletrolítico, pH, agitação ou fluxo do efluente, estrutura química do poluente e temperatura.

3.3.1.1 Principais variáveis do processo

Vista a diversidade de parâmetros que influenciam os processos eletroquímicos, faz-se necessária uma análise mais detalhada das principais variáveis do processo.

Natureza dos Eletrodos

Uma vez que a geração direta dos radicais hidroxila acontece na superfície anódica, a escolha do ânodo evidencia-se como uma importante variável para o processo. Em geral, os ânodos utilizados para a oxidação de poluentes devem ter um alto potencial para a evolução de O₂ a fim de que corrente fornecida não seja desperdiçada na produção deste. Os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE) são comumente empregados por sua estabilidade química em relação ao meio eletrolítico.

Eletrodos constituídos por platina (Pt) e dióxidos metálicos (MO_x) são os ADEs mais comumente empregados nos processos eletroquímicos de oxidação anódica. Além desses, o diamante dopado de boro (DDB) também é amplamente utilizado. Nos últimos anos, pesquisas foram realizadas a fim de comparar a eficiência de mineralização entre ânodos de Pt e DDB (SIRÉS *et al.*, 2006; HAMZA *et al.*, 2009; BRILLAS *et. al.*, 2010), PbO₂ e DDB (FLOX *et al.*, 2009; HMANI *et al.*, 2009), Ti/SnO₂, Ti/Ir_xRu_{1-x}SnO₂ e DDB (QUIROZ *et al.*, 2014) e Ti/Ru_xTi_{1-x}O₂ e Ti/Ir_xTi_{1-x}O₂ (PIPI *et al.*, 2013), dentre outros.

FERRO *et al.*, 2010 estudaram a oxidação anódica de ácido oxálico em eletrodo de platina, carbono vítreo, dióxido misto de Ti/IrO₂-Ta₂O₅, de Ti/IrO₂-2SnO₂ e de

Ti/Ir_{0,67}Ru_{0,33}O₂-2SnO₂ e em DDB encontrando valores de eficiência de degradação superiores para o DDB. O diamante dopado de boro tem sido amplamente utilizado em tratamentos de oxidação anódica porque suas propriedades de alta estabilidade, baixa adsorção e alto potencial para a geração de gás oxigênio lhe conferem condições ideais para a produção de OH• em diversos meios (PANIZZA e CERISOLA, 2005). Em comparação com outros materiais usualmente utilizados, o seu potencial para a produção de gás O₂ é bem maior, pois enquanto ânodos de Pb, grafite e Pt apresentam potencial de 1,02, 1,12 e 1,50 V vs Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH), o potencial do DDB é de 2,3 V vs EPH. Além disso, quando este eletrodo é empregado os custos com manutenção diminuem porque sua superfície é auto limpante, portanto, estes eletrodos tendem a substituir os eletrodos de platina de forma rentável (WALDVOGEL e ELSLER, 2012).

A produção de radicais hidroxila em DDB possui uma alta cinética, seguindo o modelo apresentado pela Equação 2 (SALAZAR *et al.*, 2011). A Figura 4 descreve o mecanismo de ação do DDB com reações paralelas. Tendo em vista que a oxidação direta dos poluentes ocorre apenas nas superfícies dos ânodos, o tamanho das placas anódicas deve ser otimizado ao volume total a ser tratado.

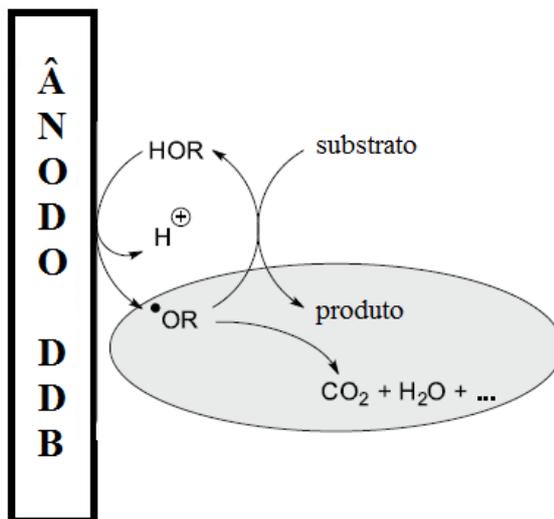


Figura 4: Mecanismo de ação do DDB na presença de reações paralelas (Adaptado de WALDVOGEL e ELSLER, 2012).

Segundo FLOX *et al.* (2006), quando cargas elétricas muito elevadas são aplicadas ao ânodo de DDB, além da possível formação de O₂ (Equações 6 e 7), a geração de OH• pode ser reduzida em decorrência da produção de agentes oxidantes menos fortes tais como o peróxido de hidrogênio (Equação 10) e o ozônio (Equação 11).



Por outro lado, o alto poder de oxidação e a baixa adsorção do $\text{OH}\cdot$ gerados no DDB possibilitam a dimerização dos radicais formando peróxido de hidrogênio (Equação 12) por vias não competitivas (PANIZZA *et al.*, 2001). Além disso, podem ser também gerados radicais oxidantes indiretos a partir de bases eletrolíticas. O Na_2SO_4 , por exemplo, pode proporcionar a eletrogeração do radical $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ de acordo com a Equação 13 (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2014). Desta forma, evidencia-se que a degradação da carga orgânica por meio de reações indiretas também é um meio de ação deste eletrodo, que compensa o tamanho de sua área superficial.



No caso do ânodo de platina e eletrodos compostos por dióxidos metálicos, a transferência de radical $\text{OH}\cdot$ para o meio é baixa por causa da forte absorção do radical à superfície dos eletrodos (QUIROZ *et al.*, 2014). Logo, a geração de radicais oxidantes indiretos a partir de moléculas H_2O é observada em valores pouco significativos e dependentes das condições experimentais. Outro ponto negativo é que no processo de oxidação anódica as reações paralelas ocorridas nos cátodos podem gerar polímeros que comumente se adsorvem às superfícies desses tipos de eletrodo provocando passivação (ZHAO *et al.*, 2008; CIRÍACO *et al.*, 2009).

Já como cátodos, no processo de OA usualmente são utilizadas placas de aço inoxidável (HAMZA *et al.*, 2009; PANIZZA e MARTINEZ-HUITLE, 2013). Entretanto, em processos eletroquímicos que se baseiam nas reações de Fenton (Equação 14), as quais apresentam um grande interesse pelas reações de reduções ocorridas no cátodo (Equações 15 e 16), são empregados Eletrodos de Difusão de Gás (EGD) que possibilitam a inserção de ar ou gás oxigênio no meio eletrolítico (BRILLAS *et al.*, 2009). Segundo os mesmos autores, os eletrodos mais comuns nos processos de eletro Fenton são compostos por tecidos e feltros de carbono.





A distância entre o cátodo e o ânodo é outro fator a ser considerado nos tratamentos de Oxidação Anódica, pois quanto mais próximos os eletrodos estiverem, menor é a tensão da célula e, conseqüentemente, o consumo de energia é reduzido (FOCKEDEY *et al.*, 2002). ATMACA *et al.* (2009) estudaram o efeito da distância entre os eletrodos no tratamento de chorume e concluíram que alterações na distância não produzem efeitos significantes na eficiência de tratamento, apenas no consumo energético.

Suporte Eletrolítico

Visto que o processo de Oxidação Anódica se baseia em reações de oxirredução nas superfícies dos eletrodos, a condutividade dos efluentes a serem tratados é uma propriedade de extrema importância para que ocorra a transferência de elétrons das moléculas H₂O e outras espécies em solução com os eletrodos. Para o caso de efluentes com altas taxas de salinidade a aplicação de suporte eletrolítico pode ser negligenciada. Entretanto, efluentes pobres em sais exigem a adição de compostos iônicos que aumentem a condutividade do meio.

Sais utilizados como suporte eletrolítico devem apresentar baixa reatividade com os radicais OH•, evitar a formação de complexos com o produto a ser tratado ou seus subprodutos de degradação e apresentar alto poder de ionização em água. Além disso, é importante que os eletrólitos tenham estado de oxidação estável (entre +2 e +4), pois íons com estados de oxidação muito baixos ou muito altos tendem a ser oxidados ou reduzidos, respectivamente, pelos eletrodos e radicais em solução diminuindo a condutividade do meio.

Suportes eletrolíticos baseados em cloreto de sódio (PIPI *et al.*, 2013), sulfato ferroso Fe₂(SO₄)₃ (EDELARI *et al.*, 2004), sulfato de potássio K₂SO₄ (MACOUNOVA *et al.*, 1998), sulfato de sódio Na₂SO₄ (BRINGAS *et al.*, 2011), dentre outros têm sido aplicados nos processos de Oxidação Anódica para degradação do diuron.

DUTTA *et al.* (2001) estudaram a influência dos eletrólitos Na₂SO₄, K₂SO₄, NaCl, cloreto de potássio (KCl) e brometo de potássio (KBr) na degradação de corante têxtil e identificaram que o Na₂SO₄ e o K₂SO₄ apresentaram grande melhoria para o processo. Os compostos iônicos baseados em halogênios podem ser prejudiciais ao processo porque esses elementos podem apresentar reações paralelas com os radicais OH• (Equações 17 e 18).



A eficiência dos eletrólitos Na₂SO₄, NaCl e KCl também foi comparada na degradação de corante têxtil por GHONEIM *et al.* (2011) que chegaram à conclusão de que o NaCl e o KCl proporcionam resultados similares, mas o Na₂SO₄ aumenta a eficiência do processo. Entretanto, é importante observar que o sulfato de sódio também pode consumir os radicais hidroxila (Equação 19) (ZHOU *et al.*, 2007).



Portanto, vista a possibilidade de consumo de radicais hidroxila ou de complexação dos produtos em solução pelos eletrólitos empregados, é necessário também aperfeiçoar a concentração dos sais a fim de garantir a melhor condutividade para transferência de elétrons e, ao mesmo tempo, desfavorecer as reações paralelas. DANESHVAR *et al.* (2008) e DUTTA *et al.* (2001) observaram que a variação de concentração do Na₂SO₄ de 0,05 para 0,1 M não produziu efeitos significativos sobre os processos de tratamento. Outros estudos também apresentam a concentração de Na₂SO₄ – 0,05M como condição ótima de trabalho (BRILLAS *et al.*, 2004; OTURAN *et al.*, 2008, 2012).

Apesar do bom desempenho do Na₂SO₄ na Oxidação Anódica para a geração do oxidante direto OH•, ele não proporciona a geração de agentes oxidantes indiretos com alto potencial de redução quando em temperatura ambiente. Portanto, a aplicação de suportes eletrolíticos capazes de gerar radicais indiretos pode ser um meio de potencialização para o processo de AO. PIPI *et al.* (2013) estudaram a combinação dos sais Na₂SO₄ e NaCl na degradação de diuron e registraram que a adição de 1000 mg L⁻¹ de cloreto dobrou a eficiência de remoção de carbono orgânico dissolvido, sendo esta melhoria atribuída à produção de ácido hipoclorito (HClO), oxidante comumente empregado em estações de tratamento convencionais devido ao seu potencial de redução.

potencial Hidrogeniônico (pH)

Os valores de pH constituem uma importante variável do processo porque as altas concentrações de H⁺ ou OH⁻ podem facilitar a hidrólise de compostos orgânicos (SALVESTRINI *et al.*, 2004), induzir ou inibir a formação de agentes oxidantes indiretos a partir de eletrólitos empregados (ANDRADE *et al.*, 2009) ou ainda desfavorecer a formação de complexos poliméricos (FLOX *et al.*, 2009).

Valores de pH ácido têm sido referenciados como benéficos aos processos que utilizam NaCl ou KCl como eletrólito suporte porque a produção de cloro ativo nas superfícies anódicas e sua posterior diluição (Equações 20 e 21) é favorecida, além de a hidrólise do Cl₂ em soluções ácidas tender à formação de ácido hipocloroso (Equação 22) que, como visto anteriormente, funciona como um agente oxidante indireto (TRASATTI, 1987). O ácido hipocloroso pode reagir com íons amônio regenerando os cloretos que voltam a ficar livres em solução para uma nova formação de cloro ativo.



PETRUCCI e MONTANARO (2011) estudaram a remoção de cor em efluente contendo corante têxtil na presença de NaCl em pH 5 – 11,0 indicaram que menores valores de pH diminuiriam o tempo de descoloração. Numa outra pesquisa BRINGAS *et al.* (2011) estudaram a mineralização do diuron em DDB registrando que soluções alcalinas favoreceram a mineralização do composto. Entretanto, a degradação de fenóis em soluções alcalinas tem sido relacionada à grande formação de polímeros e à maior formação de subprodutos intermediários que se mostram resistentes à degradação em meios básicos (CAÑIZARES *et al.*, 2004). Além disso, a acidificação do meio pode diminuir a geração de oxigênio no ânodo por causa da maior dissociação de H⁺ (NETO e ANDRADE, 2009).

Em geral, a revisão da literatura indica que o valor do pH inicial parece ter um efeito menos significativo na degradação de COT, mas as pesquisas não permitem chegar à uma conclusão definitiva sobre valores de pH ideais para o processo de oxidação anódica. As divergências observadas podem ser decorrentes dos diferentes materiais utilizados como ânodo, das densidades de corrente adotadas nos diferentes trabalhos ou ainda da natureza de cada efluente tratado (SONG *et al.*, 2010).

Contudo, para os processos onde reações de Fenton são desejadas é bem sabido que a acidificação do meio até valores de pH em torno de 3,0 são benéficas para o processo pois valores de pH > 4,0 induzem o consumo dos radicais hidroxila pelos catalisadores ferrosos e posterior precipitação (Equações 23 e 24) e formação de lodo (BRILLAS *et al.*, 2009).



Densidade de Corrente

Tanto a produção de radicais OH• quanto a de agentes oxidantes indiretos nas superfícies dos eletrodos exigem a transferência de elétrons. Logo, a intensidade da corrente aplicada mostra-se como uma importante variável, pois quanto maior é a intensidade, maior é a disponibilidade de elétrons para as reações de oxirredução. Entretanto, visto que as transferências eletrônicas são limitadas ao contato direto entre as espécies em solução e os eletrodos, a literatura costuma apresentar a corrente aplicada sob a definição de densidade de corrente (mA cm⁻²), que é o valor da intensidade de corrente dividido pela área (em cm²) do eletrodo utilizado.

O aumento da densidade de corrente pode promover a maior produção de radicais (Equações 2 e 20). Entretanto, é sabido que o aumento da densidade de corrente também repercute no aumento dos potenciais (v) do eletrodo e da célula, ou seja, mais energia elétrica é consumida. Densidades de corrente que reflitam em tensões próximas ou maiores às tensões limites para a geração de O₂ tendem a oxidar preferencialmente as moléculas de água de acordo com a Equação 25 (NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2012).



Portanto, deve-se otimizar a densidade de corrente de forma a aumentar a produção de radicais oxidantes e, ao mesmo tempo, evitar a formação de gás no sistema e o consumo desnecessário de energia elétrica.

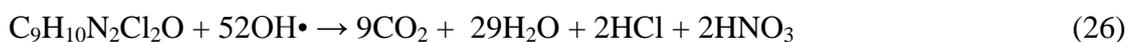
No tratamento de oxidação anódica, em geral, a intensidade de corrente aplicada não varia ao longo do tempo. Ou seja, o processo é conduzido sob condições galvanostáticas. Algumas pesquisas apresentam modelos para o cálculo da corrente limite que deve ser aplicada a um determinado sistema eletrolítico em condições galvanostáticas (PANIZZA *et al.*, 2001; POLCARO *et al.*, 2008). A importância de se estabelecer a corrente limite para o processo está em diminuir o consumo de energia elétrica. Quando a intensidade de corrente aplicada num processo de OA é maior que a corrente limite calculada, o decaimento dos compostos a serem tratados tende a ser exponencial, com uma velocidade maior no início do processo que diminui no decorrer do tempo, pois o processo de oxidação anódica pode ser limitado pelo transporte de massa do seio da solução para a superfície anódica (SIRÉS *et al.*, 2006). Já quando a intensidade de corrente aplicada é menor que a corrente limite, o decaimento da matéria orgânica apresenta uma velocidade inicial mais baixa, só que esta

velocidade tende a ser constante ao longo do processo, repercutindo num regime linear de degradação que é controlado pela corrente (PANIZZA *et al.*, 2008).

SAMET *et al.* (2010) estudaram a influência das densidades de corrente de 10, 20, 30, 40 e 50 mA cm⁻² na degradação do pesticida clorpirifós em ânodo PbO₂ e verificaram que o aumento da densidade de corrente de 10 para 50 mA cm⁻² aumentou a remoção da DQO de 16 para 57%. Num outro estudo com pesticidas, BOYE *et al.* (2006) indicaram que a mineralização total de solução de 500mL contaminada com 740 mg/L do herbicida 4-clorofenil-2-metilácido acético (COT = 400 mg/L), no eletrodo DDB, foi alcançada em aproximadamente 8, 7 e 6 horas de tratamento quando foram aplicadas as densidades de corrente de 8, 15 e 30 mA cm², respectivamente. Em geral, a revisão da literatura mostra que a variação da densidade de corrente parece ter maior influência sobre ânodos compostos por dióxidos metálicos que no ânodo DDB.

3.4 Oxidação Avançada do Diuron

Em 2004, o diuron foi listado pelo Departamento Regulatório de Pesticidas dos Estados Unidos (USEPA) como um dos componentes a ser tratado em estações de tratamento de água potável. Portanto, muitos estudos sobre sua degradação via biológica (BADAWI *et al.*, 2009), química (VICENTE *et al.*, 2012), físico-química (FARRÉ *et al.*, 2006), fotoquímica (CANLE *et al.*, 2001) e por Processos Oxidativos Avançados (POAs) tais como fotocatalise heterogênea (KATSUMATA *et al.*, 2009) e métodos eletroquímicos (BRILLAS *et al.*, 2009) têm sido realizados na última década. Entretanto, os métodos mais eficientes na degradação deste composto são os de oxidação avançada. A mineralização total deste composto em POAs acontece por reações com OH•, sendo os produtos formados representados pela Equação 26 (EDELAKHI *et al.*, 2004).



Entretanto, é bem sabido que os processos Oxidativos avançados não promovem a oxidação direta dos compostos, mas sim o ataque sucessivo por meio de radicais oxidantes a diferentes partes das moléculas, gerando muitos subprodutos de degradação (FARRÉ *et al.*, 2007b). Logo, os diferentes POAs podem responder com eficiências distintas à mineralização do diuron. A Tabela 5 apresenta o estado da arte sobre a degradação e mineralização do diuron realizada em POAs e PEOAs.

A grande vantagem dos PEOAs em relação aos POAs na degradação do diuron é a possibilidade de combustão direta deste composto na superfície do ânodo, como mostra a Equação 27 (POLCARO *et al.*, 2004).

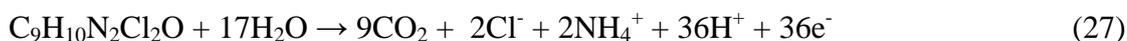


Tabela 5: Degradação e mineralização do diuron por métodos de oxidação avançada.

| Método | Condições Experimentais | Observações | Referências |
|---|---|--|-----------------------------------|
| Fotólise por aplicação de UV de baixa pressão | $C_0 = 1 \text{ mg/L}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0 - 50 \text{ mg/L}$ $T = 34^\circ\text{C}$ Luz = UV (254 nm) Fluência = 40 - 1500 mJ/cm ² | Atingiu-se mais de 80% de degradação sem a adição de H_2O_2 , que, ao ser adicionado, resultou numa melhora < 5% | <i>Sanches et al.</i> , 2010 |
| Fotocatálise Heterogênea | $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ Solvente = Água Catalisador = Pt-TiO ₂ pH = 2,5 $T = 25^\circ\text{C}$ Luz = UV (320 - 410nm) | Foi obtida uma degradação de 97% do COT após 20 min; Detectou-se a formação de subprodutos recalcitrantes. | <i>Katsumata et al.</i> , 2009 |
| Fotocatálise Homogênea eletro assistida | $C_0 = 0,00005\text{M}$ Solvente = Água Catalisador = TiO ₂ pH = 2,5 $T = 20^\circ\text{C}$ Luz = UV (365 nm) Potencial = 0 - 1,5 v | O diuron foi totalmente degradado após 180 min; Quando o processo foi eletro assistido com a aplicação de +1,0 v este tempo foi < 80 min | <i>Macounova et al.</i> , 2003 |
| Descarga de barreira dielétrica | $C_0 = 23 \text{ mg/L}$ Eletrólito = Fosfato $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0 - 15 \text{ g/L}$ $[\text{Fe}^{2+}] = 0 - 15 \text{ g/L}$ pH = 3,0 - 9,0 Potência = 100 - 150 W | A mineralização sem a reação fenton foi < 30%; Quando apenas H_2O_2 foi adicionado, a eficiência do processo diminuiu; Mas a adição de $[\text{Fe}^{2+}] = 30 \text{ g/L}$ elevou a taxa de mineralização a mais de 60%. | <i>Feng et al.</i> , 2008 |

| | | | |
|---|---|---|-------------------------------|
| OA em Ti/Ru _x Ti _(1-x) O ₂ e Ti/Ir _x Ti _(1-x) O ₂ | C ₀ = 50 mg/L (Diuron Comercial) Eletrólito = Na ₂ SO ₄ e NaCl (1,5 M) pH = 3,0 Corrente = 25 - 100 mA/cm ² T = 25°C | Após 4h de tratamento em Na ₂ SO ₄ atingiu-se 58% de degradação do DQO; Quando NaCl foi adicionado a degradação do DQO foi de 100%. | <i>Pipi et al., 2013</i> |
| OA em Carbono Vítreo assistida por Ultrassom | C ₀ = 32,2 - 34, 2 mg/L Eletrólito = K ₂ SO ₄ (0,05 M) pH = 1 - 12,0 Corrente Aplicada = 22 - 68 mA/cm ² T = 10 - 40°C Frequência do Ultrassom = 35 kHz | Atingiu-se 72% de degradação de diuron após 8,5h, sendo verificada a formação de subprodutos de degradação que provocaram a passivação do ânodo; Apenas o ultrassom não foi eficiente para limpar o eletrodo. | <i>Macounova et al., 1998</i> |
| OA em DDB | C ₀ = Diuron (0,17 mM) e DCA (2 mM) Eletrólito = Na ₂ SO ₄ (0,05M) e Tampão de Fostato (0,05M) pH = 7,0 Corrente = 15 - 50 mA/cm ² T = 25°C | Em 3h a degradação foi > 30%; Foram obtidas eficiências de corrente > que 20% | <i>Polcaro et al., 2004</i> |
| OA em DDB assistida por Ultrassom | C ₀ = 20 - 30 mg/L Eletrólito = Na ₂ SO ₄ (10g/L) pH = 1 - 12 Corrente = 60mA/cm ² T = 10 - 40°C Frequência do Ultrassom = 20 kHz | Mineralização de 92% após 6h em pH alcalino; A aplicação de ultrassom e o aumento da temperatura para 40°C repercutiram em benefícios ao processo. | <i>Bringas et al., 2011</i> |
| OA em DDB e Pt assistida por luz UV, Solar, injeção de ar e Fe ²⁺ | C ₀ = 0,185 mg/L Eletrólito = Na ₂ SO ₄ (0,05 M) Vazão de ar = 1 L/min [Fe ²⁺] = 0 - 0,5 mM pH = 3,0 Corrente = 50 - 150 mA/cm ² T = 25°C Luz = UV (300 - 400nm) e Solar | Quando o sistema com DDB foi exposto à luz solar, adição de ar e de Fe ²⁺ , foi alcançada uma taxa de mineralização de 93% após 360 min; o tratamento realizado apenas com a adição de ar obteve 82% de mineralização após o mesmo tempo e com a adição de ar e luz a mineralização foi de 87%. | <i>Pipi et al., 2014</i> |

Como pode ser visto, *PIPI et al.* (2014) sugere que os eletrodos de DDB são mais eficientes na degradação do diuron que os ânodos baseados em óxidos metálicos. Já *QUIROZ et al.* (2014) estudaram a degradação do composto nitro-aromático 2,4-dinitrofenol em ânodos de DDB, Pb/PbO₂, Ti/SnO₂ e Ti/Ir_xRu_ySnO₂ em função da densidade de corrente aplicada e,

quando 50 mA cm⁻² foi aplicado a uma solução H₂SO₄ – 0,5M, alcançaram a mineralização total do efluente em 4 horas no ânodo DDB, mas para os demais ânodos a mineralização total foi menor que 30% mesmo após 6 horas de processo, sendo que o ânodo Ti/Ir_{1/4}Ru_{1/2}SnO_{21/2} não foi capaz de promover a mineralização, apenas a conversão de 20% do composto original em subprodutos de degradação. Logo, é possível perceber as vantagens do ânodo DDB.

Quando radicais hidroxilas atacam a molécula diuron, estudos propõem que os primeiros estágios de degradação ocorrem preferencialmente nos grupamentos metila por meio da abstração de átomos de hidrogênio e, somente após quebrar toda a cadeia alifática, o anel aromático é aberto (SALVESTRINI *et al.*, 2004). As reações de abstração de hidrogênios de grupamentos metila por radicais oxidantes resultam em compostos hidroxilatados ou carboxilatados como mostra a Equação 28 (LHOMME *et al.*, 2005). Em se tratando da molécula de diuron, não são registradas posições preferenciais de reação, podendo os radicais reagirem com qualquer um dos grupamentos presentes na molécula.



É justamente por causa da desmetilação do diuron que os compostos DCPMU e DCPU são comumente registrados como seus primeiros subprodutos de degradação, pois eles correspondem, respectivamente, à molécula original do diuron sem um ou dois grupamentos metila (Figura 2). Em estudo recente, REN *et al.* (2014) demonstraram que as primeiras interações do diuron com os radicais hidroxila resultam em reações de abstração de átomos de hidrogênio para a formação de H₂O ou em reações de adição e substituição de hidroxilas (Figura 5).

A demetilação e as posteriores reações da cadeia alifática dos compostos DCPMU e DCPU com os radicais hidroxila resultam, usualmente, na formação do composto 3,4-DCA, identificado por FARRÉ *et al.* (2007b) como o último subproduto de degradação ainda constituído por um anel aromático. No mesmo trabalho, estes pesquisadores evidenciaram também que o 3,4-DCA pode ser um subproduto direto do diuron por meio da quebra da ligação do anel aromático com o grupamento amida desta molécula, sendo passível de reagir com outros subprodutos de degradação formando um novo composto.

CARRIER *et al.* (2009), por exemplo, demonstraram que o composto 3,4-Dicloroanilina pode reagir com amida ou acetamida formando os produtos 3,4-Diclorofenilamida e 3,4-Diclorofenilacetamida. Num outro trabalho TRAVKIN *et al.* (2002) demonstraram que o 3,4-DCA pode ser convertido a diclorobenzeno.

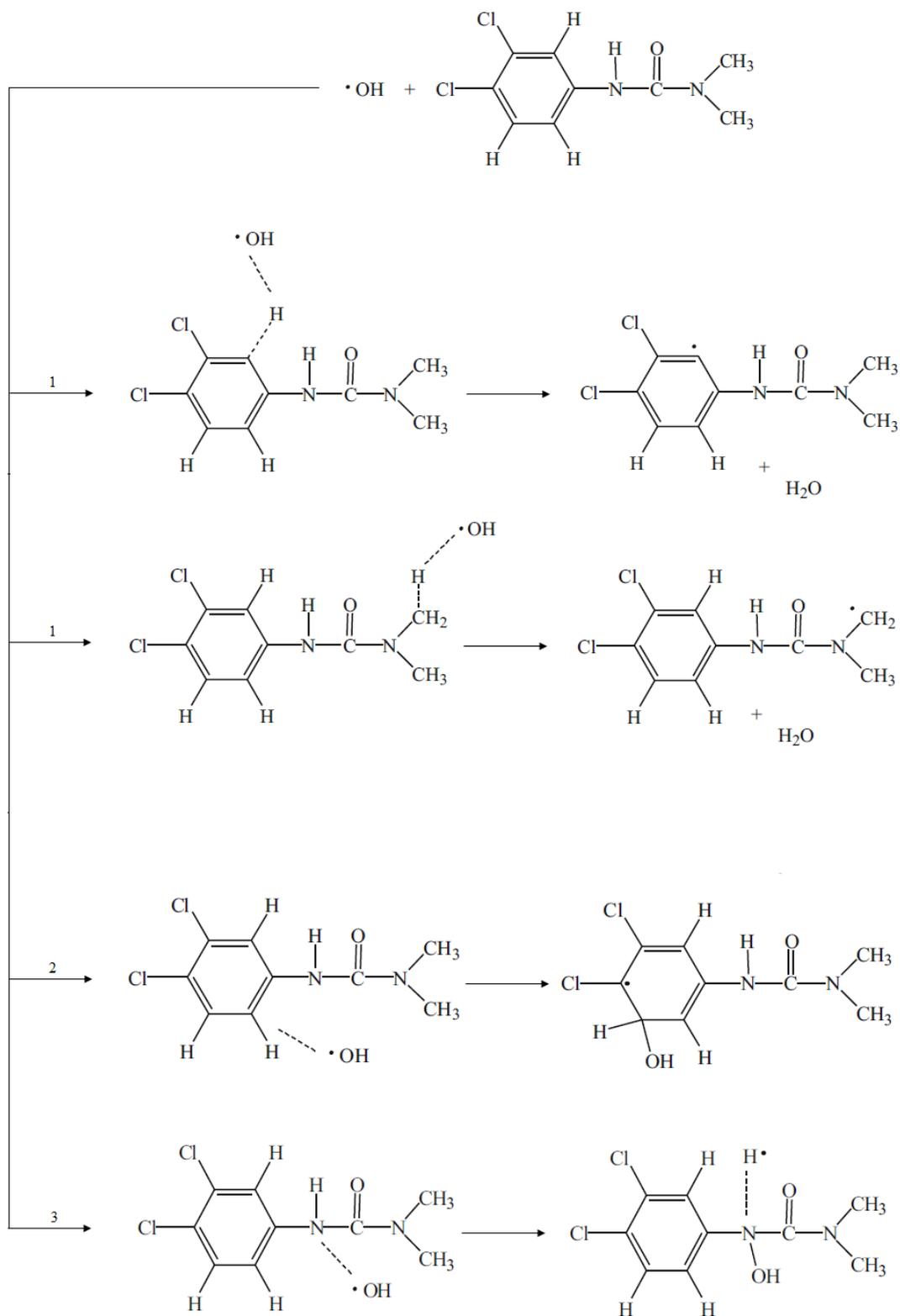


Figura 5: Mecanismo de (1) Abstração, (2) adição e (3) substituição por $\text{OH}\cdot$ do diuron (Adaptado de REN *et al.*, 2014).

O tratamento do 3,4-DCA tem sido amplamente estudada porque, além de ser um subproduto de degradação do diuron, os mecanismos de degradação de outros clorofenóis

também resultam nesse composto. A Figura 6 apresenta um possível meio de degradação do 3,4-DCA em processo eletroquímico. Mas é importante notar que este composto é mais facilmente bioconvertido por organismos decompositores do que o diuron (GATIDOU *et al.* 2005).

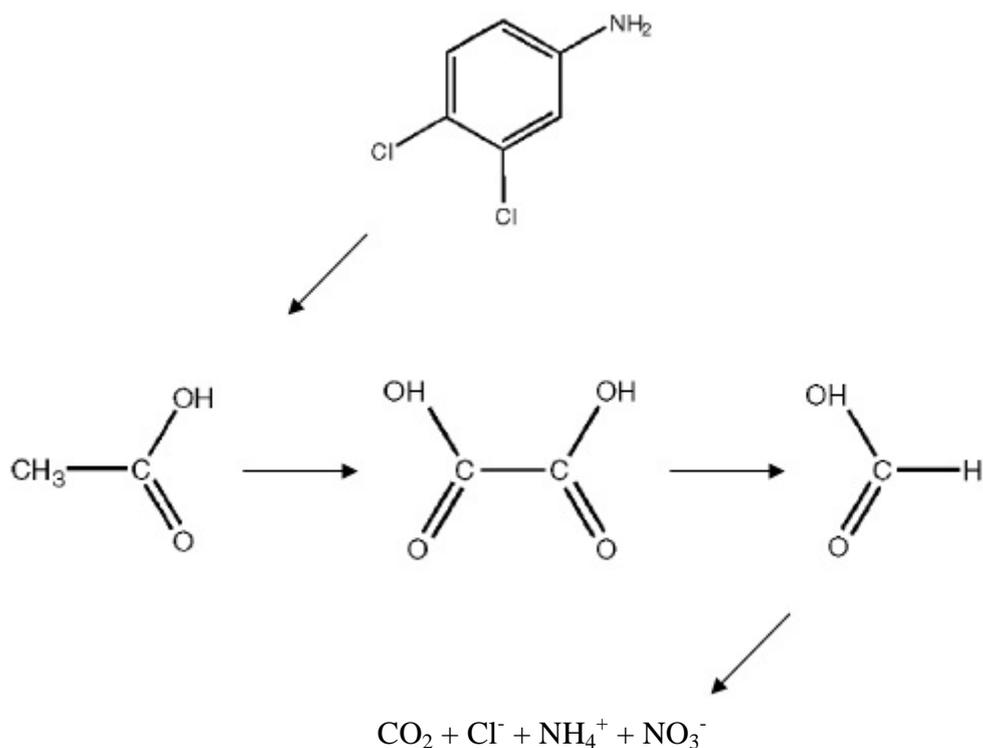


Figura 6: Mecanismo de degradação do composto 3,4-DCA. (Adaptado de FARRÉ *et al.*, 2007b).

Por outro lado, é importante notar que algumas pesquisas evidenciaram que a desalogenação do anel aromático também pode ser encontrada nas primeiras etapas do processo (MALDONADO *et al.*, 2006). O mecanismo de substituição dos dois átomos de cloro do anel aromático da molécula do diuron (Figura 7) foi proposto por MALATO *et al.* (2003). A abertura do anel por oxidação resulta em compostos alifáticos biodegradáveis (EDELAHI *et al.*, 2004) de cadeiras acíclicas e curtas que, ao serem atacadas por os radicais hidroxila, são facilmente mineralizados a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos. Entretanto, a substituição desses heteroátomos por radicais hidroxila não constitui uma via preferencial de degradação de clorofenóis.

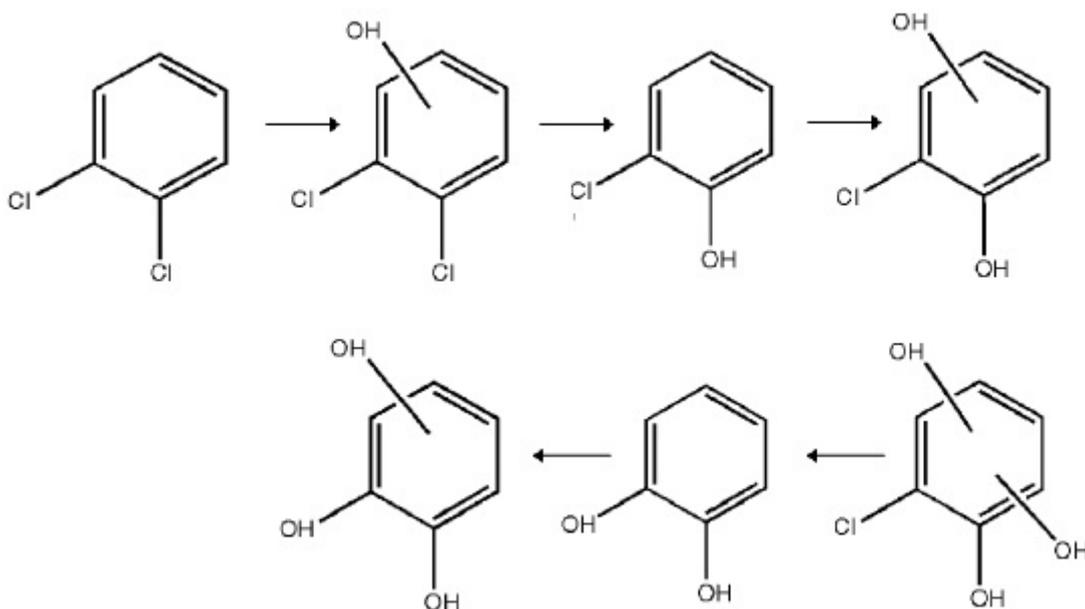


Figura 7: Mecanismo de hidroxilação do anél aromático do diuron (Adaptado de MATALO *et al.*, 2003).

Apesar de existirem inúmeros trabalhos na literatura discutindo a degradação do diuron em diversos tipos de processos oxidativos avançados, estas pesquisas têm sido executadas com a molécula isolada deste composto, havendo poucos trabalhos na literatura sobre a degradação do diuron em efluente real ou simulado (OKAMURA, 2002; PIPI *et al.*, 2013). Estudar a degradação dos pesticidas tal como é comercializado é importante para a avaliação da real eficiência do processo de Oxidação Anódica no tratamento de água e efluentes.

Este trabalho objetiva o estudo da oxidação anódica de produto comercial de diuron por meio do processo de oxidação anódica em meio aquoso a fim de comparar a degradação com solução modelo de diuron padrão. Por meio do decaimento do carbono orgânico total em função do tempo de processamento, foi avaliada a influência das variáveis: material anódico, densidade de corrente, suporte eletrolítico e temperatura, além da sinergia do processo com a luz solar.

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho. Estes estudos experimentais foram realizados no Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes (LTRE) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes (UNIT).

4.1 Materiais

Foram utilizados o herbicida comercial Diuron Nortox[®] e o diuron padrão com 99% de pureza adquirido pela Sigma&Aldrich. O Diuron Nortox[®] é um composto líquido que apresenta-se na coloração branca com concentração efetiva de diuron de 500 g/L (m/v). Todas as soluções foram preparadas com água de elevado grau de pureza obtida a partir de um sistema Milli-Q da Millipore (condutividade < 1,0 $\mu\text{S cm}^{-2}$ a 25 ° C). O pH inicial da solução foi ajustado com soluções de NaOH ou H₂SO₄ adquiridos pela Synth).

Os sais Na₂SO₄ e NaCl (Vetec), aplicados nas concentrações de 0,05M e 0,15M, respectivamente, foram empregados como base eletrolítica nos experimentos. A menor concentração do Na₂SO₄ adotada deve-se ao fato de que altas concentrações de sulfatos em solução podem consumir os radicais hidroxila gerados (Equação 19). Adicionalmente, muitos trabalhos têm sido realizados com o suporte eletrolítico Na₂SO₄ a 0,05M (CAVALCANTI *et al.*, 2013; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2014).

Por outro lado, uma maior quantidade de NaCl pode beneficiar o processo (PIPI *et al.*, 2012). Em estudo anterior, OLIVEIRA *et al.* (2007) estudaram o processo de oxidação anódica com ânodo de óxidos metálicos registrando a concentração de 0,15M como condição ótima de trabalho. Além disso, as concentrações de 0,05 e 0,015 M para os sais Na₂SO₄ e NaCl foram adotadas por proporcionarem valores de condutividade similares, sendo as condutividades registradas de 10,38 e 10,12 mS/cm² para as soluções com os sais Na₂SO₄ e NaCl, respectivamente. A condutividade das soluções foi medida com o condutivímetro Hanna Instruments, HI 2300.

Para as análises cinéticas dos subprodutos de degradação do diuron foram utilizados os padrões 3,4-diclorofenil⁻¹-metilureia (DCPMU), 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA), 1,2-diclorobenzeno, formamida e ureia (Sigma&Aldrich).

4.1.1 Preparo dos efluentes

O volume adotado para as soluções preparadas foi de 0,1 L. As soluções contaminadas com o Diuron Nortox[®] foram preparadas considerando-se as recomendações do fabricante para aplicação do mesmo na agricultura para solos arenosos. Para uma aplicação em solução aquosa de 400 L/ha, recomenda-se a adição de 4,2 L do herbicida (NORTOX, 2014), resultando numa concentração de aproximadamente 0,8 mL do produto em cada 100 mL de água. Entretanto, é bem sabido que ao ser absorvido por organismos, transformado no meio ambiente e diluído nas vias de transporte naturais, a concentração deste composto é reduzida.

Tendo em vista que o processo de oxidação anódica é aplicado como tratamento terciário, as soluções de Diuron Nortox[®] foram preparadas de forma a obter uma taxa de carbono orgânico total (COT) de 100 mg L⁻¹. Por testes de diluição do produto comercial seguidos de leitura do COT, obteve-se que a adição de 0,03449 mL (considerando a densidade de 1,18217 g cm⁻³) do produto em 100 mL de água ultrapura resultou numa solução com [COT] = 100 mg L⁻¹.

Vista a concentração original de diuron no produto comercial (500 g L⁻¹), foi calculado que 0,03449 mL do Diuron Nortox[®] corresponde a aproximadamente 17,25 mg de diuron. Ou seja, o efluente simulado de 0,1 L com [COT] = 100 mg/L foi preparado contendo aproximadamente 172,5 mg L⁻¹ de diuron. Visto que a massa de carbono do diuron é de 0,46332 gC/gdiuron, a contribuição de carga orgânica proveniente unicamente das moléculas de diuron no efluente simulado comercial foi calculada em 79,90 mg L⁻¹. Logo, subentende-se que na composição do produto Diuron Nortox[®] há um outro produto orgânico, ou ainda alguns outros, que contribui com uma taxa de 20,1 mg L⁻¹ para o COT do efluente simulado de diuron comercial.

Já as soluções com o composto modelo de diuron foram preparadas adicionando-se 0,004 mg do produto ao mesmo volume de 100 mL de água ultrapura, que permaneceu sob sistema de agitação por 24 horas para a completa dissolução do composto, resultando numa solução com concentração de diuron de 40 mg L⁻¹.

4.2 Condução do processo

O reator utilizado nos experimentos foi uma célula cilíndrica de vidro sobre agitação magnética para obter uma mistura perfeita, sob pressão atmosférica, termostaticada (à 25 e 40°C) pelo banho Nova Ética, 521/2D (Figura 8). Todos os experimentos foram executados em condições galvanostáticas sendo as densidades de corrente (10, 20 e 30 mA cm⁻²)

aplicadas utilizando um potenciostato-galvanostato BIOLOGIC, VMP3 para um tempo de processamento de 180 minutos.

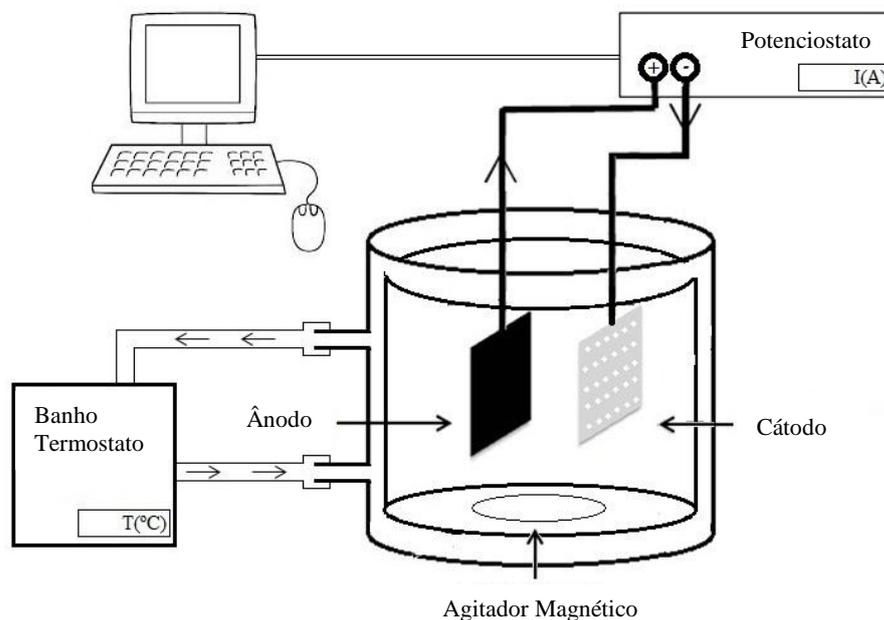


Figura 8: Esquema da célula eletroquímica

Como ânodos foram utilizados dois diferentes eletrodos: uma placa com 14,76 cm² do ânodo expandido DSA[®] (DeNora, Brasil) constituído por Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ e uma placa com 10,5 cm² de DDB (El-Tech, Dinamarca). Como cátodo foi utilizada uma placa perfurada de aço inox 316[®]. A distância entre o ânodo e o cátodo foi fixada em 1 cm, pois distâncias maiores podem elevar o consumo energético do processo (ZHANG *et al.*, 2006). As soluções foram mantidas sob regime de agitação por meio do agitador magnético FISATOM, 752^a. O pH das soluções foi ajustado (para 3,0, 7,0 ou 11,0) e medido com o pHmetro IONLAB, pHB 500.

A Figura 9 apresenta o fluxograma com as variáveis do estudo proposto.

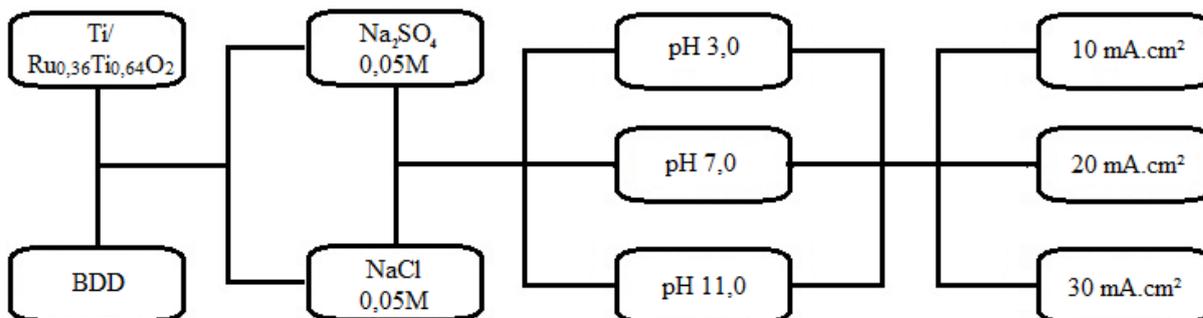


Figura 9: Variáveis adotadas neste trabalho para a oxidação anódica do diuron comercial e da solução modelo de diuron padrão.

Após a identificação das melhores condições de trabalho, foram realizados experimentos com aumento da temperatura e em sinergia com a luz solar a fim de verificar a influência destes fatores externos no processo. Os ensaios em sinergia com a luz solar foram realizados em dias ensolarados no horário entre às 11h e 14h, cuja incidência da radiação global no momento de execução dos experimentos foi de 8.757 kJ/m² (INMET, 2015).

4.3 Procedimentos analíticos

Durante a oxidação anódica, o controle analítico para a mineralização total dos efluentes foi avaliada por meio de leituras de carbono orgânico total efetuadas no aparelho Shimadzu, TOC-LCSN. Para tanto, foram tomadas alíquotas nos tempos de 0, 5, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Primeiramente foi medida a taxa de carbono total (CT) das amostras e, posteriormente, foi purgado ar durante 5 min a fim de extrair o CO₂ dissolvido e medir a taxa de carbono inorgânico (CI). O COT foi calculado pela subtração do CI ao CT.

A degradação do diuron e o surgimento de subprodutos de degradação foi analisada por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) no aparelho Shimadzu, PROMINENCE, contendo um detector de UV-Vis. Os produtos foram separados em uma coluna C18 Shim-pack CLC-ODS. O método utilizado para as análises teve vazão de 0,5 mL/min de solução água ultrapura:acetonitrila (52:48) com forno operando a 30°C. A detecção espectrofotométrica do diuron e demais produtos foi realizada por meio de detector SPD.

Os íons inorgânicos gerados durante o processo de mineralização foram quantificados utilizando um cromatógrafo de íons Dionex (modelo ICS3000) com detecção condutimétrica equipado com *Loop* de injeção de 25 µL, coluna analítica IonPac AS19 (2 x 250 milímetros), a temperatura de 30 °C, sistema supressor de condutividade ASRS300 – 2 mm, auto regenerante e amostrador automatico modelo AS40. A fase móvel empregada, com um fluxo de 0.300 mL min⁻¹, foi um sistema gradiente nas seguintes condições: hidróxido de potássio (KOH) na concentração de 10 mM permaneceu constante de 0 a 10 minutos, no intervalo de 10 a 40 minutos aumentou de 10 a 50 mM do KOH, e após 40 minutos diminuiu para 10 mM, ficando constante neste valor até 42 minutos para estabilizar o sistema. As curvas analíticas foram construídas utilizando padrões de íons como: cloreto, nitrato e sulfato, nas concentrações de 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 20; 30; 40 e 50 mg/L utilizando água ultrapura para as diluições.

4.4 Análises de processo

Foi calculado o consumo de energia gasto para a degradação a partir do COT degradado de acordo com a Equação 29 (ALMEIDA *et al.*, 2011):

$$CE \text{ (kWh.mg}^{-1}\text{TOC)} = \frac{VIt}{V_s \Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}} \quad (29)$$

Onde V é o potencial médio da célula em volts, I (A) a intensidade de corrente aplicada, V_s o volume de 0,1 L empregado, Δ(TOC)_{exp} a variação do carbono orgânico em mg L⁻¹ no tempo t (h) de tratamento considerado para o cálculo.

A partir dos dados do decaimento da concentração do diuron também foi calculada a eficiência de corrente (CE) dos processos de acordo com a Equação 30 (BRILLAS *et al.*, 2009):

$$CE \text{ (\%)} = \frac{nFV_s(\Delta\text{TOC})_{\text{exp}}}{4,32 \times 10^7 \text{ mlt}} 100 \quad (30)$$

Onde F é a constante de Faraday (96,487 C.mol⁻¹), 4,32 x 10⁷ é um fator de conversão (3.600 s h⁻¹ x 12.000 mg.mol⁻¹), n é o número de elétrons consumido por cada molécula de diuron degradada (36e⁻) considerando que sua mineralização conduz ao dióxido de carbono, cloreto e amônio e m é o número de átomos de carbono de diuron (9 átomos).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o objetivo de facilitar a compreensão dos resultados obtidos, nesta seção serão apresentadas as discussões sobre o tratamento do efluente simulado de diuron comercial nos diferentes eletrodos empregados. Posteriormente, as eletrólises desse efluente serão comparadas ao processo de oxidação anódica realizado com a solução modelo de diuron padrão.

5.1 Degradação do efluente simulado via $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ (DSA[®] De Nora)

Primeiramente, foi analisada a influência do pH nas eletrólises do efluente simulado de diuron comercial em $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ contendo o suporte eletrolítico $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,05\text{M}$. A Figura 10 mostra o decaimento do carbono orgânico total ($\text{COT}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo das eletrólises para diferentes valores de pH na densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a 25°C . Como pode ser visto, a degradação do COT foi de 26, 13, 16% para os ensaios realizados em pH 3,0, 7,0 e 11,0, respectivamente.

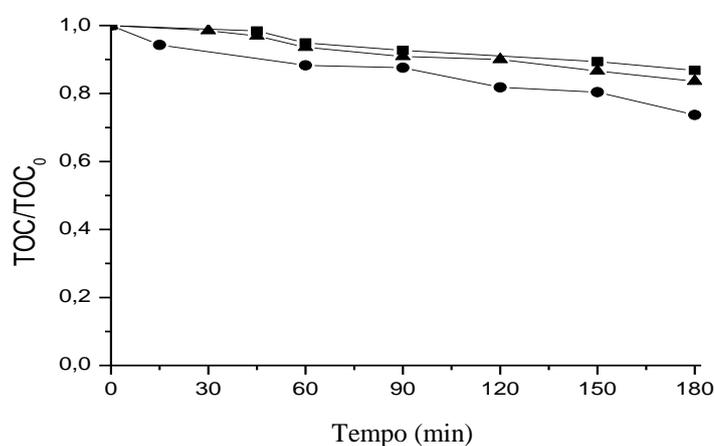


Figura 10: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $\text{COT}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, tendo como eletrólito suporte o $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$ a 30 mA cm^{-2} , Temperatura 25°C , aplicando pH (●) 3,0, (■) 7,0 e (▲) 11,0.

A melhor taxa de degradação obtida em pH 3,0 provavelmente se deve à menor formação de O_2 na superfície anódica (BRINGAS *et al.*, 2011). NETO e ANDRADE (2009) estudaram a produção de O_2 e indicaram que enquanto a acidificação do meio diminui a

geração de O_2 devido à maior dissociação de H^+ , o meio alcalino favorece a síntese desse gás. A produção do gás O_2 diminui a área de contato entre o eletrodo e as espécies em solução por causa da formação de bolhas. Além disso, a geração de O_2 compete com a formação de $OH\cdot$.

Outro fator importante é que a acidificação do meio facilita o processo de desalogenação comumente verificado nas primeiras etapas de degradação da molécula do diuron, que se dá pela hidroxilação que substitui os átomos de cloro ligados ao anel aromático (MALATO *et al.*, 2003; CARRIER *et al.*, 2009). É importante evidenciar também que os íons de cloro dispersos na solução podem ser facilmente oxidados a cloro ativo (Equação 7) quando em meio ácido (CAÑIZARES *et al.*, 2004b), funcionando, então, como radicais de oxidação indireta.

Estes resultados condizem com aqueles encontrados no trabalho de PIFI *et al.* (2013) que estudou a degradação do Diuron Nortox[®] em eletrodos de $Ti/Ru_xTi_{1-x}O_2$, onde solução contendo 50 mg L^{-1} do herbicida obteve aproximadamente 25% de degradação do COT quando submetida a 100 mA cm^{-2} em pH 3,0 e $Na_2SO_4 - 0,05\text{ M}$ no eletrodo de constituição $Ti/Ru_{0,49}Ti_{0,51}O_2$.

Quando a base eletrolítica foi modificada para o $NaCl - 0,15\text{ M}$, pôde-se constatar também que o meio alcalino diminuiu a eficiência da eletrólise (Figura 11). Enquanto que em meio ácido e neutro a degradação de COT foi de aproximadamente 46%, em pH 11 as mesmas condições eletrolíticas atingiram apenas 35% de degradação após 180 min de eletrólise.

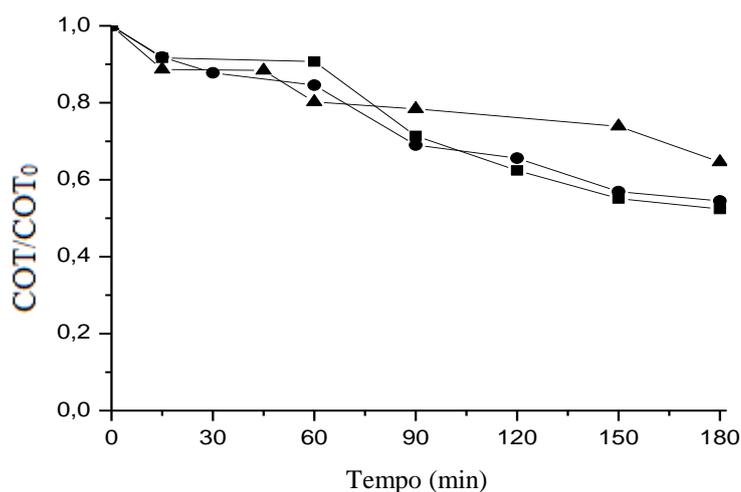
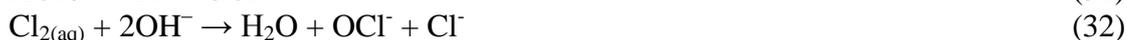


Figura 11: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $COT_0 = 100\text{ mg L}^{-1}$, tendo como eletrólito suporte o $[NaCl] = 0,15M$ a 20 mA cm^{-2} , Temperatura $25^\circ C$, aplicando pH (●) 3,0, (■) 7,0 e (▲) 11,0.

É importante observar que as taxas de degradação nos meios ácidos e básicos com NaCl – 0,15M foram muito superiores às registradas para os experimentos realizados com Na₂SO₄ – 0,05M. Isto pode ser explicado pela geração de agentes oxidantes indiretos provenientes do NaCl. Como é sabido, os cloretos em solução podem ser oxidados a cloro ativo (Equações 21) que por hidrólise é convertido a HClO (Equação 22) (TRASATTI, 1987). Após a conversão do Cl₂ em HClO, o pH alcalino pobre em prótons provoca a ionização desta molécula, deslocando o equilíbrio para uma maior concentração de íons hipoclorito OCl⁻ (Equação 31). Além disso, pode haver também a conversão direta do Cl_{2(aq)} para esse íon (Equação 32). Portanto, as soluções com pH menor ou igual a 7,0 apresentam poder oxidante total de solução mais alto devido à presença do HClO que é um oxidante forte (ANDRADE *et al.*, 2009) refletindo numa maior degradação da matéria orgânica.



As baixas taxas de degradação proporcionadas pelo Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ quando em presença de Na₂SO₄ – 0,05M e os benefícios alcançados com a substituição deste suporte eletrolítico pelo NaCl – 0,15 M indicam que o principal meio de degradação deste eletrodo é a oxidação indireta.

A fim de efetuar a análise comparativa das taxas de degradação alcançadas pelo NaCl – 0,15M em relação ao Na₂SO₄ – 0,05M, foram realizados experimentos em pH ácido nas diferentes densidades de corrente tanto para o sulfato de sódio quanto para o cloreto de sódio (Figura 12). Foi possível perceber que em todas as densidades de corrente aplicadas o NaCl possibilitou taxas de degradação muito melhores que o Na₂SO₄. Isto pode ser atribuído à habilidade de geração de espécies oxidantes indiretas a partir do NaCl. Por outro lado, o Na₂SO₄ não tende a gerar radicais oxidantes indiretos quando utilizado junto a ânodos de óxidos metálicos (PIPI *et al.*, 2013). Logo, provavelmente no tratamento com sulfato de sódio a oxidação dos poluentes foi limitada pelas reações com o OH• adsorvido ao eletrodo.

Ao comparar as eficiências de degradação do COT entre 20 e 30 mA cm⁻², pode-se observar que o aumento da densidade de corrente quando o sulfato de sódio é utilizado tem baixa influencia na eficiência final de degradação, o que pode ser atribuído à uma maior formação de O₂ na superfície anódica em 30 mA cm⁻². Já quando NaCl é utilizado pode-se observar uma maior eficiência de degradação com o aumento da densidade de corrente. Tal

fato sugere que as reações de degradação do processo com Na_2SO_4 são limitadas apenas pela transferência de massa do seio da solução para a superfície do eletrodo, região onde ocorrem reações entre os poluentes e os radicais hidroxila. Por outro lado, quando o suporte eletrolítico NaCl é utilizado pode-se observar uma maior eficiência de degradação com o aumento da densidade de corrente, indicando que provavelmente as principais reações de degradação são as de oxidação pelos agentes indiretos.

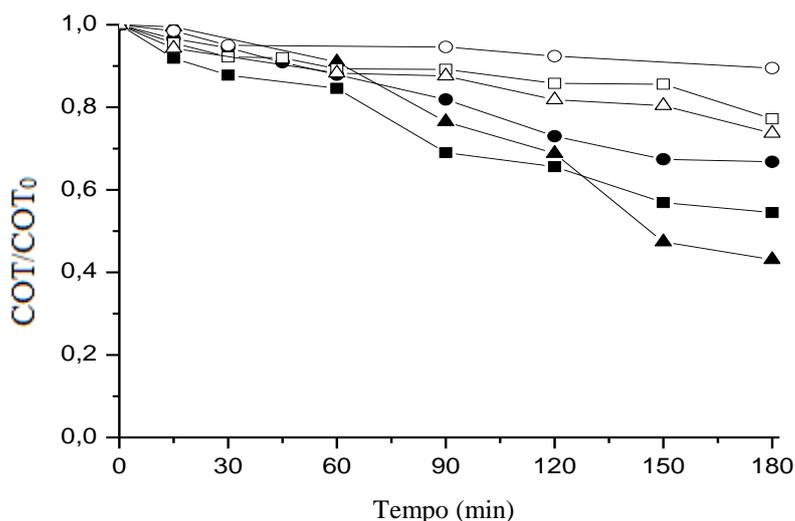


Figura 12: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $\text{COT}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, em pH 3,0, Temperatura 25°C , aplicando os sais (\circ , \square , Δ) $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$ e (\bullet , \blacksquare , \blacktriangle) $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ nas densidades de corrente de (\circ , \bullet) 10, (\square , \blacksquare) 20 e (Δ , \blacktriangle) 30 mA cm^{-2} .

Enquanto que na densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} o efluente com $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,05\text{M}$ degradou apenas 10% do carbono orgânico total, o efluente com $\text{NaCl} - 0,15\text{M}$ degradou cerca de 33% do COT. Para as correntes de 20 e 30 mA cm^{-2} as taxas de degradação alcançadas com a utilização de cloreto de sódio foram 45,5 e 56,9%, respectivamente. Quando o sal utilizado foi o sulfato de sódio, os valores de eficiência de degradação alcançados foram 22,7 e 26,3% para as correntes de 20 e 30 mA cm^{-2} . Além disso, enquanto que o NaCl promoveu a descoloração do efluente simulado, os ensaios com Na_2SO_4 resultaram numa coloração amarelada ao fim do processo. Como parte do carbono orgânico dissolvido ainda permanece sem ser mineralizada após os 180 min em todos os processos aqui discutidos, é importante estudar quais intermediários de degradação estão sendo formados durante as eletrólises.

Como discutido anteriormente, a acidificação das soluções foi benéfica para os processos independentemente da base eletrolítica aplicada. Entretanto, quando o NaCl foi

utilizado, a tendência de decaimento e a eficiência de degradação final foram similares tanto o meio ácido quanto para a solução neutra. Este fato é similar ao encontrado por SONG *et al.* (2010) na degradação do corante têxtil *C.I. Reactive Red 195* em ânodo dimensionalmente estável de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/PbO}_2$. A análise de outros trabalhos aponta que ambos os pHs 3,0 e 7,0 têm sido aplicados para a oxidação anódica do diuron (POLCARO *et al.*, 2004; OTURAN *et al.*, 2008). A Figura 13 mostra o decaimento do carbono orgânico total numa solução eletrolítica contendo $\text{NaCl} - 0,15 \text{ M}$ a $\text{pH} = 7$ e 25°C .

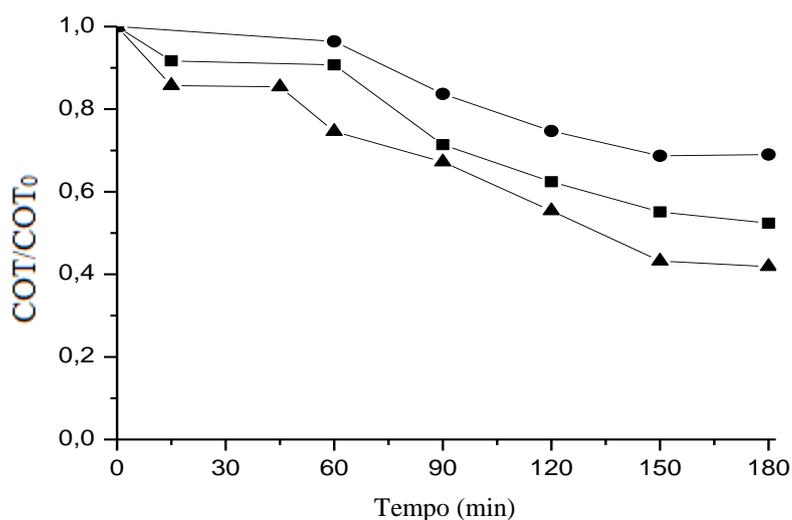


Figura 13: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $\text{COT}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, tendo como eletrólito suporte o $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ a $\text{pH} 7$, Temperatura 25°C aplicando densidades de corrente de (●) 10, (■) 20 e (▲) 30 mA cm^{-2} .

Como pode ser visto, o comportamento do decaimento do COT são similares para as diferentes densidades de corrente aplicadas, havendo três principais fases de degradação: (1) do momento inicial ao tempo de 45-60 minutos são registradas baixas velocidades de degradação do COT; (2) após 120 minutos e até o tempo de 150 minutos há um decaimento mais acentuado que, (3) a partir de então, tende a estabilizar.

Visto que o decaimento menos acentuado do COT após 150 minutos independe da densidade de corrente aplicada, pode ser assumida a hipótese de que a superfície anódica está sofrendo passivação por meio da deposição de produtos poliméricos, o que é comumente observado neste tipo de eletrodo em processos de oxidação anódica de compostos aromáticos (PANIZZA e MARTÍNEZ-HUITLE, 2013; CIRÍACO *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2008).

Pode-se observar também que a taxa de degradação de carbono orgânico total aumenta para densidades de corrente maiores. Nos experimentos mostrados na Figura 13, as

densidades de corrente de 10, 20 e 30 mA cm⁻² resultaram numa eficiência de degradação de 31, 48 e 58%, respectivamente, após 180 min de tratamento. Esta tendência pode ser atribuída à produção de maiores quantidades de OH• a partir da aceleração da reação da Equação 2 (NETO e ANDRADE, 2009).

É importante evidenciar que nenhum tampão foi utilizado nos experimentos, logo o pH da solução variou no decorrer do processo. A variação do pH foi mensurada no momento final das eletrólises. Ao fim de todos os tratamentos realizados em meio ácido e neutro com o eletrólito NaCl as soluções ficaram límpidas e o pH final registrado foi em torno de 7,0. Já para os experimentos realizados em pH 11,0 (não mostrados aqui) apenas uma descoloração parcial do efluente foi promovida e a variação do pH também tendeu à neutralização, finalizando numa faixa entre 7,4 e 7,8. Os experimentos com pH inicial igual a 7,0 apresentaram pH final também em torno da mesma faixa.

A fim de verificar a influência da luz solar no processo de degradação, uma solução do efluente simulado de diuron comercial foi exposta à luz solar por 180 minutos, a qual não apresentou decaimento no teor de carbono orgânico total, pois a concentração inicial e final do COT foram de 100 mg/L. Após isso, foi realizado um experimento com outra solução do efluente simulado com a base eletrolítica de NaCl – 0,15M na densidade de corrente de 30 mA cm⁻² a pH 7,0 e 25°C em ausência e presença de luz solar (Figura 14) a fim de analisar a influência da luz solar nos diferentes estágios de degradação.

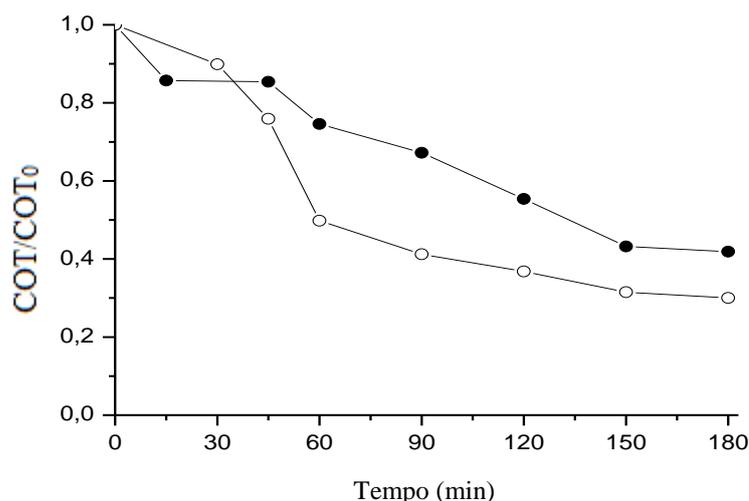


Figura 14: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, COT₀ = 100 mg L⁻¹, tendo como eletrólito suporte o [NaCl] = 0,15M a 30 mA cm⁻², pH 7,0, Temperatura 25°C, em (●) ausência e (○) presença de luz solar.

Ao comparar os experimentos, pode-se observar que as taxas de degradação nos primeiros 45 minutos de processo são similares para ambos os ensaios. Provavelmente isto ocorre porque neste tempo o maior percentual do componente em solução ainda é o diuron comercial e, como visto anteriormente, este produto não apresentou decaimento do COT quando submetido à fotólise até o tempo de 180 minutos. Porém, após 45 minutos do processo, pode-se perceber uma velocidade maior de decaimento da matéria orgânica para o experimento realizado sob a luz do sol, evidenciando que a luz solar proporciona o aumento da velocidade de mineralização do efluente simulado, mas após uma hora de tratamento a velocidade da reação diminui. É bem sabido que o processo de oxidação anódica proporciona a mineralização dos compostos orgânicos por meio da quebra das cadeias carbônicas e, portanto, muitos intermediários orgânicos provenientes da degradação podem ser gerados (KARCI, 2014). Nos primeiros estágios do processo, a degradação do diuron gera subprodutos orgânicos complexos ainda de difícil degradação (FARRÉ *et al.*, 2007a). Portanto, é provável que as variações iniciais entre o processo realizado sob a luz do sol e aquele sem a sinergia solar sejam similares porque a molécula original do diuron é resistente à fotólise (OKAMURA, 2002). Contudo, é possível perceber que a degradação no processo realizado sob a luz do sol é levemente superior, o que pode estar relacionado à degradação dos componentes adicionados pelo fabricante no produto comercial.

Ao fim do processo, é possível perceber que o experimento realizado sob a luz do sol apresentou uma eficiência de degradação cerca de 10% maior que o processo sem sinergia com a luz solar. Esta maior eficiência pode estar associada à fotólise de cadeias carbônicas alifáticas dos subprodutos do diuron (KATSUMATA *et al.*, 2009; DJEBBAR *et al.*, 2008).

5.2 Degradação do efluente simulado via Diamante Dopado de Boro (DDB)

De forma similar ao que foi feito com o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$, inicialmente foi realizado o estudo da influência do pH na eletrólise do efluente simulado de diuron utilizando o ânodo de DDB. A Figura 15 apresenta o decaimento do carbono orgânico total da eletrólise a 20 mA cm^{-2} e temperatura ambiente quando o eletrólito NaCl foi utilizado. É possível perceber que as taxas de degradação alcançadas em pH 3,0 e 7,0 foram próximas após 180 minutos de tratamento, não havendo diferenças relevantes entre as taxas de degradação ao longo de todo o processo entre as soluções alcalina e neutra. Estas observações são similares às encontradas para as eletrólises em $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$. Entretanto, é interessante notar que apesar da velocidade de degradação nesses processos ser maior que a do meio alcalino até 90 min de tratamento, a eficiência final de degradação foi maior no pH 11,0.

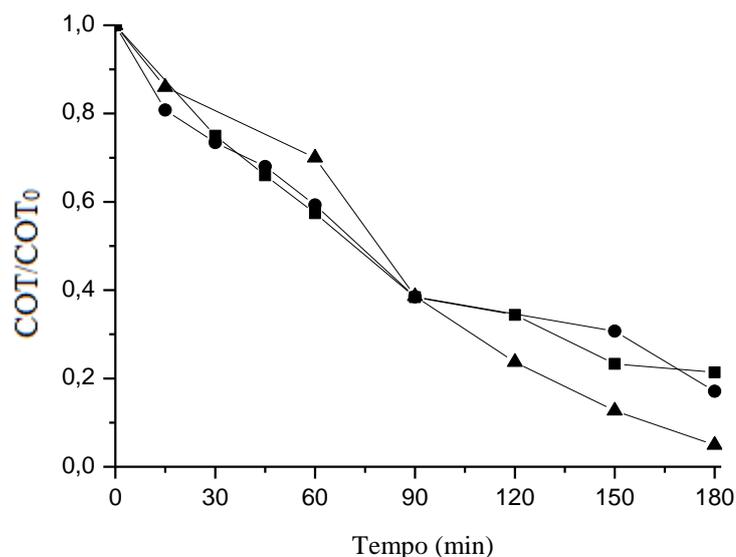


Figura 15: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, tendo como eletrólito suporte o $[NaCl] = 0,15M$ a 20 mA cm^{-2} , Temperatura 25°C , aplicando os pHs (●) 3,0, (■) 7,0 e (▲) 11,0.

O decaimento do COT do efluente simulado de diuron comercial quando na oxidação anódica utilizando DDB com densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a temperatura ambiente e $NaCl - 0,15M$ chega a uma mineralização de mais de 95% em pH 11,0 e em torno de 78% para os pHs 7,0 e 3,0, indicando que o poder de oxidação relativo segue a sequência: $\text{pH } 11,0 > \text{pH } 7,0 \cong \text{pH } 3,0$. Entretanto, como observado anteriormente, até 90 minutos de tratamento em DDB as soluções neutras e ácidas apresentam maior velocidade de degradação do COT que o pH 11,0. Ou seja, até 90 minutos de processo as tendências de decaimento do COT quando o DDB é utilizado com $NaCl$ são similares às registradas para o ânodo $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$, onde o poder de oxidação relativo quando o suporte eletrolítico $NaCl$ foi utilizado seguiu a sequência: $\text{pH } 11,0 < \text{pH } 7,0 \cong \text{pH } 3,0$.

Existe na literatura diferentes conclusões sobre a influência do pH no processo de oxidação anódica utilizando DDB. Enquanto alguns autores indicam que a acidificação dos efluentes melhora a eficiência de degradação da matéria orgânica (PETRUCCI e MONTANARO, 2011), outros autores apontam que efluentes alcalinos repercutem em maior degradação de COT (PACHECO *et al.*, 2011), havendo também autores que demonstram que eficiência da oxidação anódica de compostos aromáticos independe do pH (SIRÉS *et al.*, 2006). Em geral, a revisão da literatura permite considerar que a mudança nas tendências de decaimento provenientes da mudança de pH podem variar de acordo com a constituição do efluente, o tipo do eletrólito suporte, material do ânodo utilizado e temperatura do efluente. A

mudança de comportamento no decaimento do COT para a oxidação anódica em DDB utilizando o NaCl após 90 minutos de processo pode ser reflexo da modificação da superfície do eletrodo durante o processo por causa da oxidação dos compostos e formação de intermediários de degradação (RABAAOUI *et al.*, 2013).

A fim de avaliar a influência do pH foi realizado um ensaio com NaCl a 30 mA cm^{-2} em pH 7,0, sendo a eficiência de degradação final igual a 85%. Este valor é similar à eficiência de degradação alcançada quando a densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} foi aplicada em solução à pH 11,0. Ou seja, a alcalinização do meio proporcionou maior degradação com um menor consumo de energia elétrica, pois a densidade de corrente aplicada foi 3 vezes menor.

Após a análise da influência do pH na utilização do NaCl, foram realizados experimentos para avaliar o comportamento do decaimentos nos diferentes pHs quando Na_2SO_4 foi utilizado. Na aplicação de 20 mA cm^{-2} em DDB com $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,05\text{M}$ a 25°C , as eficiências finais de degradação do COT foram 96,5, 88,0 e 92,0% para os pHs 3,0, 7,0 e 11,0, respectivamente. Portanto, efetuou-se a acidificação dos efluentes quando o suporte Na_2SO_4 foi utilizado nos tratamentos em DDB.

Como pode ser visto na Figura 16, quando a densidade de corrente aumentou de 10 para 20 mA cm^{-2} no tratamento com Na_2SO_4 a eficiência da degradação subiu de 89% para 96%. De forma similar ao ocorrido com o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$, este aumento pode ser atribuído à aceleração da reação de oxidação da água (SALAZAR *et al.*, 2011), bem como à maior formação do agente oxidante $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (Equação 13) formados pela oxidação dos sulfatos em solução na superfície do ânodo DDB (CAÑIZARES *et al.*, 2004).

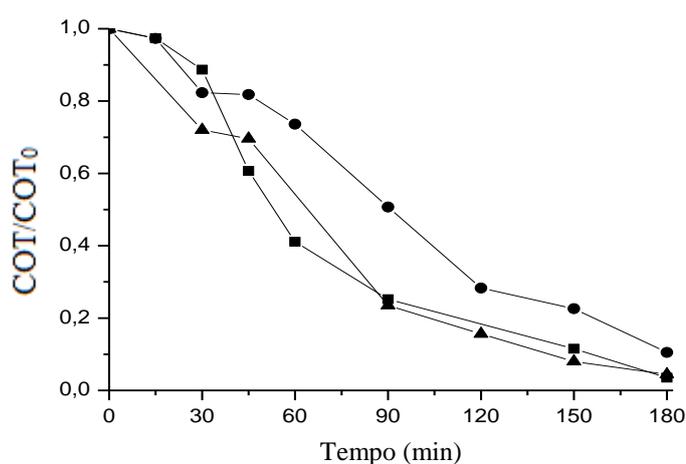


Figura 16: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $\text{COT}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, tendo como eletrólito suporte o $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$ a pH 3,0, Temperatura 25°C , aplicando as densidades de corrente de (●) 10, (■) 20 e (▲) 30 mA cm^{-2}

É possível perceber que ao se aumentar a densidade de corrente de 20 para 30 mA cm², não houve aumento da taxa de degradação final do efluente. Este comportamento é similar ao encontrado por RABAAOUI e ALLAGUI (2012) que efetuaram a degradação de ácido salicílico em Na₂SO₄ – 0,05M a pH 3,0, esses autores observaram que o aumento da corrente elevou a velocidade de reação no início do processo mas ao fim as diferentes intensidades de corrente aplicadas (100, 300 e 450 mA) resultaram em similares taxas de degradação de carbono orgânico dissolvido.

Quanto maior é a densidade de corrente aplicada, mais rápido é decaimento na concentração da carga orgânica nos momentos iniciais do processo devido à maior produção de OH•. Desta forma, para altas densidades de corrente os poluentes ficam mais dispersos na solução já nos estágios iniciais do tratamento, repercutindo brevemente num processo controlado pelo transporte de material orgânico do seio da solução para a superfície do eletrodo. Além disso, densidades de corrente elevadas podem repercutir na formação de oxigênio na superfície anódica (COMNINELLIS, 1994). Estes fatores indicam que se a densidade de corrente é elevada, há grandes perdas energéticas no tratamento por causa da diminuição da eficiência de corrente na degradação dos compostos orgânicos (PIPI *et al.*, 2014).

Os consumos energéticos calculados para a degradação de cada grama de carbono orgânico total no tratamento com Na₂SO₄ – 0,05M a temperatura ambiente e pH 3,0 foram de 0,025, 0,056 e 0,118 kWh. mg⁻¹TOC para as densidades de corrente de 10, 20 e 30 mA cm², respectivamente (Figura 17).

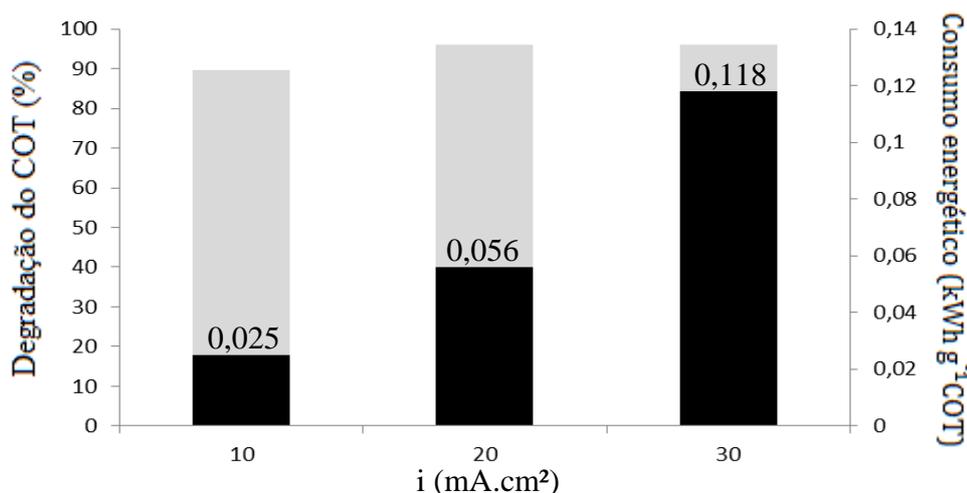


Figura 17: Variação da eficiência de degradação do COT (■) e do consumo energético (■) em kWh g⁻¹TOC em função da densidade de corrente da eletrólise de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, COT₀ = 100 mg L⁻¹, [Na₂SO₄] = 0,05M a pH 3, Temperatura 25°C.

Como pode ser observado, o aumento da densidade de corrente aumentou o consumo de energia elétrica para cada grama do carbono orgânico total degradado. Quando a densidade de corrente foi aumentada de 10 para 20 mA cm⁻², o consumo energético em kWh para cada g de carbono degradado aumentou em mais de duas vezes, sendo que a eficiência de degradação aumentou em apenas 7%. Já entre as densidades de 20 e 30 mA cm⁻² não houve diferença na eficiência final de degradação da carga orgânica mas o consumo energético final foi também aproximadamente 2 vezes maior para a densidade de corrente mais elevada. Ou seja, a taxa de degradação atingida para a densidade de 30 mA cm⁻² não compensa o gasto energético que a mesma apresenta, indicando que há perda de eficiência de corrente na degradação dos compostos em solução (SAMET *et al.*, 2010). Isto acontece porque quanto maior é a corrente, maior é a velocidade de degradação nos estágios iniciais do processo. Consequentemente, mais cedo a cinética de degradação deixa de ser controlada pela corrente para ser controlada pela concentração de matéria orgânica no meio (CHOI *et al.*, 2010). Logo, no decorrer do tempo mais energia é gasta para oxidar os compostos restantes que se encontram numa menor concentração.

As baixas eficiências de degradação quando altas densidades de corrente são aplicadas podem também ser atribuídas à formação de produtos de oxidação muito recalcitrantes e à aceleração de reações paralelas, principalmente as de geração de O₂, que consomem os radicais hidroxila e diminuem a área de contato do eletrodo (PETRUCCI e MONTANARO, 2011). Portanto, faz-se necessário atentar para o tempo total de tratamento e a eficiência de degradação desejada a fim de escolher uma densidade, ou, ainda, a alternância das densidades de corrente para os diferentes estágios de eletrólise, a fim de diminuir os gastos com energia elétrica (RABAAOUI e ALLAGUI, 2012).

Quando as eficiências de degradação dos processos com DDB utilizando Na₂SO₄ foram comparadas aos tratamentos com o ânodo Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ (Figura 18) pôde-se perceber que o tratamento com DDB foi cerca de 4,3 vezes mais eficiente que o tratamento com Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ quando a densidade de corrente de 20 mA cm⁻² foi aplicada. Isto ocorre provavelmente por causa: (1) da melhor propriedade eletrocatalítica do DDB para na eletrólise da água (CIECIWA *et al.*, 2006), (2) da não adsorção dos radicais OH• pela superfície do DDB que facilita sua reação com os poluentes (COMNINELLIS, 1994), (3) da característica autolimpante do ânodo DDB, enquanto que os ânodos de óxidos metálicos podem sofrer passivação pela adsorção de espécies em solução (ZHAO *et al.*, 2008) e (4) pelo maior potencial para a geração de O₂ do ânodo DDB (PANIZZA e CERISOLA, 2005).

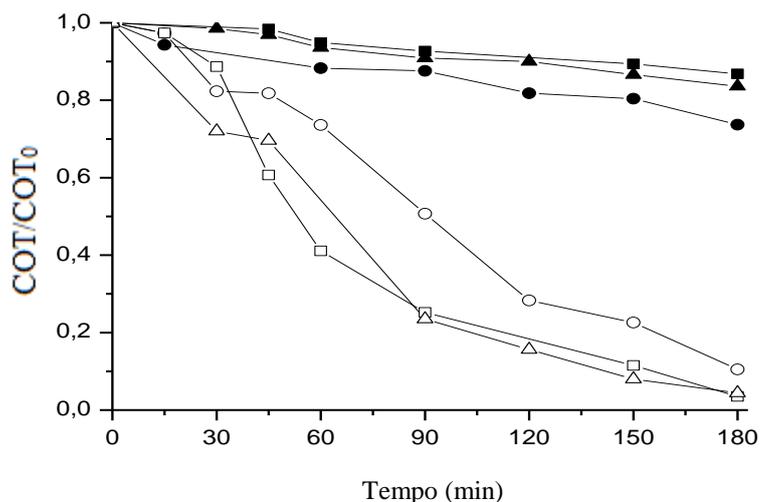
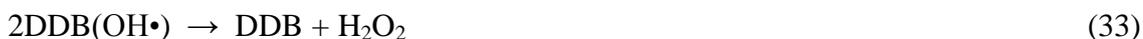


Figura 18: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, tendo como eletrólito suporte $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$ aplicando os eletrodos (○, □, △) DDB e (●, ■, ▲) $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ em pH 3,0, nas intensidades de corrente de (○, ●) 10, (□, ■) 20 e (△, ▲) 30 mA cm^{-2} .

Diferentemente do que ocorre com o $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$, é possível perceber que já na primeira hora de tratamento com o DDB a matéria orgânica apresentou um decaimento mais acentuado. As taxas de degradação mais elevadas para o DDB se devem ao alto poder de oxidação deste eletrodo (FERRO *et al.*, 2010). Além disso, visto que a superfície do DDB tem propriedade de não adsorção, os radicais $\text{OH}\cdot$ gerados podem reagir entre si por meio de dimerização formando peróxido de hidrogênio de acordo com a Equação 33 (PANIZZA *et al.*, 2001), que age juntamente ao $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ promovendo a degradação da carga orgânica por meio de reações indiretas.



A densidade de 20 mA cm^{-2} em DDB tanto em NaCl quanto em Na_2SO_4 proporcionou eficiência de degradação de mais de 95%, levando o efluente a um teor final de $\text{COT} < 5 \text{ mg L}^{-1}$, valor este dentro do padrão estabelecido pela resolução 357 (CONAMA, 2005) para o despejo de efluentes em águas salobras e salinas classes II e III.

Após a verificação dos sais e das densidades de corrente em DDB, o aumento da temperatura para 40°C quando o efluente simulado foi submetido ao tratamento em $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,05\text{M}$ a pH 3,0 foi avaliado (Figura 19). Como pode ser visto, o aumento da temperatura para

o experimento realizado na densidade de corrente de 20 mA cm⁻² proporcionou a mineralização total do efluente em apenas 120 minutos de processo.

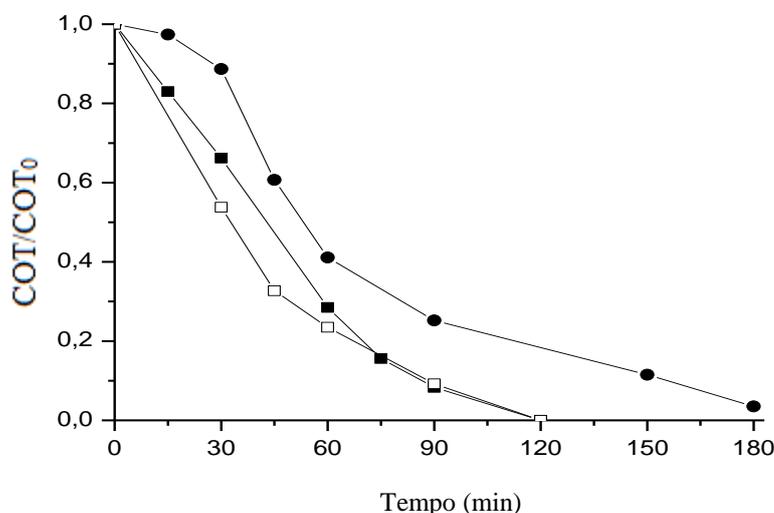


Figura 19: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $COT_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, aplicando densidade de corrente de 20 mA cm⁻² a pH 3,0, $[Na_2SO_4] = 0,05M$ e temperaturas de (●) 25 e (■,□) 40°C na (●,■) ausência e (□) presença de luz solar.

Como visto anteriormente, quando o Na_2SO_4 é utilizado em DDB o peroxissulfato ($S_2O_8^{2-}$) é produzido e que de forma similar ao HClO gerado a partir do NaCl, esse radical promove a oxidação indireta da matéria orgânica em solução (BRILLAS *et al.*, 2009). Adicionalmente, quando a temperatura é elevada o aumento da eficiência de degradação pode ser atribuído à formação do íon persulfato $SO_4^{\cdot-}$ (Equação 34). Enquanto que o potencial de redução do $S_2O_8^{2-}$ é 2,01 V vs EPH, o do $SO_4^{\cdot-}$ é 2,60 V vs EPH (Tabela 4). Logo, é provável que o avanço das reações de oxidação indireta dos compostos orgânicos em solução com o íon persulfato produzido na solução pela excitação do $S_2O_8^{2-}$ (TAN *et al.*, 2012) explique a rápida mineralização do efluente simulado de diuron comercial..



Ou seja, a melhor eficiência de degradação quando a temperatura é aumentada não se deve à uma maior atividade do eletrodo, mas ao aumento das reações dos compostos orgânicos com os agentes oxidantes gerados a partir do suporte eletrolítico (MARTINEZ-HUITLE *et al.*, 2014). Outro fator importante é que o aumento da temperatura, em geral,

também diminui a viscosidade do meio, facilitando a transferência das moléculas do seio da solução para a superfície dos eletrodos (SAMET *et al.*, 2010).

Ao realizar o tratamento com as mesmas condições de densidade de corrente, espécie eletrolítica, pH, temperatura também a 40°C, mas acrescentando a sinergia com a luz do sol, a cinética inicial foi ainda melhor que o experimento realizado sem a luz solar (Figura 19). Este fato pode também ser atribuído à maior geração de íons persulfato de acordo com a Equação 34, pois a ativação do $\text{SO}_4^{\cdot-}$ pode ser realizada também pela luz solar. Além disso, pode ocorrer a fotólise direta de outros possíveis produtos orgânicos presentes na formulação comercial do herbicida diuron ou ainda de intermediários de degradação (DJEJBAR *et al.*, 2008), como verificado no tratamento com o eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$.

Por outro lado, apesar do aumento da velocidade inicial do processo quando submetido à luz do sol com temperatura controlada em 40°C, a mineralização total do efluente só foi alcançada também no tempo de 120 min. Este fato indica que apesar de a possível fotólise dos compostos ou ainda a maior formação dos íons persulfato beneficiar a velocidade inicial do processo de oxidação anódica, a influência da luz solar tem seu efeito reduzido com o decorrer do tempo de tratamento.

Para o tratamento realizado com $\text{NaCl} - 0,15\text{M}$ a pH 11,0 e 20 mA cm^{-2} o aumento da temperatura de 25 para 40°C reduziu a eficiência final de degradação do COT em 12% (Figura 20). Aparentemente isto parece um dado contraditório, mas tal diminuição da eficiência pode ser atribuída à diminuição da solubilidade do Cl_2 gerado na superfície anódica com o aumento da temperatura. Logo, a menor eficiência a 40°C ocorreu provavelmente pela menor quantidade de agentes oxidantes indiretos gerados no meio gerados a partir do Cl_2 .

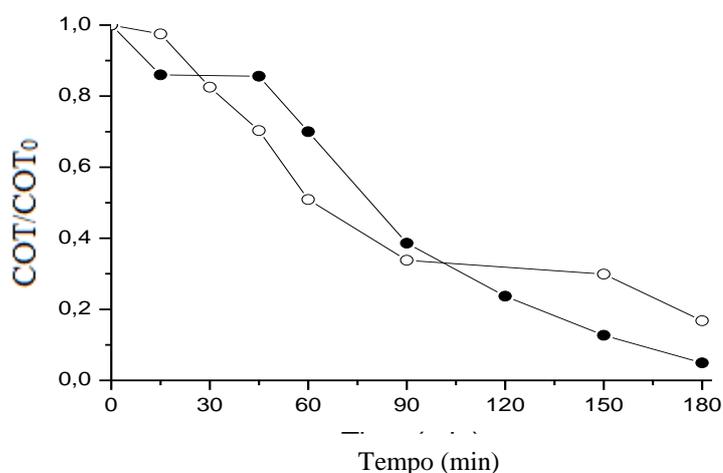


Figura 20: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $\text{COT}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, aplicando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a pH 11,0 e $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ nas temperaturas de (●) 25 e (○) 40°C

Apesar de o aumento da temperatura ter diminuído a eficiência de degradação ao término dos 180 min de tratamento, é possível notar que até a metade deste tempo houve uma melhoria na cinética do processo. De forma similar ao que foi discutido sobre o experimento a 40°C com Na₂SO₄, a melhor eficiência de degradação do COT no início do processo quando a temperatura é elevada pode ser explicado pelo aumento da transferência da massa de poluentes do seio da solução para a superfície do ânodo por causa da redução da viscosidade do meio (SIRÉS *et al.*, 2006).

A característica do aumento da temperatura no experimento com o NaCl em DDB também foi constatadas no aumento da temperatura de 25°C para 40°C na execução de ensaios com o eletrodo Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂: apesar de haver uma velocidade inicial de reação mais rápida, ao fim do processo a eficiência de degradação de COT foi prejudicada. Ou seja, o aumento da temperatura parece de fato interferir na formação dos radicais oxidantes indiretos provenientes do Cl₂.

Como discutido anteriormente no tópico 5.1, as eficiências de tratamento do eletrodo Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ em presença do NaCl foram relativamente altas. Portanto, foi proposta a comparação direta do decaimento do COT nas eletrólises quando o NaCl é utilizado também com o ânodo DDB. É possível notar na Figura 21 que quando a densidade de corrente de 20 mA cm⁻² é aplicada a 25°C, o tratamento com Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ em pH 7,0 apresentou eficiência de degradação equivalente à apenas metade do tratamento com DDB em pH 11,0.

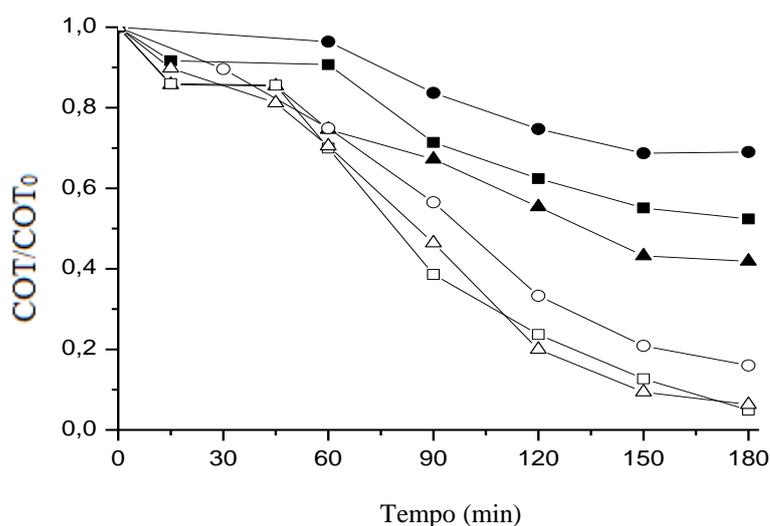


Figura 21: Variação do COT normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, COT₀ = 100 mg L⁻¹, temperatura 25 °C, tendo como eletrólito suporte [NaCl] = 0,15M aplicando o eletrodo (○, □, △) DDB a pH 11,0 e o eletrodo (●, ■, ▲) Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ em pH 7,0, nas densidades de corrente de (○, ●) 10, (□, ■) 20 e (△, ▲) 30 mA cm⁻².

Ao comparar a eletrólise realizada em DDB a 10 mA cm^2 com a realizada em $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ a 30 mA cm^2 é possível notar que o ânodo DDB é também muito mais eficiente na degradação do efluente simulado de diuron comercial quando o NaCl é utilizado como base eletrolítica. As cinéticas e eficiências de degradação proporcionadas pelos dois eletrodos aqui estudados são fortemente distintas, sendo a densidade de corrente melhor aproveitada na oxidação propiciada pelo DDB que em diversos outros ânodos dimensionalmente estáveis (HAMZA *et al.*, 2009; FLOX *et al.*, 2009; SIRÉS *et al.*, 2006) independentemente dos compostos a serem degradados. Portanto, o consumo de energia elétrica para cada grama de carbono degradado é bem menor no diamante dopado de boro.

É interessante notar que as discussões até aqui realizadas evidenciam que enquanto o $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ interage melhor com o NaCl , o DDB interage bem com as duas bases eletrolíticas empregadas, mas o aumento da temperatura só eleva a eficiência do processo em presença de Na_2SO_4 . Este trabalho também evidencia que os radicais $\text{OH}\cdot$ são mais fortemente produzidos em DDB que em $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$.

5.3 Comparação da oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial e de soluções contendo diuron padrão

Foram realizadas eletrólises de água contaminada com diuron em sua forma padrão a fim de verificar as tendências de decaimento e possíveis intermediários de degradação, comparando-os com os resultados encontrados para o efluente simulado de diuron comercial. Inicialmente, eletrólises da solução modelo de diuron padrão foram previamente realizadas nos pHs 3,0 e 7,0 a fim de verificar as tendências de decaimento do COT do diuron padrão (Figura 22) e a possível formação de compostos insolúveis.

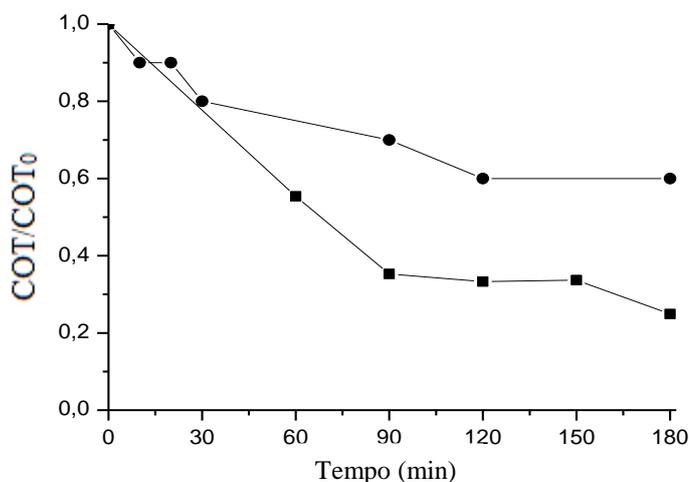


Figura 22: Variação do COT normalizado em função do tempo, de uma solução de diuron padrão em meio aquoso, $\text{COT}_0 = 18,53 \text{ mg L}^{-1}$, aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^2 em $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ com $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ a 25°C nos pHs (●) 7,0 e (■) 3,0.

Como pode ser visto, em solução ácida a taxa de degradação do COT da solução modelo de diuron foi 50% maior que em pH 7,0. Este fato diverge do encontrado para o tratamento do efluente simulado de diuron comercial, onde as soluções ácidas apresentaram eficiência de degradação similares às neutras. Além disso, na solução modelo de diuron em pH 7,0 foi possível notar visualmente o aparecimento de compostos insolúveis enegrecidos que ficaram dispersos no meio eletrolítico. Essas partículas são provavelmente poliméricas, contendo cadeias de carbono orgânico (SAMET *et al.*, 2010). Ou seja, ao invés de o carbono orgânico total em solução ser degradado, ele pode ter sido convertido para fase sólida. Portanto, seria necessário acrescentar etapas de filtragem capazes de remover o material sólido dos efluentes. Este fato também diverge do encontrado para o efluente simulado de diuron comercial, onde as eletrólises de soluções em pH 7,0 não resultaram na formação de particulado.

A comparação entre os comportamentos das eletrólises executadas com o composto modelo de diuron e o efluente simulado de diuron comercial quando tratadas com $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ em NaCl está expressa na Figura 23. É importante evidenciar que a concentração inicial de diuron nos experimentos realizados com a solução modelo de diuron foi de 40 mg/L. Já a concentração de diuron calculada para o efluente simulado de diuron comercial foi em torno de 172,46 mg/L.

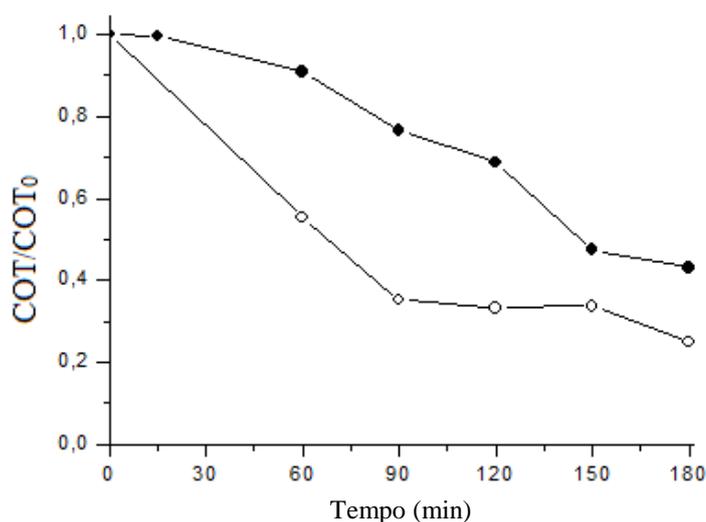


Figura 23: Variação do COT normalizado em função do tempo, de uma soluções de diuron em meio aquoso aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} em $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ a pH 3,0, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$, 25°C em (○) diuron padrão e (●) efluente simulado contendo diuron comercial.

Enquanto o efluente simulado de diuron comercial possui uma tendência de decaimento pequena até o tempo de 60 min, a partir de quando a degradação do carbono orgânico total é

mais acelerada até 150 minutos de processo tendendo à estabilização após esse tempo, a solução preparada com o composto isolado de diuron apresenta uma tendência de decaimento de COT exponencial. Devido aos componentes desconhecidos presentes no produto comercial e as diferenças de concentração, não se pode efetuar uma comparação mais profunda sobre as diferenças de decaimento do COT encontradas. As taxas de degradação obtidas quando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} foi aplicada em $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ a pH 3,0, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ e temperatura ambiente foram de 56% e 88% para o efluente simulado de diuron comercial e para a solução modelo de diuron padrão, respectivamente.

Após esta observação, foi realizado outro experimento com a solução de diuron padrão também em meio ácido, a 30 mA cm^{-2} com o eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ e solução a 25°C , variando apenas a base eletrolítica de NaCl para Na_2SO_4 . De forma similar ao já discutido para o efluente simulado, a eficiência de degradação do COT quando o sulfato de sódio foi utilizado com o eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ foi bem menor, resultado num valor de apenas 33%. Por outro lado, o Na_2SO_4 proporcionou a mineralização total da solução modelo de diuron padrão em até duas horas quando a oxidação anódica foi executada com o eletrodo DDB a 20 mA cm^{-2} (Figura 24).

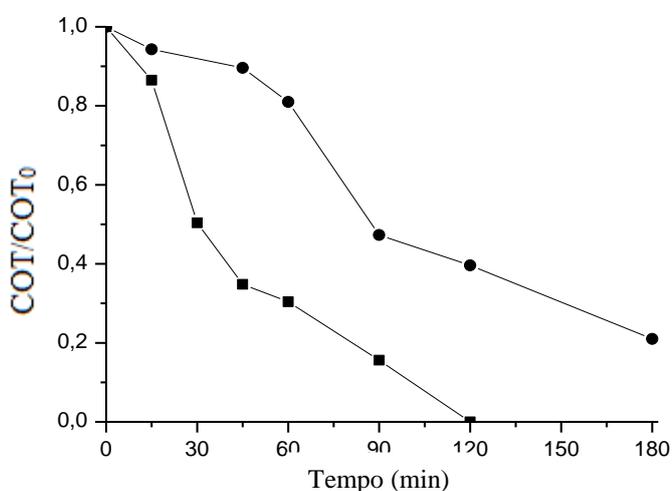


Figura 24: Variação do COT normalizado em função do tempo, de soluções de diuron padrão em DDB a pH 3,0, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$, 25°C nas densidades de corrente de (●) 10 e (■) 20 mA cm^{-2} .

É possível perceber que a depender da densidade de corrente aplicada, o decaimento cinético do COT variou de comportamento. Ao fim do tratamento da solução modelo de diuron a 10 mA cm^{-2} , o teor de COT foi de $\cong 5,00 \text{ mg/L}$. O consumo energético calculados para os experimentos a 10 e 20 mA cm^{-2} foi de $0,172$ e $0,213 \text{ kWh g}^{-1}\text{TOC}$. Apesar de o

consumo de energia elétrica do experimento ter aumentado $0,041 \text{ kWh g}^{-1}\text{TOC}$, a densidade de 20 mA cm^{-2} foi eficiente para a mineralização do efluente em apenas 120 minutos, podendo haver uma compensação do consumo de energia.

Portanto, evidencia-se que, de forma similar ao proposto para o tratamento do efluente simulado de diuron comercial, a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} apresenta melhor eficiência global no tratamento da solução modelo de diuron padrão quando comparada a de 10 mA cm^{-2} . Variando-se as condições de trabalho com o DDB para aquelas que se apresentaram melhores na eletrólise do efluente simulado de diuron comercial em NaCl, a mineralização total da solução de diuron padrão não foi alcançada ao fim de 180 min de tratamento, evidenciando o pH 3,0 e Na_2SO_4 como a melhor condição de trabalho quando o DDB é utilizado.

A comparação entre as eletrólises executadas em DDB dos efluentes compostos com a solução de diuron padrão e de diuron comercial em Na_2SO_4 mostra que as tendências de decaimento para os dois compostos são similares (Figura 25). Entretanto, visto que a concentração inicial de diuron nas soluções são consideravelmente distintas, é importante observar que os consumos energéticos registrados para cada um dos processos foi distinto. Enquanto que a solução modelo de diuron padrão consumiu $0,213 \text{ kWh g}^{-1}\text{TOC}$, o efluente simulado de diuron comercial apresentou um consumo de apenas $0,062 \text{ kWh g}^{-1}\text{TOC}$. Tal fato sugere que o eletrodo de diamante dopado de boro é proporcional a um melhor aproveitamento da corrente aplicada para efluentes com maior teor de matéria orgânica. Ou seja, quando os efluentes possuem concentrações muito baixas de poluentes os radicais hidroxila gerados pelo DDB não são abundantemente aproveitados, repercutindo num desperdício energético. Portanto, o alto consumo energético para a degradação de cada grama de carbono orgânico no experimento realizado com o composto modelo de diuron provavelmente ocorre por causa da limitação que baixa concentração orgânica do meio causa.

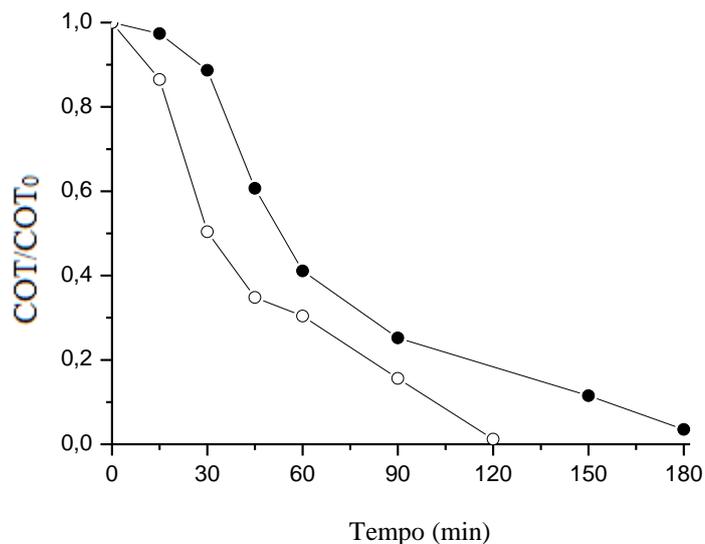


Figura 25: Variação do COT normalizado em função do tempo, de uma soluções de diuron em meio aquoso aplicando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} em DDB a pH 3,0, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$ em (○) diuron padrão e (●) efluente simulado contendo diuron comercial.

A partir da Figura 25 e dos dados de consumo energético nota-se que os processos de Oxidação Anódica realizados com o eletrodo DDB pode ter sua eficiência aumentada ao se aumentar a concentração inicial do carbono orgânico total em solução, a fim de aproveitar melhor os radicais hidroxila e possíveis agentes oxidantes indiretos gerados. Portanto, para a idealização de estações de tratamento devem ser adicionadas etapas preliminares que concentrem a matéria orgânica nos efluentes a fim de aumentar a eficiência de corrente dos processos. Por outro lado, estudos a fim de avaliar a concentração inicial limite de carbono orgânico total em solução devem ser realizados para garantir a eficiência e boa estabilidade dos sistemas.

5.3.1 Análise Cinética da degradação do Diuron

De acordo com o encontrado na literatura, são possíveis subprodutos de degradação do diuron quando tratado por eletrólise: 3,4-diclorofenilmetilureia (DCPMU), 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA), 1,2-diclorobenzeno, formamida e ureia (MALATO *et al.*, 2003; FARRÉ *et al.*, 2007; REN *et al.*, 2014). A Figura 26 apresenta o esquema de degradação do diuron proposto para o aparecimento desses subprodutos de degradação.

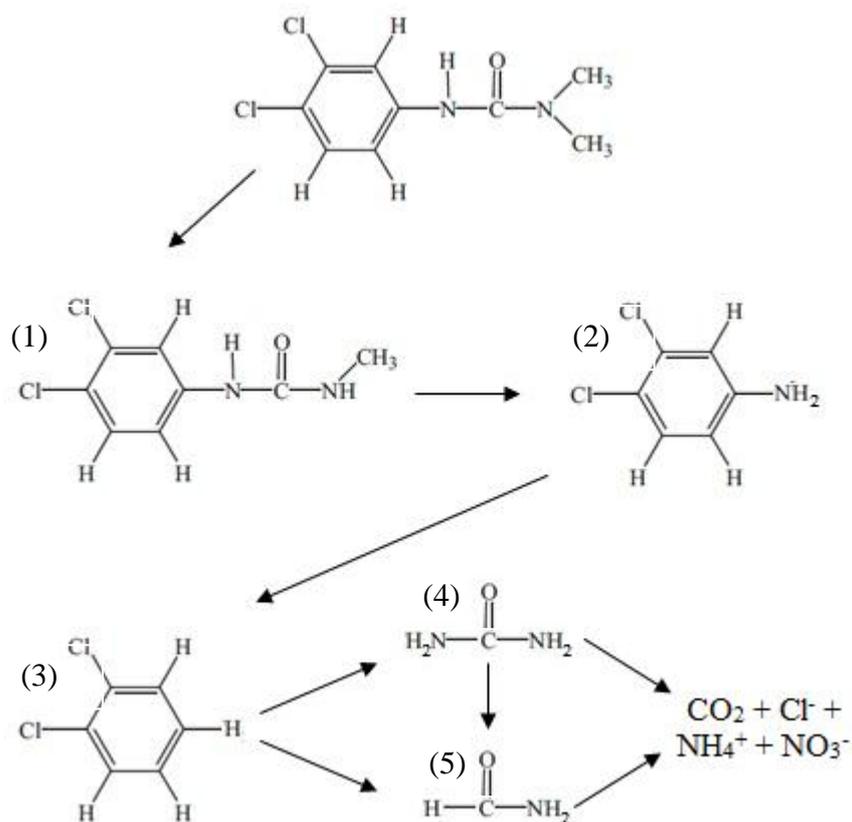


Figura 26: Esquema de degradação do diuron com a formação dos subprodutos (1) DCPMU, (2) 3,4-DCA, (3) diclorobenzeno, (4) ureia e (5) formamida.

As curvas de calibração para leituras em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) do diuron e destes produtos estão expressas no Anexo I. É importante notar que a leitura dos tempos de retenção de cada um dos compostos foi determinada três vezes, a fim de confirmar os tempos lidos. A Figura 27 apresenta os cromatogramas do diuron e seus subprodutos. Enquanto que o comprimento de onda 254 nm mostra-se bom para a leitura do Diuron, DCPMU e 3,4-DCA (POLCARO *et al.*, 2004; CARRIER *et al.*, 2009), o comprimento de onda adotado para a leitura da formamida, ureia e diclorbenzeno foi de 190 nm, no qual esse produto apresentou maior intensidade de pico.

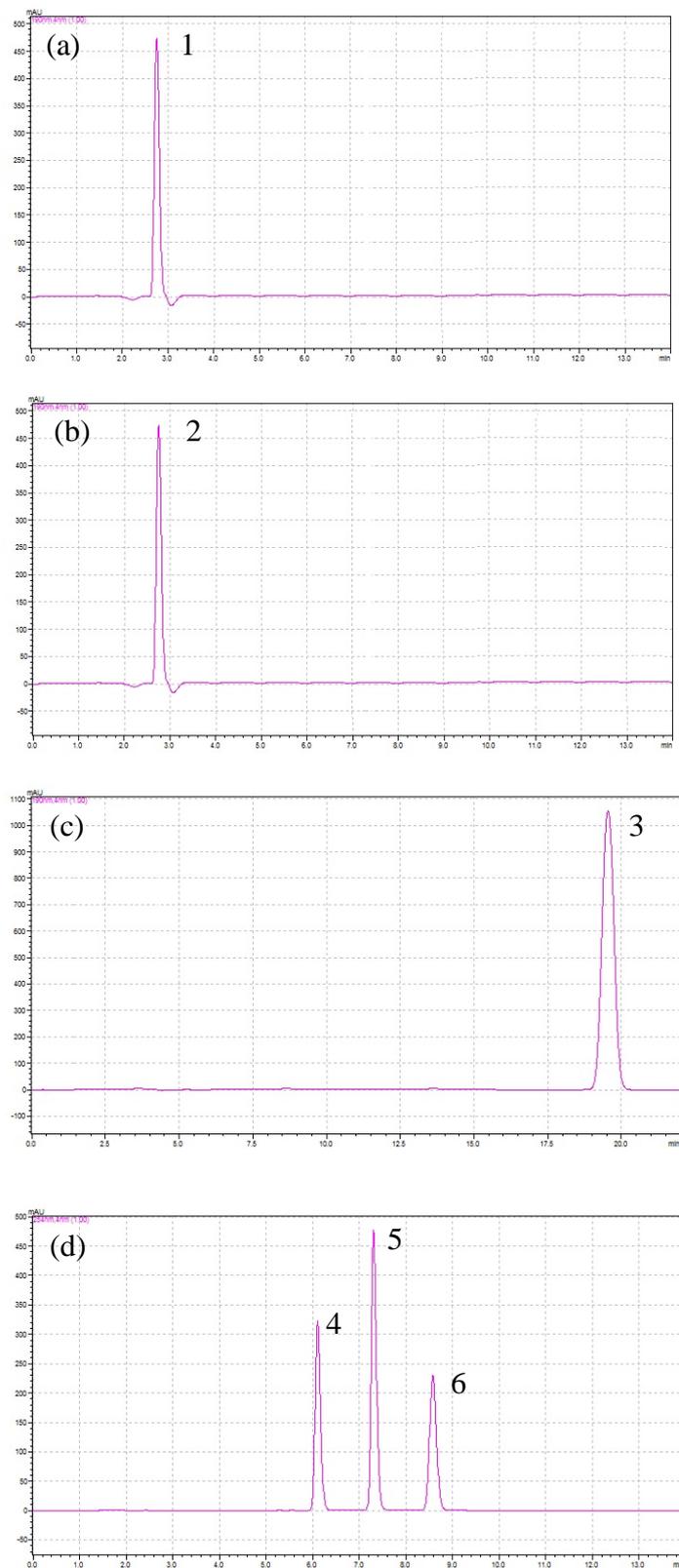


Figura 27: Cromatogramas da (1) formamida, (2) ureia e (3) diclorobenzeno (4) DCPMU, (5) Diuron e (6) 3,4-DCA lidos nos comprimentos de onda de (a, b) 190 nm e (c, d) 254 nm.

Na Tabela 6 podem ser vistos os tempos de retenção assumidos para cada um dos compostos.

Tabela 6: Tempos de retenção do diuron e seus subprodutos de degradação adotados neste trabalho.

| Composto | Tempo de Retenção (min) | Comprimento de Onda (nm) |
|----------------|-------------------------|--------------------------|
| Diuron | 7,38 | 254 |
| DCPMU | 6,05 | 254 |
| 3,4-DCA | 8,7 | 254 |
| Diclorobenzeno | 19,5 | 190 |
| Formamida | 2,7 | 190 |
| Ureia | 2,7 | 190 |

A fim de entender e estudar os possíveis mecanismos de degradação nas eletrólises dos diferentes produtos utilizados, foi analisada a cinética de degradação do diuron e possíveis subprodutos formados nos diferentes ânodos empregados neste trabalho. Para facilitar a compreensão dos dados, primeiramente será apresentada as cinéticas dos tratamentos realizados com a solução modelo de diuron padrão e, posteriormente, com o efluente simulado de diuron comercial. As condições experimentais adotadas para o estudo da cinética do diuron nas eletrólises realizadas com o $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ foram: $\text{NaCl} - 0,15\text{M}$, $\text{pH } 3,0$, 30 mA cm^2 e 25°C na presença de luz solar, pois, como visto anteriormente, estas condições apresentaram as melhores taxas de degradação do COT. Por outro lado, para o DDB as condições foram $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,05\text{M}$, $\text{pH } 3,0$, 20 mA cm^2 e 25°C na ausência de luz solar.

5.3.1.1 *Tratamentos com a solução modelo de diuron padrão*

Ao tratamentos realizados nas condições anteriormente mencionadas para os ânodos $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ e DDB foram seguidos da determinação da degradação do herbicida diuron por CLAE de fase reversa a fim de identificar e formação dos subprodutos de degradação. A Figura 28 apresenta os cromatogramas lidos no tratamento com o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ na aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^2 utilizando $\text{NaCl} - 0,15\text{M}$ a $\text{pH } 3,0$ e 25°C na presença de luz solar.

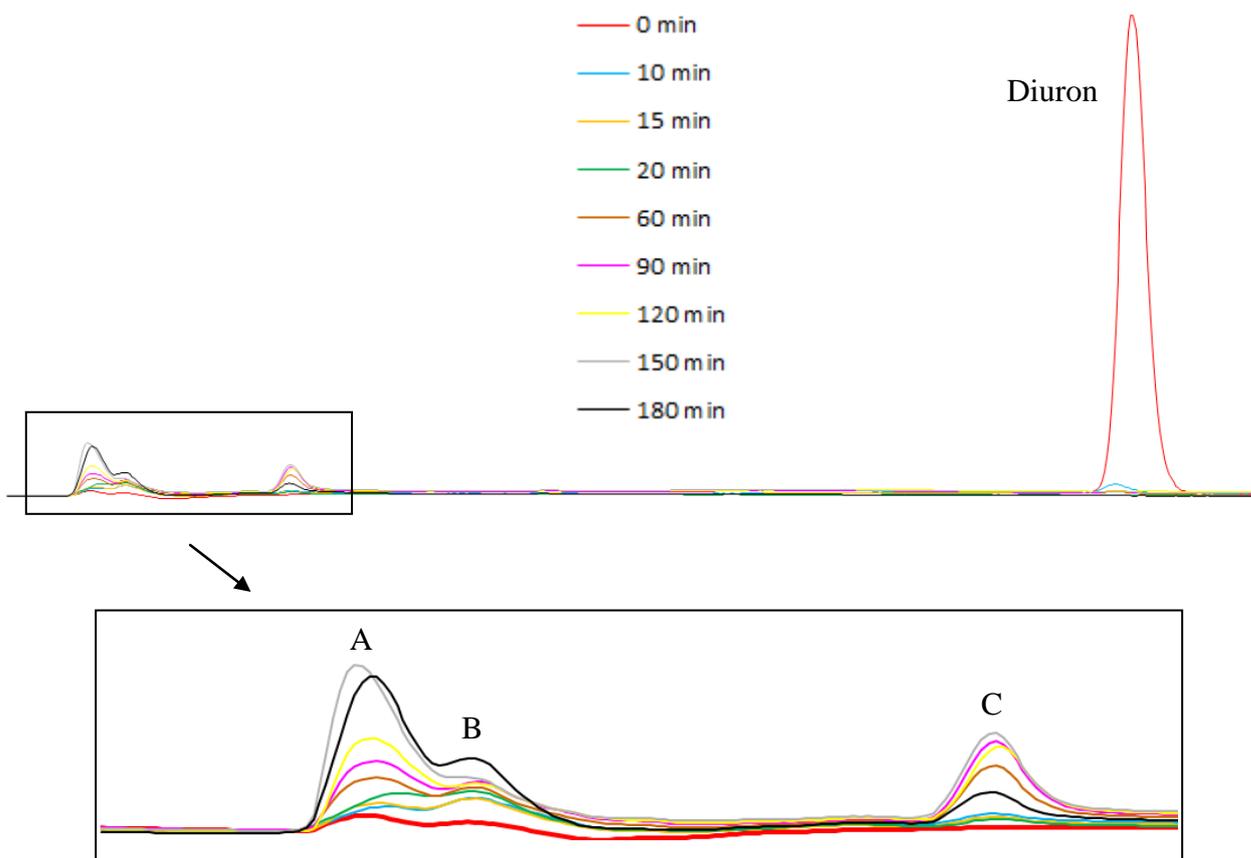


Figura 28: Cromatogramas do processo de degradação da solução padrão de diuron em $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a $\text{pH } 3,0$, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ na presença de luz solar.

Apesar de o tempo de leitura total das análises por cromatografia líquida de alta eficiência terem sido de 22 minutos a fim de identificar a formação de diclorobenzeno que teve um tempo de retenção de 19,5 min, apenas os compostos A, B e C foram identificados como intermediários de degradação do diuron. Ou seja, em nenhuma das análises posteriores à oxidação anódica os subprodutos 3,4-DCA, DCPMU e diclorobenzeno foram detectados.

Os tempos de retenção observados para os subprodutos de degradação A, B e C estão apresentados na Tabela 7. Quando as intensidades de pico do composto C são analisadas, foi possível perceber que sua formação se inicia já em apenas 10 minutos de eletrólise, aumentando até 150 minutos, mas em 180 minutos sua degradação já pode ser observada. O mesmo é observado para o composto A, porém a concentração do composto B continuou a aumentar até 180 minutos de tratamento.

Tabela 7: Tempos de retenção dos produtos da oxidação anódica da solução de diuron padrão em eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ na presença de luz solar.

| Pico | Tempo de Retenção (min) |
|------|-------------------------|
| A | 2,5 |
| B | 2,7 |
| C | 3,5 |

Por apresentar-se com um tempo de retenção de 2,7 min, este composto pode estar associado à ureia ou a formamida (Figura 26). Entretanto, não se pode afirmar que de fato o composto B representa as concentrações da formamida ou ureia, pois o comprimento de onda de 190 nm utilizado para a leitura destas concentrações está muito próximo do espectro de absorbância da água e compostos inorgânicos, podendo haver interferências na análise.

Quando o tratamento foi executado no ânodo de DDB com a aplicação de 20 mA cm^{-2} utilizando $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,05\text{M}$ a pH 3,0 e 25°C na ausência de luz solar, foi possível perceber por meio das análises de CLAE que o decaimento do diuron foi mais lento (Figura 29).

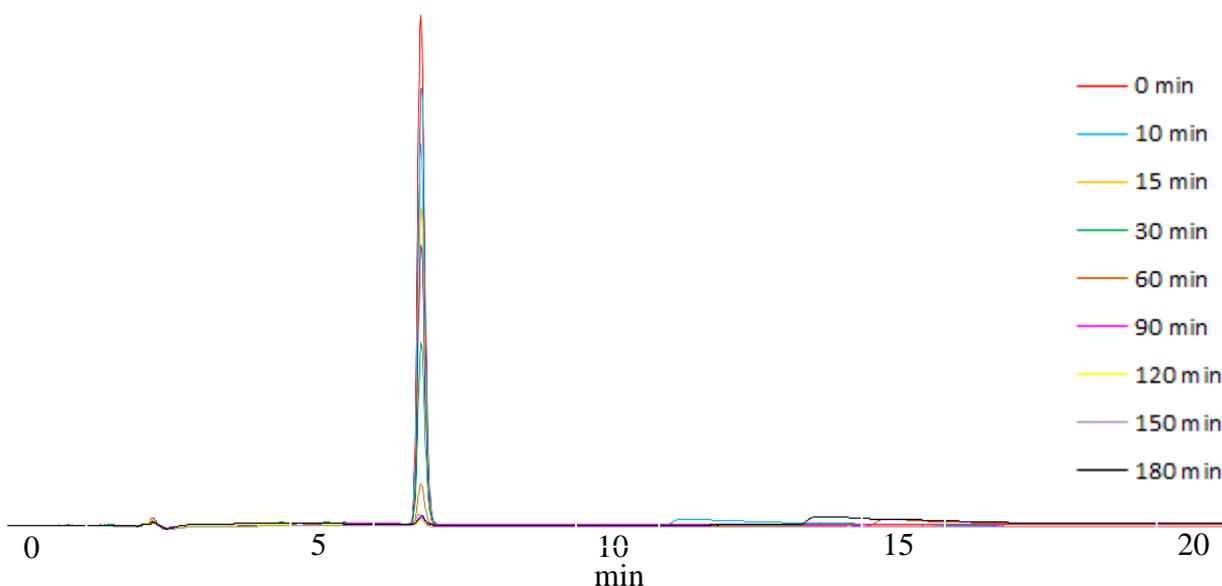


Figura 29: Cromatogramas do processo de degradação da solução padrão de diuron em DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$ na ausência de luz solar.

O tratamento com o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}$ apresentou os intermediários de degradação A, B e C, sendo que o desaparecimento total do diuron se deu no tempo de 20 minutos. Por outro lado, o tratamento realizado com o DDB apresentou um decaimento menos acelerado do diuron, mas registrou apenas o intermediário de degradação B.

A comparação entre o decaimento do diuron e a eficiência de degradação do COT das eletrólises realizadas com a solução modelo de diuron padrão nos diferentes eletrodos está expressa na Figura 30. Para ambos os processos a concentração inicial de diuron foi de aproximadamente 38,5 mg/L e a $[COT] \cong 18,0$ mg/L. Como pode ser visto, quando a oxidação anódica foi conduzida em DDB (Figura 30a), o diuron foi totalmente degradado em apenas 90 min de processo, mas o carbono orgânico total em solução só mineralizou 30 minutos depois, indicando a presença de intermediários de degradação que provavelmente pode ser o composto B. Visto que quando não há mais diuron em solução a taxa de COT é baixa, o composto B pode ser identificado no processo provavelmente tem carga orgânica baixa, característica de compostos com cadeia orgânica curta, como ácidos carboxílicos (PIPI *et al.*, 2014).

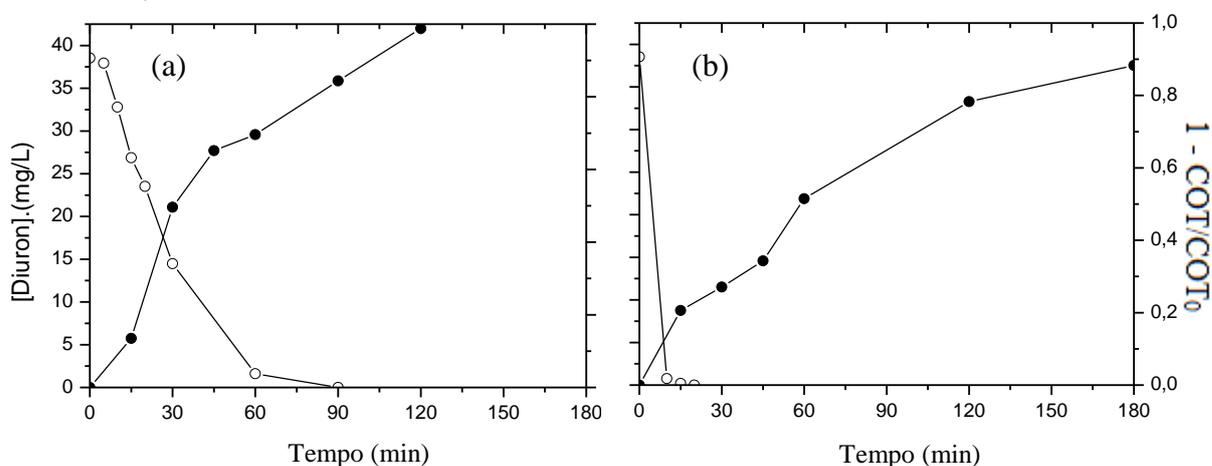


Figura 30: Variação da concentração de (○) diuron e do (●) COT e em função do tempo na eletrólise da solução padrão de diuron a 25°C em (a) DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm⁻² a pH 3,0, [Na₂SO₄] = 0,05M e em (b) Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm⁻² a pH 3,0, [NaCl] = 0,15M na presença de luz solar.

Já quando o ânodo Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ foi utilizado em suas melhores condições de tratamento (Figura 30b), pôde-se notar um acentuado decaimento do diuron já no início do tratamento. Porém, o COT no momento de desaparecimento total do diuron ainda é muito alto, evidenciando que intermediários de degradação com teor de carbono orgânico estão sendo gerados (BAHRI *et al.*, 2013; MACOUNOVA *et al.*, 1998). Como a análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência registrou os intermediários A, B e C, provavelmente a carga orgânica presente na solução após o decaimento total do diuron provém desses sub-produtos de degradação.

Ao comparar a eficiência de mineralização dos tratamentos nos dois ânodos, é necessário evidenciar que enquanto o experimento com o Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ foi realizado em sinergia com a luz solar, o processo com o DDB não teve a adição da luz do sol. O rápido

decaimento do diuron da Figura 30b pode ser associado à oxidação química indireta no seio da solução proporcionada pelos agentes oxidantes originados pelo sal NaCl, além da contribuição das reações de fotólise que podem estimular a oxidação. Como discutido anteriormente, a luz solar nos processos tem maior influência nos estágios iniciais do tratamento (Figuras 14 e 19), logo o maior decaimento da COT no início do processo pode ser relacionado à degradação do diuron (SANCHES *et al.*, 2010).

Enquanto que a taxa de COT foi totalmente mineralizada no DDB, o tratamento realizado com o $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ apresentou uma concentração final de COT = 2,59 mg/L após 180 minutos de processo. Vista à elevada remoção de COT já durante os estágios iniciais de degradação do diuron em DDB, é sugerida a hipótese de que as reações de eletro-oxidação direta na superfície anódica (Equação 27) prevalecem. A eletro-oxidação direta de compostos orgânicos na superfície do DDB tem sido referenciada por diversos autores (RABAAOUI e ALLAGUIB, 2012; ZHAO *et al.*, 2009; PANIZZA *et al.*, 2008). Por causa da tendência do DDB em priorizar a eletro-oxidação direta dos compostos, poucos intermediários de degradação são gerados no meio. Por isso, a eficiência de degradação do COT nesse eletrodo é bem maior já no início do processo quando comparado com o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$.

A eficiência de corrente (CE) foi avaliada para ambos os processos e, após 180 minutos de tratamento, os valores de 1,94% e 5,47% foram calculados para a degradação do diuron em $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ e DDB, respectivamente (Figura 31). Como esperado, a Figura evidencia a grande eficiência de corrente do DDB em relação ao ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$, com o valor máximo de 11% com 30 minutos de eletrólise, a partir de quando começa a diminuir apresentando 7,7% em uma hora de processo. Este decaimento pode ser atribuído à presença de menor quantidade de matéria orgânica ou ainda à formação de subprodutos de degradação de difícil degradação como ácidos carboxílicos de cadeia curta (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2014).

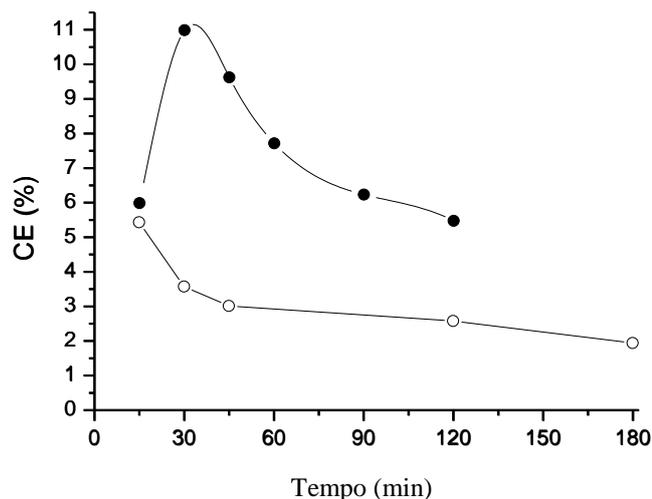


Figura 31: Eficiência de corrente calculada para o tratamento de solução de diuron padrão em (●) DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$ e em (○) $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ na presença de luz solar.

As eficiências de corrente encontradas para o experimento realizado com o DDB são similares às encontradas por PIPI *et al.* (2014) na oxidação anódica de 2,5L de efluente com concentração similar de diuron em pH 3,0, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,05\text{M}$, 25°C no processo de fotoeletrofenton a 100 mA cm^{-2} . Entretanto, é importante notar que estas eficiências não podem ser diretamente comparadas porque as condições de trabalho são significativamente distintas e, enquanto os experimentos desses pesquisadores foram realizados em planta de fluxo contínuo, os ensaios aqui mencionados foram executados em reator de batelada.

Contudo, como visto anteriormente, a degradação do diuron em DDB foi lenta. Este fato é similar ao encontrado por PIPI *et al.* (2014) no tratamento deste herbicida pelo processo de oxidação anódica com geração de H_2O_2 . A Figura 32 apresenta as cinéticas de degradação do diuron (32a) e do COT (32b).

O modelo experimental foi ajustado empiricamente para ambos os decaimentos. O melhor modelo de decaimento foi o exponencial de primeira ordem, expresso na Equação 36, derivada da Equação 35. Desta forma, assume-se que os decaimentos do diuron e do COT é de pseudo primeira ordem.

$$\frac{d_c}{d_t} = -kc \tag{35}$$

$$\frac{c}{c_0} = e^{-kt} \tag{36}$$

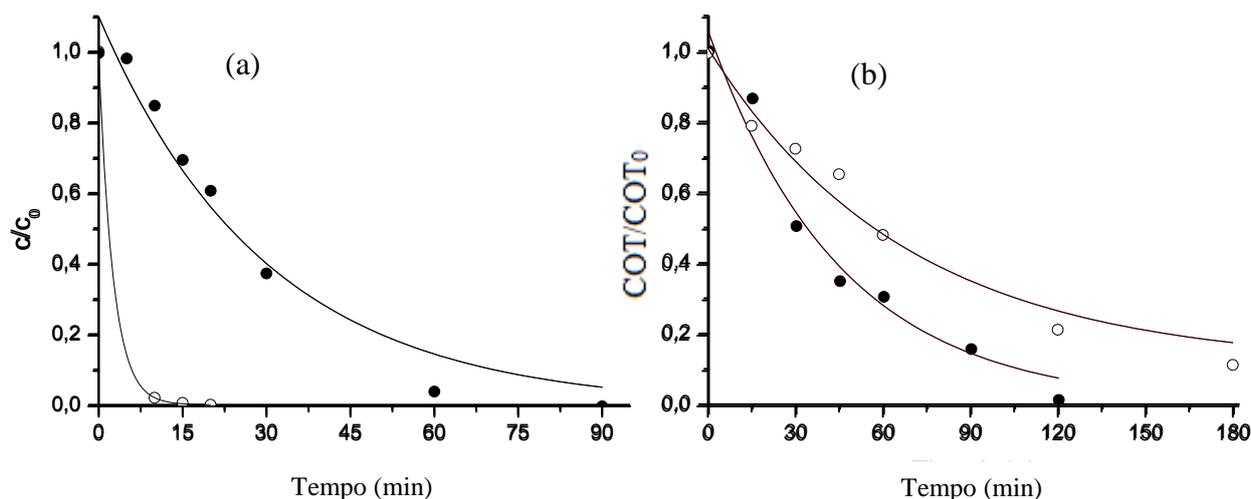


Figura 32: Cinética de degradação do (a) diuron e do COT (b) em função do tempo na eletrólise da solução padrão de diuron em (●) DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$ e (○) $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ na presença de luz solar.

É interessante observar que apesar da velocidade de reação do diuron ser bem mais acentuada no tratamento com $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ em NaCl, apresentando constante cinética aparente (k_{app}) igual a $0,391 \text{ min}^{-1}$ (Tabela 8), a velocidade de mineralização da solução é maior no processo com o DDB.

Tabela 8: Dados cinéticos dos processos de tratamento em DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$ e $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ na presença de luz solar.

| Eletrodo | Análise | Modelo Ajustado | R^2 | $k_{app} (\text{min}^{-1})$ | Consumo (kWh/gTOC) |
|----------------------------|---------|-----------------|-------|-----------------------------|--------------------|
| $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ | Diuron | Pseudo 1ª Ordem | 0,99 | $0,391 \pm 0,005$ | 0,420 |
| | COT | Pseudo 1ª Ordem | 0,97 | $0,015 \pm 0,002$ | |
| DDB | Diuron | Pseudo 1ª Ordem | 0,97 | $0,033 \pm 0,004$ | 0,177 |
| | COT | Pseudo 1ª Ordem | 0,97 | $0,022 \pm 0,003$ | |

Considerando-se os erros de k expressos na Tabela, é possível observar que a velocidade de degradação do diuron no DDB foi cerca de 10 vezes menor que a degradação no $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$, mas, por outro lado, a velocidade do abatimento do carbono orgânico total no DDB foi maior. Tal fato evidencia a tendência de eletro-oxidação direta do eletrodo DDB dos compostos em solução. Além disso, visto que a mineralização total da solução ocorre em apenas 120 minutos e que o consumo de energia elétrica calculado para o processo

com o ânodo DDB é cerca de 2 vezes menor, é possível destacar a alta eficiência desse eletrodo em comparação ao $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ para a mineralização total do diuron.

De forma similar aos tratamentos realizados com a solução modelo de diuron, serão apresentadas no próximo tópico as análises cinéticas referentes à degradação do efluente simulado de diuron comercial.

5.3.1.2 Tratamentos com efluente simulado de diuron comercial

Quando o efluente simulado de diuron comercial foi submetido ao processo de oxidação anódica no eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ e 25°C na presença de luz solar, pôde-se observar a formação de 12 diferentes intermediários em solução. A Figura 33 apresenta os cromatogramas referentes à eletrólise do diuron comercial no eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$.

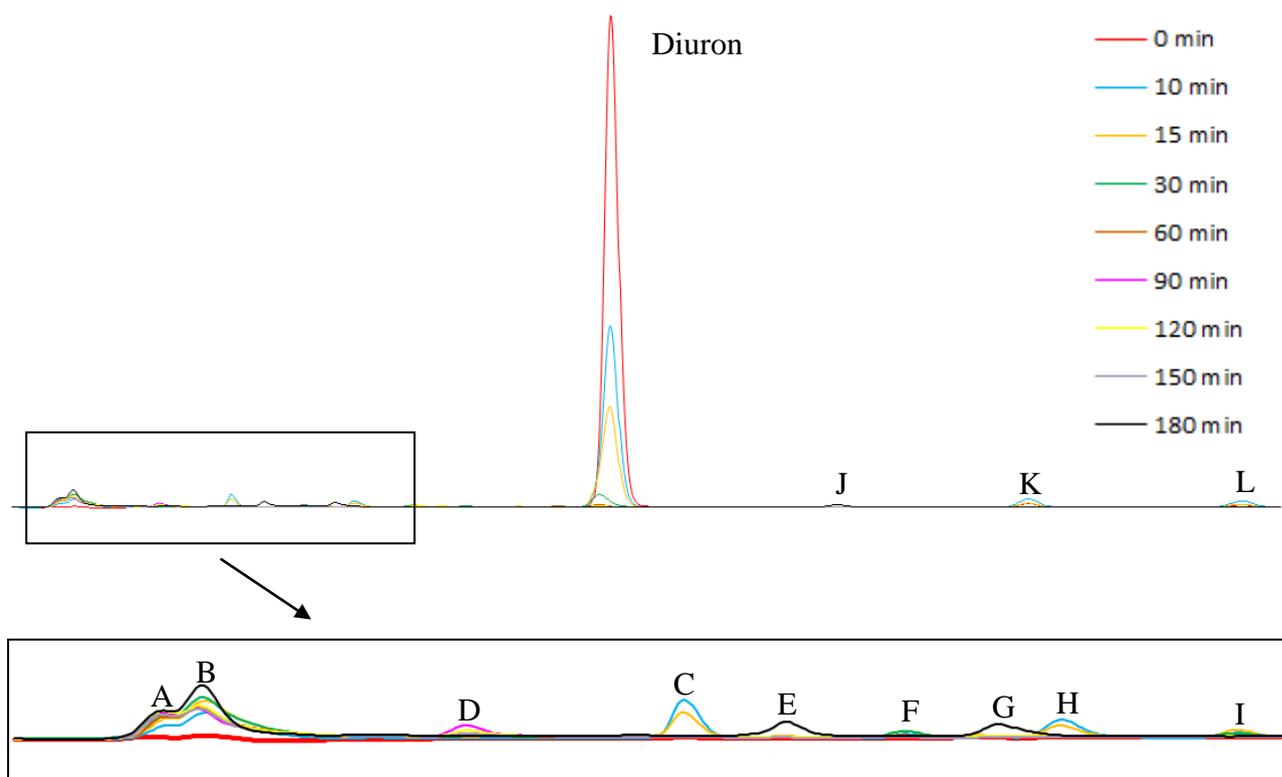


Figura 33: Cromatogramas referentes ao processo de degradação do efluente simulado de diuron comercial em $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ e 25°C na presença de luz solar.

Antes da oxidação anódica, além do diuron foi possível identificar os produtos K e L. Visto que estes picos não apareceram no cromatograma da solução modelo de diuron padrão,

eles podem ser atribuídos aos componentes desconhecidos do produto comercial. Após 10 minutos de eletrólise, de forma similar à oxidação anódica da solução com a solução modelo de diuron padrão, foi detectada a geração dos compostos A, B, C e H no efluente simulado de diuron comercial. Entretanto, enquanto que no tratamento da solução padrão a intensidade do pico C neste tempo é muito baixa, crescendo até 150 minutos de processo, no efluente simulado este pico diminuiu já no tempo de 15 minutos desaparecendo totalmente após 30 minutos de processo, onde os compostos F e I foram registrados com intensidade de pico baixa. Ao fim do processo, foram registrados os picos A, B, E e G, enquanto que no tratamento com a solução modelo de diuron os picos presentes foram A, B e C. Os tempos de retenção dos picos detectados estão expressos na Tabela 9.

Tabela 9: Tempos de retenção dos produtos da oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial em eletrodo de Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64} aplicando densidade de corrente de 30 mA cm⁻² a pH 3,0, [NaCl] = 0,15M na presença de luz solar.

| Pico | Tempo de Retenção (min) |
|------|-------------------------|
| A | 2,5 |
| B | 2,7 |
| C | 3,5 |
| D | 4,1 |
| E | 4,3 |
| F | 4,7 |
| G | 4,9 |
| H | 5,1 |
| I | 5,7 |
| J | 9,5 |
| K | 11,2 |
| L | 13,1 |

É importante notar que os compostos registrados além de serem intermediários de degradação do diuron, podem também ser subprodutos de degradação de componentes adicionais não conhecidos presentes no composto comercial, pois, como visto anteriormente, para cada 100 mg L⁻¹ de COT no efluente simulado, 79,9% provém da molécula do diuron e 20,1% de outros componentes orgânicos desconhecidos.

Duas hipóteses são assumidas para o aparecimento dos diferentes compostos no efluente simulado de diuron comercial: (1) os produtos adicionados ao composto comercial são degradados, tendo seus subprodutos de degradação identificados na CLAE; (2) a alta concentração de diuron no efluente comercial em relação à solução modelo de diuron padrão

contribuiu com a alta geração de subprodutos que permaneceram por mais tempo em solução, permitindo sua coleta para identificação em CLAE. Sendo ainda as duas hipóteses paralelamente aceitáveis.

Já quando a eletrólise do efluente simulado de diuron comercial foi conduzida utilizando o ânodo de DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$ na ausência de luz solar (Figura 34), não foram encontrados muitos intermediários de degradação na análise por CLAE. Tal fato indica que o diuron parece ser diretamente eletro-oxidado neste eletrodo de acordo com a Equação 27. A eletro-oxidação direta do diuron em DDB também foi encontrada por POLCARO *et al.* (2004).

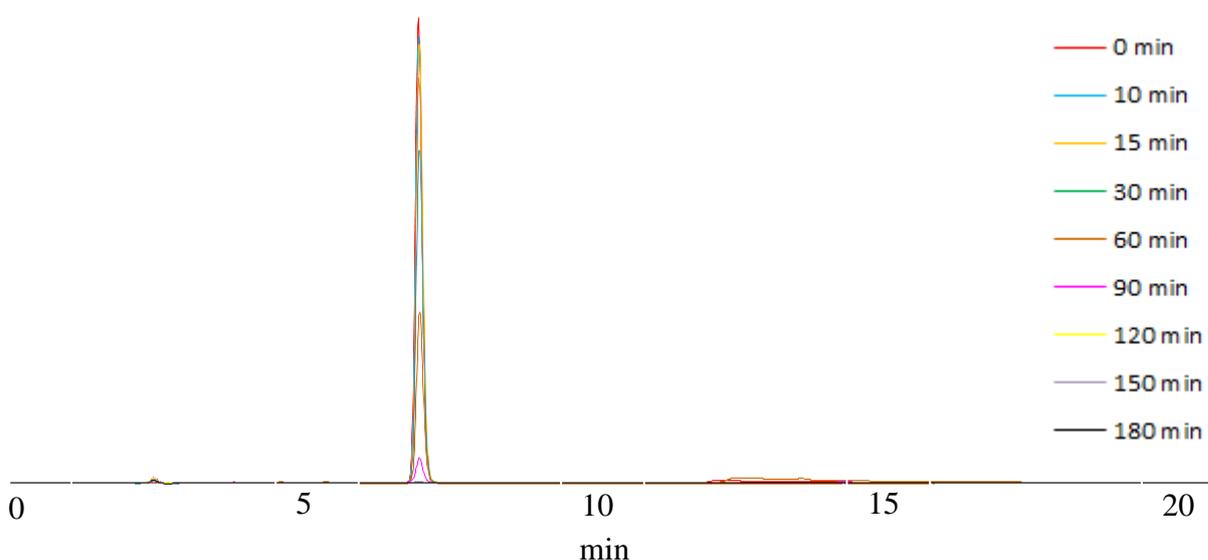


Figura 34: Cromatogramas do processo de degradação do efluente simulado de diuron comercial em DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$ na ausência de luz solar.

A comparação entre o decaimento do diuron e a eficiência de degradação do COT no efluente simulado de diuron comercial para os diferentes eletrodos utilizados neste trabalho está expressa na Figura 35. Como pode ser visto, quando a oxidação anódica é conduzida em DDB (Figura 35a) o diuron é totalmente degradado em apenas 120 min de processo, mas neste tempo a taxa de COT restante ainda é de cerca de 20%. Ao fim de 180 min de processo o teor do carbono orgânico total resultante é de apenas 3,13 mg/L.

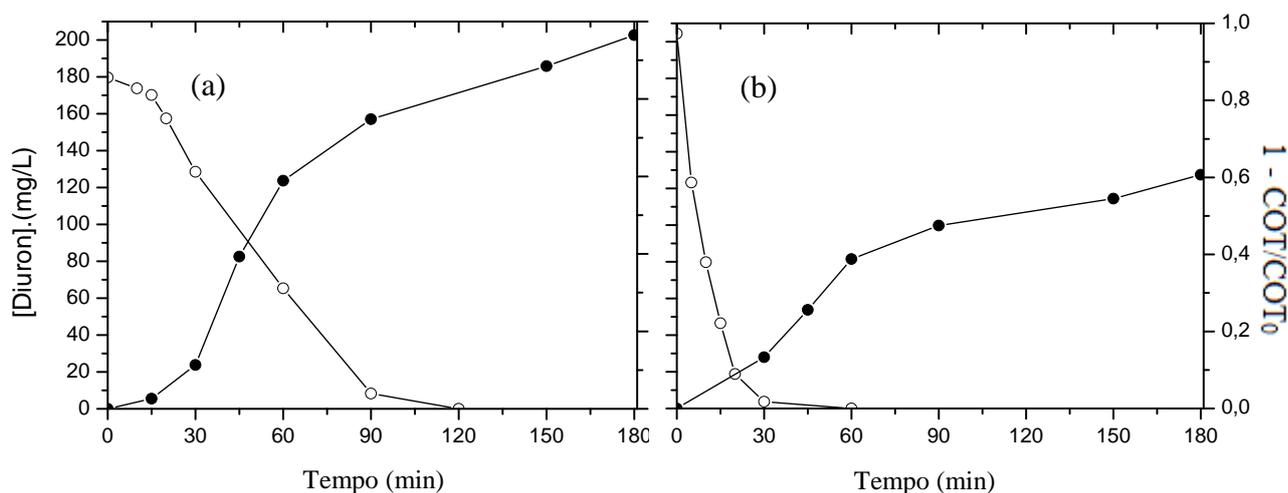


Figura 35: Variação da concentração de (○) diuron e do (●) COT e em função do tempo na eletrólise do efluente simulado de diuron comercial em (a) DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$ e em (b) $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ na presença de luz solar.

O tratamento com o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ (Figura 35b) apresentou degradação total da molécula do diuron em apenas 60 minutos de processo, sendo que com apenas 30 minutos a concentração registrada de diuron foi de apenas 0,40 mg/L. Entretanto, quando a curva de COT é observada, pode-se evidenciar que a eficiência de mineralização do composto é baixa, pois ao tempo de 60 min, quando não há mais diuron em solução, apenas cerca de 40% do COT foi degradado. Ou seja, enquanto que o eletrodo de DDB promove a eletro-oxidação quase direta do composto, o $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ gera subprodutos de degradação com elevada carga de carbono orgânico. Ao fim do processo, a eficiência de mineralização foi cerca de 60%, de forma que a concentração final de COT em solução foi de 39,10 mg/L.

Tanto para o tratamento da solução modelo de diuron padrão quanto para o tratamento do efluente simulado de diuron comercial, a oxidação anódica em DDB sugere que os poluentes em solução tendem a ser diretamente mineralizados no ânodo, podendo haver também reações de oxidação indireta. Estes resultados sugerem que enquanto a degradação no DDB tende a acontecer por reações diretas, no ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ o principal meio de oxidação dos compostos são as reações com os oxidantes indiretos que geram muitos intermediários de degradação (QUIROZ *et al.*, 2014).

Entretanto, é interessante notar que apesar de o DDB promover maior mineralização do efluente, foi no tratamento com o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ que o diuron foi degradado com maior eficiência em relação ao tempo. Isto ocorreu provavelmente porque os ensaios onde o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ foi utilizado foram realizados em sinergia com a luz do sol, que, como visto anteriormente, aumenta a eficiência de degradação.

A comparação da cinética de decaimento do diuron na oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial entre os diferentes eletrodos (Figura 36a) permite observar, que, de forma empírica, os decaimentos da concentração de diuron também se adequam satisfatoriamente ao modelo de pseudo primeira ordem tanto para o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}$ quanto para o DDB. Seguindo este modelo, as constantes cinéticas aparentes (k_{app}) calculadas para os processos indicam que quando o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}$ foi utilizado a degradação do diuron se deu numa velocidade em cerca de cinco vezes maior que o processo em DDB (Tabela 9). Porém, é importante notar que esta maior velocidade para o tratamento com $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}$ não se refere apenas às reações de eletro-oxidação direta ou oxidação por meio dos radicais hidroxila, pois ocorre também a oxidação química por meio dos agentes oxidantes indiretos provenientes do NaCl e da fotólise no seio da solução. Por outro lado, quando as cinéticas de mineralização do efluente são comparadas (Figura 36b), a situação oposta é observada: o processo de mineralização do efluente tratado em DDB apresenta constante cinética maior em cerca de cinco vezes que a mineralização proporcionada pelo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}$.

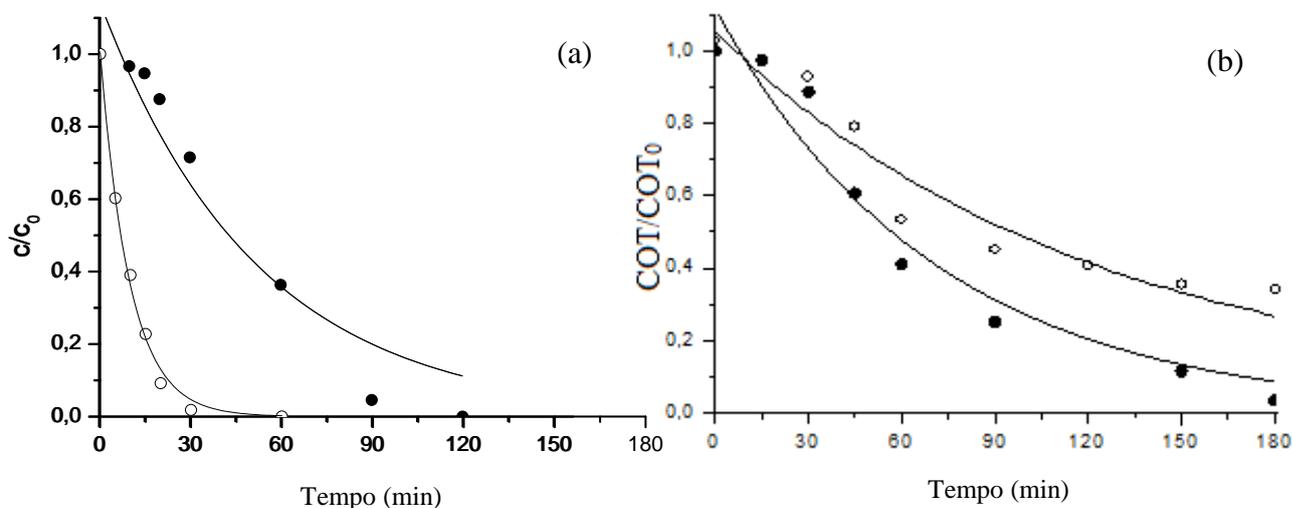


Figura 36: Cinética de degradação do (a) diuron e do COT (b) em função do tempo na eletrólise do efluente simulado de diuron comercial em (○) $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ na presença de luz solar e (●) DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$.

A mineralização no processo realizado com o eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ sugere que há uma compensação entre a carga orgânica do diuron degradado e a carga referente aos intermediários de degradação que surgem e desaparecem ao longo do processo.

Visto que os modelos ajustados para as cinéticas de degradação do diuron tanto no efluente simulado de diuron comercial quanto na solução modelo de diuron padrão seguem o modelo de decaimento exponencial de primeira ordem, é possível concluir que nos processos de oxidação anódica aqui estudados as velocidades das reações dependem da concentração de diuron em solução, havendo limitação do processo por causa da transferência de diuron do seio da solução à superfície do eletrodo (SIRÉS *et al.*, 2006).

A Tabela 10 apresenta os valores de k calculados para a degradação do diuron e da carga orgânica total nos diferentes processos.

Tabela 10: Dados cinéticos das eletrólises do efluente simulado de diuron comercial em DDB aplicando densidade de corrente de 20 mA cm⁻² a pH 3,0, [Na₂SO₄] = 0,05M e em Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64} aplicando densidade de corrente de 30 mA cm⁻² a pH 3,0, [NaCl] = 0,15M na presença de luz solar.

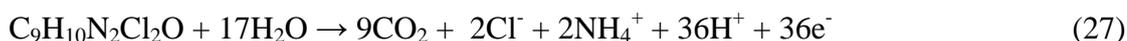
| Eletrodo | Análise | Modelo Ajustado | R ² | k_{app} (min ⁻¹) | Consumo (kWh/gTOC) |
|---|---------|-----------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------|
| Ti/Ru _{0,36} Ti _{0,64} O ₂ | Diuron | Pseudo 1 ^a ordem | 0,99 | 0,102 ± 0,005 | 0,540 |
| | COT | Pseudo 1 ^a ordem | 0,93 | 0,008 ± 0,001 | |
| DDB | Diuron | Pseudo 1 ^a ordem | 0,93 | 0,019 ± 0,004 | 0,056 |
| | COT | Pseudo 1 ^a ordem | 0,95 | 0,014 ± 0,002 | |

Os valores de k_{app} calculados para o decaimento do diuron no efluente simulado de diuron comercial foram cerca de 4 e 2 vezes menor que os valores calculados para a oxidação anódica da solução modelo de diuron padrão nos eletrodos Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ e DDB, respectivamente. Ou seja, provavelmente os compostos adicionais presentes no produto comercial competem com a oxidação do diuron, diminuindo, assim, a velocidade de decaimento deste composto.

Como pode ser visto na Tabela 9, os valores de k_{app} calculados para a degradação do diuron e do COT no processo com o DDB são muito próximos, indicando a similaridade entre o decaimento do diuron e do COT. Tal fato corrobora com a hipótese de que as reações de mineralização direta deste composto na superfície anódica tende a prevalecer. Por outro lado, quando os valores de k_{app} do processo com o eletrodo Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ são comparados, nota-se uma grande diferença entre a constante cinética do diuron e do COT, corroborando com a sugestão de que muitos intermediários de degradação estão sendo gerados no meio e a mineralização direta do composto não é característica desse processo de tratamento.

A fim de confirmar a hipótese de eletro-oxidação direta do diuron quando o ânodo DDB foi utilizado, foi realizado o estudo do aparecimento de cloretos em solução utilizando um

cromatógrafo de íons. Como é sabido, a molécula do diuron possui um anel fenol ligado a dois átomos de cloro ligados que durante o processo de degradação são desprendidos do anel permanecendo em solução. Quando ocorre a eletro-oxidação direta do diuron, os átomos de cloro devem aparecer já nos momentos iniciais da oxidação anódica por causa da formação de cloretos em solução (Equação 27).



De acordo com o esperado, foi possível notar o surgimento de cloretos em solução já nos primeiros 5 minutos do processo (Figura 37).

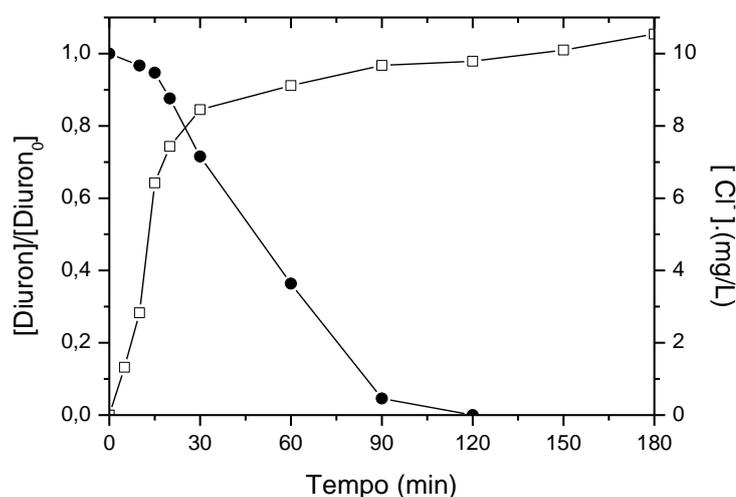


Figura 37: Variação de (●) diuron normalizado em função do tempo e do surgimento de (□) cloretos em solução na oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial aplicando densidade de corrente de 20 mA cm⁻² em DDB a pH 3,0, [Na₂SO₄] = 0,05M.

Após 180 minutos de processo, a concentração de cloretos (Cl⁻) em solução foi de aproximadamente 10 mg/L. Visto que a concentração inicial de diuron lida na análise de CLAE para este experimento foi de 151,93 mg/L, ao fim do processo era esperado que a concentração de Cl⁻ fosse de cerca de 46,22 mg/L. A diferença entre a concentração esperada e as concentrações lidas no decorrer do processo podem ter sido ocasionada provavelmente pela oxidação dos cloretos provenientes da degradação do diuron podem ser oxidados na superfície do ânodo DDB. Além disso, visto que o produto de diuron comercial apresenta compostos desconhecidos, não se pode afirmar que a evolução dos cloretos é realmente proveniente da degradação do diuron.

Capítulo 6

6. CONCLUSÕES Erro! Indicador não definido.

A oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial no ânodo Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ apresentou baixa eficiência de degradação com o suporte Na₂SO₄ – 0,05M, mas a substituição deste eletrólito por NaCl – 0,15M aumentou a eficiência do processo em mais de 100%, alcançando taxa de mineralização de 58% quando 30 mA cm⁻² foi aplicado.

Os tratamentos realizados em temperatura ambiente com o ânodo DDB alcançaram mais de 95% de degradação do COT quando a densidade de corrente de 20 mA.cm⁻² foi aplicada para ambos os suportes eletrólitos.

O aumento da temperatura para 40°C promoveu melhoria do processo quando o suporte eletrolítico Na₂SO₄ foi utilizado com o DDB, alcançando mineralização total do efluente simulado de diuron comercial em 120 minutos de processo. Porém, quando o suporte NaCl foi utilizado o aumento da temperatura de 25 para 40°C reduziu a eficiência do processo de 95 para 83%.

A influência do pH foi maior na oxidação anódica nos tratamentos com o ânodo Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ que com DDB. Em geral, a acidificação das soluções melhorou a eficiência de degradação do COT.

Em todos os processos de oxidação anódica a sinergia com a luz solar beneficiou a cinética inicial.

Enquanto os tratamentos com o ânodo Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ apresentaram muitos intermediários de degradação, as oxidações anódicas em DDB tendem a eletrooxidar diretamente os poluentes em solução, gerando poucos intermediários de degradação.

Os consumos energéticos calculados para a oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial nos ânodos Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ e DDB foram 0,540 e 0,056 kWh g⁻¹COT, respectivamente.

Na oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial em Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ foram identificados 12 intermediários de degradação, enquanto que na AO da solução modelo de diuron padrão foram identificados apenas 3 sub-produtos.

O decaimento do diuron e do COT segue o modelo de pseudo primeira ordem, sendo as constantes cinéticas do diuron na OA em DDB da solução modelo de diuron padrão e do efluente simulado de diuron comercial iguais a 0,033 min⁻¹ e 0,019 min⁻¹, respectivamente.

Capítulo 7

7. PERSPECTIVAS

Vista a grande quantidade de subprodutos de degradação identificados neste trabalho, sugere-se o estudo de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas a fim de identificar os intermediários de degradação gerados.

Pode-se também efetuar ensaios de oxidação anódica com a utilização de suporte eletrolítico misto composto por frações de NaCl mais Na₂SO₄.

Sugere-se o estudo de variação da concentração da carga orgânica total inicial a fim de verificar a concentração limite de COT para as eletrólises no DDB.

Recomenda-se também a realização de experimentos em planta piloto de tratamento com efluente industrial a fim de verificar a reprodutibilidade das eficiências de mineralização constatadas neste trabalho.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- ACUB, 2013. Agricultural Chemical Usage Database, <www.environment.gov.au/settlements/chemicals/agriculture/index.html>.
- AGRAW. Complete guide to generic pesticides. (2007) Disponível em: <http://www.agrow.com/multimedia/archive/00053/DS258_58994a_53150a.pdf>. Acesso em: 22 janeiro 2014.
- ALI, H. R.; ARIFIN, M. M.; SHEIKH, A. M.; SHAZILI, N. A. M.; HOLMES, G. Australia's pesticide environmental risk assessment failure: The case of diuron and sugarcane, *Marine Pollution Bulletin*, 88, p. 7–13, 2014.
- ALI, H. R.; ARIFIN, M. M.; SHEIKH, M. A.; SHAZILI, M. A. N.; SAID SULEIMAN BAKARI, S. S.; BACHOK, Z. Contamination of diuron in coastal waters around Malaysian Peninsular, *Marine Pollution Bulletin*, 85, p. 287–291, 2014.
- 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, *Applied Catalysis B: Environmental*, 103, p. 21–30, 2011.
- ALVA, A.K.; SINGH, M. Sorption of bromacil, diuron, norfluron, and simazine at various horizons in two soils, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 45, p. 365–374, 1990.
- ANDRADE, LEONARDO S.; TASSO, THIAGO T.; SILVA, DIOGO L.; FILHO, R. R. C.; BOCCHI, A.; BIAGGIO, SONIA R. *Electrochimica Acta*, 54, p. 2024–2030, 2009.
- ATMACA, E. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method, *Journal of Hazardous Materials*, 163, p. 109–114, 2009.
- BADAWI, N.; RONHEDE, S.; OLSSON, S.; KRAGELUND, BIRTHE B.; JOHNSEN, ANDERS H.; JACOBSEN, O. S.; AAMAND, J. *Environmental Pollution*, 157, p. 2806–2812, 2009.
- BAHRI, M.; CALVO, L.; POLO, A.M.; GILARRANZ, M.A.; MOHEDANO, A.F.; RODRIGUEZ, J.J. Identification of by-products and toxicity assessment in aqueous-phase hydrodechlorination of diuron with palladium on activated carbon catalysts, *Chemosphere*, 91, p. 1317–1323, 2013.

- BARD, A. J.; PARSONS, R.; JORDAN, J. Standard Potentials in Aqueous Solutions, *Marcel Dekker Inc*, 1985.
- BOMBARDI, L.M. Intoxicação e morte por agrotóxicos no Brasil: a nova versão do capitalismo oligopolizado. *Boletim Dataluta. NERA – Núcleo de Estudos, Pesquisas e Projetos de Reforma Agrária*, p. 1-21, 2011.
- BOYE, B.; BRILLAS, E; MARSELLI, B; MICHAUD, PA; COMNINELLIS, CH; FARNIA, G; SANDONÀ, G. Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode, *Electrochimica Acta*, 51, p. 2872–2880, 2006.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeções do Agronegócio: Brasil 2012/2013 a 2022/2023, *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Assessoria de Gestão Estratégica*, 2013.
- BRILLAS, E.; SEGURA, S. G.; SKOUMAL, M.; ARIAS, C. Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes, *Chemosphere*, 79, p. 605–612 , 2010.
- BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, MEHMET A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton’s Reaction Chemistry, *Chemical Reviews*, 109, p. 6570–6631, 2009.
- BRINGAS, E.; SAIZ, J.; ORTIZ, I. Kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of diuron on boron-doped diamond electrodes, *Chemical Engineering Journal*, 172, p. 1016– 1022, 2011.
- BRITTO, F. B.; VASCO, A. N.; PEREIRA, A. P. S.; NOGUEIRA, L. C. Herbicides in the upper Poxim River, Sergipe, and the risk of contamination of water resources, *Revista Ciência Agronômica.*, 43-2, p. 390-398, 2012.
- BRUGERE, C. M.; GRIZARD, G.; BOULE, P.; BOUCHER, D. Effects of a herbicide Diuron [3-(3,4-Dichlorophenyl)⁻¹,1-dimethylurea] and one of its biotransformation products, 3,4-dichloroaniline (3,4-DCA), on human spermatozoa. *Andrologie, Congrès de SALF N°17, Bordeaux*, vol. 11-2, p. 69-75, 2001.
- BUXTON, G.V.; GREENSTOCK, C.L.; HELMAN, W.P.; ROSS, A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O) in aqueous solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, p. 513 – 886, 1988.
- CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M.A. Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: part II. Influence of waste

- characteristics and operating conditions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, p. 87–94, 2004.
- Cañizares, P.; Saez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Electrochemical treatment of 4-nitrophenol-containing aqueous wastes using boron-doped diamond anodes, *Ind. Eng. Chem.*, 43, p. 1944–1951, 2004.
- Canle, M.; Rodriguez, S.; Rodriguez Vasquez, L.F.; Santabella, J.A.; Steenkens, S. First stage of photodegradation of the urea herbicides: Fenuron, Monuron and Diuron, *Journal of Molecular Structure*, 565/566, p. 133–139, 2001.
- Carrier, M.; Besson, M.; Guillard, C.; Gonze, E. Removal of herbicide diuron and thermal degradation products under Catalytic Wet Air Oxidation conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, p. 275–283, 2009.
- Catalano, Shadia M. I.; Bailey, Kathryn A.; Cardoso, Ana Paula F.; Ren, H.; Fry, Rebecca C.; Camargo, João Lauro V.; Wolf, Douglas C. Dose and temporal effects on gene expression profiles of urothelial cells from rats exposed to diuron, *Toxicology*, 325, p. 21–30, 2014.
- Cavalcanti, E. B.; Garcia-Segura, S.; Centellas, F.; Brillas, E. Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: Degradation kinetics and oxidation products, *Water Research*, 47, p. 1803–1815, 2013.
- Choi, J. Y.; Lee, Y. J.; Shin, J.; Yang, J. W. Anodic oxidation of 1,4-dioxane on boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 179, p. 762–768, 2010.
- Cieciwa, A.; Wüthrich, R.; Comninellis, C. Electrochemical characterization of mechanically implanted boron-doped diamond electrodes, *Electrochemistry Communications*, 8, p. 375–382, 2006.
- Claver, A.; Ormad, P.; Rodríguez, L.; Jovelheiro, J. L. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain), *Chemosphere*, 64, p. 1437–1443, 2006.
- Comninellis, Ch. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/ combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochimica Acta*, v. 39, p. 1857–1862, 1994.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 357/05, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em: 20.abr.2015.

- DANESHVAR, N.; ABER, S.; VATANPOUR, V.; RASOULIFARD, M.H. Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: influence of operational parameters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 615, p. 165–174, 2008.
- DENG, J.; SHAO, Y.; GAO N.; YANG DENG, Y.; CHAOQUN TAN, C.; ZHOU, S.; HUA, X. Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 193–194, p. 339–347, 2012.
- DIAZ, V.; IBÁÑEZ, R.; GÓMEZ, P.; URTIAGA, A.M.; ORTIZ, I. Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using DDB anodes, *Water research*, 45, p. 125 e 134, 2011.
- DJEBBAR, K. E.; ZERTAL, A.; DEBBACHE, N.; SEHILI, T. Comparison of Diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Management*, 88, p. 1505–1512, 2008.
- DPR PESTICIDE CHEMISTRY DATABASE. Environmental Monitoring Branch, *Department of Pesticide Regulation*, 2003.
- DUKE, N. Corrections and updates to the article by Duke *et al.* (2005) reporting on the unusual occurrence and cause of dieback of the common mangrove species *Avicennia marina*, in NE Australia, *Mar. Pollut. Bull*, 56, p. 1668 – 1670, 2008.
- DUTTA K.; MUKHOPADHYAY B.; HATTACHARJEE S. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction, *Journal of Hazardous Material*, 84, p. 57–71, 2001.
- EDELAHI, MOHAMED C.; OTURAN, N.; OTURAN, MEHMET A.; PADELLEC, Y.; BERMOND, A.; KACEMI, K. E. Degradation of diuron by the electro-Fenton process, *Environment Chemical Letters*, 1, p. 233–236, 2004.
- FARRÉ, J. M.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Combined photo-Fenton and biological treatment for Diuron and Linuron removal from water containing humic acid, *Journal of Hazardous Materials*, 147, p. 167–174, 2007.
- FARRÉ, J. M.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Food and Agriculture Organization of the United Nations. STATISTICAL YEARBOOK World Food and Agriculture 2013, *Water Research*, 40, p. 2533–2540, 2006.
- FARRÉ, M. J.; BROSILLON, S.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189, p. 364–373, 2007.
- FENG, J.; ZHENG, Z.; SUN, Y.; LUAN, J.; WANG, Z.; WANG, L.; FENG, J. Degradation of diuron in aqueous solution by dielectric barrier discharge, *Journal of Hazardous Materials*, 154, p. 1081–1089, 2008.

- 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. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103, p. 21–30, 2011.
- FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of Chemical Society*, 65, p. 899, 1894.
- FERRO, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BATTISTI, A. Electrooxidation of oxalic acid at different electrode materials, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, p. 1779–1787, 2010.
- FLOX, C.; ARIAS, C.; BRILLAS, E.; SAVALL, A.; SERRANO, K. G. Electrochemical incineration of cresols: A comparative study between PbO₂ and boron-doped diamond anodes, *Chemosphere*, 74, p. 1340–1347, 2009.
- FLOX, C.; CABOT, P.L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J.A.; RODRÍGUEZ, R.M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous médium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode, *Chemosphere*, 64, p. 892–902, 2006.
- FOCKEDEY, E.; LIERDE, A.V. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes, *Water Research*, 36 (16), p. 4169–4175, 2002.
- GARCIA, D. B.; ALVES, S. N. R.; CASON, J. B.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Lixiviação de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em formulação comercial e isoladamente em dois solos contrastantes, *Revista Brasileira de Herbicidas*, 11-2, P. 222-230, 2012.
- GARCIA-SEGURA, S.; CAVALCANTI, E. B.; BRILLAS, E. Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solarphotoelectro-Fenton. From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, p. 588–598, 2014.
- GATIDOU, G.; KOTRIKLA, A.; THOMAIDIS, NIKOLAOS S.; LEKKAS, THEMISTOKLES D. *Analytica Chimica Acta*, 528, p. 89–99, 2005.
- GEBLER, L.; Banco de Informações Ambientais e Toxicológicas dos Agrotóxicos Utilizados até a Safra 2002/2003 na Produção Integrada de Maçãs no Brasil. *Embrapa Uva e Vinho*: Bento Gonçalves, RS, Circulação Técnica n 48, julho 2004.
- GHONEIM, M.M.; DESOKY, H.S. E.; ZIDAN, N.M. Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions, *Desalination*, 274, p. 22–30, 2011.
- GLOBALLY HARMONIZED SYSTEM OF CLASSIFICATION AND LABELING OF CHEMICALS (GHS). Hazardous to the aquatic environment. UNECE, 2004.

- GOODDY, D.C.; CHILTON, P.J.; HARRISON, I. A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil, *Science of Total Environment*, 297, p. 67–83, 2002.
- HAMZA, M.; ABDELHEDI, R.; BRILLAS, E.; SIRES, I. Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 627, p. 41–50, 2009.
- HAYNES, D.; RALPH, P.; PRANGE, J.; DENNISON, B. The impact of the herbicide diuron on photosynthesis in three species of tropical seagrass, *Marine Pollution Bulletin*, 41, p. 288–293, 2000.
- HMANI, E.; ELAOUD, S. C.; SAMET, Y.; ABDELHÉDI, R. Electrochemical degradation of waters containing O-Toluidine on PbO₂ and DDB anodes, *Journal of Hazardous Material*, 170, p. 928–933, 2009.
- INMET. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/>, consultado em: 13/03/2015.
- KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity, *Chemosphere*, 99, p. 1–18, 2014.
- KATSUMATA H.; SADA M.; NAKAOKA Y.; KANECO, S.; SUZUKI T.; OHTA, K. *Journal of Hazardous Material*, 171, p. 1081–1087, 2009.
- LATIMER, W. M. Oxidation potentials, *Prentice-Hall Inc.*, 2, 1952.
- LAZHAR MHADHBI, L.; BEIRAS, R. Acute Toxicity of Seven Selected Pesticides (Alachlor, Atrazine, Dieldrin, Diuron, Pirimiphos-Methyl, Chlorpyrifos, Diazinon) to the Marine Fish (Turbot, *Psetta maxima*), *Water Air & Soil Pollution*, 223, p. 5917–5930, 2012.
- LEBOULANGER, C.; SCHWARTZ, C.; SOMVILLE, P.; DIALLO, A. O.; PAGANO, M. Sensitivity of Two Mesocyclops (Crustacea, Copepoda, Cyclopidae), from Tropical and Temperate Origins, to the Herbicides, Diuron and Paraquat, and the Insecticides, Temephos and Fenitrothion, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 87, p. 487 – 493, 2011.
- LHOMME, L.; BROSILLON, S.; WOLBERT, D.; DUSSAUD, J. Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media, *Appl. Catal. B: Environment*, 61, p. 227–235, 2005.
- LI, W.; ZHOU, Q.; HUA, T. Removal of organic matter from landfill leachate by advanced oxidation processes: a review, *International Journal of Chemical Engineering*, p. 1–10, 2010.

- MACOUNOVA, K.; KLIMA, J.; BERNARD, C.; DEGRAND, C. Ultrasound-assisted anodic oxidation of diuron, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 457, p. 141–147, 1998.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; CÁCERES, J.; ALBA, A. R. F.; AGÜERA, A.; RODRÍGUEZ, A. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by Photo-Fenton and TiO₂ using solar energy, *Catalysis Today*, 76, p. 209–220, 2002.
- MALATO, S.; CÁCERES, J.; ALBA, A. R. F.; PIEDRA, L.; HERNANDO, M. D.; AGÜERA, A.; VIDAL, J. *Environmental Science & Technology*, 37, p. 2516–2524, 2003.
- MALDONADO, M.I.; MALATO, S.; ESTRADA, L.A. P.; GERNJAK, W.; OLLER, I.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor, *Journal of Hazardous Materials*, 138, p. 363–369, 2006.
- MARTINEZ-HUITLE, C. A.; MOURA, D. S.; SILVA, D. R. Applicability of Electrochemical Oxidation Process to the Treatment of Petrochemical Effluents, *Chemical Engineering Transactions*, 41, p. 373-378, 2014.
- MARTINEZ-HUITLE, C. A.; SANTOS, E. V.; ARAUJO, D. M.; PANIZZA, M. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 674, p. 103–107, 2012.
- MOROS, J.; ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; GUARDIA, M. Near infrared determination of Diuron in pesticide formulations, *Analytica Chimica Acta*, 543, p. 124–129, 2005.
- NEGRI, A.P.; FLORES, F.; RÖTHIG, T.; UTHICKE, S. Herbicides increase the vulnerability of corals to rising sea surface temperature, *Limnology and Oceanography*, 56, p. 471–485, 2011.
- NEJMEDDINE RABAAOUI A. C.; YOUNES MOUSSAOUI, A.D.; ALLAGUI M. S.; BEDOUI AHMED A. C.; ELIMAME ELALLOUI, A. B. Anodic oxidation of nitrobenzene on DDB electrode: Variable effects and mechanisms of degradation, *Separation and Purification Technology*, 107, p. 318–323, 2013.
- NETO, A. S.; ANDRADE, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA[®] compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect, *Electrochimica Acta*, 54, p. 2039–2045, 2009.
- NIDHEESH, P.V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, *Desalination*, 299, p. 1–15, 2012.
- NOUGADÈRE, A.; RENINGER, J. C.; VOLATIER, J. L.; LEBLANC, J. C. Chronic dietary risk characterization for pesticide residues: A ranking and scoring method integrating

- agricultural uses and food contamination data, *Food and Chemical Toxicology*, 49, p. 1484–1510, 2011.
- OKAMURA H. Photodegradation of the antifouling compounds Irgarol 1051 and Diuron released from a commercial antifouling paint, *Chemosphere*, 48, p. 43-50, 2002.
- OLIVEIRA, F. H.; OSUGI, M. E.; PASCHOAL, F.M.M.; PROFETI, D.; OLIVI, P.; ZANONI, M.V.B. Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated using Ti/Sn_(1-x)Ir_xO₂ electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, p. 583-592, 2007.
- OTURAN, M.A.; BRILLAS, E. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications, *Port. Electrochimica Acta.*, 25, 1 e 18, 2007.
- OTURAN, N.; BRILLAS, E.; OTURAN, MEHMET A. Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode, *Environmental Chemistry Letters*, 10, p. 165–170, 2012.
- OTURAN, N.; TRAJKOVSKA, S.; OTURAN, MEHMET A.; COUDERCHET, M.; J AARON, J. J. Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process “electro-Fenton” q, *Chemosphere*, 73, p. 1550–1556, 2008.
- PACHECO, M.J.; SANTOS, V.; CIRÍACO, L.; LOPES, A. Electrochemical degradation of aromatic amines on DDB electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 186, p. 1033–1041, 2011.
- PANIZZA, A. M.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate – Comparison between Ti–Ru–Sn ternary oxide, PbO₂ and boron-doped diamond anode, *Chemosphere*, 90, p. 1455–1460, 2013.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes, *Electrochimica Acta*, 51, p. 191–199, 2005.
- PANIZZA, M.; KAPALKA, A.; COMNINELLIS. CH. Oxidation of organic pollutants on DDB anodes using modulated current electrolysis, *Electrochimica Acta*, 53, p. 2289–2295, 2008.
- PANIZZA, M.; MICHAUD, P. A.; CERISOLA, G.; COMNINELLIS, CH. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 507, p. 206-214, 2001.
- PESCE, S.; LISSALDE, S.; LAVIEILLE, D.; MARGOUM, C.; MAZZELLA, N.; ROUBEIX, V.; MONTUELLE, B. Evaluation of single and joint toxic effects of diuron

- and its main metabolites on natural phototrophic biofilms using a pollution-induced community tolerance (PICT) approach, *Aquatic Toxicology*, 99, p. 492-499, 2010.
- PETRUCCI, E.; MONTANARO, D. Anodic oxidation of a simulated effluent containing Reactive Blue 19 on a boron-doped diamond electrode, *Chemical Engineering Journal*, 174, p. 612– 618, 2011.
- PIPI, ANGELO R. F.; AQUINO, S. N.; ANDRADE, A. R. Electrochemical Degradation of Diuron in Chloride Medium using DSA[®] Based Anodes, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24-8, p. 1259⁻¹266, 2013.
- PIPI, ANGELO R. F.; SIRÉS, I.; ANDRADE, ADALGISA R.; BRILLAS, E. Application of electrochemical advanced oxidation processes to the mineralization of the herbicide diuron, *Chemosphere*, 109, p. 49–55, 2014.
- POLCARO, A. M.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; VACCA, A. Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at DDB electrode, *Electrochimica Acta*, 49, p. 649–656, 2004.
- QUIROZ, M. A.; SÁNCHEZ-SALASA, J. L.; REYNAA, S.; BANDALAA, E. R.; PERALTA-HERNÁNDEZB, J. M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Degradation of 1-hydroxy-2,4-dinitrobenzene from aqueous solutions by electrochemical oxidation: Role of anodic material. *Journal of Hazardous Materials*, 268, p. 6–13, 2014.
- QUIROZ, MARCO A.; SÁNCHEZ, JOSÉ L. S.; REYNA, S.; BANDALA, ERICK R.; PERALTA, JUAN M. H.; MARTÍNEZ-HUITLE, CARLOS A. Degradation of 1-hydroxy-2,4-dinitrobenzene from aqueous solutions by electrochemical oxidation: Role of anodic material, *Journal of Hazardous Materials*, 268, p. 6–13, 2014.
- RABAAOUI, N.; ALLAGUIB, M. S. Anodic oxidation of salicylic acid on DDB electrode: Variable effects and mechanisms of degradation, *Journal of Hazardous Materials*, 243, p. 187– 192, 2012.
- REN, X.; CUI, Z.; SUN, Y. Theoretical studies on degradation mechanism for OH-initiated reactions with diuron in water system, *Journal of Molecular Modeling*, 20:2280, (2014)
- ROCHA, P. R. R. Half-life of diuron in soils with different physical and chemical attributes, *Ciência Rural*, 43⁻¹, p.1961⁻¹966, 2013.
- GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review, *Chemosphere*, 56, p. 1021–1032, 2004.

- SALAZAR, R.; SEGURA, G. S.; ZAÑARTU U. M. S.; BRILLAS, E. Degradation of disperse azo dyes from waters by solar photoelectro-Fenton, *Electrochimica Acta*, 56, p. 6371–6379, 2011.
- SALVESTRINI. S.; COPPOLA. E.; CAPASSO, S. Determination of the microscopic rate constants for the hydrolysis of diuron in soil/water mixture, *Chemosphere*, 55, p. 333–337, 2004.
- SAMET, Y.; AGENGUI, L.; ABDELHÉDI, R. Anodic oxidation of chlorpyrifos in aqueous solution at lead dioxide electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 650, p. 152–158, 2010.
- SANCHES, S.; CRESPO, MARIA T. B.; PEREIRA, VANESSA J. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes, *Water research*, 44, p. 1809 – 1818, 2010.
- SHARMA, P.; SABLOK, K.; BHALLA, V., C.; SURI, R. A novel disposable electrochemical immunosensor for phenyl urea herbicide Diuron, *Biosensors and Bioelectronics*, 26, p. 4209–4212, 2011.
- SHARMA, P.; SURI, RAMAN C. Biotransformation and biomonitoring of phenylurea herbicide diuron, *Bioresource Technology*, 102, p. 3119–3125, 2011.
- SIRÉS, I.; CABOT, P.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electrochemical degradation of clofibrac acid in water by anodic oxidation Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes, *Electrochimica Acta*, 52, p. 75–85, 2006.
- SOMRANI, C. B.; FAJULA, F.; FNIELS, A.; GAFFIN, P.; GENESTE, P.; OLIVIER, J.L. Photocatalytic degradation of diuron in organic and semi-aqueous systems over titanium dioxide catalyst, *New Journal of Chemistry*, 24, p. 999–1002, 2000.
- SONG, S.; FAN, J; HE, Z.; ZHAN, L.; LIU, Z.; CHEN, J.; XU, X. Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO₂–Sb/PbO₂ electrodes, *Electrochimica Acta*, 55, p. 3606–3613, 2010.
- STASINAKISA, ATHANASIOS S.; KOTSIFAB, S.; GATIDOUA, G.; DANIEL MAMAIS, D. Diuron biodegradation in activated sludge batch reactors under aerobic and anoxic conditions, *Water research*, 43, p. 1471 – 1479, 2009.
- TAN, C.; GAO, N.; DENG, Y.; AN, N.; DENG, J. Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water, *Chemical Engineering Journal*, 203, p. 294–300, 2012.

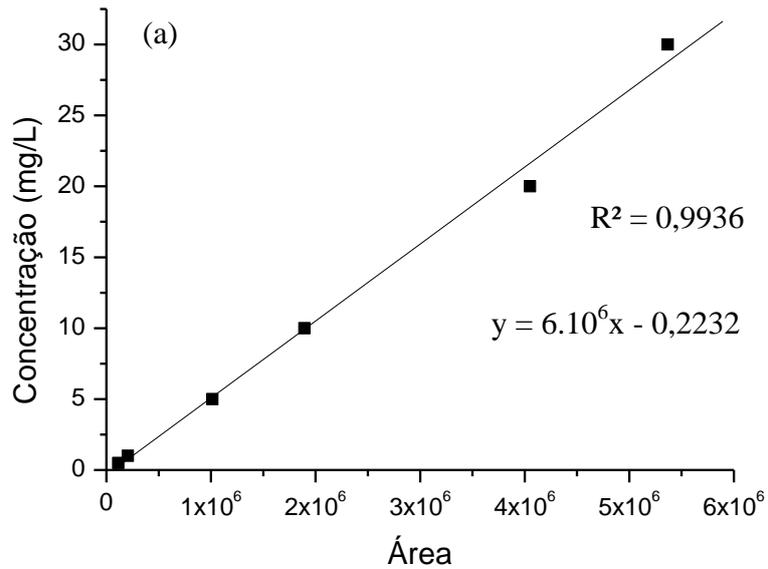
- THE AGRICULTURAL RESEARCH SERVICES. Pesticide Properties Database. U.S. Department of Agriculture. Disponível em: <http://www.arsusda.gov/acsl/services/ppdb/>. Acesso em: 15 de novembro de 2014.
- THEVENOT, M.; DOUSSET, S.; NORBERT HERTKORN, N.; KOPPLIN, P. S.; ANDREUX, F. Interactions of diuron with dissolved organic matter from organic amendments, *Science of the Total Environment*, 407, p. 4297–4302, 2009.
- TIXIER, C.; SANCELME, M.; BOHATIER, J.; BOULE, P.; CUER, A.; VESCHAMBRE, H.; 1999. Herbicides de type phénylurée : structure et toxicité de leurs photoproduits et de leurs métabolites. *Actes du Congrès GFP: Aspect multiple des produits phytosanitaires, Périgueux*, p. 231 – 237, 1999
- TOMLIN, C. The Pesticide Manual, A World Compendium. Incorporating the Agrochemicals Handbook, tenth ed. British Crop Protection Council-Crop Protection Publications, Surrey, United Kingdom, The Royal Society of Chemistry, 1995.
- TRASATTI, S. Progress in the understanding of the mechanism of chlorine evolution at oxide electrodes, *Electrochimica Acta*, 32, p. 369–382, 1987.
- TRAVKIN, V.; BASKUNOV, B.P.; GOLOVLEV, E.L.; BOERSMA, M.G.; BOEREN, S.; VERVOORT, J.; BERKEL, V.; W.J.H.; RIETJENS, I.M.C.M.; GOLOVLEVA, L.A.. Reductive deamination as a new step in the anaerobic microbial degradation of halogenated anilines. *FEMS Microbiology Letters*, 209, p. 307– 312, 2002.
- TWORKOSKI, T.J.; WELKER, W.; VASS, G.D. Soil residues following repeat applications of diuron, simazine, and terbacil, *Weed Technology*, 14, p. 191–196, 2000.
- U.S. EPA. Environmental Risk Assessment for the Reregistration of Diuron. (2004). Disponível em: www.epa.gov/oppfead1/endanger/effects/#diuron. Acesso em 17 de dezembro 2013.
- U.S. EPA. Environmental Risk Assessment for the Reregistration of Diuron. (2004). Disponível em: www.epa.gov/oppfead1/endanger/effects/#diuron. Acesso em 17 de dezembro 2013.
- UNITED STATES DEPARTMENT OF PESTICIDE REGULATION. Pesticide Chemistry Database, *Environmental Monitoring Branch*, 2003
- VICENTE, F.; SANTOS, A.; SAGÜILLO, ELENA G.; VILLACORTA A. M. M.; ROSAS, J. M.; ROMERO, A. Diuron abatement in contaminated soil using Fenton-like process, *Chemical Engineering Journal*, 183, p. 357–364, 2012.
- WALDVOGEL, S.R.; ELSLER, B. Electrochemical synthesis on boron-doped diamond, *Electrochimica Acta*, 82, p. 434– 443, 2012.

- ZHANG, H.; ZHANG, D.; ZHOU, J. Removal of COD from landfill leachate by electrophenton method, *Journal of Hazardous Materials*, 135, p. 106-111, 2006.
- ZHAO, G.; SHEN, S.; LI, M.; WU, H.; CAO, T.; LI, D. The mechanism and kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond and Pt electrodes, *Chemosphere*, 73, p. 1407–1413, 2008.
- ZHAO, X.; HOU, Y.; LIU, H.; QIANG, Z.; QU J. Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism, *Electrochimica Acta*, 54, p. 4172–4179, 2009

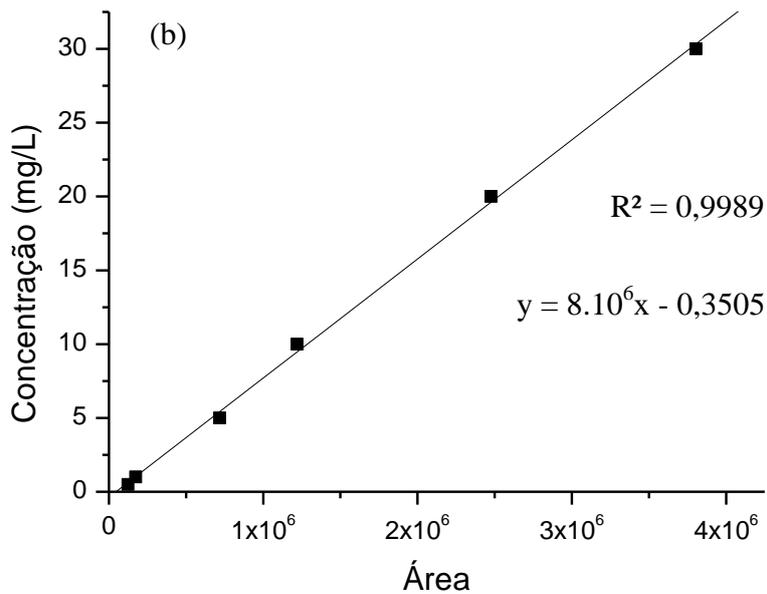
ANEXO 1

Curvas de calibração do (a) diuron, (b) 3,4-Diclorofenil-3-metilureia, (c) 3,4-dicloroanilina e (d) formamida obtidas a partir de cromatografia líquida de alta eficiência em C⁻¹⁸ operando a 30°C em fluxo de 0,5 mL/min de solução contendo água: acetonitrila (52:48).

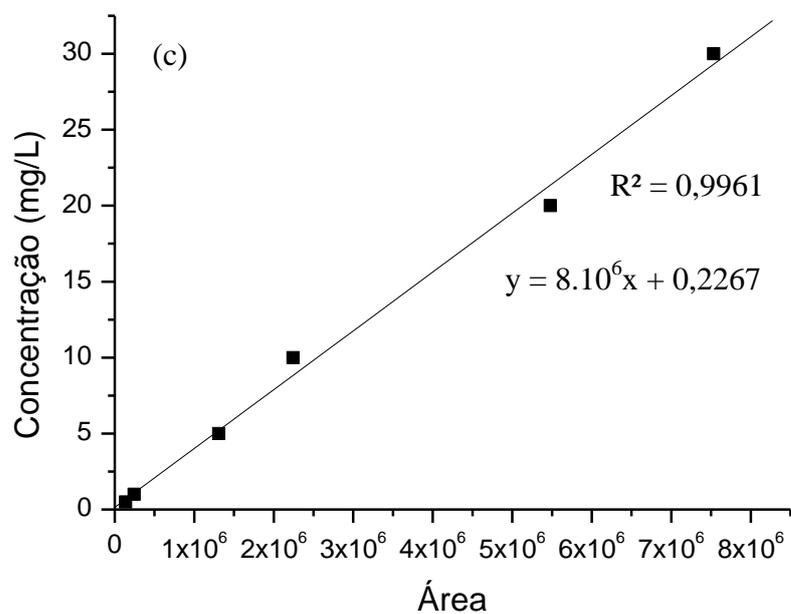
Diuron



3,4-diclorofenil-3-metilureia (DCPMU)



3,4-Dicloroanilina (3,4-DCA)



Formamida

