

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**CARACTERIZAÇÃO DE UM REATOR ELETROQUÍMICO TUBULAR
PARA A DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA DIURON COMERCIAL**

Autora: Danielle Barbosa de Matos

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

Prof^a. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2017

CARACTERIZAÇÃO DE UM REATOR ELETROQUÍMICO TUBULAR PARA A
DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA DIURON COMERCIAL

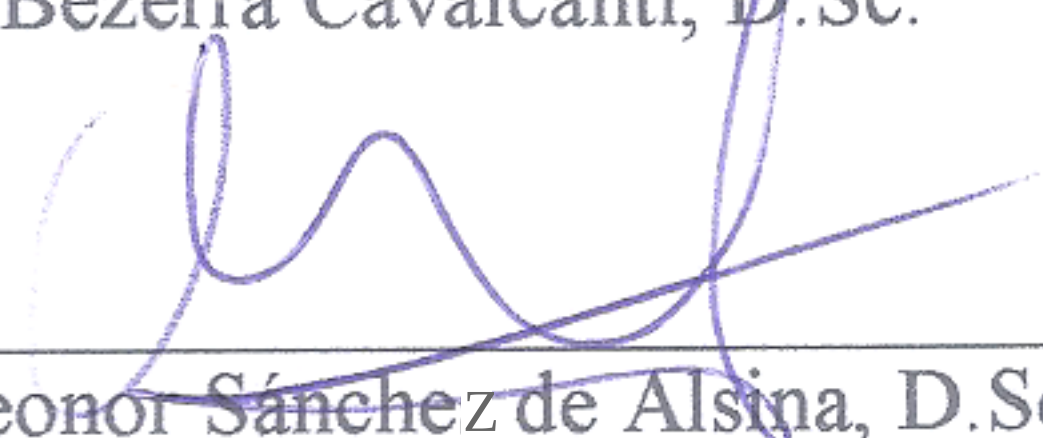
Danielle Barbosa de Matos

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.



Odelsia Leonor Sánchez de Alsina, D.Sc.



Alvaro Silma Lima, D.Sc.



Gabriel Francisco da Silva, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2017

FICHA CATALOGRÁFICA

M425s Matos, Danielle Barbosa
Caracterização de um reator eletroquímico tubular para a degradação do herbicida diuron comercial. / Danielle Barbosa Matos ; orientação [de] Prof^a. Dr^a. Eliane Bezerra Cavalcanti ; Prof^a. Dr^a. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina. – Aracaju: UNIT, 2017.

82 p: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo) - Universidade Tiradentes, 2017.

Inclui bibliografia.

1. Reator eletroquímico. 2.DTR. 3. Transferência de massa. 4. Oxidação eletroquímica. I. Matos, Danielle Barbosa. II. Cavalcanti, Eliane Bezerra. (orient.). III. Alsina, Odelsia Leonor Sánchez de. (orient.) IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 661.16.021.3:544.653.2

Dedico este trabalho a Deus e aos meus pais pelo amor e força em todas as etapas da
minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelas graças que tem me dado, pelo dom da vida, pela força em que Nele sempre tenho encontrado para enfrentar as batalhas da vida, por me mostrar que tudo posso Naquele que me fortalece. Aos meus pais Franklin e Carmen pelo amor incondicional, pelos sacrifícios feitos e apoio em todos os momentos da minha vida. Às minhas irmãs Daiane e Daysiane, pela cumplicidade, pelo amor, pelo apoio nos momentos difíceis. Aos novos amigos do LTRE: Otávio, Marcus, Nara, Bella, Nayara, Raul, Rômulo, Maria, Manoel, Éverton, Clara, Gláucia, Antônio e Nádia por colaborarem para que este trabalho fosse concretizado; à minha amiga Marília pela força de sempre, pela cumplicidade, por me ajudar nos momentos em que eu quis desistir. Às professoras Eliane e Odelsia por terem me proporcionado um amplo conhecimento na área da engenharia eletroquímica, pela paciência e compreensão. A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Agradeço também à Universidade Tiradentes e ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa pela oportunidade.

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.

CARACTERIZAÇÃO DE UM REATOR ELETROQUÍMICO TUBULAR PARA A DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA DIURON COMERCIAL

Danielle Barbosa de Matos

Após concepção e construção de um reator eletroquímico, com eletrodos concêntricos e alimentação tangencial (RECT), para aplicação no processo de degradação de efluentes, faz-se necessário caracterizá-lo e estudar seu desempenho. Realizou-se o estudo experimental da distribuição de tempos de residência (DTR) com a determinação dos parâmetros do tempo médio de residência, da variância, do número de dispersão e o número de Peclet (Pe), para as vazões volumétricas de 10 L/h, 30 L/h e 50 L/h. De acordo com os valores obtidos do número de Peclet ($Pe = 0,67$ a $1,52$), podemos caracterizar o RECT como tubular com grande dispersão para a menor vazão volumétrica e de mistura perfeita para a maior vazão volumétrica estudadas. Uma correlação empírica para modelar o comportamento de transferência de massa e o escoamento hidrodinâmico foi obtida $Sh = 3,99 Re^{0,41} Sc^{0,33}$ ($r^2 = 0,98$), que demonstra estar no regime laminar, no intervalo do número de Reynolds (Re) entre 20 e 105. Com objetivo de utilizar o RECT no tratamento de efluentes, foi realizado um estudo de oxidação eletroquímica da molécula modelo do Diuron (Nortox[®]) para análise de desempenho do reator em um sistema fechado com recirculação. O volume total tratado foi de 4 L com concentração inicial de Diuron comercial em 215,83 mg/L, obtendo-se 100% de degradação do diuron nos primeiros 120 min e 30% de mineralização em 180 min de processo. Foram efetuados testes de toxicidade utilizando algas da espécie *Pseudokirchneriella subcapitata* através do método *trimmed Spearman–Karber* com o intuito de estimar a concentração letal ou efetiva mediana (CE_{50}) antes e após a degradação eletroquímica do diuron comercial e foi constatado que todas as amostras, após o tratamento, apresentaram inibição da taxa de crescimento das algas, ou seja, houve um aumento da toxicidade devido à geração de subprodutos que são altamente tóxicos.

Palavras-chaves: reator eletroquímico, DTR, transferência de massa, oxidação eletroquímica.

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

CHARACTERIZATION OF A TUBULAR ELECTROCHEMICAL REACTOR FOR THE
DEGRADATION OF THE COMMERCIAL DIURON HERBICIDE

Danielle Barbosa de Matos

After designing and constructing an electrochemical reactor, with concentric electrodes and tangential feed (RECT), it is necessary to characterize it and to study its performance for application in the process of effluent degradation. The experimental study of residence time distribution (RTD) was carried out with the determination of the mean residence time, variance, dispersion number and Peclet number (Pe), for the volumetric flow rates of $2.78 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $8.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ and $13.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. According to the values obtained from the Peclet number (Pe=0.67 to 1.52), we can characterize the RECT we can characterize the RECT as tubular with great dispersion for the lowest volumetric flow and perfect mixing for the highest volumetric flow studied. An empirical correlation was determined to model mass transfer behavior and hydrodynamic flow, $Sh = 3.99 Re^{0.41} Sc^{0.33}$ ($r^2 = 0.98$), which shows to be in the laminar regime, in the Reynolds number range (Re) between 20 and 105. In order to use the RECT in effluent treatment, an electrochemical oxidation study of the Diuron model molecule (Nortox[®]) was performed to analyze reactor performance in a closed system with total reflux. The total volume treated was $4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ with initial commercial Diuron concentration at $215.83 \text{ mg dm}^{-3}$, giving 100% degradation of the diuron in the first 120 min and 30% of mineralization in 180 min of the process. Toxicity tests were performed using algae of the *Pseudokirchneriella subcapitata* species using the trimmed Spearman-Kärber method to estimate the lethal or effective median concentration (EC₅₀) before and after the electrochemical degradation of commercial diuron and it was found that all samples after The treatment had inhibition of the algae growth rate, that is, there was an increase in toxicity due to the generation of byproducts that are highly toxic.

Keywords: electrochemical reactor, RTD, mass transfer, 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. REATOR ELETROQUÍMICO.....	4
3.1.1. Tipos de Escoamento	5
3.1.2. Distribuição de Tempos de Residência (DTR).....	6
3.1.3. Transferência de Massa por Difusão/Convecção.....	10
3.1.4. Balanço de Massa para o Sistema com Reciclo Fechado.....	16
3.2. DIURON	21
3.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E PROCESSOS ELETROQUÍMICOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	23
3.3.1. Oxidação Eletroquímica	25
3.4. DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA DIURON POR MEIO DE DIFERENTES PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E PROCESSOS ELETROQUÍMICOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	40
4.1. REAGENTES	40
4.2. ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RESIDÊNCIA (DTR)	40
4.2.1. Determinação da curva de Calibração.....	40
4.2.2. Determinação da DTR.....	40
4.3. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE MÉDIO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (<i>km</i>)	41
4.4. PREPARO DO EFLUENTE CONTENDO O HERBICIDA DIURON	43
4.5. PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO DIURON	43
4.6. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	44
4.6.1. Determinação da concentração do diuron	44
4.6.2. Determinação dos Ácidos Carboxílicos provenientes da degradação do Diuron	44
4.6.3. Determinação do carbono orgânico total.....	45
4.6.4. Teste da toxicidade: bioensaio com <i>Raphidocelis subcapitata</i>	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
5.1 ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RESIDÊNCIA (DTR).....	46
5.2. ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA	50
5.3 DEGRADAÇÃO DO DIURON COMERCIAL	54
5.3.1 Determinação dos ácidos carboxílicos e dos subprodutos oriundos da degradação do diuron.....	56
5.3.2 Mineralização da solução.....	59
5.4. TESTE DA TOXICIDADE	61
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	63
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
ANEXO A: AJUSTE DA CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA NA ANÁLISE DA DTR	77
ANEXO B: DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS ADIMENSIONAIS ATRAVÉS DO TEOREMA DE Π DE BUCKINGHAM.....	77
ANEXO C: DETERMINAÇÃO DA ÁREA EFETIVA DO ÂNODO DSA[®] E DO CÁTODO DE AÇO INOX 316	80
C.1. CÁLCULO DA ÁREA EFETIVA DO ÂNODO DSA [®]	81
C.2. CÁLCULO DA ÁREA EFETIVA DO CÁTODO AÇO INOX 316.....	81

ANEXO D: AJUSTE DAS CURVAS NORMALIZADAS EXPERIMENTAIS DA DEGRADAÇÃO DO DIURON PARA AS VAZÕES DE 10 L/H E 50L/H..... ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESTÍMULO TIPO PULSO APLICADO NA ENTRADA DE UM REATOR E SUA RESPOSTA GERADA NA SAÍDA DO MESMO.....	7
FIGURA 2: REAÇÃO DE REDUÇÃO ELETROQUÍMICA.....	10
FIGURA 3: PERFIL IDEALIZADO DE CONCENTRAÇÃO DO REAGENTE EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DO ELETRODO.	11
FIGURA 4: PERFIL DE CONCENTRAÇÃO PARA VÁRIOS VALORES DE CORRENTE APLICADA EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DO ELETRODO, SENDO $I_3 > I_2 > I_1 > I_0$	12
FIGURA 5: CORRENTE APLICADA VERSUS POTENCIAL PARA UMA REAÇÃO ELETROQUÍMICA.	12
FIGURA 6: ESQUEMA DO PROCESSO COM RECICLO FECHADO (ADAPTADO DE WALSH, 1993).....	17
FIGURA 7: ESTRUTURA PLANA DO DIURON.....	22
FIGURA 8: PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS CLÁSSICOS E MODERNOS UTILIZADOS EM TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	25
FIGURA 9: ESQUEMA MECANICISTA DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS REFRATÁRIOS EM ÂNODOS ATIVOS E NÃO-ATIVOS. (BRILLAS E MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).....	27
FIGURA 10: EXTENSÃO DO PADRÃO DE REAÇÃO PROPOSTO POR COMNINELLIS PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PARA O CASO DO CLORO ATIVO (ADAPTADO DE BONFATTI ET AL., 2000).....	31
FIGURA 11: PRINCIPAIS PRODUTOS INTERMEDIÁRIOS DA DEGRADAÇÃO DO DIURON.....	36
FIGURA 12: MECANISMOS DE REAÇÕES DE ADIÇÃO ENTRE O DIURON E $\bullet OH$ (ADAPTADO DE REN ET AL., 2014).	36
FIGURA 13: VIA DE DEGRADAÇÃO DO DIURON PELO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ÚMIDA. (ADAPTADO DE CARRIER ET AL., 2009).	38
FIGURA 14: VIA DE DEGRADAÇÃO DO DIURON POR HIDRODESCLORAÇÃO.	39
FIGURA 15: APARATO EXPERIMENTAL PARA O ESTUDO DA DTR.....	41
FIGURA 16: APARATO EXPERIMENTAL DO SISTEMA ELETROQUÍMICO: (1) TANQUE DE MISTURA; (2) BOMBA; (3) VÁLVULA DE CONTROLE; (4) ROTÂMETRO; (5) REATOR ELETROQUÍMICO; (6) FONTE DE ENERGIA; (7) MODO DE OPERAÇÃO COM RECIRCULAÇÃO.....	42
FIGURA 17: REATOR ELETROQUÍMICO.....	42
FIGURA 18: COMPORTAMENTO DO TRAÇADOR EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS VAZÕES DE 10, 30 E 50 L/H.	46

FIGURA 19: COMPARAÇÃO DAS CURVAS $E(\theta) \times \theta$ EXPERIMENTAIS COM AS CURVAS EMPÍRICAS DE LEVENSPIEL (2004) E COM AS DO MODELO MATEMÁTICO DE COLLI E BISANG (2015) COM $PE = 0,5, 1$ E 2 PARA AS VAZÕES VOLUMÉTRICAS: (A) 10 L/H; (B) 30 L/H E (C) 50 L/H. 49

FIGURA 18: COMPARAÇÃO DO NÚMERO MÉDIO DE SHERWOOD EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE REYNOLDS DESTE TRABALHO (—●—) COM OS OBTIDOS POR LEGENTILHOMME E LEGRAND (1991): $\bar{v}_{ID}/U = 1$ E $\Re E = 34,7$ MM (---); $\bar{v}_{ID}/U = 7,7$ E $\Re E = 12,5$ MM (—); $\bar{v}_{ID}/U = 14,9$ E $\Re E = 9$ MM (— *); $\bar{v}_{ID}/U = 24,7$ E $\Re E = 7$ MM (----). 53

FIGURA 22: AJUSTE DAS CURVAS NORMALIZADAS EXPERIMENTAIS DA DEGRADAÇÃO DO DIURON PARA A VAZÃO DE: (A) 10 L/H E (B) 50 L/H. 54

FIGURA 23: COMPARAÇÃO DAS CURVAS DO DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DO DIURON: EXPERIMENTAL AJUSTADO (---●---), EQUAÇÃO DE PROJETO DO B.M. (—) E A EQUAÇÃO DE PROVENIENTE DO ESTUDO DA DTR (---) EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A VAZÃO DE (A) 10L/H E (B) 50L/H. 56

FIGURA 24: CONCENTRAÇÃO DOS ÁCIDOS CÍTRICO E OXÁLICO GERADOS PELA DEGRADAÇÃO DO DIURON PARA A VAZÃO VOLUMÉTRICA DE 10 L/H. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO: $[COT] = 100$ MG/L; $C_0 = 215,83$ MG/L; $[NACL] = 0,05M$; $PH = 3,0$; $T = 25^\circ C$; $J = 30$ MA/CM². 57

FIGURA 25: CONCENTRAÇÃO DOS ÁCIDOS ACÉTICO, OXÁLICO, MALÔNICO E FÓRMICO GERADOS PELA DEGRADAÇÃO DO DIURON PARA A VAZÃO VOLUMÉTRICA DE 50 L/H. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO: $[COT] = 100$ MG/L, $C_0 = 215,83$ MG/L; $[NACL] = 0,05M$; $PH = 3,0$; $T = 25^\circ C$; $J = 30$ MA/CM². 58

FIGURA 26: FORMAÇÃO DOS SUBPRODUTOS 3,4- DICLOROANILIA E 1-(3,4)- DICLOROFENIL-3-METILUREIA PARA A VAZÃO VOLUMÉTRICA DE $13,9 \times 10^{-6}$ M³/S. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO: $[COT] = 100$ MG/L, $C_0 = 215,83$ MG/L; $[NACL] = 0,05M$; $PH = 3,0$; $T = 25^\circ C$; $J = 30$ MA/CM². 59

FIGURA 27: MINERALIZAÇÃO DO HERBICIDA DIURON. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO: $[COT] = 100$ MG/L, $C_0 = 215,83$ MG/L; $[NACL] = 0,05M$; $PH = 3,0$; $T = 25^\circ C$; $J = 30$ MA/CM². 59

FIGURA 28: CONSUMO ENERGÉTICO (■) E EFICIÊNCIA DE CORRENTE (●) DA ELETRÓLISE DO DIURON. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO: $[COT] = 100$ MG/L, $C_0 = 215,83$ MG/L; $[NACL] = 0,05M$; $PH = 3,0$; $T = 25^\circ C$; $J = 30$ MA/CM². 61

A 1: CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DTR. 77

D 1: AJUSTE DAS CURVAS NORMALIZADAS EXPERIMENTAIS DA DEGRADAÇÃO DO DIURON PARA A VAZÃO DE: (A) 10 L/H E (B) 50 L/H. 82

LISTA DE TABELAS

<i>TABELA 1: EXEMPLOS DE NÚMEROS ADIMENSIONAIS UTILIZADOS EM PROJETOS DE REATORES...</i>	<i>16</i>
<i>TABELA 2: EQUAÇÕES DA LITERATURA RELACIONADAS AO ESTUDO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....</i>	<i>16</i>
<i>TABELA 3: PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DO HERBICIDA DIURON.....</i>	<i>22</i>
<i>TABELA 4: POTENCIAL DE REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE ALGUNS AGENTES OXIDANTES.....</i>	<i>23</i>
<i>TABELA 5: REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO DOS PRINCIPAIS AGENTES OXIDANTES CLORADOS E SEUS REFERENTES POTENCIAIS DE REDUÇÃO (ZHENG ET AL., 2012).</i>	<i>30</i>
<i>TABELA 6: PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EMPREGADOS NA DEGRADAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DO DIURON.</i>	<i>35</i>
<i>TABELA 7: IDENTIFICAÇÃO DOS SUBPRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO DIURON (OTURAN ET AL., 2010).....</i>	<i>37</i>
<i>TABELA 8: PROPRIEDADES FÍSICAS DO ELETRÓLITO A 20°C (WRAGG E LEONTARITIS, 1997).</i>	<i>43</i>
<i>TABELA 9: VALORES DA MASSA DO TRAÇADOR RECUPERADA A JUSANTE DO REATOR.....</i>	<i>47</i>
<i>TABELA 10: VALORES DOS TEMPOS MÉDIOS DE RESIDÊNCIA CALCULADO E DETERMINADO, VARIÂNCIA ADIMENSIONAL, NÚMEROS DE DISPERSÃO E DE PECLET PARA AS VAZÕES VOLUMÉTRICAS ESTUDADAS.....</i>	<i>47</i>
<i>TABELA 11: VALORES DOS PARÂMETROS DO AJUSTE DA CURVA EXPONENCIAL, DO TEMPO DE RESIDÊNCIA NO TANQUE DE MISTURA, DA CONVERSÃO NO PFER E O NÚMERO DE RECICLO PARA AS VAZÕES ESTUDADAS.</i>	<i>55</i>
<i>TABELA B 1: VARIÁVEIS DIMENSIONAIS ENVOLVIDAS NESTE ESTUDO.....</i>	<i>78</i>

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Devido ao grande crescimento populacional, o cenário agrícola vem ganhando ainda mais destaque no setor econômico. O aumento da produção agrícola mundial, em 2010, situou-se numa faixa de 4%, fato este relatado pela *Food and Agriculture Organization of United Nations* (FAO, 2013). Com relação ao Brasil (quinto maior produtor agrícola mundial), a atividade agrícola é responsável por 20% do produto interno bruto nacional (IBGE, 2015), tendo como primeira estimativa para 2016 uma produção de 210,7 milhões de toneladas de cereais, leguminosas e oleaginosas, superando em 0,6% a produção obtida em 2015 que foi de 209,5 milhões de toneladas (IBGE, 2016).

Para que essa alta safra seja garantida, é necessário um cuidadoso manejo das plantações, pois estas estão vulneráveis ao ataque de pragas tais como bactérias, fungos e ervas daninhas. Nesta perspectiva, a engenharia agrônômica, juntamente com o auxílio da indústria química, tem desenvolvido diversos defensivos agrícolas (também conhecidos como agrotóxicos ou pesticidas) apropriados para proteger os cultivos de tais pragas (NOUGADÈRE *et al.*, 2011). Dentre os mais de oito tipos de pesticidas existentes, destacam-se os fungicidas, inseticidas e herbicidas, pois representam 22, 25 e 48%, respectivamente, do comércio mundial de agrotóxicos mais empregados (AGRAW, 2007).

Segundo dados da EMBRAPA (2014), desde 2008 o Brasil é o primeiro colocado entre os países consumidores de agrotóxicos, movimentando um mercado de mais de 7,1 bilhões por ano. Apesar de esse número estimular a economia nacional, o crescente aumento do uso de pesticidas acarreta sérios problemas de saúde e ambientais.

Devido às suas estruturas moleculares conterem complexas ligações e, com isso, serem de difícil degradação, os pesticidas extrapolam o seu foco de atuação, permanecendo por longos períodos de tempo tanto nos solos quanto nos vegetais em que são aplicados. A presença dessas substâncias não é facilmente detectada em corpos hídricos continentais e oceânicos uma vez que quando presentes nos solos, os pesticidas podem ser naturalmente lixiviados para os rios, infectando grandes regiões (CLAVER *et al.*, 2006; ALI *et al.*, 2014).

Em meio aos diversos pesticidas, o herbicida diuron é vastamente empregado como meio esterilizante para o solo (PESCE *et al.*, 2010) devido a sua não seletividade bem como o seu desempenho na interrupção do mecanismo de fotossíntese das plantas. Contudo, estudos (RONDON *et al.*, 2016) pesquisaram a toxicidade deste composto e seus plausíveis

subprodutos de degradação, rematando um alerta ao perigo de contato direto e indireto dos seus constituintes com os seres vivos (US EPA, 2004). Investigações feitas no Brasil entre os anos de 1999 e 2009 indicaram ser mais de 1900 o número de pessoas mortas devido à intoxicação por agrotóxicos e outras 62.000 intoxicações foram notificadas (BOMBARDI, 2011).

Com o intuito de eliminar esses compostos persistentes das águas, pesquisas sobre novas tecnologias conhecidas como Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido desenvolvidas (PALMA-GOYES *et al.*, 2016; MEIJIDE *et al.*, 2016) uma vez que os tratamentos convencionais não possuem eficácia para removê-los. Segundo CARRIER *et al.* (2009), esses processos têm se mostrado vantajosos devido à grande produção do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um agente altamente oxidante com capacidade de reagir com as moléculas dos poluentes de forma não seletiva, produzindo água e gás carbônico, deixando o tratamento mais ágil.

Dentre os POA, os Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOA) têm se destacado nos últimos anos devido a sua facilidade de operação e capacidade de geração *in loco* de agentes oxidantes. Mais conhecidos como Oxidação Eletroquímica (OE), estudos utilizando Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE, do inglês- *Dimensionally Stable Anodes (DSA)*) têm se mostrado eficientes, devido ao seu baixo custo, se comparado a outros processos.

Com relação aos PEOA, a literatura registra trabalhos sobre a degradação do herbicida diuron utilizando reatores eletroquímicos do tipo batelada e filtro-prensa, havendo a necessidade de observar tal degradação em reatores tubulares com circulação contínua. Além disso, a maioria dos estudos utiliza a molécula isolada do diuron, havendo a necessidade de estudar a degradação desse herbicida com sua composição comercial, ou seja, em efluente modelo, pois existem outros compostos em solução (OKAMURA, 2002). Deste modo, o estudo da degradação do herbicida diuron tal como é comercializado é importante para avaliar a eficiência da oxidação eletroquímica no tratamento de efluente contaminado por esse composto.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como finalidade caracterizar hidrodinamicamente um reator eletroquímico com fluxo contínuo bem como estudar seu desempenho por intermédio da degradação do herbicida diuron comercial contido no efluente modelo.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o reator eletroquímico através do estudo da Distribuição de Tempos de Residência (DTR) e da transferência de massa;
- Estudar o balanço de massa do sistema;
- Avaliar o desempenho do reator por meio da degradação do diuron comercial

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Incluem-se, neste capítulo, uma breve apresentação sobre reator eletroquímico bem como sobre os estudos necessários para a sua caracterização. Segue uma descrição do herbicida diuron (características e consequências quando exposto a seres vivos). Finalmente, um apanhado geral sobre os processos oxidativos avançados com posterior ênfase à oxidação eletroquímica (suas variáveis mais importantes) concluindo com a menção de alguns desses processos utilizados no estudo sobre a degradação do diuron.

3.1. Reator Eletroquímico

A engenharia eletroquímica analisa os fenômenos de quantidade de movimento, de energia e de transporte de massa, bem como as reações eletroquímicas que acontecem quando se utilizam reatores eletroquímicos em processos que vão desde determinações analíticas até processos de tratamento ambiental (TRINIDAD e WALSH, 1998). Para que o processo possua elevadas taxas de conversão dos reagentes em produtos, altas eficiências de corrente para a reação desejada bem como uma otimização do tempo de eletrólise, é de suma importância conhecer o *design* dos reatores eletroquímicos, uma vez que a geometria interfere no rendimento do processo (SARAVANATHAMIZHAN *et al.* 2008 (a); SARAVANATHAMIZHAN *et al.*, 2008 (b)). Dentre eles, os reatores com geometria tubular têm sido utilizados em estudos sobre a degradação de efluentes contendo corantes (VIJAYAKUMAR *et al.*, 2016), produtos farmacêuticos (BABU *et al.*, 2009; ZHANG *et al.* 2016), cromo VI (MARTÍNEZ-DELGADILLO *et al.*, 2010 (a)), bem como de efluentes da indústria petroquímica (MARTÍNEZ-DELGADILLO *et al.*, 2010 (b); NAAS-EL *et al.*, 2013) e têxtil (KÖRBAHTI *et al.*, 2009). Para isso, faz-se necessário avaliar o tipo de escoamento do fluido no reator.

O escoamento de um fluido em um reator eletroquímico pode sofrer modificações durante o processo devido às características do equipamento, tais como transferência de calor, tamanho e geometria do reator, transferência de massa, o fluxo do fluido bem como a cinética de reação, custos, adequação, confiabilidade (RECIO *et al.*, 2013), dentre outras. Logo, faz-se necessário uma análise minuciosa do meio reacional com o intuito de fornecer corrente uniforme, fluxo de dispersão, além da distribuição de potencial (PONCE-DE-LEÓN *et al.*, 2007).

3.1.1. Tipos de Escoamento

De acordo com a literatura, existem dois modelos ideais de escoamento: o empistonado, também conhecido como *Plug flow*, no qual as moléculas do fluido cruzam o equipamento com a mesma velocidade, movem-se “alinhadas” e não existe mistura por dispersão axial; e o modelo de mistura perfeita (*Backmix flow*) no qual as moléculas do fluido se misturam, gerando uma composição homogênea no interior do recipiente. Reatores com características do modelo empistonado são chamados *Plug flow Reactor (PFR)* e aqueles com características do modelo de mistura perfeita são mais conhecidos como *Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR)*. Os escoamentos com comportamentos diferentes dos mencionados acima são ditos como modelos não-ideais.

Os modelos não-ideais possuem desvios da idealidade gerados por fenômenos de escoamento ocorridos no interior do equipamento. Tais fenômenos são: (i) curto circuito: encontrado quando segmentos do fluido escoam no equipamento sem percorrer todo o seu interior, é indesejável e indica deficiência de projeto, pois faz com que o equipamento seja ineficiente; (ii) retromistura: acontece quando quantias do fluido movimentam-se na direção contrária ao escoamento; (iii) escoamento preferencial: acontece quando grandes quantidades de elementos do fluido escoam pelo equipamento em menor tempo que outros elementos; (iv) reciclo: partes do fluido são recirculadas para a entrada ou para o interior do equipamento; (v) zonas mortas: regiões do equipamento inacessíveis ou isoladas nas quais o fluido nelas aprisionado não possui contato com as regiões ativas e (iv) zonas estagnantes: são locais do equipamento nos quais o fluido aprisionado possui uma fraca interação com a região ativa, ou seja, a troca de matéria entre essas regiões ocorre lentamente.

Segundo FRÍAS-FERRER *et al.* (2011), a presença de zonas estagnantes gera problemas para os processos eletroquímicos, tais como: a) ocorrência de reações paralelas e consequente diminuição da eficiência de corrente bem como o grau de pureza do produto final; b) a má agitação do eletrólito; c) os subprodutos podem ser polimerizados e depositados sobre a superfície do eletrodo e d) em reações que envolvem gás, o mesmo pode inibir a superfície do eletrodo, causando seu aquecimento local bem como sua corrosão.

Alguns dos fenômenos acima apresentados podem ser detectados por meio da análise das curvas de distribuição de tempos de residência (DTR) por meio dos parâmetros calculados através dos dados experimentais.

3.1.2. Distribuição de Tempos de Residência (DTR)

Para que seja obtido um melhor desempenho do reator, faz-se necessário uma averiguação sobre a maneira de como o fluido se comporta durante seu escoamento, ou seja, saber a natureza do escoamento. Portanto, é indispensável o conhecimento sobre o tempo em que cada segmento do fluido permanece dentro do reator, isto é, são necessárias informações acerca da distribuição de tempos de residência (DTR) do fluido que é obtida por meio da técnica de estímulo-resposta através da injeção de traçadores.

Traçadores

Segundo BEDMAR (1972), traçador é todo aquele produto que, ao ser adicionado à massa de uma substância, permite analisar o comportamento da mesma em um determinado processo físico ou químico. Utilizado para marcar fluidos, o traçador é um importante instrumento para a obtenção de modelos representantes de escoamento. A seguir, são apresentadas as principais características de um traçador ideal:

- Possuir propriedades distintas do fluido a ser estudado;
- Desempenho hidrodinâmico semelhante ao do fluido a ser estudado;
- Disponibilidade no mercado, baixo custo e composição química não-tóxica;
- Ser inerte e evitando perdas indesejáveis entre os locais de injeção e coleta bem como entre a coleta e medição;
- Fáceis detecção e medição, sendo realizadas por meio de um equipamento simples e com baixo custo.

De acordo com CARPENTER e ROBERTS (1999), a escolha do traçador está ligada ao método de detecção a ser empregado como, por exemplo, absorção de luz e medida de condutividade.

Método Estímulo-Resposta

Esta técnica consiste em injetar um traçador na entrada do dispositivo com posterior observação das concentrações de traçador contidas nas amostras coletadas na saída do mesmo. Tal injeção é operada de maneira conhecida, podendo ser de distintas formas, tais como aleatória, degrau, pulso, periódica, dentre outras. No caso deste estudo, a injeção do tipo pulso foi a escolhida por esta ser de fácil e simples aplicação. A Figura 1 ilustra o estímulo tipo pulso aplicado na entrada de um reator e a resposta obtida na saída do mesmo.

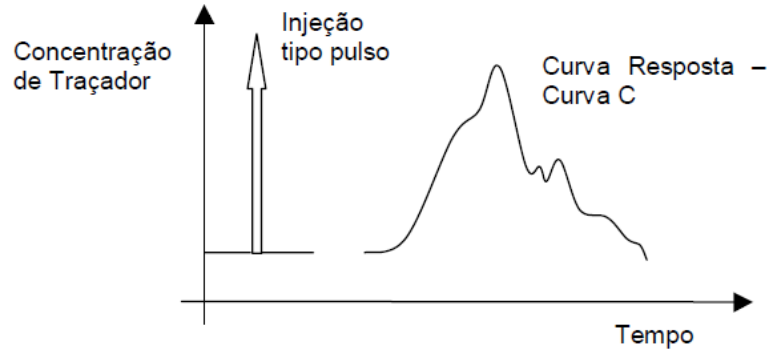


Figura 1: Estímulo tipo pulso aplicado na entrada de um reator e sua resposta gerada na saída do mesmo.

Cálculo da Distribuição de Tempos de Residência

A distribuição de tempos de residência (DTR) é uma aproximação empírica que descreve o escoamento em um equipamento, como nos reatores. Os elementos do fluido seguem caminhos de extensões e tempos distintos por meio do equipamento, distribuindo-se no mesmo. A distribuição desses tempos na saída é chamada de função da densidade- ou de probabilidade- de tempos de residência, $E(t)$, caracterizando a DTR do processo. Neste trabalho, tal função é conseguida por meio do método do pulso. Conhecendo-se a concentração de entrada (C_0) e as concentrações de saída do traçador detectadas continuamente, $C(t)$, a função de densidade de tempo de residência é então obtida pela equação 1 (LEVENSPIEL, 2004):

$$E(t) = \frac{C(t) - C_0}{\int_0^{\infty} C(t) - C_0 dt} \quad (1)$$

O tempo médio de residência é um parâmetro que indica a média do tempo que as moléculas continuaram no sistema, obtido pela equação 2 para o tempo teórico (onde V é o volume do reator e Q é a vazão volumétrica) e pela equação 3 para o experimental (LEVENSPIEL, 2004):

$$\tau_{teórico} = \frac{V}{Q} \quad (2)$$

$$\tau_{experimental} = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt \quad (3)$$

É adequado utilizar o tempo de forma adimensional, θ , o qual relaciona o tempo ao tempo médio de residência do fluido no reator, como mostra a equação 4:

$$\theta = \frac{t}{\tau_{experimental}} \quad (4)$$

Normalizando a função $E(t)$ em relação à variável θ , a relação entre $E(t)$ e θ fica:

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = \int_0^{\infty} E(\theta) d\theta = 1 \quad (5)$$

Logo, a função de distribuição de tempo de residência correspondente é dada por:

$$E(\theta) = \tau_{experimental} \cdot E(t) \quad (6)$$

Com isso, é possível determinar a dispersão da distribuição em torno do seu valor médio, calculado através da equação 7:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t_i - \tau_{experimental})^2 \cdot E(t) \quad (7)$$

Segundo LEVENSPIEL 2004, o número de dispersão ($\frac{D}{uL}$) para o modelo de reator fechado e com grande desvio do escoamento tubular pode ser calculado através da Eq. (9):

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau_{experimental}^2} \quad (8)$$

$$\frac{\sigma_{\theta}^2}{\tau_{experimental}^2} = 2 \cdot \left(\frac{D}{uL}\right) - 2 \cdot \left(\frac{D}{uL}\right)^2 \cdot [1 - e^{-uL/D}], \quad (9)$$

Além de ser um dos parâmetros mais importantes no estudo da DTR, o número de dispersão está relacionado à taxa de conversão do fluido na sua passagem pelo reator eletroquímico, ou seja, pode-se prever o comportamento do decaimento da concentração do fluido em um dado tempo reacional com relação à sua concentração inicial. Para isso,

algumas considerações são necessárias: i) o reservatório é um tanque de mistura perfeitamente agitado; ii) propriedades físicas e temperatura do eletrólito são constantes; iii) o tamanho da partícula do fluido é constante dentro do reator; iv) coeficiente de transferência de massa é uniforme em todo o reator; v) o sistema difusional (corrente limite) controla o processo; vi) o coeficiente de dispersão axial (D) caracteriza a dispersão.

A partir de tais considerações e do desenvolvimento matemático feito analiticamente por WHENER e WILHELM (1956; *apud* LEVENSPIEL, 2004) para reações de pseudo-primeira ordem, tem-se:

$$\frac{C}{C_0} = \left[\frac{4q \exp\left(\frac{Pe}{2}\right)}{(1+q)^2 \exp\left(q \frac{Pe}{2}\right) - (1-q)^2 \exp\left(-q \frac{Pe}{2}\right)} \right] \quad (10)$$

$$q = \sqrt{1 + 4k\tau_R/Pe} \text{ e } Pe = \frac{uL}{D}$$

onde D/uL é o número de dispersão, k é a constante cinética (min^{-1}); τ_R é o tempo de residência no reator eletroquímico (min) e Pe é o número de Peclet. A equação (9) é utilizada para reatores caracterizados como tubular com grande dispersão. Aplicando o balanço de massa no sistema e as condições de contorno no reator eletroquímico definidos por DANCKWERTS (1953), tal equação torna-se (MUSTOE e WRAGG, 1978):

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left\{ \frac{t}{\tau_T} \left[1 - \frac{4q \exp\left(\frac{Pe}{2}\right)}{(1+q)^2 \exp\left(q \frac{Pe}{2}\right) - (1-q)^2 \exp\left(-q \frac{Pe}{2}\right)} \right] \right\} \quad (11)$$

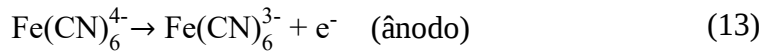
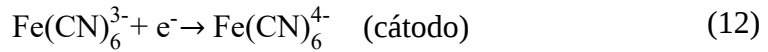
$$q = \sqrt{1 + 4k\tau_T/Pe} \text{ e } Pe = \frac{uL}{D}$$

onde τ_T é o tempo de residência no tanque de mistura (min). Desse modo, a equação (11) foi utilizada com o intuito de simular o comportamento do decaimento da concentração do efluente estudado, uma vez que alíquotas do mesmo foram retiradas do tanque de mistura para devidas análises mais a frente relatadas.

3.1.3. Transferência de Massa por Difusão/Convecção

O estudo da transferência de massa é realizado com o intuito de compreender o modo de funcionamento bem como o de aperfeiçoar a condição operacional dos reatores eletroquímicos. Para isso, é necessário conhecer o valor do coeficiente médio de transferência de massa ($\overline{k_m}$) - parâmetro dependente da vazão volumétrica - pelo qual é obtido o perfil de concentração do poluente na superfície do eletrodo.

Para o cálculo do coeficiente médio de transferência de massa, estudos encontrados na literatura, tais como o de BERRICH *et al.* (2013) e COLLI *et al.* (2013), utilizaram o método da redução eletroquímica do íon ferricianeto em íon ferrocianeto (equações 12 e 13) por meio de soluções preparadas com variadas concentrações de $K_4Fe(CN)_6$ e $K_3Fe(CN)_6$, em meio alcalino (NaOH).



De acordo com WALSH (1993), o balanço de carga existente em uma célula eletroquímica é tal que a quantidade de carga (elétrons) envolvida no processo de redução precisa ser a mesma que ocorre no processo de oxidação. Com isso, a espécie eletroativa deve estar situada em uma distância molecular da superfície do eletrodo para que possa ocorrer a reação de transferência de elétrons. A Figura 2 representa as etapas envolvidas na redução de uma espécie eletroativa.

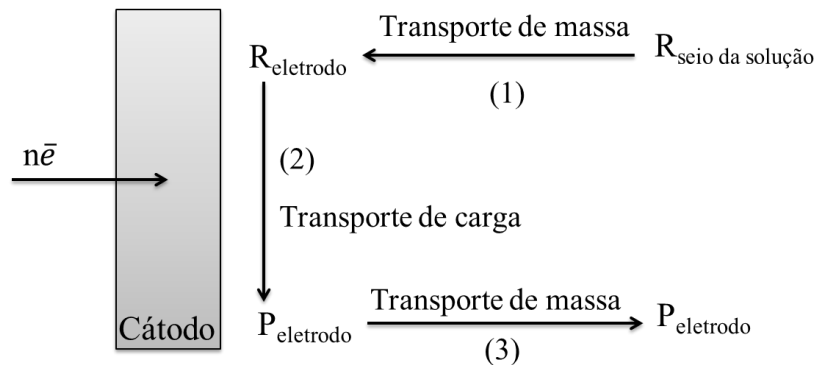


Figura 2: Reação de redução eletroquímica.

De acordo com a Figura 2, para que ocorram reações eletroquímicas, é necessário que exista fornecimento de reagente presente no seio da solução até a superfície do eletrodo (1) com posterior transferência de elétrons na interface eletrodo/reagente (2) seguido da formação do produto e seu transporte para o seio da solução (3) (TICIANELLI e GOZÁLEZ, 1998).

Há três maneiras em que pode acontecer a transferência de massa (GOODRIDGE e SCOOT, 1995): (i) difusão: a espécie eletroativa se move devido a um gradiente de concentração; (ii) convecção: a espécie se move devido a uma velocidade proveniente de forças mecânicas; e (iii) migração: espécies eletricamente carregadas se movimentam devido a um gradiente de potencial. A Figura 3 mostra o perfil de concentração em função da distância do eletrodo para os transportes de massa por difusão e convecção.

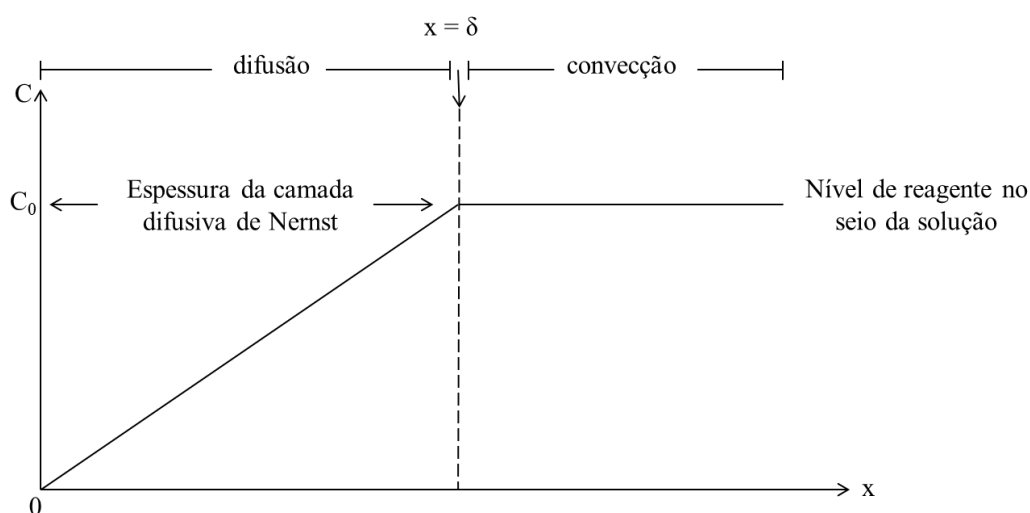


Figura 3: Perfil idealizado de concentração do reagente em função da distância do eletrodo.

Analisando a Figura 3, próximo à superfície é considerado que existe uma camada com espessura δ completamente estagnada, fazendo com que o transporte de massa aconteça somente por difusão enquanto que por fora dessa camada ($x \geq \delta$) ocorre a convecção (SCOTT, 1991). Essas duas suposições são necessárias, uma vez que não existe uma localidade onde ocorre somente difusão e outra onde ocorre somente convecção e sim, ocorre uma mudança gradual como mostra a Figura 4.

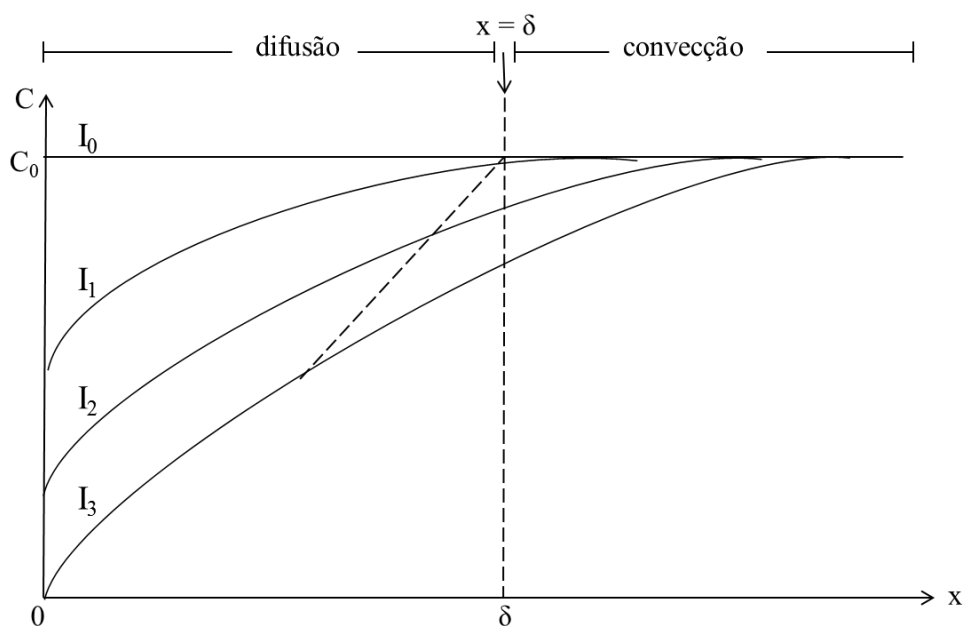


Figura 4: Perfil de concentração para vários valores de corrente aplicada em função da distância do eletrodo, sendo $I_3 > I_2 > I_1 > I_0$ (Adaptado de SCOOT, 1991).

Avaliando a Figura 4, antes de ser aplicado qualquer valor de corrente (I_0), ou seja, em circuito aberto, o valor da concentração do eletrólito é constante e igual a C_0 em todo o sistema. Aplicando uma corrente I_1 , o eletrólito R é convertido em P e a concentração próxima à superfície do eletrodo decresce. Esse decréscimo tende a aumentar quando se aumenta a corrente para I_2 e chega-se a não haver mais reagente na superfície do eletrodo quando se aplica uma alta corrente I_3 . Quando se chega a essa situação, essa alta corrente é dita corrente limite (I_L) a qual, de forma ideal, independe do potencial do eletrodo e surge como um platô, de acordo com a Figura 5.

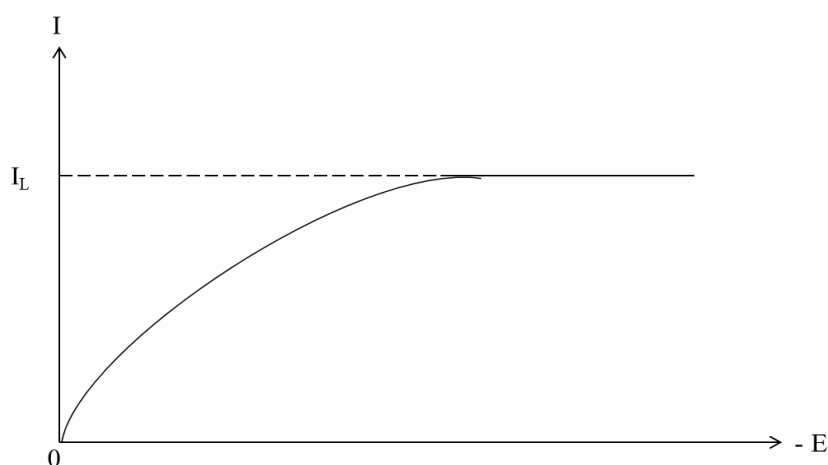


Figura 5: Corrente aplicada versus potencial para uma reação eletroquímica.

O comportamento da corrente limite contida na Figura 5 diz que o transporte difusivo controla a reação onde a corrente aplicada varia de $I=0$ até a máxima taxa de reação, ou seja, quando $I=I_L$, sem que ocorram reações paralelas. Caso seja aplicada uma corrente acima da limite, tais reações começam a aparecer devido à existência de sobrepotenciais bastante negativos. Além disso, outros fatores tais como condutividade e concentração do eletrólito, velocidade e temperatura do fluido contribuem para o aparecimento dessas reações indesejáveis (SCOTT, 1991).

Para um modelo unidimensional, os três transportes de massa já citados podem ser matematicamente escritos como:

$$N_i = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} \right) + C_i \vec{v}_i - \sigma_i C_i \left(\frac{dE}{dx} \right) \quad (14)$$

Em que $-D_i \left(\frac{dC_i}{dx} \right)$ representa o transporte de massa por difusão, $C_i \vec{v}_i$ significa o transporte de massa por convecção e $\sigma_i C_i \left(\frac{dE}{dx} \right)$ é o transporte de massa por migração. Além disso, N_i é a taxa do fluxo de massa de um espécie i ($\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$), D_i é o coeficiente de difusão da espécie i (m^2/s), C_i é a concentração molar da espécie i (mol/m^3), x é a distância da espécie i até a superfície do eletrodo (m), E é o potencial aplicado ao processo (V), σ_i é a mobilidade da espécie i na solução ($\text{m}^2/(\text{sV})$) e v_i é a velocidade que o eletrólito percorre o reator eletroquímico (m/s).

Supondo que próximo à superfície do eletrodo ($x=0$), devido à condição de não deslizamento, o fluxo é nulo e o potencial aplicado na camada interna de Nernst é constante, o segundo e terceiro termos da equação B podem ser desconsiderados. Com isso, ela torna-se:

$$N_i = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} \right) \quad (15)$$

Uma observação deve ser feita: a convecção pode se tornar importante para manter a concentração dos íons constante entre a camada difusa e o seio da solução, já que uma maior agitação da solução faz com que a espessura de tal camada diminua.

A densidade de corrente na camada difusa é dada por:

$$j = nFD \left(\frac{C_0 - C_{O_{x=0}}}{\delta} \right) \quad (16)$$

onde j é a densidade de corrente (A/m^2), n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday (C/mol), D é o coeficiente de difusão (m^2/s), C_0 é a concentração molar do íon no seio da solução (mol/m^3), $C_{O_{x=0}}$ é a concentração do íon superfície do eletrodo (mol/m^3) e δ é a espessura da camada difusiva (m).

Na condição limite onde a velocidade de reação é rápida, o termo $C_{O_{x=0}}$ é zero. Com isso, a equação (D) passa a ser:

$$j_{lim} = \left(\frac{nFD C_0}{\delta} \right) \quad (17)$$

em que j_{lim} é a densidade de corrente limite (A/m^2). Sabe-se que a intensidade de corrente limite é dada por:

$$I_L = j_{lim} \times A_e \quad (18)$$

Na qual I_L é a intensidade de corrente limite (A) e A_e é a área eletroativa do eletrodo (m^2). Substituindo a equação (E) na equação (F), tem-se:

$$I_L = \frac{AnFD C_0}{\delta} \quad (19)$$

O modelo da camada difusional de Nernst considera linear a concentração da espécie eletroativa próxima à superfície do eletrodo, sendo que na prática essa concentração aproxima-se do valor da concentração do seio da solução. Relacionando $\overline{k_m}$ diretamente com a espessura da camada difusional, tem-se:

$$\overline{k_m} = \frac{D}{\delta} \quad (20)$$

onde $\overline{k_m}$ é o coeficiente médio de transferência de massa (m/s). Substituindo a equação (20) na equação (19), chega-se à:

$$\overline{k_m} = \frac{I_L}{AnFC_0} \quad (21)$$

A estimativa de $\overline{k_m}$ pode ser empregada para comparar o seu desempenho em relação a reatores similares e avaliar a sua capacidade para um processo eletroquímico particular. O coeficiente é aplicado no cálculo dos parâmetros adimensionais que são necessários para a seleção de uma configuração adequada durante aumento de escala do reator.

Análise Dimensional

Tendo em vista o estudo de mudança de escala do reator, faz-se necessário um estudo em pequena escala (escala laboratorial) realizado por meio dos passos a seguir: i) análise dimensional; ii) número adimensional; iii) dados experimentais e iv) relações descritivas. A mudança de escala só é possível quando são encontradas a similitude e a correlação empírica e, a partir da análise dimensional, a transferência de massa deve ser descrita como uma relação entre um conjunto de grupos adimensionais, nos quais o número de grupos tem que ser inferior ao número de variáveis. Com isso, pode-se estimar um modelo em escala de bancada que possua um desempenho mais econômico e que permita algumas modificações bem como correções no projeto através do *scaleup*.

Avaliando um reator eletroquímico com fluxo contínuo em relação ao processo natural de transferência de massa por convecção, nota-se que alguns dados são imprescindíveis em uma análise dimensional, tais como a vazão (Q_v) e a distância dos eletrodos (d_c). Com relação ao reator em estudo, variou-se somente a vazão, sendo a distância dos eletrodos fixa. Diante disso, os parâmetros envolvidos são: coeficiente de difusão molecular (D_A), coeficiente médio de transferência de massa ($\overline{k_m}$), densidade do eletrólito (ρ), velocidade média (v_m) e viscosidade dinâmica (μ). Com isso, a correlação empírica do sistema experimental é:

$$\overline{Sh} = a Re^b Sc^c \quad (22)$$

Tal correlação foi encontrada aplicando-se o Teorema π de BUCKINGHAM (Anexo B) e os expoentes a , b foram calculados experimentalmente, sendo b quem explicita o tipo do escoamento que ocorre no reator, se é laminar ($b \leq 0,5$) ou turbulento ($b \geq 0,5$). Admitindo o fluido como incompressível e newtoniano, o valor de c é $1/3$ (CARTA *et al.*, 1991). A Tabela 1 exemplifica alguns desses números adimensionais, juntamente com seu significado físico e a Tabela 2 expõe alguns estudos encontrados na literatura sobre transferência de massa.

Tabela 1: Exemplos de números adimensionais utilizados em projetos de reatores.

Número Adimensional	Equação	Significado físico
Reynolds (Re)	$Re = \frac{v \cdot L \cdot \rho}{\mu}$	$\frac{\text{forças inerciais}}{\text{forças viscosas}}$
Sherwood (Sh)	$Sh = \frac{k \cdot x}{D_A}$	$\frac{\text{T. M. por difusão-convecção}}{\text{T. M. por difusão molecular}}$
Schmidt (Sc)	$Sc = \frac{\nu}{D_A}$	$\frac{\text{Difusividade molecular de movimento}}{\text{Difusividade molecular de massa}}$

Tabela 2: Equações da literatura relacionadas ao estudo de transferência de massa.

Equação	Tipo de Reator	Condições Experimentais	Referência
$Sh = 0,48 Re^{0,727} Sc^{0,284} \left(\frac{l}{2e}\right)^{-0,235}$	Turbular concêntrico	$1500 < Re < 14000$	WRAGG e LEONTARITIS (1997)
$Sh = 0,689 Re^{0,36} Sc^{1/3}$	Circular	$25 < Re < 100$	SANTOS <i>et al.</i> (2010)
$Sh = 2,20 Re^{0,31} Sc^{1/3}$	Tubular concêntrico	$500 < Re < 1500$	WANG <i>et al.</i> (2015)

3.1.4. Balanço de Massa para o Sistema com Reciclo Fechado

Com o intuito de se obter a equação de projeto para o sistema estudado, aplicou-se um balanço de massa no processo experimental que é composto por um reator eletroquímico (R.E.) e por um reservatório. Para tanto, as seguintes hipóteses devem ser consideradas (TRINIDAD e WALSH, 1998):

- O tanque que contém a solução eletrolítica é perfeitamente agitado, ou seja, a concentração de reagentes e produtos é uniforme em qualquer ponto do tanque;
- O reator eletroquímico possui escoamento ideal e permanente (as propriedades físicas da solução eletrolítica não mudam durante o tempo de reação);

- O coeficiente de transferência de massa é constante no reator eletroquímico;
- O processo é regido pela transferência de massa (difusão/convecção) e o transporte por migração é desprezível (eletrólito suporte está em quantidade satisfatória)

A Figura 6 representa o esquema do processo com reciclo fechado:

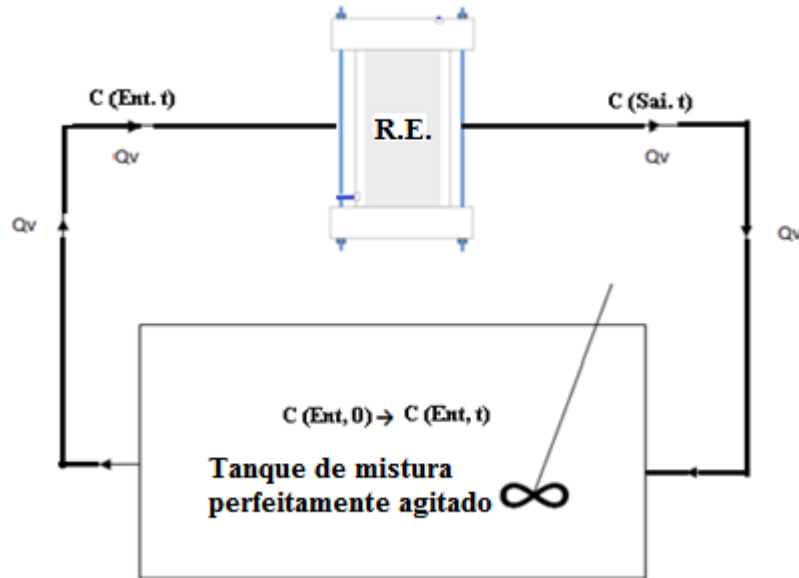


Figura 6: Esquema do processo com reciclo fechado (adaptado de WALSH, 1993).

Com relação ao tanque de mistura, tem-se o seguinte balanço de massa:

Acúmulo = Taxa mássica que entra - Taxa mássica que Sai

$$-V_T \frac{dC_{Ent,t}}{dt} = Q_V C_{(Ent,t)} - Q C_{(sai,t)} \quad (23)$$

em que V_T = volume do tanque de mistura (L); Q_v = vazão volumétrica (L/min); $C_{(sai)}$ = concentração de saída (mg/L); $C_{(Ent.)}$ = concentração de entrada (mg/L); t = tempo total do processo (min).

Para o reator eletroquímico, o balanço de massa será:

$$Q_V C_{(sai,t)} - Q_V C_{(Ent.,t)} = \frac{I}{nF} \quad (24)$$

onde I é a intensidade de corrente (A); n é o número de elétrons que participam da reação e F é a constante de Faraday ($F= 96500$ Coulomb/mol). Considerando que o processo é regido pela difusão, a intensidade de corrente é representada pela corrente limite:

$$I = I_L = nFk_m AC \quad (25)$$

sendo A a área do eletrodo (m^2). Substituindo a eq.(25) na eq.(24), tem-se:

$$Q_V C_{(Sai,t)} - Q_V C_{(Ent.,t)} = k_m AC \quad (26)$$

Se o reator eletroquímico for considerado como *PFER* (do inglês, “Plug Flow Electrochemical Reactor”) o balanço de massa com única passagem é definido por (SCOTT, 1991):

$$\frac{C_{(Sai,t)}}{C_{(Ent.,t)}} = \exp\left(-\frac{k_m A}{Q_V}\right) \quad (27)$$

Substituindo a eq.(27) na eq.(23), tem-se:

$$\frac{dC_{(Ent.,t)}}{dt} = -\frac{Q_V C_{(Ent.,t)}}{V_T} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_m A}{Q_V}\right)\right] \quad (28)$$

O tempo médio de residência no tanque de mistura é:

$$\tau_T = \frac{V_T}{Q_V} \quad (29)$$

Substituindo a eq. (29) na eq.(28):

$$\frac{dC_{(Ent.,t)}}{dt} = -\frac{C_{(Ent.,t)}}{\tau_T} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_m A}{Q_V}\right)\right] \quad (30)$$

Integrando e reorganizando a equação (30), chega-se a:

$$\frac{C_{Ent,t}}{C_{Ent,0}} = \exp\left[-\frac{t}{\tau_T} \left(1 - \exp\left(-\frac{k_m A}{Q_V}\right)\right)\right] \quad (31)$$

Substituindo a eq. (27) na eq. (31) tem-se:

$$\frac{C_{Ent,t}}{C_{Ent,0}} = \exp \left[-\frac{t}{\tau_T} \left(1 - \frac{C_{(Sai)}}{C_{(Ent.)}} \right) \right] \quad (32)$$

A conversão de uma simples passagem no *PFER* é dada por:

$$X_A^{PFER} = \frac{C_{(Ent.,t)} - C_{(Sai,t)}}{C_{(Ent.)}} = 1 - \frac{C_{(Sai,t)}}{C_{(Ent.,t)}} = 1 - \exp \left(-\frac{k_m A}{Q_V} \right) \quad (33)$$

Substituindo a eq. (33) na equação (31), tem-se que:

$$\frac{C_{Ent,t}}{C_{Ent,0}} = \exp \left[-\frac{t}{\tau_T} X_A^{PFER} \right] \quad (34)$$

A conversão total no tanque de mistura em reciclo fechado com um reator *PFER* é definido por:

$$X_{A,T} = 1 - \frac{C_{Ent,t}}{C_{Ent,0}} \quad (35)$$

Com isso, substituindo a eq. (34) na eq. (35), tem-se a equação de projeto para um sistema constituído por um *PREF*:

$$X_{A,T} = 1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_T} X_A^{PFER} \right) \quad (36)$$

A equação de projeto diz que a conversão depende do tempo adimensional $\frac{t}{\tau_T}$ bem como da conversão alcançada por uma única passagem do efluente pelo *PFER*. Além disso, o tempo adimensional equivale ao número de reciclos que o efluente percorre o reator.

Se o reator for dito como *CSTER* (do inglês, “Continuous Stirred Tank Electrochemical Reactor”), o balanço de massa será dado por (SCOTT, 1991):

$$\frac{C_{(Sai,t)}}{C_{(Ent.,t)}} = \frac{1}{1 + \frac{k_m A}{Q_V}} \quad (37)$$

Explicitando a concentração de saída em um tempo ‘t’ ($C_{(Sai,t)}$), tem-se:

$$C_{(Sai,t)} = C_{(Ent.,t)} \left(\frac{1}{1 + \frac{km A}{Q_V}} \right) \quad (38)$$

Substituindo a eq. (38) na eq. (23), tem-se:

$$\frac{dC_{(Ent.,t)}}{dt} = -\frac{Q_V}{V_T} \left[C_{(Ent.,t)} - \left(\frac{1}{1 + \frac{km A}{Q_V}} \right) C_{(Ent.,t)} \right] \quad (39)$$

$$\frac{dC_{(Ent.,t)}}{dt} = -\frac{Q_V C_{(Ent.,t)}}{V_T} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{km A}{Q_V}} \right) \quad (40)$$

Substituindo a eq. (29) na eq. (40) e reorganizando a mesma, obtém-se:

$$\frac{dC_{(Ent.,t)}}{C_{(Ent.,t)}} = -\frac{1}{\tau_T} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{km A}{Q_V}} \right) dt \quad (41)$$

Integrando da equação (41) :

$$\int_{C_{Ent.,0}}^{C_{Ent.,t}} \frac{dC_{(Ent.,t)}}{C_{(Ent.,t)}} = -\frac{1}{\tau_T} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{km A}{Q_V}} \right) \int_0^t dt \quad (42)$$

Resolvendo a equação (42), resulta em:

$$\ln \left(\frac{C_{(Ent.,t)}}{C_{(Ent.,0)}} \right) = -\frac{t}{\tau_T} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{km A}{Q_V}} \right) \quad (43)$$

$$\frac{C_{(Ent.,t)}}{C_{(Ent.,0)}} = \exp \left[-\frac{t}{\tau_T} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{km A}{Q_V}} \right) \right] \quad (44)$$

A conversão de uma simples passagem no *CSTER* é dada por:

$$X_A^{CSTER} = 1 - \frac{C_{(Ent.,t)}}{C_{(Ent.0)}} = 1 - \exp \left[-\frac{t}{\tau_T} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{km A}{Q_V}} \right) \right] \quad (45)$$

Substituindo a eq. (45) na eq. (44):

$$\frac{C_{(Ent.,t)}}{C_{(Ent.0)}} = \exp \left(-\frac{t}{\tau_T} X_A^{CSTER} \right) \quad (46)$$

Substituindo a eq. (35) na eq. (46), obtém-se a equação de projeto para um sistema composto por reator de mistura perfeita com reciclo fechado:

$$X_{A,T} = 1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_T} X_A^{CSTER} \right) \quad (47)$$

Com isso, pode-se observar que para os dois tipos de reatores a equação de projeto possuem uma analogia. Logo, assim como para o caso do reator eletroquímico tubular, a conversão depende do tempo adimensional $\frac{t}{\tau_T}$ como também da conversão alcançada por uma única passagem do efluente pelo *CSTER*, e o tempo adimensional equivale ao número de reciclos que o efluente percorre o reator.

3.2. Diuron

O herbicida diuron, pertencente à família das fenilamidas e da subclasse fenilureia (ROSAS *et al.*, 2014), quimicamente conhecido como 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia (de acordo com a IUPAC), é empregado na agricultura com o intuito de combater plantas daninhas encontradas em diversas culturas, estradas e ferrovias (PIPI *et al.*, 2014).

Aplicado em 33 tipos de cultura (ROCHA *et al.*, 2013), o diuron atua como um inibidor da fotossíntese, impedindo a produção de oxigênio em plantas. Demasiadamente utilizado no Brasil (ROCHA *et al.*, 2013), este herbicida é inserido em pré e pós-emergência inicial no cultivo de café, algodão, cana-de-açúcar e cítricos de modo geral.

Por ser estável (em condições normais de temperatura e pressão), pouco solúvel em água e possuir alta adsorção em fragmentos do solo, o diuron é um composto orgânico persistente ao solo, bem como em águas. Encontrado sob a forma de cristais brancos, possui em sua estrutura molecular dois átomos de cloro e um anel aromático, além do grupo funcional orgânico amida, como mostra a Figura 7.

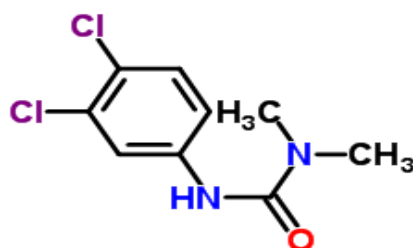


Figura 7: Estrutura plana do Diuron.

A adsorção dos herbicidas no solo é conduzida por meio das propriedades físico químicas que são particulares, ainda que os herbicidas pertençam ao mesmo grupo químico. A necessidade do conhecimento de tais propriedades é de suma importância, pois acarreta no grau de eficiência quando os mesmos são aplicados e são elas: constante da lei de Henry (H), solubilidade em água (S), pressão de vapor (P^{vap}), reatividade ou tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e constante de equilíbrio de ionização ácido (pKa). A Tabela 3 informa os valores dessas propriedades referentes ao diuron.

Tabela 3: Propriedades físico químicas do herbicida Diuron.

Propriedade	Valor
Fórmula Molecular	$\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$
S (25°C)	42 mg/L
P^{vap} (25°C)	$6,90 \times 10^{-8}$ mmHg
$t_{1/2}$ em água (25°C)	2180 dias
pKa	13,55
Peso Molecular	233,10 g/mol
Massa Específica	1,194 g/mL
H	2×10^{-6} Pa.m ³ /mol

Fonte: RODRIGUES e ALMEIDA, 2005; USPDR, 2003; DAGES *et al.*, 2015.

A presença do diuron nos recursos aquáticos tem gerado grandes preocupações, pois o mesmo é altamente cancerígeno. Em seus estudos, HUOVINEN *et al.* (2015) observaram que a exposição humana ao diuron pode acarretar consequências nocivas no tocante ao desenvolvimento fetal e à saúde de um modo geral já que é suspeito de ser um interferente endócrino. Já BARRANGER *et al.* (2014) estudaram o efeito do diuron em ostras e constataram anomalias genéticas que eram transmitidas para as suas proles.

Tendo em vista os danos causados tanto à saúde animal quanto à humana bem como os riscos potenciais ao meio ambiente (WU *et al.*, 2012), estudos utilizando Processos Oxidativos Avançados - mais identificados como POA - têm se destacado com o alvo de degradar compostos orgânicos refratários (herbicidas, medicamentos, cosméticos, etc.), já que os mesmos não podem ser eliminados dos efluentes por meio das técnicas convencionais utilizadas nas estações de tratamento (sedimentação, adsorção, coagulação, filtração, métodos químicos, etc.) devido a sua complexidade molecular (CHONG *et al.*, 2010).

3.3. Processos Oxidativos Avançados e Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são processos utilizados no tratamento de água para sua eficaz purificação mediante geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (GLAZE *et al.*, 1987), um agente altamente oxidante (Tabela 4) não seletivo de contaminantes orgânicos (GENÇTEN e ÖZCAN, 2015). Além de possuir velocidade de degradação superior àquela da grande maioria dos agentes químicos oxidantes, tais como o cloro, esses processos são ambientalmente favoráveis uma vez que geram poucos resíduos, e, com isso, são tidos como uma tecnologia limpa.

Tabela 4: Potencial de redução eletroquímica de alguns agentes oxidantes.

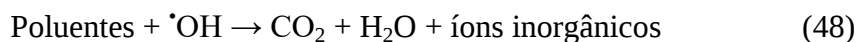
Espécies	Potencial de Redução (V)
Flúor (F)	3,05
Radical Hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,76
Dióxido de Cloro (ClO_2)	1,57
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,63
Cloro (Cl_2)	1,36

Fonte: BARD e FAULKNER (2001); LEGRINI *et al.* (1993)

Os primeiros estudos sobre tais processos foram descritos por Fujishima e Honda, em 1972, pelos quais analisaram a oxidação da água com de TiO_2 em suspensão, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir do início da década de 80, começaram os trabalhos aplicados em fase aquosa e gasosa, bem como em solos (*in situ*).

O POA pode ser aplicado juntamente com outros processos de tratamento, como é o caso do biológico: as enzimas produzidas por microrganismos (fungos, bactérias) não conseguem quebrar as complexas ligações moleculares dos compostos refratários; com isso, tem-se a introdução da oxidação avançada que possui a capacidade de diminuir a cadeia, facilitando, assim, a degradação do poluente via processo biológico. Desse modo, o tratamento torna-se mais eficiente, pois diminui o tempo de degradação bem como o custo total do processo.

Há outras vantagens com relação ao uso dos POA nas plantas de tratamento: i) podem ser realizados à pressão e temperatura ambiente; ii) demandam pouca manutenção e exigências operacionais; iii) são eficientes para uma grande faixa de contaminantes e concentrações, além da possibilidade de mineralização completa dos poluentes (eq.(48)) em água e gás carbônico, bem como em compostos não tóxicos.



Classificados como tecnologias clássicas e modernas (Figura 8), a diferença entre os processos encontra-se na fonte para a produção dos radicais $\cdot\text{OH}$ (KIM e IHM, 2011). Segundo BRILLAS *et al.* (2009), processos como fotoeletro-Fenton, eletro-Fenton e oxidação eletroquímica são considerados como Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOA), uma vez que o radical hidroxila é gerado via energia elétrica por meio de uma alta densidade de corrente aplicada aos mesmos.

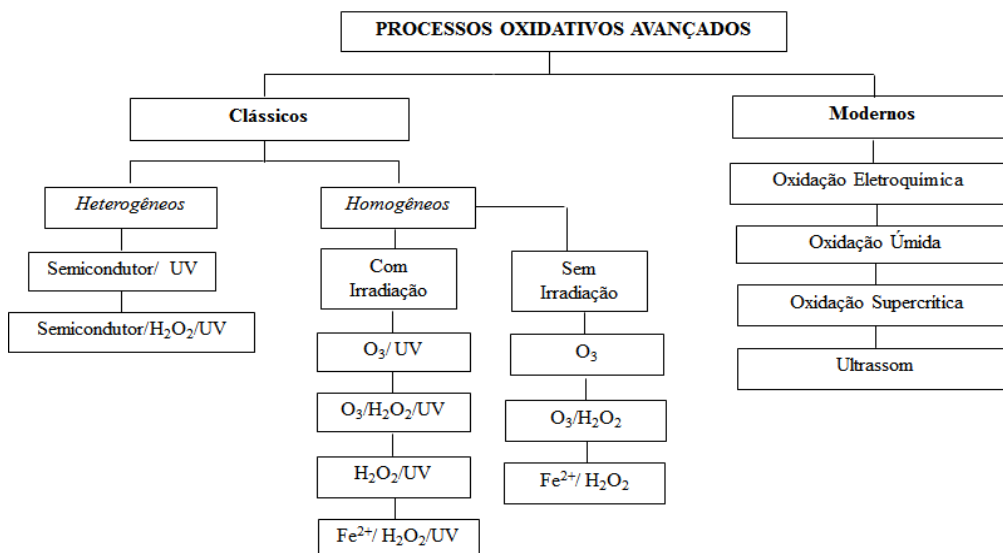
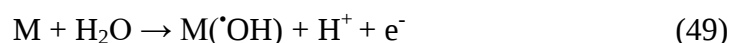


Figura 8: Processos oxidativos avançados clássicos e modernos utilizados em tratamento de efluentes.

3.3.1. Oxidação Eletroquímica

A oxidação eletroquímica teve destaque na década de 70 com o pesquisador Nilsson e seus colaboradores, os quais estudaram a oxidação de compostos fenólicos. A partir disso, estudos com essa técnica sobre a degradação de contaminantes emergentes tais como, corantes têxteis (FLORENZA *et al.*, 2014), produtos farmacêuticos (BRILLAS *et al.*, 2010), agrotóxicos (CAVALCANTI *et al.*, 2013) e efluentes de indústrias petroquímicas (RAMALHO *et al.*, 2010), foram amplamente investigados devido a sua versatilidade, ao seu baixo custo, a sua capacidade de gerar diferentes espécies reativas na superfície do eletrodo (O_3 , $\cdot OH$, H_2O_2 , Cl^- , ClO^-), além da sua fácil operação e eficácia (PIPI *et al.*, 2013). Em meio a essas espécies reativas, dá-se destaque ao radical hidroxila: sua eletrogeração se dá por meio da oxidação das moléculas da água (KRAFT, 2003) na superfície do ânodo (M), como mostra a equação 49:



Em ânodos constituídos por óxidos metálicos, os poluentes orgânicos podem ser degradados por meio de dois tipos de oxidação: **direta** e **indireta**, ambas provenientes da descarga da água na superfície do eletrodo (equação 49).

Na **oxidação direta**, a molécula do poluente pode ser oxidada tanto na superfície do eletrodo (através da transferência direta de elétrons) quanto pelos radicais que estão adsorvidos na mesma. Primeiramente, a água sofre descarga na superfície do eletrodo, gerando o radical hidroxila (equação 49). A depender do material constituinte do ânodo, os radicais hidroxilas podem estar fisicamente ou quimicamente adsorvidos na superfície do mesmo (Figura 9a) que, por sua vez, podem caracterizá-lo, como *ânodo não-ativo* e *ativo*, respectivamente, segundo COMNINELLIS *et al.* (1994).

De acordo com MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO (2006), os *ânodos ativos*, possuem sítios catalíticos ativos nos quais os radicais hidroxilas são adsorvidos e oxidam o reticulado do óxido a estados maiores de oxidação, formando o óxido superior (MO) (Figura 9b):



Assim que a molécula do poluente (R) entra em contato com a superfície anódica, ela abstrai o oxigênio do óxido superior e, dessa maneira, é oxidada (Figura 9c) com posterior geração de subprodutos, além da evolução do gás oxigênio (Figura 9d), ambos desorvidos da superfície do eletrodo, migrando para o seio da solução:



C_{grafite}, Pt e ADE de RuO₂ e IrO₂ são exemplos de ânodos ativos. Neste caso, os poluentes orgânicos são transformados em compostos biodegradáveis, tais como ácidos carboxílicos, dado que há baixos sobrepotenciais de O₂ (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

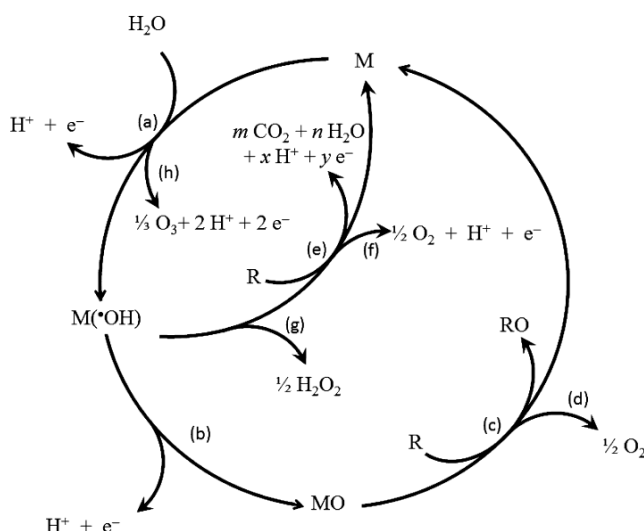


Figura 9: Esquema mecanicista da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos refratários em ânodos ativos e não-ativos. (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

Os ânodos ativos são utilizados quando se objetiva a produção de um determinado composto, ou seja, a oxidação ocorre de forma seletiva. Além disso, também são aplicados na degradação eletroquímica parcial de uma substância orgânica presente em um efluente.

Já nos ânodos *não-ativos*, o $\cdot\text{OH}$ é adsorvido fisicamente em sua superfície devido à ausência de sítios catalíticos ativos na mesma; com isso, o radical hidroxila reage diretamente com a molécula do poluente adsorvida na superfície do eletrodo mineralizando-a, ou seja, gerando CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (Figura 9e), que são posteriormente dessorvidos para o seio da solução. Também segundo BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE (2015), tal método é conhecido como combustão ou incineração eletroquímica, no qual altos sobrepotenciais de O_2 são empregados. Simultaneamente à oxidação do poluente, ocorre a formação de peróxido de hidrogênio bem como a evolução de gás oxigênio e ozônio (Figura 9: a, f, g, respectivamente), agentes oxidantes com ação inferior a do radical hidroxila. A ausência de sítios ativos faz com que os ânodos não-ativos sirvam apenas como um substrato inerte, atuando como um dissipador de elétrons. Exemplos de ânodos não-ativos são os diamante dopado com boro (DDB), SnO_2 e PbO_2 .

Na **oxidação indireta**, a molécula do poluente é oxidada no seio da solução por intermédio de espécies oxidantes formadas no ânodo, como é o caso do oxigênio, do peróxido de hidrogênio e do ozônio, presentes na Figura 9. O peróxido de hidrogênio sofre dimerização, formando os radicais hidroxilas (equação 45) que atacam as moléculas do

poluente no seio da solução. Outros agentes oxidantes que degradam o poluente via oxidação indireta são o cloreto e hipoclorito, quando sais clorados são adicionados no efluente.



Quando altos potenciais são aplicados no sistema reacional, a atividade do ânodo permanece e ocorre oxidação tanto da água quanto dos poluentes. Já a aplicação de baixos potenciais faz com que a superfície de contato ativa do ânodo seja reduzida, uma vez que promove a adsorção dos produtos intermediários na superfície do eletrodo, reduzindo, dessa maneira, a atividade do ânodo. Outro fator que diminui a eficiência do eletrodo são as reações paralelas de formação do gás oxigênio que estão diretamente ligadas às particularidades do material constituinte do ânodo (MOOK *et al.*, 2014).

Entre os ânodos comumente utilizados estão o Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE) e o Diamante Dopado com Boro (DDB). No caso desse estudo, o ADE foi o eletrodo de trabalho, portanto, dar-se-á ênfase ao mesmo.

Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE)

Para que se tenha uma alta eficiência eletroquímica (SÄRKKÄ *et al.*, 2015), a seleção do ânodo a ser utilizado no processo é de suma importância, uma vez que a oxidação direta depende da atividade eletrocatalítica do material constituinte do ânodo (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; ABDELWAHAB *et al.*, 2009; GOMES *et al.*, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2014). Os Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE), frequentemente empregados em indústrias de cloro-soda, são economicamente viáveis e têm se destacado devido as suas particularidades (TRASATTI, 2000):

- Estabilidade mecânica e química com relação ao eletrólito suporte;
- Possuem uma grande área superficial específica em virtude da sua morfologia, favorecendo uma maior transferência de massa;
- Estabilidade do catalisador, pois o mesmo encontra-se imobilizado na superfície do eletrodo;
- O eletrodo utilizado tem um custo menor frente àqueles constituídos por metais nobres;

- Fácil exploração dos gases cloro e oxigênio em seus estados nascentes como oxidantes dos substratos orgânicos;
- A janela de potencial pode ser facilmente modificada a depender do tipo de material estudado;
- Devido às interações existentes entre os reagentes e a superfície dos óxidos, pode ocorrer a formação de produtos intermediários diferentes daqueles originados pelos processos homogêneos, levando ao aparecimento de novas rotas sintéticas.

Entre os ADEs mais utilizados estão os ânodos compostos por dióxidos metálicos (MO_2), tais como TiO_2 , RuO_2 , IrO_2 , SnO_2 , PbO_2 , SbO_2 , e PtO_2 . Na última década, foram realizados estudos com o propósito de comparar a eficiência de mineralização entre os ânodos de $\text{Ti/Ru}_x\text{TiO}_2$ e $\text{Ti/Ir}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (PIPI *et al.*, 2013), Ti/TiO_2 -nanotubos/ PbO_2 e Ti/Pt e Pb/PbO_2 (MOURA *et al.*, 2015), Ti/Pt-Ir , Ti/PbO_2 , $\text{Ti/PdO-Co}_3\text{O}_4$ e Ti/RhOx-TiO_2 (SATYANARAYAN, 2005), dentre outros.

No Brasil, a empresa De Nora comercializa eletrodos do tipo ADE, como é o caso do $\text{Ti/Ru}_x\text{Ti}_x\text{O}_2$ com variadas composições, que são normalmente empregados nas indústrias de cloro-soda. A degradação dos poluentes orgânicos acontece principalmente através do íon hipoclorito (ClO^-) que é produzido quando o eletrodo ADE está na presença de íons cloretos. Neste trabalho, foi utilizado um ânodo ADE De Nora.

Em seus estudos, EXPÓSITO *et al.* (2014) utilizaram os ânodos de Ti/Pt e os dióxidos metálicos Ti/RuO_2 e Ti/IrO_2 para o tratamento de efluentes da indústria de amêndoa, constatando que o ânodo Ti/RuO_2 possui uma melhor eficiência, pois reduz em 75% a demanda química de oxigênio. Já ROCHA-FILHO *et al.* (2014) analisaram a degradação de um efluente têxtil real utilizando os ânodos $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ e $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{-Ru}_{0,3}\text{O}_2$, observando uma maior redução da demanda de carbono orgânico para o ânodo $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$.

No caso dos ânodos ativos, tal como o Ti/RuO_2 , como há pouca ação dos radicais hidroxilas, já que os mesmos estão em pequenas concentrações na solução devido a sua intensa adsorção na superfície dos eletrodos (QUIROZ *et al.*, 2014), as reações de oxidação dos poluentes orgânicos ocorrem através de espécies oxidativas geradas que dependem do meio eletrolítico empregado.

Eletrólito Suporte

Para que a oxidação eletroquímica seja eficiente, é indispensável que o efluente em estudo possua uma elevada condutividade e, assim, aconteça a passagem de elétrons das espécies iônicas na solução para os eletrodos. Caso o efluente não contenha compostos

iônicos, é necessário que haja a adição de soluções salinas no mesmo, conhecidas como eletrólitos suporte. O conhecimento sobre o tipo e a concentração desses eletrólitos é importante para que haja aumento da condutividade, diminuição da resistência e, consequentemente, redução do gasto de energia do sistema. Outro fator interessante é que podem determinar as rotas de degradação bem como a cinética, devido à possível formação de subprodutos que aumentam ou diminuem a eficiência do processo (PALMA-GOYES *et al.*, 2010).

No caso dos ADE, eletrólitos suportes baseados em cloretos são os mais indicados, já que proporcionam o surgimento de agentes oxidantes com alto potencial de redução, tais como Cl^- , HClO e ClO^- (Tabela 5), em pH ácido (SOUZA *et al.*, 2014). Isso é devido ao baixo sobrepotencial de Cl_2 , por meio das reações de oxidação indiretas. (SILLANPÄÄ *et al.*, 2014).

Tabela 5: Reações de oxi-redução dos principais agentes oxidantes clorados e seus referentes potenciais de redução (ZHENG *et al.*, 2012).

Reação de Oxi-Redução	$E^0_{25^\circ\text{C}} / \text{V vs EPH}$
$\text{Cl}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	1,36
$2\text{HClO}_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	1,63
$\text{ClO}^-_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	1,72
$\text{ClO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + 2\text{HO}^-$	0,89

Em seu estudo sobre a oxidação eletroquímica do fenol nos ânodos de Ti/SnO_2 e de Ti/IrO_2 na presença de NaCl , COMNINELLIS e NERINI (1995) propuseram um esquema para a degradação de poluentes orgânicos por meio da oxidação indireta, através da formação do hipoclorito, tanto no seio da solução quanto nas proximidades da superfície do eletrodo (Figura 10). Além disso, perceberam que ocorriam reações paralelas que diminuía a eficiência do processo, tal como a evolução de gás cloro.

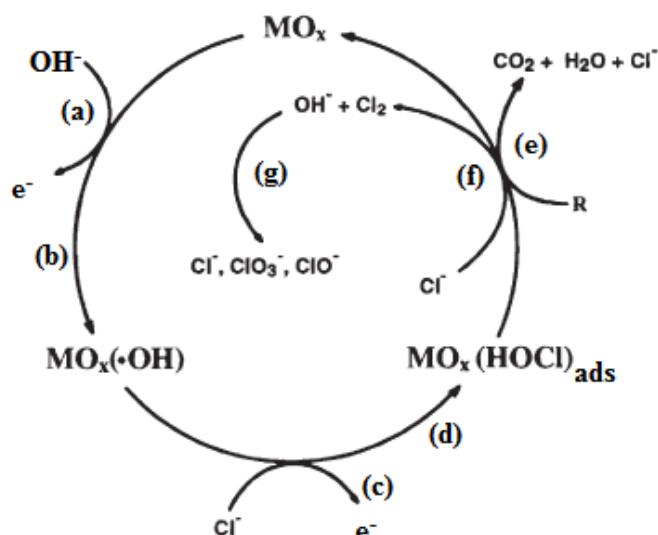


Figura 10: Extensão do padrão de reação proposto por Comninellis para a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos para o caso do cloro ativo (adaptado de BONFATTI *et al.*, 2000).

Como pode ser observado na figura acima, o radical hidroxila é adsorvido quimicamente na superfície do ânodo (Figura 10a), com posterior formação do óxido superior (Figura 10b); em seguida, o íon cloreto presente no seio da solução é adsorvido na superfície anódica onde reage com o óxido superior (Figura 10c), gerando ácido hipocloroso adsorvido, $\text{MO}_x(\text{HOCl})_{\text{ads}}$ (Figura 10d); assim que a molécula do poluente é adsorvida na superfície do ânodo e entra em contato com o óxido mediador ($\text{MO}_x(\text{HOCl})_{\text{ads}}$), ocorre a combustão química (Figura 10e) bem como a reação paralela da geração de cloro (Figura 10f) que reage com a água formando ácido hipocloroso que se dissocia em íon hipoclorito (Equações 53 e 54), o principal agente oxidante dentre os gerados (Figura 10g).



GIRALDO *et al.* (2015) analisaram a influência dos eletrólitos NaCl, NaNO_3 , Na_2SO_4 e NaHCO_3 na degradação do antibiótico oxacilina utilizando como ânodo o Ti/IrO_2 e verificaram que o cloreto de sódio, em uma concentração que varia de 0,05 a 0,40 M, foi o melhor eletrólito de suporte, uma vez que o poluente foi degradado em compostos biodegradáveis no período de 4 minutos na presença dos íons cloreto, dando destaque ao hipoclorito.

GUZMÁN-DUQUE *et al.* (2014) avaliaram o uso dos meios eletrolíticos NaCl e Na_2SO_4 para a degradação de compostos orgânicos presentes em água utilizando como ânodo

o IrO_2 e observaram 100% de remoção do poluente após 10 minutos de tratamento quando utilizaram cloreto de sódio enquanto que somente 10% do poluente foi eliminado em 15 minutos na presença de sulfato de sódio. OLIVEIRA *et al.* (2007) empregaram uma concentração de 0,05 M de NaCl para a degradação de um corante têxtil utilizando como ânodos $\text{Ti}/\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$ e observaram que foram produzidos 60 mg/L de cloro ativo, contribuindo para a redução do carbono orgânico total. Com isso, pode-se notar que a ação dos íons cloretos apresentou uma eficiência no processo.

Potencial Hidrogeniônico (pH)

Outra variável que tem impacto significativo nos processos oxidativos é o potencial hidrogeniônico (pH), pois qualquer variação no pH operacional (CHONG, 2010) afetará tanto a taxa de reação quanto a natureza da interação entre as espécies oxidantes e a matéria orgânica (SHAIENDRA, 2015), bem como a carga da superfície do ânodo. A eletrogeração dos radicais hidroxilas é mais favorável em baixos valores de pH, pois são nestes valores que ocorre a descarga da água na superfície do eletrodo. Com isso, a eficiência da degradação de poluentes é maior.

Para eletrólitos à base de cloro -principalmente NaCl e KCl- valores de pH ácidos favorecem a oxidação direta dos íons cloretos na superfície do ânodo, resultando na produção de cloro ativo solúvel. Uma vez eletrogerado e difundido no meio, o cloro ativo pode sofrer hidrólise formando, dessa maneira, ácido hipocloroso que é um forte agente oxidante indireto. Outro aspecto importante é que a alta concentração de H^+ faz com que ocorra baixa produção de gás oxigênio, favorecendo a oxidação dos compostos orgânicos (NETO e ANDRADE, 2009).

LI *et al.* (2011) estudaram a remoção de cor do corante *Orange II* contido no efluente modelo através do ânodo $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ e observaram que a maior taxa de descoloração foi obtida em $\text{pH} = 2$. Tal fato acontece porque a superfície de TiO_2 é carregada negativamente em meio básico e positivamente em meio ácido; como as moléculas do corante estudado são carregadas negativamente, as mesmas são adsorvidas na superfície do ânodo por meio da atração eletrostática. Logo, quanto mais ácido for o meio, melhor será a adsorção das moléculas, favorecendo uma alta descoloração.

PIPI *et al.* (2013) no seu estudo sobre a degradação do diuron utilizando os ânodos $\text{Ti}/\text{Ru}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ e $\text{Ti}/\text{Ir}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ mantiveram o pH da solução em um valor igual a 3, obtendo 100% de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) quando na presença de sais

clorados. Em pH básico, os radicais hidroxilas reagem com os íons carbonatos- um dos produtos da degradação do diuron (FENG *et al.*, 2009)- diminuindo sua disponibilidade, fazendo com que o processo possua baixa eficiência.

Densidade de Corrente

Por afetar a cinética do processo bem como o consumo de energia elétrica, a densidade de corrente é um fator importante na oxidação eletroquímica. É estabelecida por meio da razão entre a corrente aplicada e a área ativa do eletrodo, tendo como unidade A/cm². Deste modo, a densidade de corrente pode ser alterada modificando a corrente ou a área do eletrodo de trabalho (RABAAOUI, 2013). Com relação à oxidação eletroquímica, a corrente aplicada não se altera ao decorrer do tempo, ou seja, o processo é regido sob condições galvanostáticas.

A degradação do poluente pode ser controlada por meio da corrente ou por meio da transferência de massa. Caso o composto orgânico esteja presente com uma elevada concentração e sejam aplicadas baixas densidades de corrente no sistema, sua taxa de degradação é controlada por meio da corrente (que possui uma eficiência de praticamente 100%) e o decaimento do poluente é conduzido linearmente. Isso acontece porque a intensidade da corrente aplicada é menor que a corrente limite, indicando um processo cineticamente controlado (PANIZZA e CERISOLA, 2005), uma vez que a velocidade tende a ficar constante, já que o composto está presente em grande quantidade no efluente.

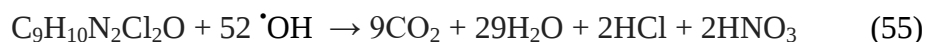
Por outro lado, quando a concentração do poluente é baixa e há uma alta densidade de corrente, a intensidade da corrente aplicada passa a ser maior que a corrente limite, fazendo com que o poluente tenha um decaimento exponencial, pois a velocidade de degradação é maior no início do processo e diminui ligeiramente no decorrer da reação. Tal fato ocorre porque grande parte das moléculas do composto orgânico que se encontram mais próximas da superfície do eletrodo é oxidada rapidamente e, a partir disso, a eletrólise passa a ser controlada pelo regime do transporte de massa difusional. Como essa difusão é excessivamente lenta, geram-se as reações secundárias como, por exemplo, a evolução do gás oxigênio, contribuindo com a diminuição da eficiência da corrente e, consequentemente, limitando a oxidação eletroquímica.

DBIRA *et al.* (2015) analisaram a influência da densidade de corrente entre 20 e 100 mA/cm² na degradação de urina sintética empregando ânodo de titânio revestido com IrO₂-RuO₂ e observaram que o aumento da mesma fazia com que o rendimento do processo

diminuísse devido a grande formação de produtos intermediários. Já MALPASS *et al.* (2006) variaram de 10 a 120 mA/cm² para constatar a oxidação do herbicida atrazina por meio do ânodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, percebendo que houve uma remoção máxima do carbono orgânico total quando utilizaram a densidade de corrente no valor de 60 mA/cm² e que valores acima deste inibiram a eficiência do processo, uma vez que reações paralelas indesejáveis eram obtidas, como a formação de O₂.

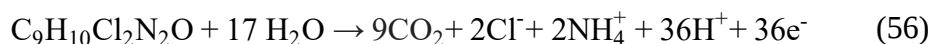
3.4. Degradação do herbicida Diuron por meio de diferentes Processos Oxidativos Avançados e Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados

O herbicida diuron é aplicado na agricultura para o controle de ervas daninhas desde a década de 50 (SALEH *et al.*, 2014). Segundo a Agência de Proteção Ambiental (APA) dos Estados Unidos e a Comissão Européia, a presença do diuron em águas é tida como perigosa, uma vez que pode causar câncer em humanos. Em 2002, seu uso foi proibido no Reino Unido. Neste contexto, é interessante desenvolver processos oxidativos avançados capazes de remover e mineralizar o diuron presente em águas residuais. Como já dito, a degradação de poluentes via POA se dá através do radical hidroxila e com relação ao diuron, seus produtos estão descritos através da equação 55:



As diferentes eficiências entre os POA com relação à mineralização do diuron estão associadas aos distintos mecanismos de geração do radical hidroxila (FATTA-KASSINO *et al.*, 2011) bem como aos reagentes aplicados para a produção dos agentes oxidantes. Como tais agentes atacam diferentes partes das moléculas, tem-se a formação de diversos subprodutos que podem -ou não- ser degradados durante a oxidação.

Dá-se um maior destaque aos PEOA com relação aos POA na mineralização do diuron porque nos PEOA pode ocorrer a combustão eletroquímica do poluente na superfície do ânodo, resultando em dióxido de carbono, cloretos e íons amônios (KHONGTHON *et al.*, 2016) como mostra a equação 56:

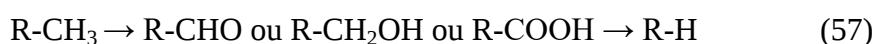


A seguir, a Tabela 6 evidencia alguns estudos referentes aos PEOA e POA com relação à degradação e mineralização do diuron.

Tabela 6: Processos Oxidativos Avançados empregados na degradação e mineralização do diuron.

Processo	Condições Experimentais	Diagnósticos	Referências
Oxidação Avançada à base de persulfato (PS) e íons Fe^{2+}	$[\text{Diuron}]_0 = 0,01 \text{ mM}$ $[\text{PS}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,2 \text{ mM}$; $[\text{Hidroxilamina}]_0 = 0,0 - 1,0 \text{ mM}$; $[\text{Citrato}]_0 = 0,0 - 1,0 \text{ mM}$ Tempo de reação = 240 min	Atingiu 90% de redução do diuron, tendo como produto principal 1- (3,4-Diclorofenil)-3-metilureia e SO_4^- não conseguiu abrir o anel aromático do diuron.	TAN <i>et al.</i> (2012)
Oxidação Eletroquímica com eletrodo DSA ($\text{Ti}/\text{Ru}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ e $\text{Ti}/\text{Ir}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$)	$[\text{Diuron}]_0 = 50 \text{ mg/L}$ Eletrólito suporte = Na_2SO_4 e $[\text{NaCl}] = 1000 \text{ mg/L}$ $\text{pH} = 3,0$ Corrente = 25, 50 e 100 mA/cm^2 $T = 25^\circ\text{C}$ Reator: Batelada	Chegou-se a 58% de degradação da DQO quando a solução continha Na_2SO_4 . Após adição de NaCl , obteve-se 100% de degradação da DQO, após 4 horas de reação.	PIPI <i>et al.</i> (2013)
Oxidação Eletroquímica com eletrodo DDB	$[\text{Diuron}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ Eletrólito suporte = NaCl $\text{pH} = 3,0-10,0$ Corrente aplicada = 1 mA Tempo de residência = 25 e 100s Reator: filtro-prensa	Degradação do diuron em torno de 95,5% quando a solução possuía $\text{pH} = 3$ enquanto que 88,3% e 82,2% de degradação foi atingida quando a solução estava com $\text{pH} = 7,0$ e $10,0$, respectivamente. Porém, cerca de 60% do COT foi alcançado. Foram encontrados 11 compostos intermediários	KHONGTHON <i>et al.</i> (2016)

Pesquisas realizadas sugerem que o ataque do radical $\cdot\text{OH}$ à molécula do diuron faz com que, de início, ocorra o rompimento das ligações dos grupamentos metila através da captação de átomos de hidrogênio, tendo como produtos intermediários substâncias caboxiladas ou hidroxiladas (equação 57). Percebeu-se também que o ataque ao anel aromático acontece somente depois da quebra de toda a cadeia acíclica e que não foram notadas posições preferenciais na quebra das moléculas do diuron, fazendo com que os agentes oxidantes reajam com qualquer grupamento existente nas mesmas.



Por essa razão, muitos trabalhos registram a presença inicial de três produtos intermediários (Figura 11): 3,4-diclorofenil-1-metilureia (DCPMU), 3,4-diclorofenil-ureia (DCPU) e 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA) (STASINAKIS *et al.*, 2009), sendo este último também subproduto do DCPMU e DCPU.



Figura 11: Principais produtos intermediários da degradação do diuron.

Interações do diuron com os radicais hidroxilas foram evidenciadas na pesquisa de REN *et al.* (2014), tendo como resultado reações de captação de átomos de hidrogênio com geração de água, bem como reações de adição e substituição de hidroxilas (Figura 12).

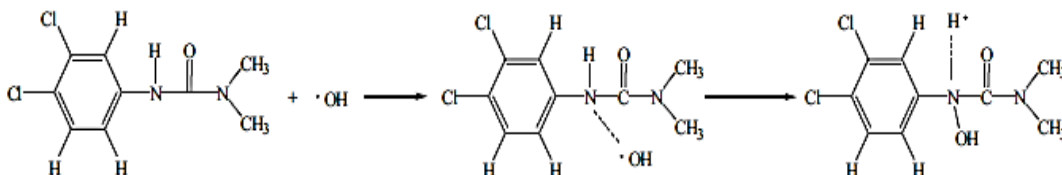
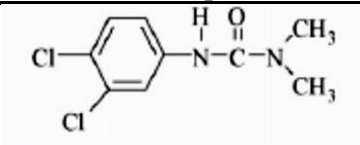
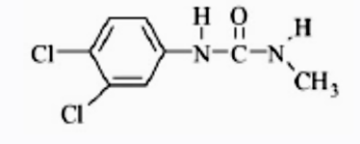
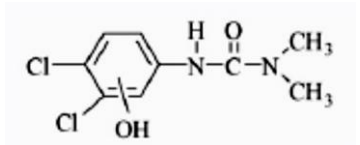
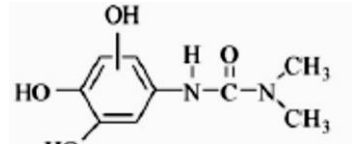
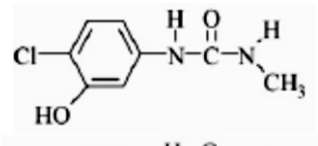
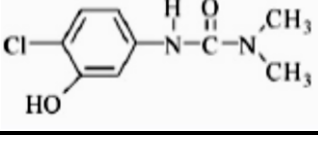


Figura 12: Mecanismos de reações de substituição entre o diuron e $\cdot\text{OH}$ (adaptado de REN *et al.*, 2014).

OTURAN *et al.* (2010) estudaram a degradação do diuron via eletro-Fenton e identificaram 5 subprodutos dos quais o primeiro a ser formado originou-se a partir da desmetilação da molécula do diuron, seguida de uma hidroxilação do ciclo aromático na qual foram observados o segundo e terceiro subprodutos e, por último, a formação do quarto e quinto subprodutos através da simultânea desalogenação do anel aromático e a hidroxilação do mesmo (Tabela 7).

Tabela 7: Identificação dos subprodutos de degradação do diuron (OTURAN *et al.*, 2010).

Composto	Identificação	Estrutura química
1	3-(3,4-Diclorofenil)-1,1-dimetil ureia (Diuron)	
2	3-(3,4-Diclorofenil)-1,1-metil ureia	
3	3-(3,4-Dicloro-hidroxifenil)-1,1-dimetil ureia	
4	3-(Trihidroxilfenil)-1,1-dimetil ureia	
5	3-(3-hidroxi-4-clorofenil)-1,1-metil ureia	
6	3-(3-hidroxi-4-clorofenil)-1,1-dimetil ureia	

Em sua pesquisa sobre a oxidação úmida do diuron na presença de um catalisador de Ru/TiO₂, CARRIER *et al.* (2009) observaram que a degração térmica do diuron originou como principais subprodutos o 3,4-dicloroanilina (DCA) e dimetilamina (DMA). Além disso, sugeriram um caminho de degradação do diuron (Figura 13) em que o primeiro passo é uma degradação térmica do diuron em DCA e DMA, além da formação de CO₂; os próximos passos envolvem uma série de processos de oxidação do DCA que eliminam rapidamente o

cloro, com posterior abertura do anel aromático para que sejam gerados ácidos orgânicos de cadeia curta bem como a degradação dos mesmos em espécies inorgânicas; outra rota seria um ataque ao grupo terminal N-(CH₃)₂ formando o DCPMU. A eliminação dos compostos clorados pode ser explicada pela ausência, no final do experimento, de resistência a produtos clorados; os ácidos carboxílicos produzidos- ácido oxálico e acético- podem reagir com o DMA e formar vestígios de amida, tais como o 3,4-diclorofenil e 3,4-acetamida diclorofenil. Perceberam também que o DMA é um subproduto muito resistente, necessitando de altas temperaturas para degradá-lo.

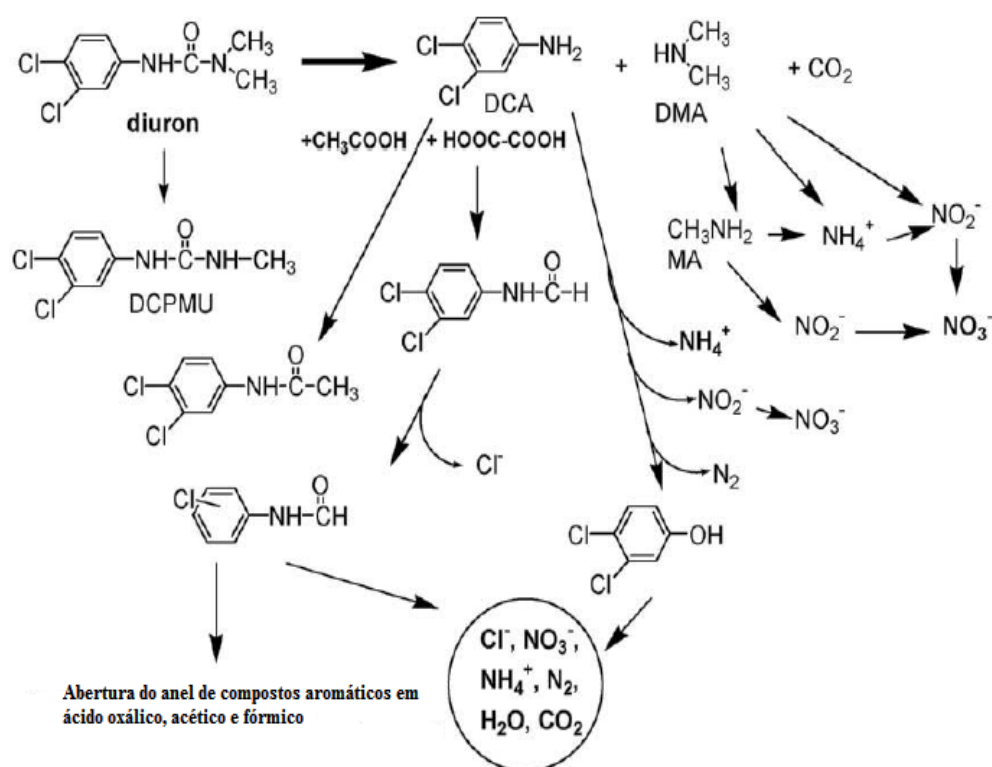


Figura 13: Via de degradação do diuron pelo processo de oxidação úmida. (Adaptado de CARRIER *et al.*, 2009).

BAHRI *et al.* (2013) verificaram a hidrodesscloração do diuron utilizando como catalisador o paládio suportado em carbono ativado e propuseram uma rota de degradação do diuron (Figura 14) na qual sua hidrólise origina as espécies voláteis dimetilamina e 3,4-diclorofenil de isocianato sendo este último convertido em 3,4-dicloroanilina que, por sua vez, sofre a hidrodesscloração formando o 4-cloroanilina e, por último, a conversão deste em anilina; em todas as fases, foi notada a formação de ácido clorídrico.

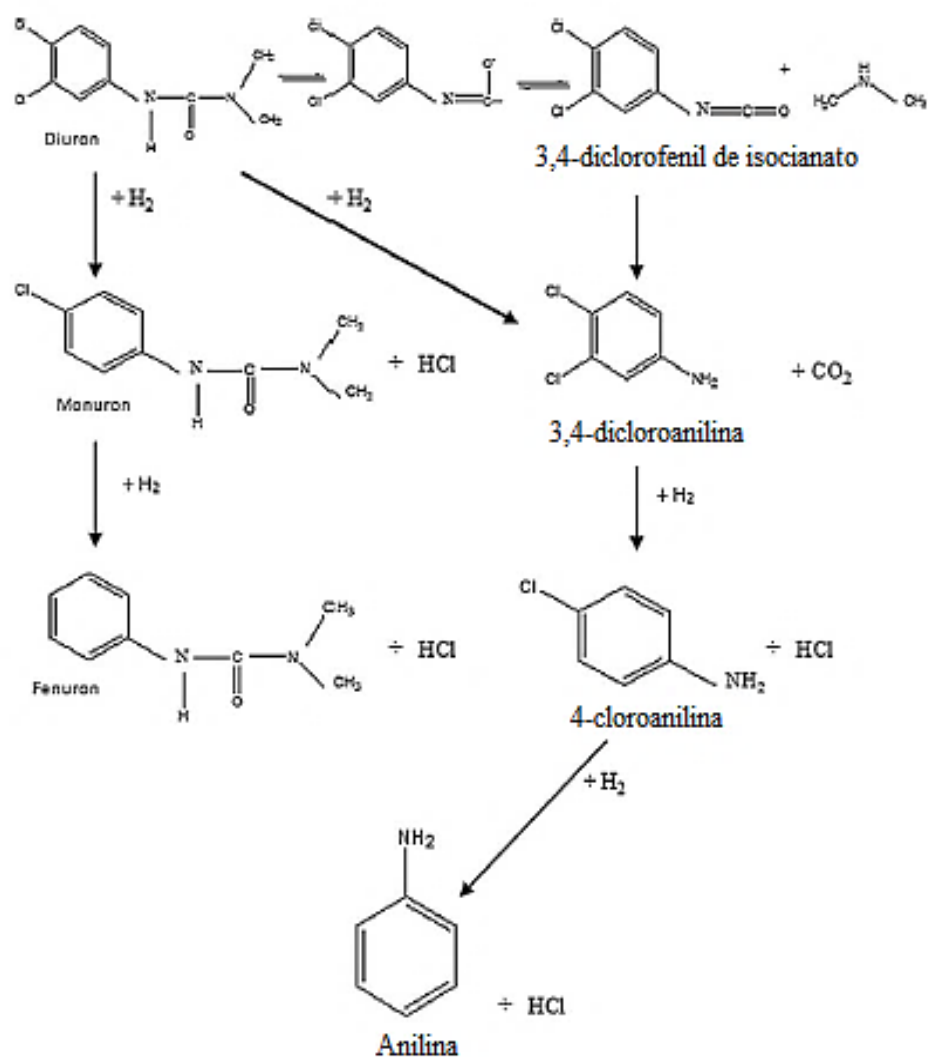


Figura 14: Via de degradação do diuron por hidrodescloração. (Adaptado de BAHRI *et al.* (2013))

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo estão descritos os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho. Os 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.

4.1. Reagentes

Nesse estudo, foram empregados os seguintes reagentes: diuron comercial Nortox[®], da marca Sigma-Aldrich; da marca Vetec utilizou-se cloreto de sódio PA como eletrólito suporte, ácido sulfúrico PA e hidróxido de sódio PA para o ajuste do pH inicial da solução, ferricianeto de potássio PA e ferrocianeto de potássio PA como eletrólitos para o estudo do coeficiente médio de transferência de massa e, por fim, o corante *Black 5* da Aupicor Química (peso molecular 991,82 g/mol e comprimento de onda 597 nm) para o estudo da DTR. O efluente modelo contendo o diuron comercial foi preparado com água da rede de distribuição devido ao grande volume utilizado que foi de 4 L.

4.2. Análise da distribuição de tempos de residência (DTR)

4.2.1. Determinação da curva de Calibração

Inicialmente, foram preparadas soluções contendo o corante *Black 5* entre um intervalo de concentração que vai de 2 a 20 mg/L. Em seguida, a absorbância de tais soluções foram medidas através do espectrofotômetro (Avantes StarLine modelo AvaSpec-2048) em um comprimento de onda de 597nm. Tendo em mãos os valores das concentrações e respectivas absorbâncias, pôde-se construir a curva de calibração linearizada (Anexo A).

4.2.2. Determinação da DTR

Para determinar a distribuição de tempos de residência, foi preparada uma solução contendo como traçador o corante *Black 5* com concentração 0,01 M e estudadas as vazões 10 L/h, 30 L/h e 50 L/h da seguinte maneira: primeiramente, deixou-se a água da rede de distribuição percorrer todo o reator; logo após, foi controlada a vazão de estudo no momento,

por meio do rotâmetro da marca Conaut modelo 440; em seguida, injetou-se, com o auxílio de uma seringa, 1 mL da solução do corante na mangueira, numa região próxima da entrada do reator; foram coletadas alíquotas próximo a saída do reator, em intervalos de tempos definidos, para posteriormente ler suas absorbâncias. Determinados tais valores, pôde-se encontrar as respectivas concentrações mássicas por meio da equação da reta proveniente da linearização da curva de calibração. Com os valores das concentrações e dos seus respectivos tempos, pode-se fazer os devidos cálculos dos parâmetros descritos pelas equações anteriormente apresentadas no tópico referente à DTR. O aparato experimental está descrito na Figura 15.

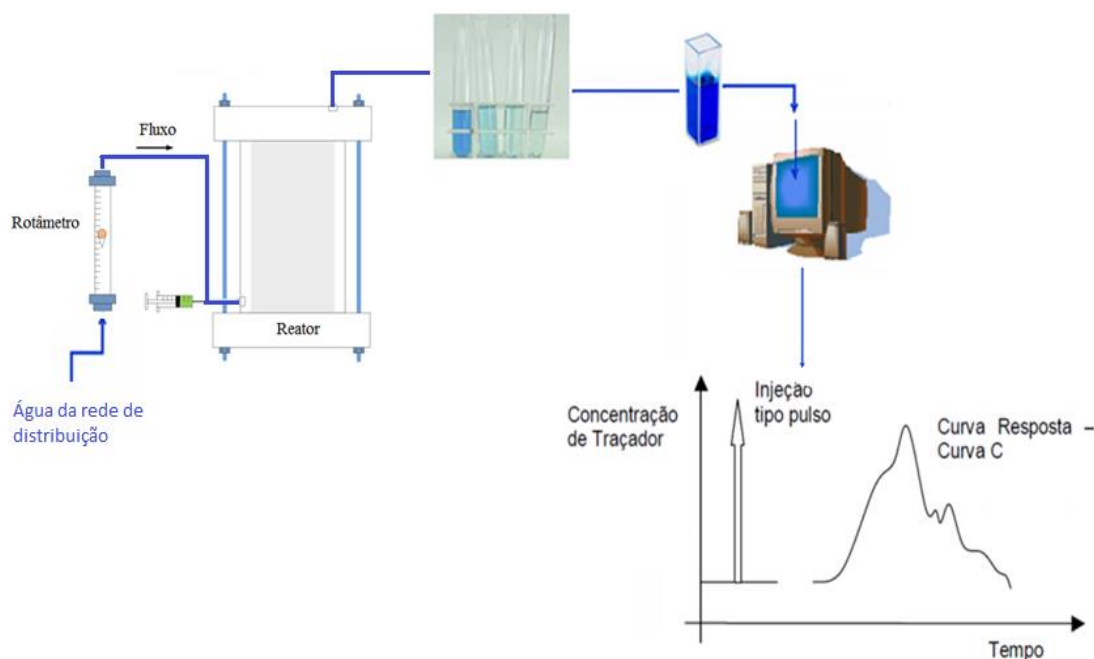


Figura 15: Aparato experimental para o estudo da DTR.

4.3. Determinação do coeficiente médio de transferência de massa ($\overline{k_m}$)

O aparato experimental (Figura 16) consiste em um circuito fechado composto por bomba centrífuga modelo MB63 da marca Syllent de 1/6 CV (0,12 kW), rotâmetro da marca Conaut modelo 440, tanque de mistura com capacidade de 4 L acoplado a um agitador magnético, fonte de energia estabilizadora modelo TCA 15-20XR1A da Tectrol e um reator eletroquímico (Figura 17) que possui uma entrada tangencial. Este reator foi confeccionado em acrílico, com um volume de 0,54 L e uma altura de 12 cm, sendo formado por dois compartimentos: um catódico tridimensional constituído por um cilindro perfurado de aço

inox 316® com diâmetro externo de 8 cm, área lateral de 301,6 cm² e área eletroativa de 603,41 cm² (sendo este o compartimento externo) e outro anódico bidimensional composto por ânodo expandido DSA® (DeNora, Brasil) recoberto por uma camada de óxido de Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}, sendo este o compartimento interno com diâmetro interno de 6 cm e área eletroativa de 226,2 cm². A distância entre os eletrodos é fixa e corresponde a 1cm.

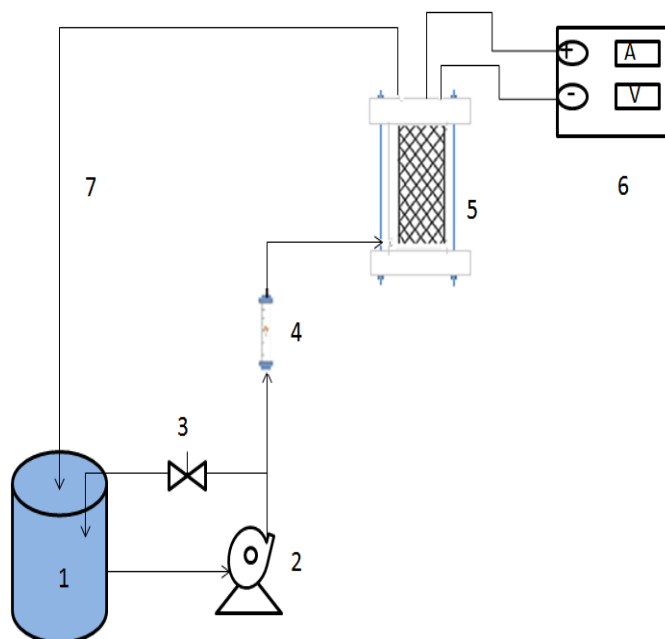


Figura 16: Aparato experimental do sistema eletroquímico: (1) tanque de mistura; (2) bomba; (3) válvula de controle; (4) rotâmetro; (5) reator eletroquímico; (6) fonte de energia; (7) modo de operação com recirculação.

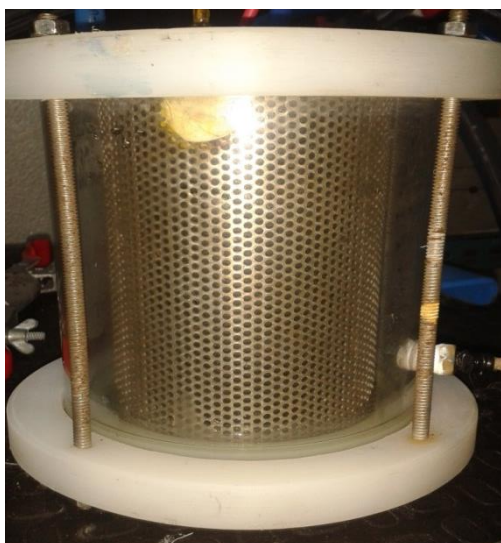


Figura 17: Reator eletroquímico.

O estudo de transferência de massa foi realizado dentro de uma faixa de velocidade compreendida entre $2,78 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ e $13,9 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ através da técnica da corrente limite (WILK, 2014) da redução do íon ferricianeto em íon ferrocianeto mediante soluções eletrolíticas preparadas com água deionizada descritas na Tabela 8. A solução eletrolítica foi previamente recirculada por meio da bomba centrífuga até alcançar uma condição de equilíbrio hidrodinâmico com posterior borbulhamento de gás nitrogênio por 20 minutos antes da inicialização do processo. Em seguida, foram aplicados potenciais num intervalo entre 0 a -0,8 V com posterior leitura de suas respectivas correntes.

Tabela 8: Propriedades físicas do eletrólito a 20°C (WRAGG e LEONTARITIS, 1997).

Concentração do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (mol/L)	0,005
Concentração do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (mol/L)	0,01
Concentração do NaOH (mol/L)	0,5
Densidade (ρ) (kg/m^3)	1020,5
Viscosidade dinâmica (μ) ($\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$1,105 \times 10^{-3}$
Difusividade (D) do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (m^2/s)	$6,631 \times 10^{-10}$
Número de Schmidt (Sc)	1663

4.4. Preparo do efluente contendo o herbicida Diuron

Neste trabalho, a concentração inicial do COT foi estabelecida em 100 mgC/L e, com isso, a concentração inicial do diuron comercial é de 215, 83 mg/L. O diuron Nortox[®] é uma solução líquida com coloração branca e concentração efetiva de diuron de 500 g/L (m/v). Além disso, foram adotados alguns parâmetros experimentais já dimensionados e fundamentados em trabalhos anteriores, tais como pH 3,0, [NaCl]= 0,05 M e tempo de degradação de 180 minutos. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$). As medidas de pH foram realizadas antes e após a coleta de amostras, através do medidor de pH modelo SP 3611 da marca Spencer Scientific.

4.5. Processo de degradação do diuron

O efluente preparado foi conduzido ao tanque de mistura; em seguida, a bomba o impulsionou a passar pelo rotâmetro no qual foi controlada a vazão por meio da válvula de

controle, fazendo com que parte do efluente regredisse ao tanque de mistura; logo após a sua passagem pelo rotâmetro, o efluente entrou pela parte inferior do reator e o percorreu de modo espiral, enquanto acontecia a reação eletroquímica promovida pela densidade de corrente aplicada no valor de 30 mA/cm² ao reator através da fonte de energia; assim que assumiu todo o volume do reator, o efluente deixou o mesmo pela sua parte superior e retornou ao tanque de mistura. O processo ocorreu em vários ciclos e alíquotas com volumes de 5 mL foram todas retiradas de um mesmo local do tanque de mistura nos intervalos de tempo de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, e 180 minutos para posteriores análises.

4.6. Procedimentos analíticos

4.6.1. Determinação da concentração do diuron

As determinações e quantificações do decaimento do diuron bem como da gerações dos subprodutos de degradação: 3,4 - Dicloroanilina e 1 - (3,4)- Diclorofenil foram realizadas por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) utilizando um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo UFLC-20 A equipado com: amostrador automatico (modelo SIL-20AHT UFLC) com um Loop de injeção de 100 µL, um desgaseificador (modelo DGU-20A3R), bomba binária (modelo LC-20ADx), forno (modelo CTO-20A), detector espectrofotométrico com arranjo de diodos (modelo SPD-M20A) e módulo de comunicação (modelo CBM-20 A). Os compostos foram separados em uma coluna analítica C18 Shim-pack XR-ODS, 100 x 2.0. Com fase móvel acetonitrila:água em modo gradiente, na seguinte programação: 0,00 min (2:92), 0,00 – 6,00 min muda de (2:98) até (90:10), de 6,00 - 11,60 min mantém-se em (90:10), de 11,60 a 12,00 min muda de (90:10) para (2:98) e de 12,00 a 14,00 min se mantém em (2:98) para estabilizar. O fluxo da fase móvel é de 0,2 mL.min⁻¹ e a temperatura do forno da coluna é de 40°C e volume de injeção de 20 µL.

4.6.2. Determinação dos Ácidos Carboxílicos provenientes da degradação do Diuron

A determinação e quantificação destes ácidos também foram realizadas por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Os ácidos carboxílicos foram separados por uma coluna Supelcogel H com coluna de guarda. Com fase móvel 0,10% de ácido fosfórico em água, no modo isocrático. O fluxo da fase móvel de 0,5 mL.min⁻¹ e a temperatura do forno da coluna de 30°C e volume de injeção de 20 µL.

4.6.3. Determinação do carbono orgânico total

A mineralização do diuron foi determinada a partir da remoção do carbono orgânico total por meio de um analisador Shimadzu modelo TOC-L CSN. As amostras foram analisadas pelo procedimento de oxidação catalítica à temperatura de 680 °C e combustão da amostra sob fluxo de ar durante 5 minutos, com o intuito de retirar o CO₂ dissolvido nas mesmas. Foram medidas a taxa de carbono total (CT) e, após a purgação de ar, a taxa de carbono inorgânico (CI). Com isso, calcular-se-á o COT através da diferença entre o CT e o CI.

4.6.4. Teste da toxicidade: bioensaio com *Raphidocelis subcapitata*

O bioensaio com as algas da espécie *Raphidocelis subcapitata* foi baseado na metodologia descrita por BLAISE *et al.* (2000) e pela padronização da ABNT NBR 12648:2011. Para preparo da solução de cultura-estoque, utilizou-se tais algas, com idade aproximada de 6 dias, e 100 mL do meio de cultivo sendo posteriormente autoclavada durante 30 min a 121°C.

O número de células presente na cultura-estoque foi verificado através de uma câmara de Neubauer e um microscópio óptico modelo Jenamed 2 da marca Carl Zeiss Jena. Para os testes com as amostras do efluente antes e após o tratamento eletroquímico, populações de *R. subcapitata* contidas na solução acima foram expostas às amostras sem diluição (100%), e diluídas em tubos de ensaio com volume de 10 mL contendo meio de cultivo nas concentrações de 1,5%, 3,15%, 12,5%, 25%, 50% e 75%, todos em triplicata. Os frascos permaneceram vedados com filme plástico transparente e incubados sob luz contínua (4000 ± 10% lux) com lâmpadas frias fluorescentes, durante 72 h, sob agitação manual três vezes ao dia. Após o período de incubação (72 h), fez-se a leitura de cada amostra utilizando o microscópio óptico e a câmara de Neubauer.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Estudo da Distribuição de Tempos de Residência (DTR)

A partir das concentrações mássicas do traçador obtidas através do ajuste da curva de calibração (Anexo A), pode-se esboçar o comportamento da concentração do traçador em função do tempo para as três vazões volumétricas estudadas, como mostra a Figura 18:

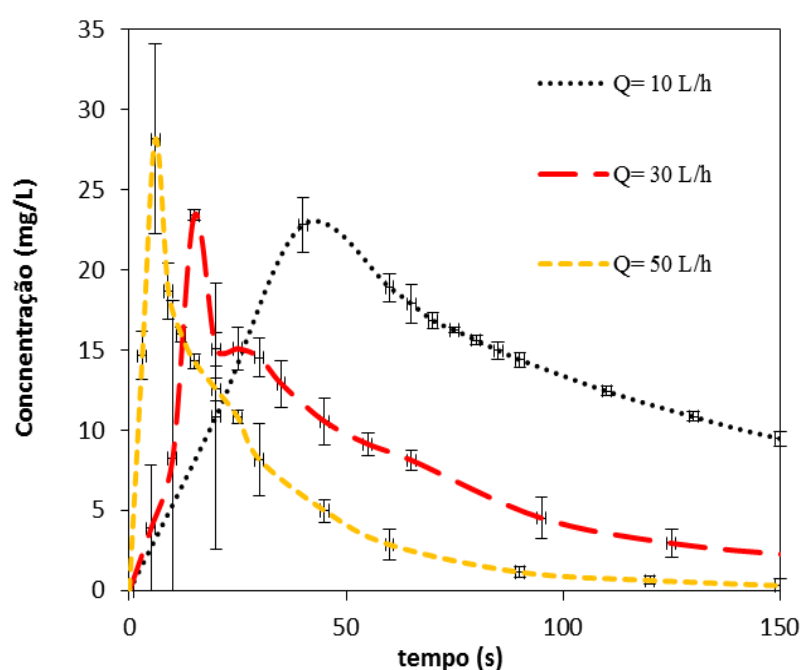


Figura 18: Comportamento do traçador em função do tempo para as vazões de 10, 30 e 50 L/h.

Para validar o estudo da DTR, faz-se necessário analisar os valores das massas recuperadas do traçador a jusante do reator (Tabela 9). Foram injetados 10 mg do mesmo a montante do reator eletroquímico.

Tabela 9: valores da massa do traçador recuperada a jusante do reator.

	<i>Massa recuperada do traçador (mg)</i>		
	10 L/h	30 L/h	50 L/h
Medição1	9,35	9,20	10,16
Medição 2	10,31	12,11	9,05
Média	9,83	10,66	9,61
Erro relativo (%)	1,70	6,19	4,06

Os valores das massas contidas na Tabela 9 foram conseguidos por meio da multiplicação da área de cada curva (Figura 18) com suas respectivas vazões volumétricas. Nota-se que para os três casos volumétricos as massas recuperadas atendem o requisito necessário, isto é, o erro relativo tem que está em uma faixa de 0 a 10 %, como comprovado.

Após a validação das massas recuperadas, foram calculados os principais parâmetros que são tempo de residência teórico ($\tau_{\text{teórico}}$) e experimental ($\tau_{\text{experimental}}$), variância (σ^2), variância adimensional (σ_{θ}^2) e o número de dispersão (D/uL) pelas equações (2), (3), (7), (8) e (9), respectivamente. Além desses, obteve-se também o número de Peclet ($Pe=uL/D$) que é um parâmetro adimensional bastante utilizado na literatura com o intuito de comparar o comportamento hidrodinâmico das diversas configurações de reatores eletroquímicos existentes. Todos os parâmetros acima citados encontram-se na Tabela 10 e foram conseguidos por meio do programa computacional OriginPro8.

Tabela 10: Valores dos tempos médios de residência calculado e determinado, variância adimensional, números de dispersão e de Peclet para as vazões volumétricas estudadas.

Q (L/h)	$\tau_{\text{teórico}}$ (s)	$\tau_{\text{experimental}}$ (s)	σ^2 (s ²)	σ_{θ}^2 (s ²)	D/uL	Pe	$1/\sigma_{\theta}^2$
10	194,40	158,92	17233,61	0,67	1,03	1,52	1,5
30	64,80	73,18	3861,49	0,72	0,95	1,09	1,4
50	38,88	32,23	932,86	0,86	1,66	0,67	1,2

Avaliando o grau de dispersão, podemos sugerir um escoamento pistonado com grande dispersão, exceto para a vazão volumétrica de 50 L/h a qual apresenta uma curva característica de mistura perfeita, não sendo, portanto, válida a Eq. (9). Em função do cálculo do tempo de residência, verifica-se que para vazão volumétrica de 10 L/h há indícios de

volume morto no reator e caminhos preferenciais, onde $\tau_{\text{experimental}} < \tau_{\text{teórico}}$, dando um volume ocupado de $0,42 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, o qual representa 77,77 % do volume total do reator. O volume morto aproximado é $0,12 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, equivalendo 50% do volume no compartimento anular interno. Provavelmente nesta velocidade não há renovação do fluido neste local. Quando se aumenta a vazão volumétrica para 30 L/h, pode-se determinar um pequeno desvio do fluxo de aproximadamente 9%. Porém, quando se aumenta a vazão volumétrica para 50 L/h, o comportamento da curva se aproxima ao de uma mistura perfeita, com alto grau de dispersão, $\left(\frac{D}{uL}\right) > 1$ (LEVENSPIEL, 2004).

Na Figura 19 está apresentada a comparação das curvas adimensionais da função de distribuição dos tempos de residência experimentais com as curvas do modelo matemático desenvolvido por COLLI e BISANG (2015) e com as curvas empíricas desenvolvidas por LEVENSPIEL (2004) para os n° de Peclet 1 e 2, com o intuito de comparar o comportamento hidrodinâmico do reator eletroquímico de estudo com o de outras configurações.

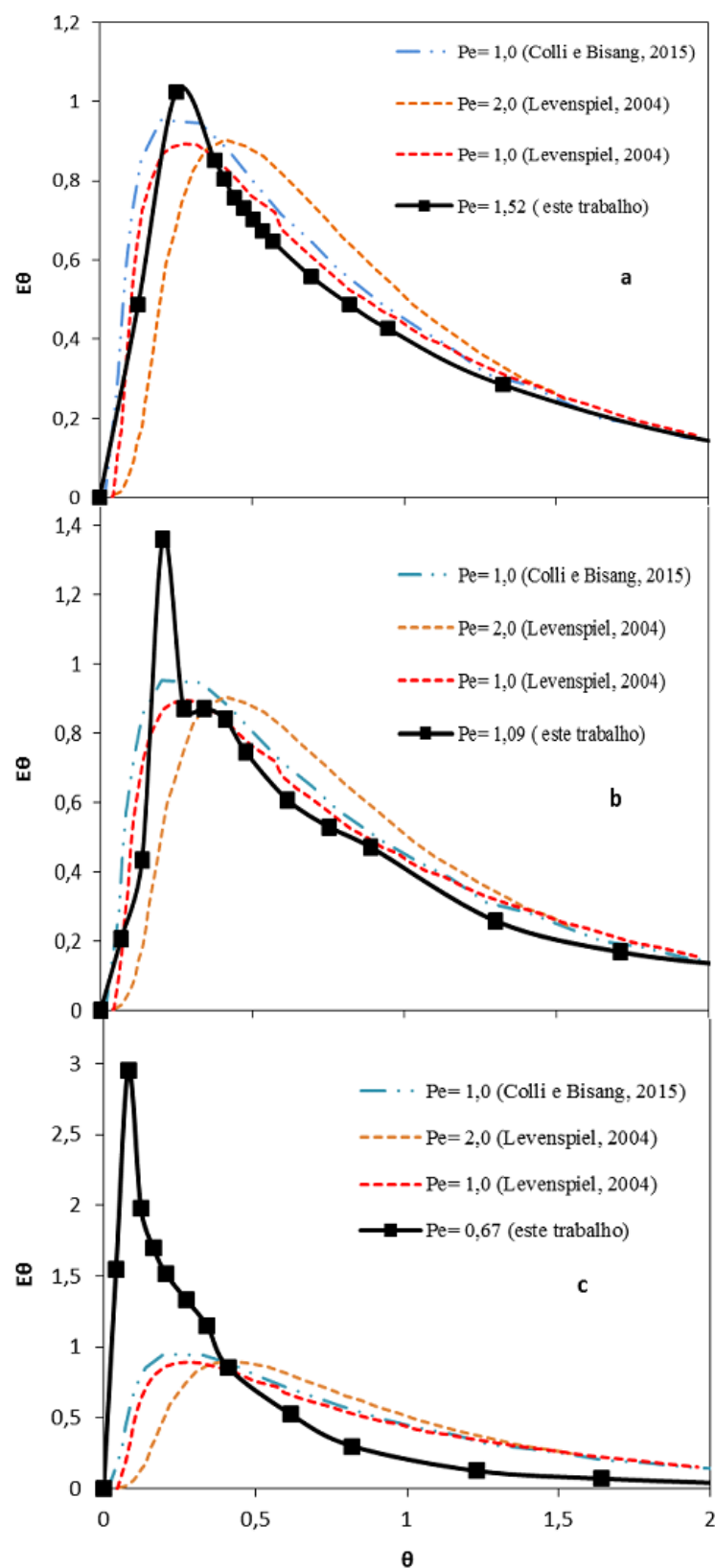


Figura 19: Comparação das curvas $E(\theta) \times \theta$ experimentais com as curvas empíricas de LEVENSPIEL (2004) e com as do modelo matemático de COLLI e BISANG (2015) com $Pe=0,5, 1$ e 2 para as vazões volumétricas: (a) 10 L/h; (b) 30 L/h e (c) 50 L/h.

Observa-se um comportamento mais semelhante com as curvas para a vazão de 10 L/h na qual o reator apresenta um comportamento mais tendencioso ao reator pistonado. Comparando-se as curvas encontradas no trabalho realizado por NAAS-EL *et al.* (2013), pode-se dizer que o reator em questão possui comportamento semelhante aos reatores de mistura perfeita para maior vazão volumétrica e tubular com grande dispersão para vazões volumétricas menores. Tais comportamentos foram também encontrados no estudo feito por IBRAHIM *et al.* (2013).

5.2. Estudo da Transferência de Massa

Após o estudo da distribuição de tempos de residência, pelo qual foi constatado que o reator eletroquímico em questão possui características de *PFER* quando se utilizou a vazão volumétrica de 10 L/h e de *CSTER* quando a vazão de 50 L/h foi empregada, realizou-se o estudo da transferência de massa com o intuito de observar o tipo de escoamento predominante no reator. Para isso, foram utilizadas vazões volumétricas numa faixa entre 10 e 50 L/h, borbulhamento de gás nitrogênio por cerca de 20 minutos para eliminar o oxigênio dissolvido presente na solução e potenciais entre 0 e -0,8 V para observar o comportamento das correntes geradas, como mostra a Figura 20.

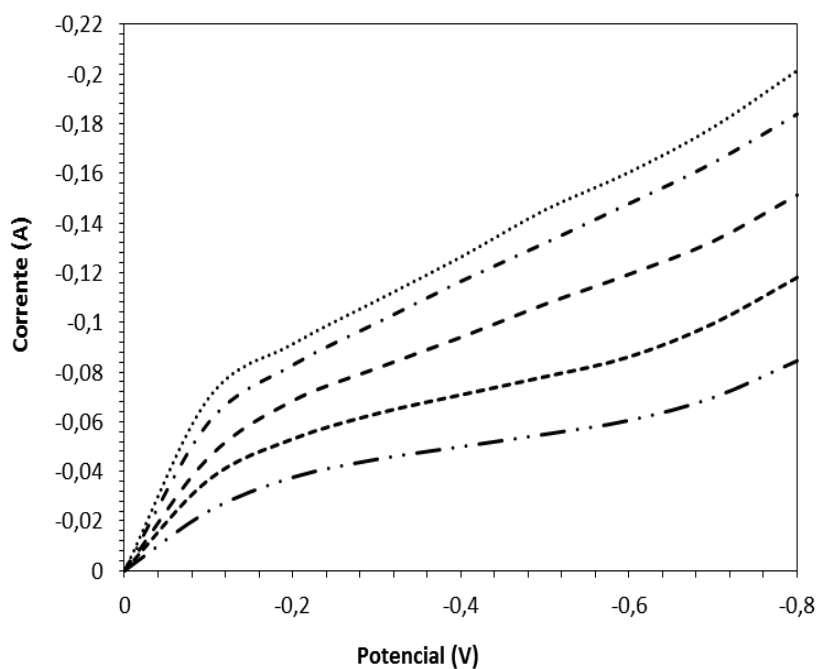


Figura 20: Comportamento das curvas de corrente *versus* potencial referente à redução do íon ferricianeto para as vazões volumétricas: 10 L/h (— · —), 20 L/h (— · — · —), 30 L/h (— — —), 40 L/h (— · · —) e 50 L/h (·····). Condições de operação: $[K_4Fe(CN)_6] = 0,01 \text{ mol/L}$, $[K_3Fe(CN)_6] = 0,005 \text{ mol/L}$, $[NaOH] = 0,5 \text{ mol/L}$.

Diante do exposto na Figura 20, nota-se que não há um platô bem definido da curva. Tal comportamento provavelmente foi causado pela não renovação dos íons na superfície do eletrodo devido à complexidade de escoamento do eletrólito, pois o mesmo percorre o reator eletroquímico nas direções axial, vertical e tangencial. A Figura 21 apresenta o comportamento dos coeficientes médios de transferência de massa calculados através da equação (21) em função de suas respectivas vazões volumétricas.

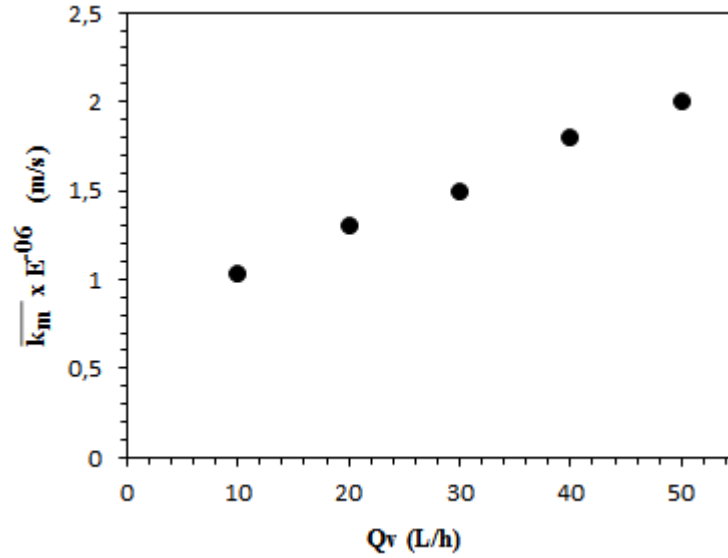


Figura 21: Comportamento dos coeficientes médios de transferência de massa calculados em função de suas respectivas vazões volumétricas.

Constata-se, pela análise da Figura 21, que os valores do coeficiente médio de transferência de massa possuem uma dependência linear com relação à vazão volumétrica e isso se deve à diminuição da espessura da camada difusional que contribui para uma maior passagem dos íons até a superfície do eletrodo.

A Figura 22 mostra o comportamento do número médio de Sherwood, calculado através da Equação (58), em função do número de Reynolds, calculado pela Equação (59) (NETO *et al.*, 2001). Em tais equações, e representa a diferença entre os raios externo e interno do reator (m), $\overline{k_m}$ é o coeficiente médio de transferência de massa (m/s) obtido através da Eq. (9), D é o coeficiente de difusividade (m^2/s), U descreve a velocidade média (m/s) e ν é a viscosidade cinemática (m^2/s).

$$Sh = \frac{2 e \overline{k_m}}{D} \quad (58)$$

$$Re = \frac{2 e U}{v} \quad (59)$$

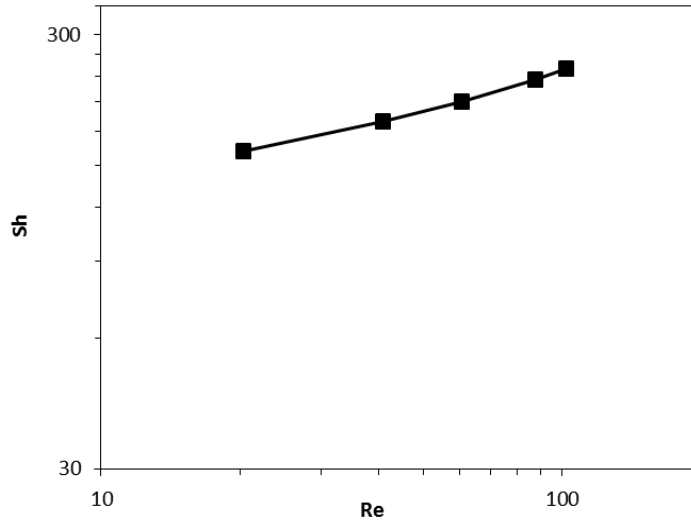


Figura 22: Comportamento do número médio de Sherwood em função do número de Reynolds.

Foi obtida uma linearidade entre os valores de Sh e Re ($R^2 = 0,985$). O aumento da velocidade de escoamento faz com que a camada difusiva seja menos espessa e, com isso, facilita o transporte dos íons à superfície do eletrodo, aumentando, desse modo, a transferência de massa.

Os coeficientes dos números adimensionais da correlação empírica que governa o sistema foram obtidos por meio da linearização da curva gerada pela Figura 22, a qual apresentou coeficiente de correlação igual a 0,98. Admitindo o fluido como incompressível e newtoniano, o valor do coeficiente do número de Schmidt é 1/3 (CARTA *et al.*, 1991; PONCE DE LEON e PLETCHER, 1996). Sendo assim, a correlação empírica que governa o sistema em questão foi:

$$Sh = 3,99 Re^{0,41} Sc^{0,33} \quad (60)$$

De acordo com o valor do coeficiente do número de Reynolds, o escoamento laminar rege o sistema ($b \leq 0,5$). Baixos valores de tal coeficiente também foram encontrados no trabalho desenvolvido por VÁZQUEZ *et al.* (2010) sobre a avaliação da transferência de massa em um reator FM01-LC chegando a seguinte correlação empírica: $Sh = 2,54 Re^{0,3} Sc^{0,3}$

$(de/L)^{0,3}$. Um valor mais próximo foi encontrado no estudo de SANTOS *et al.* (2010) sobre a caracterização hidrodinâmica e a transferência de massa de um reator eletroquímico através de estudos experimentais e CFD, resultando na correlação $Sh = 0,417Re^{0,45}Sc^{0,3}$. O desenvolvimento de escoamento laminar também foi encontrado no trabalho de LEGENTILHOMME *et al.* (1993) em que observaram o comportamento hidrodinâmico de um reator eletroquímico através do tamanho e posição dos eletrodos com relação à entrada tangencial. A Figura 23 mostra a comparação entre os resultados deste trabalho e os obtidos por LEGENTILHOMME e LEGRAND (1991), cujo reator também apresenta um canal anular com entrada tangencial.

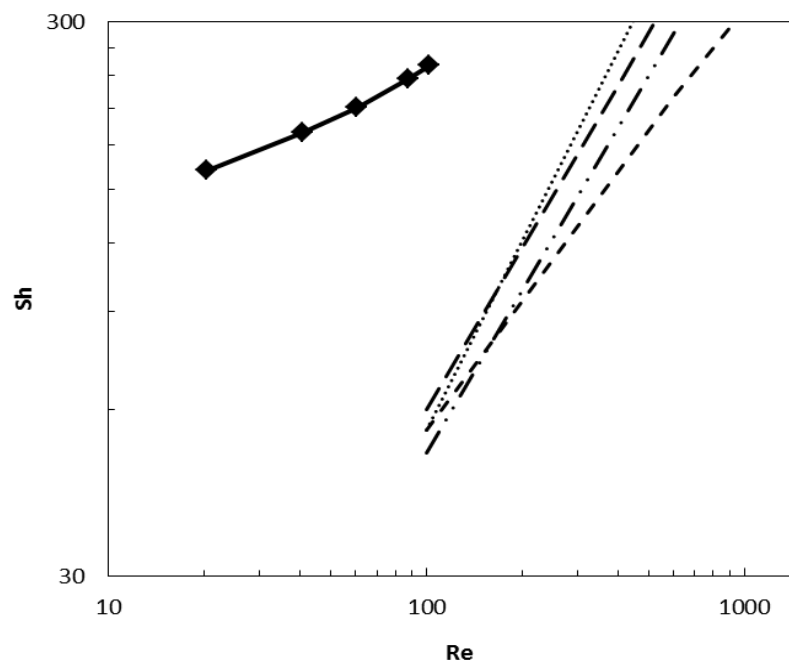


Figura 23: Comparação do número médio de Sherwood em função do número de Reynolds deste trabalho (—♦—) com os obtidos por LEGENTILHOMME e LEGRAND (1991): $\bar{v}_{id}/u = 1$ e $d_e = 34,7$ mm (---); $\bar{v}_{id}/u = 7,7$ e $d_e = 12,5$ mm (— —); $\bar{v}_{id}/u = 14,9$ e $d_e = 9$ mm (— · ·); $\bar{v}_{id}/u = 24,7$ e $d_e = 7$ mm (----).

Eles estudaram a variação do diâmetro de entrada e constataram que ao diminuir o diâmetro de entrada, a razão entre a velocidade tangencial de entrada e a velocidade axial aumentava, tendo como consequência maiores Re e Sh, ou seja, a transferência de massa aumentou com o aumento da velocidade de escoamento devido à redução da camada difusiva a qual facilita o transporte dos íons à superfície do eletrodo. Comportamento semelhante foi observado neste trabalho, levando em consideração as condições de trabalho, razão de velocidades tangencial/axial e diâmetro de alimentação tangencial.

5.3 Degradação do Diuron Comercial

Concluídas as análises referentes ao estudo da DTR (no qual se pode analisar que o reator obteve atributos de reator do tipo tubular quando se utilizou a vazão volumétrica de 10 L/h e predicados de reator do tipo mistura perfeita quando se utilizou a vazão volumétrica de 50 L/h) e ao da transferência de massa (onde se observou que o fluido escoava laminarmente), ambos referentes à hidrodinâmica do reator eletroquímico, realizou-se o estudo da degradação do diuron no sistema contínuo de reciclo fechado com o intuito de validar as equações de projeto (Eqs. 26 e 38) para as vazões volumétricas de 10 e 50 L/h. A Figura 24 mostra o ajuste das curvas provenientes dos pontos experimentais de ambas as vazões estudadas.

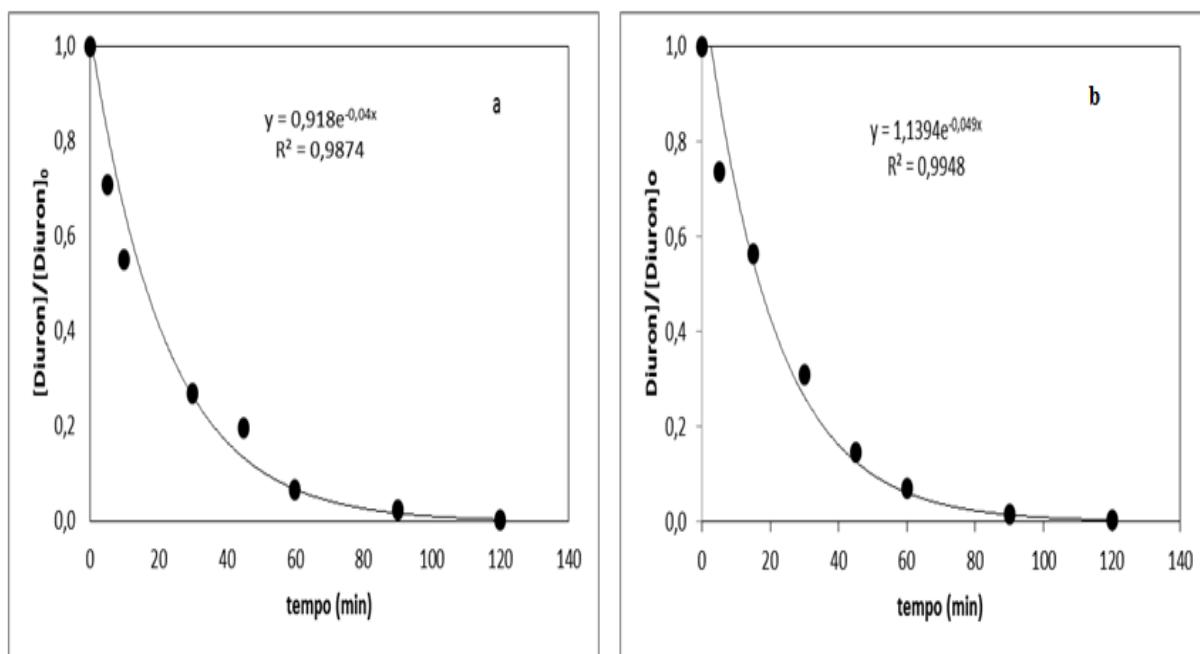


Figura 24: Ajuste das curvas normalizadas experimentais da degradação do diuron para a vazão de: (a) 10 L/h e (b) 50 L/h.

Observa-se, na Figura 24, que o diuron é totalmente degradado em 120 minutos para as duas vazões estudadas. A partir das equações provenientes do ajuste das curvas, pode-se determinar a conversão em uma única passagem pelo reator eletroquímico (X_D), o número de reciclos da solução no sistema bem como o valor do coeficiente de transferência de massa (k_m), sendo este último calculado por meio da equação (33), quando o reator se comportou como *PFER*, e pela equação (45) quando o reator teve características de *CSTER*. Os valores destes parâmetros encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11: Valores dos parâmetros do ajuste da curva exponencial, do tempo de residência no tanque de mistura, da conversão no *PFER* e o número de reciclo para as vazões estudadas.

Q (L/h)	Tipo do reator	τ_T (min)	X_D	km (m/s)	nº de reciclos do processo	R²
10	<i>PFER</i>	24	0,96	4×10^{-4}	23	0,98
50	<i>CSTER</i>	4,8	0,24	2×10^{-4}	114	0,99

A conversão no reator eletroquímico em uma única passagem chega a 96% para a vazão volumétrica de 10 L/h, enquanto que para uma vazão 5 vezes maior, esta conversão foi determinada a ser em torno de 24%. É um resultado coerente, uma vez que a equação de projeto para um reator eletroquímico está associada à vazão volumétrica, a área do eletrodo e ao coeficiente médio de transferência de massa, como mostram as equações (34) e (44). Além disso, o tempo de residência do efluente dentro do reator *PFER* é quase 5 vezes maior quando comparado ao do *CSTER* ($\tau^{PFER} = 2,65 \text{ min}$ e $\tau^{CSTER} = 0,54 \text{ min}$), indicando um contato mais duradouro entre as moléculas do efluente e a superfície do ânodo, o que implica no aumento da degradação e, conseqüentemente, um maior valor do coeficiente de transferência de massa, comprovado na Tabela 11. É provável que existam superfícies no eletrodo que não são renovadas e conseqüentemente não há reação, reduzindo assim a conversão quando se utilizou a vazão de 50 L/h.

A Figura 25 representa a comparação das curvas experimentais do decaimento da concentração do diuron com os modelos da equação de projeto do balanço de massa (B.M.) (eq. 36) com a proveniente do estudo da DTR (eq.11) quando se estudou a vazão de 10L/h, já que nessa vazão o reator foi considerado do tipo *PFER*, e da degradação do diuron com o modelo para reator do tipo *CSTER* (eq. 47) quando a vazão de 50 L/h foi estudada.

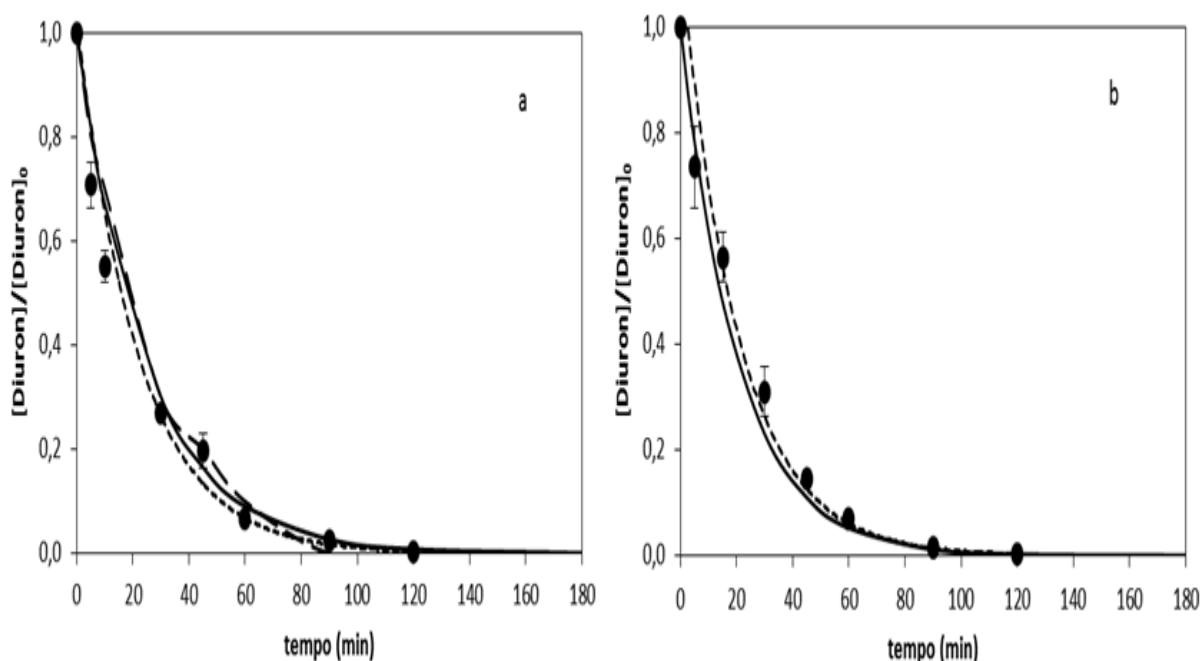


Figura 25: Comparação das curvas do decaimento da concentração do diuron: experimental ajustado (---●---), equação de projeto do B.M.(—) e a equação de proveniente do estudo da DTR (- - -) em função do tempo para a vazão de (a) 10L/h e (b) 50L/h.

Observa-se na Figura 25 que para as duas vazões houve semelhança no comportamento das curvas experimentais ajustadas com as curvas de todos os modelos matemáticos utilizados, ou seja, as simulações confirmaram como seria o desempenho das curvas reais obtidas experimentalmente, corroborando, desse modo, o uso das mesmas.

5.3.1 Determinação dos ácidos carboxílicos e dos subprodutos oriundos da degradação do diuron

Observa-se na Figura 26 somente a formação dos ácidos cítrico e oxálico para a vazão volumétrica de 10 L/h. O ácido cítrico começa a ser gerado após os 15 min de eletrólise e sua concentração aumenta até os 60 min e, a partir deste momento, sua concentração começa a diminuir em uma razão de 0,12 mg/(L.min) até os 120 min. No intervalo de 120 a 180 min sua concentração declina abruptamente até a sua degradação completa (em uma razão de 2,34 mg/(L.min)). No entanto, o ácido oxálico é gerado a partir dos 5 min de degradação e sua concentração foi aumentando até os 90 min de degradação do diuron, quando se mantém praticamente constante ($\pm 71,0$ mg/L).

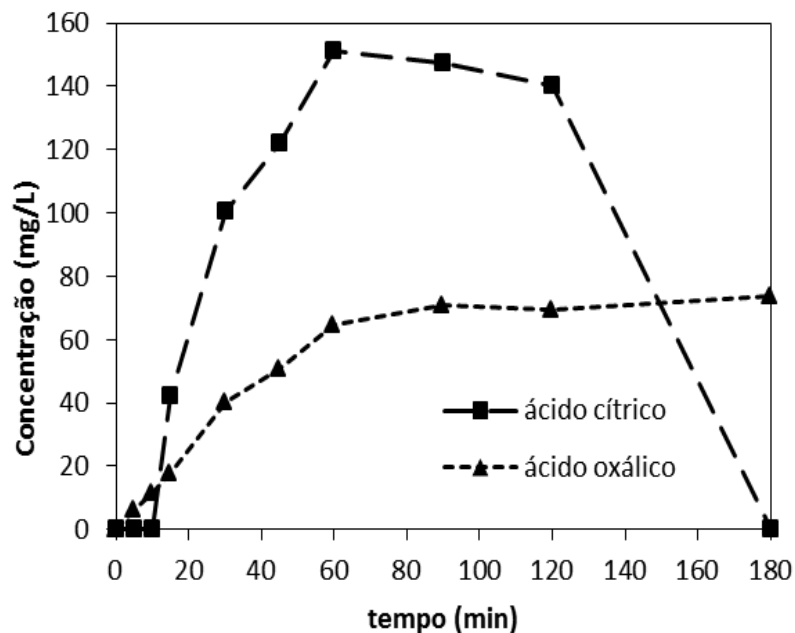


Figura 26: Concentração dos ácidos cítrico e oxálico gerados pela degradação do diuron para a vazão volumétrica de 10 L/h. Condições de operação: [COT]= 100 mg/L; C_0 = 215,83 mg/L; [NaCl]= 0,05M; pH= 3,0; T= 25°C; j = 30 mA/cm².

Para a vazão volumétrica de 50 L/h (Figura 27) pode-se determinar a geração dos seguintes ácidos carboxílicos: ácido acético, ácido oxálico, ácido malônico e ácido fórmico, não havendo geração do ácido cítrico. Os ácidos acético, fórmico e oxálico foram gerados a partir dos 5 min de degradação e suas concentrações aumentaram durante o processo, demonstrando que tais condições são ineficientes para a degradação destes ácidos. O ácido malônico é gerado a partir dos 120 min e sua concentração continua aumentando até os 180 min de degradação.

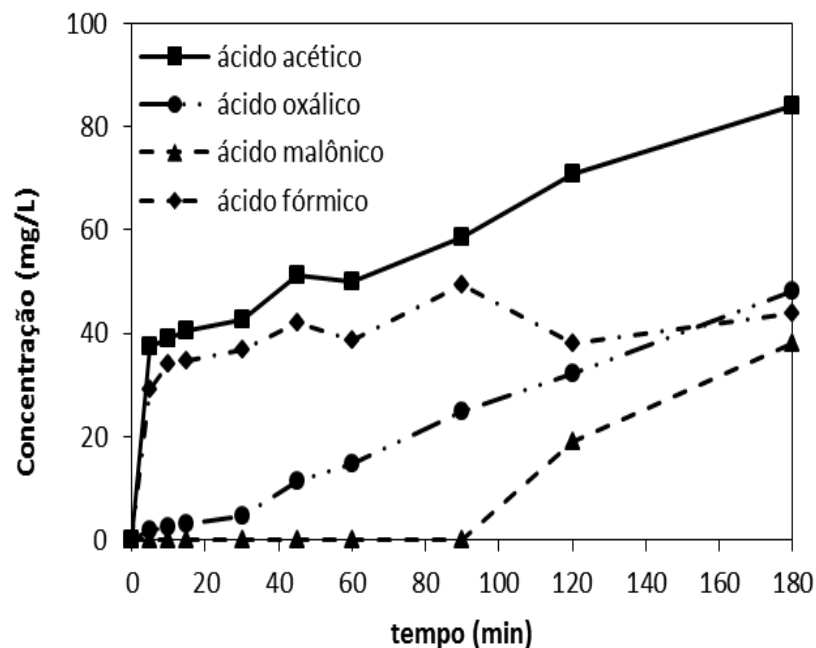


Figura 27: Concentração dos ácidos acético, oxálico, malônico e fórmico gerados pela degradação do diuron para a vazão volumétrica de 50 L/h. Condições de operação: [COT]= 100 mg/L, $C_0 = 215,83$ mg/L; [NaCl]= 0,05M; pH= 3,0; T= 25°C; $j = 30$ mA/cm².

Nessa vazão volumétrica também foi possível determinar os subprodutos de degradação 3,4- Dicloroanilina e 1-(3,4)- Diclorofenil-3-metilureia (Figura 28). O composto 3,4- Dicloroanilina é gerado a partir dos 5 minutos de degradação, aumentando sua concentração até os 15 min e se mantém até os 30 min e, a partir de instante, começa a se degradar até os 90 minutos, quando não se detecta mais sua presença. O 1-(3,4)- Diclorofenil-3-metilureia é gerado a partir dos 5 minutos de degradação e sua concentração permanece constante durante todo o processo.

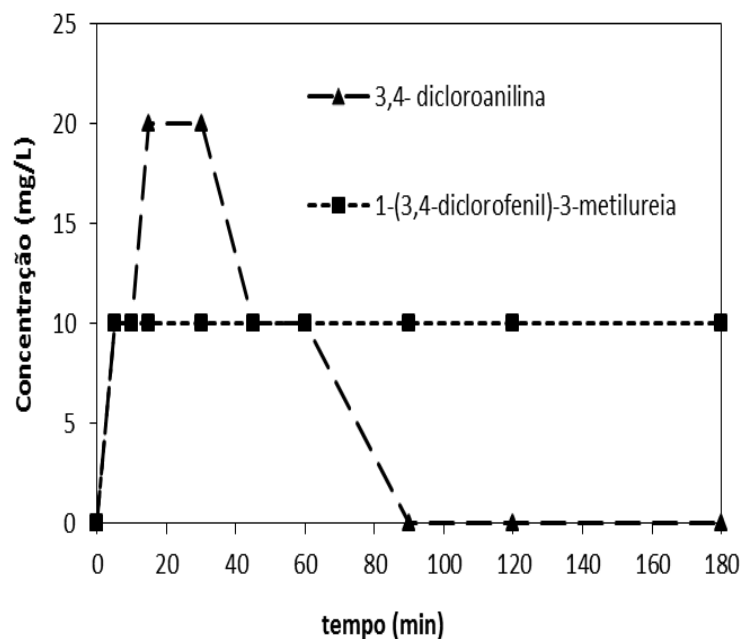


Figura 28: Formação dos subprodutos 3,4- Dicloroanilina e 1-(3,4)- Diclorofenil-3-metilureia para a vazão volumétrica de $13,9 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. Condições de operação: $[\text{COT}] = 100 \text{ mg/L}$, $C_0 = 215,83 \text{ mg/L}$; $[\text{NaCl}] = 0,05\text{M}$; $\text{pH} = 3,0$; $T = 25^\circ\text{C}$; $j = 30 \text{ mA/cm}^2$.

5.3.2 Mineralização da solução

Não houve uma diferença significativa no processo de mineralização para as duas vazões volumétricas de estudo, conforme se verifica na Figura 29.

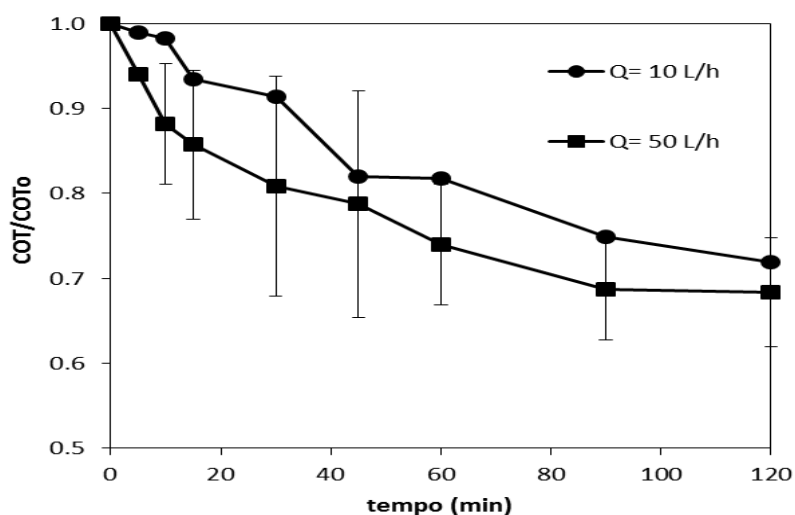


Figura 29: Mineralização do herbicida diuron. Condições de operação: $[\text{COT}] = 100 \text{ mg/L}$, $C_0 = 215,83 \text{ mg/L}$; $[\text{NaCl}] = 0,05\text{M}$; $\text{pH} = 3,0$; $T = 25^\circ\text{C}$; $j = 30 \text{ mA/cm}^2$.

Transcorridos 120 min do processo, nota-se uma mineralização do efluente em torno de 30%. Porém, é sabido que nas duas primeiras horas do processo obteve-se total degradação do composto principal e, com isso, pode-se dizer que a carga orgânica residual deve-se aos prováveis subprodutos gerados, os quais são de difícil mineralização via oxidação eletroquímica. Logo, faz-se necessário a combinação de outro processo oxidativo para chegar a total mineralização dos compostos presentes na solução modelo.

O monitoramento da eficiência de corrente para a mineralização (MCE) foi determinada utilizando a Eq. (61) (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015) e o consumo de energia específico consumido por unidade de massa mineralizada (EC_{TOC}) foi determinada utilizando a Eq. (62) (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015):

$$MCE (\%) = \frac{nFV_s(\Delta TOC)}{4.32 \times 10^7 mIt} \times 100 \quad (61)$$

$$EC_{TOC} (kWh(g TOC)^{-1}) = \frac{E_{cell}It}{(\Delta TOC)V_s} \quad (62)$$

onde n é o número de elétrons, V_s é o volume da solução (dm^3), F é a constante de Faraday ($F = 96,485 C/mol$), I é a corrente aplicada (A), $4,32 \times 10^7$ é o fator de conversão por unidade de homogeneização ($= 3600 s h^{-1} \times 12000 mg C/mol$) e m é o número de átomos de carbono presente na molécula do diuron.

A baixa eficiência de corrente (Figura 30) para a mineralização certifica que tal processo também ocorre devido à oxidação indireta com fortes oxidantes gerados eletroquimicamente na superfície do eletrodo durante a eletrólise. Como foi utilizado eletrólito suporte NaCl e pH= 3 através da adição de solução de $[HCl] = 0,05M$, houve presença significativa de íons cloreto (Cl^-) (Eq. (46) e Eq. (47)) e, a partir disso, pode-se concluir que a espécie predominante foi o $Cl_{2(aq)}$ ($E^0 = 1,36V/SHE$) e $HClO$ ($E^0 = 1,49V/SHE$).

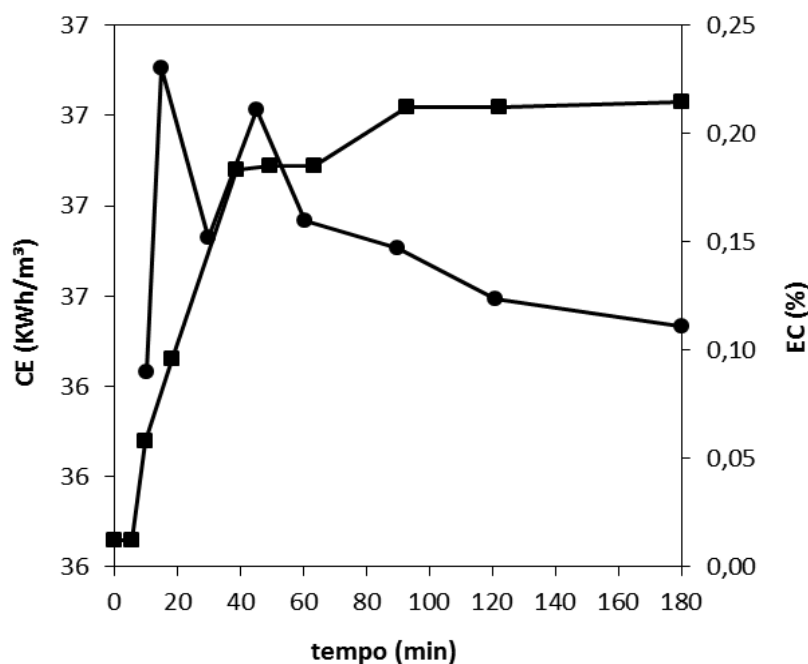


Figura 30: Consumo energético (■) e eficiência de corrente (●) da eletrólise do diuron. Condições de operação: [COT]= 100 mg/L, C_0 = 215,83 mg/L; [NaCl]= 0,05M; pH= 3,0; T= 25°C; j = 30 mA/cm².

5.4. Teste da Toxicidade

Com o intuito de avaliar a toxicidade do efluente que contém o diuron comercial antes e depois do processo da degradação eletroquímica, foram utilizadas, como organismo-teste, algas da espécie *Pseudokirchneriella subcapitata* que possuem uma coloração verde e pertencem ao grupo das clorofíceas. De acordo com PRADO *et al.* (2011) e LIU *et al.* (2013), frente a outros tipos de organismos-teste, as algas são mais utilizadas por serem mais sensíveis a certos compostos, como é o caso dos herbicidas, além de possuir ciclo de vida acelerado, elevada taxa de crescimento, facilidade de cultivo e conservação em laboratório. Para estimar a concentração letal ou efetiva mediana (CE_{50}) do diuron comercial, foi utilizado o método *trimmed Spearman–Karber* (HAMILTON *et al.*, 1977).

Os resultados obtidos antes e após a degradação eletroquímica, para ambas vazões estudadas, foram $CE_{50}(72 \text{ hrs}) = 2,09\%$ e $CE_{50}(72 \text{ hrs}) = 0\%$, respectivamente, mostrando que todas as amostras, após o tratamento, apresentaram concentrações que inibiram a taxa de crescimento das algas, ou seja, houve um aumento da toxicidade. Tal fato pode ser explicado pela geração de subprodutos organoclorados que são altamente tóxicos (CASTAÑÓN *et al.*, 2016). Além disso, os compostos inertes- que atuam como solventes, emulsionantes, tensoativos e/ ou conservantes- presentes na composição do diuron comercial podem ser

quimicamente ativos (COX e SURGAN, 2006), desempenhando atividade tóxica por si próprios ou por interação com o composto ativo. KROON *et al.* (2015) constataram que os biomarcadores estrogênicos em juvenis do peixe *Lates calcarifer* aumentaram após a exposição à formulação comercial do diuron (Diurex[®] WG), porém o mesmo não foi observado para o composto padrão, indicando uma resposta estrogênica para os aditivos.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A caracterização do reator eletroquímico concêntrico com entrada tangencial foi obtida através do estudo da distribuição de tempos de residência e da transferência de massa. O aumento da vazão volumétrica faz com que o reator de estudo tenda a possuir atributos de reatores do tipo mistura perfeita enquanto que para baixas vazões, o mesmo possui características de reator pistonado, porém com grande dispersão. O escoamento predominante foi o laminar, fato este observado através da correlação empírica encontrada: $Sh = 3,99 Re^{0,41} Sc^{0,33}$. Com o intuito de observar o desempenho do reator eletroquímico, a degradação do herbicida diuron foi estudada e constatou-se que seu desaparecimento aconteceu em 120 min, porém somente 30% do composto foi mineralizado. Os resultados após a degradação eletroquímica para as vazões volumétricas estudadas mostraram que todas as amostras apresentaram concentrações do herbicida que inibiram a taxa de crescimento das algas, ou seja, houve um aumento da toxicidade proveniente dos subprodutos gerados. Partindo-se destas observações, pode-se inferir que o processo eletrolítico estudado não é eficiente para a mineralização completa do diuron comercial de forma direta. Mas, este processo leva oxidação do cloreto (Cl^-) para hipoclorito (ClO^-) que é um agente oxidante e este íon que irá reagir com o composto promovendo a sua degradação por oxidação. Com isso, são necessárias mudanças na estrutura do reator ou a inserção de promotores de turbulência para que o mesmo possua uma maior eficiência.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELWAHAB, O.; AMIN, N.K.; EL-ASHTOUKHY, E-S.Z. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 163, p. 711-716, 2009.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12648: ecotoxicologia aquática – método de ensaio com algas (Chlorophyceae). Rio de Janeiro, 2011.
- AFONSO, J. C.; LIMA, R.M.de; WILDHAGEN, G. R. S. da; CUNHA, J. W. S.D. da. Removal of ammonium ion from produced waters in petroleum offshore exploitation by a batch single-stage electrolytic process, *Journal of Hazardous Materials*, 161, p. 1560-1564, 2009.
- AGRAW. Complete guide to generic pesticides. (2007) Disponível em: <http://www.agrow.com/multimedia/archive/00053/DS258_58994a_53150a.pdf>. Acessado em 09/03/2016.
- ALBUQUERQUE, I.L.T.; CALVACANTI, E.B.; VILAR, E.O. Mass transfer study of electrochemical processes with gas production, *Chemical Engineering and Processing*, 48, p. 1432-1436, 2009.
- 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.
- BABU B.R.; VENKATESAN P.; KANIMOZHI, R.; AHMED, B. C.; Removal of pharmaceuticals from wastewater by electrochemical oxidation using cylindrical flow reactor and optimization of treatment conditions, *J Environ Sci Health A*, 44 ,p. 985–94, 2009.
- BAHRI, M.A.; 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.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- BARD, A. J.; PARSONS, R.; JORDAN, J. *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker Inc, 1985.
- BARRANGER, A.; AKCHA, F.; ROUXEL, J.; BRIZARD, R.; MAUROUARD, E.; PALLUD, M.; MENARD, D.; TAPIE, N.; BUDZINSKI, H.; BURGEOT, T.; BENABDELMOUNA, A. Study of genetic damage in the Japanese oyster induced by an environmentally-relevant exposure to diuron: Evidence of vertical transmission of DNA damage, *Aquatic Toxicology*, 146, p. 93–104, 2014.
- BLAISE, C.; FORGET, G.; TROTTIER, S. Toxicity screening of aqueous samples using a cost-effective 72-h exposure *Selenastrum capricornutum* assay, *Journal of Environmental Toxicology*, New York, 15, p. 352-359, 2000.
- BEDMAR, P. A. *Isotopos em Hidrologia*. Editora Alhambra SA, Madrid, 1972.
- BERRICH, E.; ALOUI, F.; LEGRAND, J. Experimental validation and critical analysis of inverse method in mass transfer using electrochemical sensor, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 44, p. 253–263, 2013.
- BONFATTI, F.; FERRO, S.; LAVEZZO, F.; MALACARNE, M.; LODI, G.; BATTISTI, A. Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate II. Role of Active Chlorine Mediation, *Journal of The Electrochemical Society*, 147, p. 592-596, 2000.
- BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A.; Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chemical Reviews*, 109, p. 6570–6631, 2009.
- 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.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 603-643, 2015.

- CARPENTER, N.G.; ROBERTS, E.P.L. Mass transport and residence time characteristics of an oscillatory flow electrochemical reactor, *Chemical Engineering Research and Design*, 77, p. 212-217, 1999.
- 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.
- CARTA, R.; PALMAS, S.; POLCARO, A.M.; TOLA, G. Behavior of a carbon felt flow by electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991.
- CASTAÑÓN, J. H.; MAYER- GALÍNDEZ, J.; ORDAZ, N. R.; MARTÍNEZ-ROCHA, L.; PARTIDA-PEÑA J. C.; MONTINEL-MARRÓN, E.; TEPOLE-SANTOYO, F. Biodegradation of the herbicide Diuron in a packed bed channel and a double biobarrier with distribution of oxygenated liquid by airlift devices: influence of oxygen limitation, *New Biotechnology*, 33(1), p. 7-15, 2016.
- 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.
- CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research*, 44. p. 2997-3027, 2010.
- CLAVER, A.; ORMAD, P.; RODRÍGUEZ, L.; J OVELLEIRO, J. L. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain), *Chemosphere*, 64, p. 1437–1443, 2006.
- COEURET, F.; Introducción a la Ingeniería Electroquímica, *Editorial Reverté, S.A.*, cap. 4, p. 77-81, España, 1992.
- COLLI, A.N.; TOELZER, R.; BERGMANN, M.E.H.; BISANG, J.M. Mass-transfer studies in an electrochemical reactor with a small interelectrode gap, *Electrochimica Acta*, 100, p. 78–84, 2013.
- COMNINELLIS, CH. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/ combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochimica Acta*, 39, p. 1857-1862, 1994.

- COMNINELLIS, CH.; NERINI, A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, p. 23-28, 1995.
- COX, C.; SURGAN, M. Unidentified inert ingredients in pesticides: implications for human and environmental health. *Environ. Health Perspect.* 114, p.1803-1806, 2006.
- DAGES, C.; SAMOUËLIAN, A.; NEGRO, S.; STORCK, V.; HUTTEL, O.; VOLTZ, M. Seepage patterns of Diuron in a ditch bed during a sequence of flood events, *Science of the Total Environment*, 537, p. 120–128, 2015.
- DBIRA, S.; BENSALAH, N.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A.; BEDOUI, A. The electrolytic treatment of synthetic urine using DSA electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 744, p. 62-68, 2015.
- DANCKWERTS, P.V. Continuous flow systems. Distribution of residence times, *Chem. Engng Sci*, 2, p.1-13, 1953.
- EXPÓSITO, E.; VALERO, D.; GARCÍA-GARCÍA, V.; ALDAZ, A.; MONTIEL, V. Electrochemical treatment of wastewater from almond industry using DSA-type anodes: Direct connection to a PV generator, *Separation and Purification Technology*, 123, p. 15–22, 2014.
- FAO- Food and Agriculture Organization of United Nations: FAO Statistical Yearbook 2013. Disponível em: < <http://www.fao.org/docrep/018/i3107e/i3107e01.pdf> > Acessado em 05/03/2106.
- FATTA-KASSINO, D.; VASQUES, M. I.; KUMMERER, K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency, *Chemosphere*, p. 693-709, 2011.
- 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.
- FENG, J.; ZHENG, Z.; LUAN, J.; LI, K.; WANG, L.; FENG, J. Gas–liquid hybrid discharge-induced degradation of diuron in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 164, p. 838–846, 2009.

- FLORENZA, X.; SOLANO, A. M. S.; CENTELLAS, F.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E.; SEGURA-GARCIA, S. Degradation of the azo dye Acid Red 1 by anodic oxidation and indirect electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. Relationship between decolorization, mineralization and products, *Electrochimica Acta*, 142, p. 276–288, 2014.
- FRÍAS-FERRER, A.; TUDELA, I.; LOUISNARD, O.; SÁEZA, V.; ESCLAPEZ, M. D.; DÍEZ-GARCÍA, M. I.; BONETEC, P.; GONZÁLEZ-GARCÍA, J. Optimized design of an electrochemical filter-press reactor using CFD methods, *Chemical Engineering Journal*, 169, p. 270–281, 2011.
- GENÇTEN, M.; ÖZCAN, A. A detailed investigation on electro-Fenton treatment of propachlor: Mineralization kinetic and degradation intermediates, *Chemosphere*, 136, p. 167-173, 2015.
- GIRALDO, A. L.; ERAZO-ERAZO, E. D.; FLÓREZ-ACOSTA, O. A.; SERNA-GALVIS, E. A.; TORRES-PALMA, R. A. Degradation of the antibiotic oxacillin in water by anodic oxidation with Ti/IrO₂ anodes: Evaluation of degradation routes, organic by-products and effects of water matrix components, *Chemical Engineering Journal*, 279, p. 103–114, 2015.
- GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 9, p. 335-352, 1987.
- GOODRIDGE, F.; SCOTT, K. – *Electrochemical Process Engineering*, Nova Iorque, Plenum Press, 1995, 312 p.
- GZMÁN-DUQUE, F. L.; PALMA-GOYES, R. E.; GONZÁLEZ, I.; PEÑUELA, G.; TORRES-PALMA, R. A. Relationship between anode material, supporting electrolyte and current density during electrochemical degradation of organic compounds in water, *Journal of Hazardous Materials*, 278 p. 221–226, 2014.
- HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C., THURSTON, R.V.. Trimmed Spearman–Karber method for estimating median lethal concentration in toxicity bioassays, *Environ. Sci. Technol.* 11, p.714–719, 1977.

- HEIKKI Särkk; BHATNAGAR, A.; SILLANP, M. Recent developments of electro-oxidation in water treatment—A Review, *Journal of Eletroanalytical Chemistry*, doi: 10.1016/j.jelechem.2015.06.016, 2015.
- HERNÁNDEZ, F. G.; WANG, J. A.; GÓMEZ, R.; BOKHIMI, X.; LARTUNDO, L.; MANTILLAE, A. Structural modifications in Au/Al₂O₃–CeO₂ mixed oxides as a function of Ce⁴⁺ content and its effects in the mineralization of the herbicide diuron, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 243, p. 23– 32, 2012.
- HUOVINEN, M.; LOIKKANEN, J.; NAARALA, J.; VÄHÄKANGAS, K. Toxicity of diuron in human cancer cells, *Toxicology in Vitro*, 29, p. 1577-1586, 2015.
- IBRAHIM, D. S.; VEERABAHU, C.; PALANI, R.; DEVI, S.; BALASUBRAMANIAN, N. Flow dynamics and mass transfer studies in a tubular electrochemical reactor with a mesh electrode. *Computers & Fluids*, 73 p. 97–103, 2013.
- IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística: Levantamento Sistemático da Produção Agrícola 2015. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201504.pdf> Acessado em 09/03/2016.
- IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística: Levantamento Sistemático da Produção Agrícola 2016. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201601.pdf> Acessado em 09/03/2016.
- KHONGTHON, W.; JOVANOVIC, G.; YOKOCHI, A.; SANGVANICH, P.; PAVARAJARN, V. Degradation of diuron via an electrochemical advanced oxidation process in a microscale-based reactor, *Chemical Engineering Journal*, doi:10.1016/j.cej.2016.02.042, 2016.
- KIM, K-H.; IHM , S-K. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review, *Journal of Hazardous Materials*. 186, p. 16-34, 2011.
- KÖRBAHTI, B. K.; TANYOLAÇ, A. Continuous electrochemical treatment of simulated industrial textile wastewater from industrial components in a tubular reactor, *J Hazard Mater*, 170, p. 771–8, 2009.

- KRAFT, A.; STADELMANN, M.; BLASCHKE, M.; Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process, *Journal of Hazardous Materials*, 103, p. 247–261, 2003.
- KROON, F. J.; HOOK, S. E.; METCALFE, S.; JONES, D. Altered levels of endocrine biomarkers in juvenile barramundi, *Lates calcarifer* (Bloch), following exposure to commercial herbicide and surfactant formulations, *Environ. Toxicol. Chem*, 34 (8), p.1881-1890, 2015.
- KUMAR, S.; SINGH, S.; SRIVASTAVA, V. C. Electro-oxidation of nitrophenol by ruthenium oxide coated titanium electrode: Parametric, kinetic and mechanistic study, *Chemical Engineering Journal*, 263, p. 135–143, 2015.
- LEGENTILHOMME, P.; LEGRAND, J. The effects of inlet conditions on mass transfer in annular swirling decaying flow, *Int j. Heat Mass Transfer*, 34, p. 1281-1291, 1991.
- LEGENTILHOMME, P.; AOUABED, H.; LEGRAND, J. Developing mass transfer for annular swirling decaying flow induced by means of a tangential inlet, *The Chemical Engineering Journal*, 52, p. 137-147, 1993.
- LEGRINO, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.* 93, p. 671-698, 1993.
- LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering. 3ª Edição. New York: John Wiley and Sons, 2004.
- LI, G.; ZHU, M.; CHEN, J.; LI, Y.; ZHANG, X. Production and contribution of hydroxyl radicals between the DSA anode and water interface, *Journal of Environmental Sciences*, 23, p. 744–748, 2011.
- LIU, S. S.; WANG, C. L.; ZHANG, J.; ZHU, X. W.; LI, W. Y. Combined toxicity of pesticide mixtures on green algae and photobacteria, *Ecotox. Environ*, 95, p.98-103, 2013.
- MALATO, S.; CÁCERES, J.; ALBA, A. R. F.; PIEDRA, L.; HERNANDO, M. D.; AGUERA, A.; VIDAL, J. Photocatalytic Treatment of Diuron by Solar Photocatalysis: Evaluation of Main Intermediates and Toxicity, *Environmental Science & Technology*, 37, p. 2516–2524, 2003.

- MALPASS, G. R. P.; MIWA, D.W.; MACHADO, S.A.S.; OLIVI, P.; MOTHEO, A.J. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA[®] electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 137, p. 565-572, 2006.
- MARTINEZ-DELGADILLO, S. A.; MOLLINEDO-PONCE, H.; MENDOZA-ESCAMILLA, V.; BARRERA-DIAZ, C. Residence time distribution and back-mixing in a tubular electrochemical reactor operated with different inlet flow velocities, to remove Cr(VI) from wastewater, *Chem Eng J*, 165, p. 776–83, 2010 (a).
- MARTÍNEZ-DELGADILLO, S.A.; MORALES-MORA, M. A.; BARCELÓ-QUINTAL, I. D. Electrocoagulation treatment to remove pollutants from petroleum refinery wastewater, *Sustain Environ Res*, 20 (4), p. 227–31, 2010 (b).
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chemical Society Reviews*, 35, p. 1324–1340, 2006.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. A general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 87, p 105–145, 2009.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ROCHA, J.H. B.; GOMES, M.M. S.; SANTOS, E. V. dos; MOURA, E.C. M. de; SILVA, D. R. da; QUIROZ, M.A. Electrochemical degradation of Novacron Yellow C-RG using boron-doped diamond and platinum anodes: Direct and Indirect oxidation, *Electrochimica Acta*, 140, p. 419-426, 2014.
- MEIJIDE, J.; GÓMEZ, J.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Degradation of thiamethoxam by the synergetic effect between anodic oxidation and Fenton reactions, *J. Hazard. Mater.* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.064>.
- MOOK, W. T.; ISSABAYEVA, G.; AROUA, M. K. Prospective applications of renewable energy based electrochemical systems in wastewater treatment: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, p. 36-46, 2014.
- MOURA D.C.; QUIROZ, M. A.; SILVA, D. R.; SALAZAR, R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Electrochemical degradation of Acid Blue 113 dye using TiO₂-nanotubes decorated with PbO₂ as anode, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2015.
- MUSTOE, L. H.; WRAGG, A. A. Concentration-time behaviour in a recirculating electrochemical reactor system using a dispersed plug-flow model, *Journal of Applied Electrochemistry*, 8, 467-472, 1978.

- SOUZA, F. L.; AQUINO, J. M.; MIWA, D. W.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on DSA[®] electrode, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, p. 811–818, 2014.
- NASS-EL, M. H.; ZUHAIR-AL, S.; LOBANEY-AL, A. Treatment of Petroleum Refinery Wastewater by Continuous Electrocoagulation, *International Journal of Engineering Research & Technology*, 2, p. 2144-2150, 2013.
- NETO, S. A.; ANDRADE, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA[®] compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect, *Electrochimica Acta*, 54, p. 2039–2045, 2009.
- NETO, S. R. F.; LEGENTILHOMME, P.; LEGRAND, J. Finite element simulation of mass transfer in laminar swirling decaying flow induced by means of a tangential inlet in an annulus. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 190, p. 4713- 4731, 2001.
- NOUGADÈRE, A.; RENINGER, J-C.; VOLATIER, J-L.; LEBLANC, J-C. Chronic dietary risk characterization for pesticide residues: A ranking and scoring method integrating 79 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.; EDELAHI, M. C.; OTURAN, N.; KACEMI, K.E.; AARON, J-J. Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process, *Applied Catalysis B: Environmental*, 97, p. 82–89, 2010.
- PALMA-GOYES, R. E.; GUZMÁN-DUQUE, F. L.; PEÑUELA, G.; GONZÁLEZ, I.; NAVA, J. L.; TORRES-PALMA, R. A. Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products, *Chemosphere*, 81, p. 26–32, 2010.
- PALMA-GOYES, R. E.; VAZQUEZ-ARENAS, J.; OSTOS, C.; FERRARO, F.; TORRES-PALMA, R. A, GONZÁLEZ, I. Microstructural and electrochemical analysis of Sb₂O₅

- doped-Ti/RuO₂- ZrO₂ to yield active chlorine species for ciprofloxacin degradation, *Electrochimica Acta*, 213, p. 740–751, 2016.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes, *Electrochimica Acta*, 51, p. 191–199, 2005.
- PIPI, A. R. F.; NETO, S. A.; ANDRADE, A. R. Electrochemical Degradation of Diuron in Chloride Medium using DSA® Based Anodes, *Journal Brazilian Chemistry Society*, 24, p. 1259-1266, 2013.
- PIPI, A.R.; SIRÉS, I.; ANDRADRE, A. R.; BRILLAS, E. Application of electrochemical advanced oxidation processes to the mineralization of the herbicide diuron, *Chemosphere*, 109, p. 49-55, 2014.
- PONCE-DE-LEÓN, C.; READE, G. W.; WHYTEB, I.; MALEB, S.E.; WALSH, F.C. Characterization of the reaction environment in a filter-press redox flow reactor, *Electrochimica Acta*, 52, p. 5815–5823, 2007.
- PRADO, R.; RIOBOO, C.; HERRERO, C.; CID, Á. Characterization of cell response in *Chlamydomonas moewusii* cultures exposed to the herbicide paraquat: Induction of chlorosis, *Aquat. Toxicol.* 102, p. 10-17, 2011.
- 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.
- RABAAOUIA, N.; SAADA, M. E. K.; MOUSSAOUIA, Y.; ALLAGUIB, M. S.; BEDOUIA, A.; ELALOUIA, E. Anodic oxidation of o-nitrophenol on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation, *Journal of Hazardous Materials*, 250–251, p. 447–453, 2013.
- RAMALHO, A. M. Z.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SILVA, D. R. da. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates, *Fuel*, 89, p. 531–534, 2010.
- RECIO, F. J.; HERRASTI, P.; VAZQUEZ, L.; PONCE-DE-LEÓN, C.; WALSH, F.C. Mass transfer to a nanostructured nickel electrodeposit of high surface area in a rectangular flow channel, *Electrochimica Acta*, 90, p. 507–513, 2013.

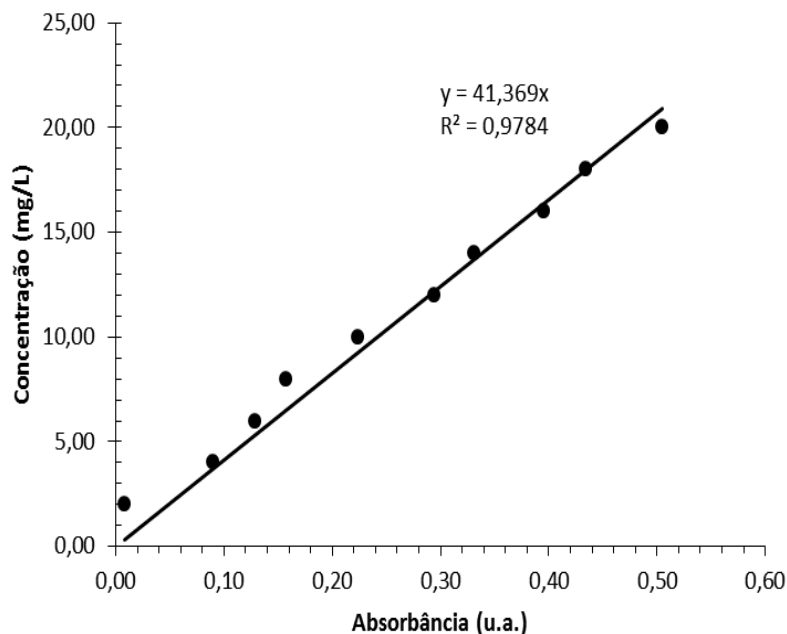
- REN, X.; CUI, Z.; SUN, Y. Theoretical studies on degradation mechanism for OH-initiated reactions with diuron in water system, *Journal of Molecular Modeling*, 20:2280, 2014.
- ROCHA, M. S.; ARNOLD, L. L.; DODMANE, P. R.; PENNINGTON K. L.; QIU, F.; CAMARGO, J. L.V. De.; COHEN, S. M. Diuron metabolites and urothelial cytotoxicity: In vivo, in vitro and molecular approaches, *Toxicology*, 314, p. 238-246, 2013.
- ROCHA, P. R. R.; FARIA, A. T.; SILVA, G. S. da; QUEIROZ, M. L. R. de; GUIMARÃES, F. C. N.; TIRONI, S. P.; GALON, L.; SILVA, A. A. da. Half-life of diuron in soils with different physical and chemical attributes, *Ciência Rural*, 43-11, p.1961-1966, 2013.
- ROCHA-FILHO, R. C.; AQUINO, J. M.; RUOTOLO, L. A. M.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β -PbO₂ and DSA[®] anodes, *Chemical Engineering Journal*, 251, p. 138–145, 2014.
- RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. (Ed). Guia de Herbicidas. p. 592, 2005.
- RONDON R.; AKCHA, F.; ALONSO, P.; MENARD, D.; ROUXEL, J.; MONTAGNANI, C.; MITTA, G.; COSSEAU, C.; GUNAU, C. Transcriptional changes in *Crassostrea gigas* oyster spat following a parental exposure to the herbicide diuron, *Aquatic Toxicology*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2016.03.007>, 2016.
- ROSAS, J. M.; VICENTE, F.; SAGUILLO, E.G.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Remediation of soil polluted with herbicides by Fenton-like reaction: Kinetic model of diuron degradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, p. 252-260, 2014.
- SA de, M.S.; SHEMILT, L. W.; SUEGIARTU, I.V. Mass Transfer in the Entrance Region for Axial and Swirling Annular Flow, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 69, 1991.
- SALEH, A.; FUMANI, N. S.; MOLAEI, S. Microfunnel-supported liquid-phase microextraction: application to extraction and determination of Irgarol 1051 and Diuron in the Persian Gulf seawater samples, *Journal of Chromatography A*, 1356, p. 32-37, 2014.
- SANTOS, J.L.C.; GERALDES, V.; VELIZAROV, S.; CRESPO, J.G. Characterization of fluid dynamics and mass-transfer in an electrochemical oxidation cell by experimental and CFD studies, *Chem. Eng. J.*, 157, p. 379–392, 2010.

- SARAVANATHAMIZHAN, R.; PARANTHAMAN, R.; BALASUBRAMANIAN, N. Tanks in series model for continuous stirred tank electrochemical reactor, *Ind Eng Chem Res*, 47, p. 2976–84, 2008 (a).
- SARAVANATHAMIZHAN, R.; PARANTHAMAN, R.; BALASUBRAMANIAN, N.; BASHA, A. C. Residence time distribution in continuous stirred tank electrochemical reactor, *Chem Eng J*, 142, p. 209–16, 2008 (b).
- SÄRKKÄ M.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Recent developments of electro-oxidation in water treatment –A Review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. PII: S1572-6657(15)00294-5 DOI: doi: 10.1016/j.jelechem.2015.06.016 Reference: JEAC 2163, 2015.
- SATYANARAYAN, S.; SZPYRKOWICZA, L.; KAULB, S.N.; NETIB R. N. Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater, *Water Research*, 39, p.1601–1613, 2005.
- SCOTT, K. Electrochemical reaction engineering. University of Michigan, publishing house Academic Press, 1991.
- SILLANPÄÄ, M.; PULKKA, S.; MARTIKAINEN, M.; BHATNAGAR, A. Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water – A Review, *Separation and Purification Technology*, 132, p. 252-271, 2014.
- SOLÍS, R. R.; RIVAS, F. J.; MARTÍNEZ-PIERNAS, A.; AGÜERA, A. Ozonation, photocatalysis and photocatalytic ozonation of diuron. Intermediates identification, *Chemical Engineering Journal*, 292, p. 72–81, 2016.
- STASINAKIS, A. S.; KOTSIFA, S.; GATIDOU, G.; MAMAI, D. Diuron biodegradation in activated sludge batch reactors under aerobic and anoxic conditions, *Water research*, 43, p. 1471 – 1479, 2009.
- TAN, C.; GAO, N.; CHU, W.; LI, C.; TEMPLETON, M. R. Degradation of diuron by persulfate activated with ferrous ion, *Separation and Purification Technology*, 95, p. 44–48, 2012.
- TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. – *Eletroquímica*, EPUSP, São Paulo, p. 224, 1998.
- TRASATTI, S. Eletrocatalysis: understanding the success of DSA[®], *Electrochimica Acta*, 45, p. 2377-2385, 2000.

- TRINDAD, P.; WALSH, F. Conversion expressions for electrochemical reactors which operate under mass transport controlled reaction conditions, part I: Batch Reactor, PFR and CSTR., *Int. J. Engng.*, 14, p. 431-441, 1998.
- UNITED STATES DEPARTMENT OF PESTICIDE REGULATION. Pesticide Chemistry Database, *Environmental Monitoring Branch*, 2003.
- VIJAYAKUMAR, V.; SARAVANATHAMIZHAN, R.; BALASUBRAMANIAN, N. Electro oxidation of dye effluent in a tubular electrochemical reactor using $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ anode, *Journal of Water Process Engineering*, 9, p. 155–160, 2016.
- ZANTA, C.L.P.S.; SANTOS, M.R.G.; GOULART, M. O. F.; TONHOLO, J. The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater, *Chemosphere*, 64, p. 393-399, 2006.
- ZHENG, Y-M.; YUNUS, R. F.; NANAYAKKARA, K. G. N.; PAUL CHEN, J. Electrochemical Decoloration of Synthetic Wastewater Containing Rhodamine 6G: Behaviors and Mechanism. *Industrial Engineering. Chemistry Research*, 51, p. 5953–5960, 2012.
- WALSH, FRANK C. A first course in electrochemical engineering. Department of Chemistry, University of Portsmouth, England, Editora ECC, p.381, 1993.
- WANG, J.; LI, T.; ZHOU, M.; LI, X.; YU J. Characterization of hydrodynamics and mass transfer in two types of tubular electrochemical reactors. *Electrochimica Acta*, 173, p. 698–704, 2015.
- WEHNER, J. F.; WILHELM, R. H. Boundary conditions of flow reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 6, 89-93, 1956.
- WILK, J. A review of measurements of the mass transfer in minichannels using the limiting current technique, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 57, 242–249, 2014.
- WRAGG, A. A.; LEONTARITIS, A. A.; Local mass transfer and current distribution in baffled and unbaffled parallel plate electrochemical reactors, *Chemical Engineering Journal*, 166, p.1-10, 1997.
- WU. J.; ZHANG, H.; OTURAN, N.; WANG, Y.; CHEN, L.; OTURAN, M. A. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA ($\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{--IrO}_2$) anode, *Chemosphere*, 87, p.614–620, 2012

ANEXOS

Anexo A: AJUSTE DA CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA NA ANÁLISE DA DTR



A 1: Curva de calibração para a DTR.

Anexo B: DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS ADIMENSIONAIS ATRAVÉS DO TEOREMA DE Π DE BUCKINGHAM

As correlações adimensionais são formadas a partir de uma análise dimensional pela qual o sistema físico é formado por uma relação entre grupos adimensionais das variáveis envolvidas no processo. Essas correlações permitem avaliar um modelo em *scale-up*, possibilitando algumas mudanças e correções no projeto, além de observar de maneira mais econômica o desempenho do processo.

O reator eletroquímico em estudo possui fluxo ascendente e o único parâmetro possível de ser variado é a vazão (Q_v), uma vez que a distância dos eletrodos é fixa. Com isso, as variáveis dimensionais envolvidas são: coeficiente de difusão molecular (D_A), coeficiente médio de transferência de massa ($\overline{k_d}$), comprimento do escoamento (L), densidade do

eletrólito (ρ), velocidade média (v_m) e viscosidade dinâmica (μ). Elas estão descritas juntamente com suas dimensões na Tabela B1.

Tabela B 1: Variáveis dimensionais envolvidas neste estudo.

Variáveis (símbolo)	Dimensões
coeficiente de difusão molecular (D_A)	m^2/s
coeficiente médio de T.M. ($\overline{k_d}$)	m/s
comprimento do escoamento (L)	m
densidade do eletrólito (ρ)	Kg/m^3
velocidade média (v_m)	m/s
viscosidade dinâmica (μ)	$Kg/(ms)$

O Teorema π de Buckingham mostra uma técnica sistemática para determinar grupos adimensionais que regem os problemas, facilitando a experiência e a compreensão do problema físico. Considerando as variáveis dependentes entre si no sistema em estudo, nota-se que o mesmo possui seis variáveis dependentes (N), três dimensões independentes (K) e três grupos adimensionais (N-K).

- Variáveis dependentes (N) = 6; ($D_A, \overline{k_d}, \rho, v_m, \mu, L$)
- Dimensões independentes (K) = 3; (Kg, m, s)
- Grupos adimensionais (N-K) = 3; (π_1, π_2, π_3)

Fazendo a correlação de cada grupo adimensional, tem-se:

$$1) \pi_1 = f(v_m, \rho, L, \mu)$$

$$\pi_1 = \left(\frac{m}{s}\right)^a \times \left(\frac{Kg}{m^3}\right)^b \times m^c \times \left(\frac{Kg}{ms}\right) = m^0 \times Kg^0 \times s^0$$

Logo:

$$m: a - 3b + c - 1 = 0 \rightarrow c = -1$$

$$Kg: b + 1 = 0 \rightarrow b = -1$$

$$s: -a - 1 = 0 \rightarrow a = -1$$

Com isso, tem-se:

$$\pi_1 = \left(\frac{m}{s}\right)^{-1} \times \left(\frac{Kg}{m^3}\right)^{-1} \times m^{-1} \times \left(\frac{Kg}{ms}\right) = \frac{1}{v_m} \times \frac{1}{\rho} \times \frac{1}{L} \times \mu$$

$$\pi_1 = \frac{\mu}{v_m \rho L} = \frac{1}{Re}$$

$$2) \pi_2 = f(v_m, \rho, L, \overline{k_d})$$

$$\pi_2 = \left(\frac{m}{s}\right)^a \times \left(\frac{Kg}{m^3}\right)^b \times m^c \times \left(\frac{m}{s}\right) = m^0 \times Kg^0 \times s^0$$

Logo:

$$Kg: b = 0$$

$$s: -a - 1 = 0 \rightarrow a = -1$$

$$m: a - 3b + c + 1 = 0 \rightarrow c = 0$$

Com isso, tem-se:

$$\pi_2 = \left(\frac{m}{s}\right)^{-1} \times \left(\frac{Kg}{m^3}\right)^0 \times m^0 \times \left(\frac{m}{s}\right) = \frac{1}{v_m} \times \overline{k_d}$$

$$\pi_2 = \frac{\overline{k_d}}{v_m}$$

$$3) \pi_3 = f(v_m, \rho, L, D_A)$$

$$\pi_3 = \left(\frac{m}{s}\right)^a \times \left(\frac{Kg}{m^3}\right)^b \times m^c \times \left(\frac{m^2}{s}\right) = m^0 \times Kg^0 \times s^0$$

Logo:

$$Kg: b = 0$$

$$s: -a - 1 = 0 \rightarrow a = -1$$

$$m: a - 3b + c + 2 = 0 \rightarrow c = -1$$

Com isso, tem-se:

$$\pi_3 = \left(\frac{m}{s}\right)^{-1} \times \left(\frac{Kg}{m^3}\right)^0 \times m^{-1} \times \left(\frac{m^2}{s}\right) = \frac{1}{v_m} \times \frac{1}{L} \times D_A$$

$$\pi_3 = \frac{D_A}{v_m L}$$

Encontrados os grupos adimensionais, tem-se a seguinte relação:

$$\frac{\pi_2}{\pi_3} = \frac{\overline{k_d}}{v_m} \times \frac{v_m L}{D_A} = \frac{\overline{k_d} L}{D_A} = Sh$$

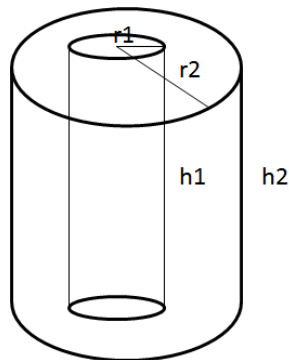
$$\frac{\pi_3}{\pi_1} = \frac{v_m \rho L}{\mu} \times \frac{D_A}{v_m L} = \frac{\rho D_A}{\mu} = \frac{1}{Sc}$$

Logo, a correlação empírica representativa do sistema em estudo é:

$$\overline{Sh} = f(Re, Sc)$$

Essa correlação diz que a transferência de massa é função das propriedades cinemáticas (Re) e fluidodinâmicas (Sc) do sistema.

Anexo C: DETERMINAÇÃO DA ÁREA EFETIVA DO ÂNODO DSA® E DO CÁTODO DE AÇO INOX 316



1- Ânodo: $d_1 = 6\text{ cm} \longrightarrow r_1 = 3\text{ cm}$ (d= diâmetro, h= altura e r= raio)

2- Cátodo: $d_2 = 8\text{ cm} \longrightarrow r_2 = 4\text{ cm}$

$h_1 = h_2 = 12\text{ cm}$

C.1. Cálculo da área efetiva do ânodo DSA®

Como o ânodo é bidimensional, a área efetiva será a própria área da superfície lateral. Com isso, tem-se:

$$A_{sup.lateral} = r1 \times 2 \times \pi \times h1 \quad (63)$$

$$A_{sup.lateral} = 3cm \times 2 \times \pi \times 12cm = 226,2 \text{ cm}^2 \quad (64)$$

C.2. Cálculo da área efetiva do cátodo aço inox 316

$$A_{sup.lateral} = r2 \times 2 \times \pi \times h2 \quad (65)$$

$$A_{sup.lateral} = 4cm \times 2 \times \pi \times 12cm = 301,6 \text{ cm}^2 \quad (66)$$

Como o cátodo é tridimensional, sua área efetiva foi encontrada a partir dos seguintes cálculos:

Sabe-se que 1cm² do cátodo contém 14 orifícios, em que 1 furo possui diâmetro de 0,15875 cm e comprimento (L) de 0,11cm. Com isso, a área ativa para um orifício é dada por:

$$A_{orificio} = d \times \pi \times L \quad (67)$$

$$A_{orificio} = 0,15875cm \times \pi \times 0,11 \text{ cm} \quad (68)$$

$$A_{orificio} = 0,0549 \text{ cm}^2 \quad (69)$$

A área de um furo é dada por:

$$A_{furo} = \frac{\pi \times d^2}{4} \quad (70)$$

$$A_{furo} = \frac{\pi \times (0,15875cm)^2}{4} = 0,01980 \text{ cm}^2 \quad (71)$$

Para uma área lateral de 301,6 cm² do cátodo, a área efetiva total do mesmo será:

$$A_{efetiva} = 2 \times (A_{sup.lateral} - A_{furo} \times 14) + 14 \times A_{orificio} \quad (72)$$

$$A_{\text{efetiva}} = 2 \times (301,6 \text{ cm}^2 - 0,01980 \text{ cm}^2 \times 14) + 14 \times 0,0549 \text{ cm}^2 \quad (73)$$

$$A_{\text{efetiva}} = 603,41 \text{ cm}^2 \quad (74)$$