

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

**ESTUDO HIDRODINÂMICO DE UM REATOR TIPO FILTRO-
PRENSA PARA DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS POR
PROCESSOS ELETROQUÍMICOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**

Autor: Marcus Paulo Rosa Barbosa

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

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, D.Sc.

ARACAJU-SE
JULHO DE 2018

ESTUDO HIDRODINÂMICO DE UM REATOR TIPO FILTRO-PRENSA PARA
DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS POR PROCESSOS ELETROQUÍMICOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS

Marcus Paulo Rosa Barbosa

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

Aprovada por:



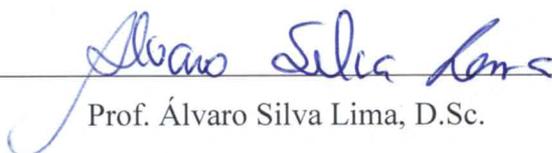
Prof^a. Elayne Emilia Santos Souza, D.Sc.



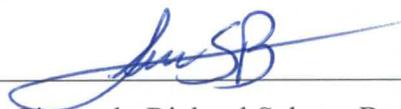
Prof. Joel Alonso Palomino Romero, D.Sc.



Prof^a. Katlin Ivon Barrios Eguiluz, D.Sc.



Prof. Álvaro Silva Lima, D.Sc.



Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, D.Sc.



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

ARACAJU-SE

JULHO DE 2018

Barbosa, Marcus Paulo Rosa

B238e Estudo hidrodinâmico de reator tipo filtro-prensa para degradação de pesticidas por processos eletroquímicos oxidativos avançados / Marcus Paulo Rosa Barbosa; orientação [de] Prof.^a Dr.^a Eliane Bezerra Cavalcanti, Prof.^o Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda – Aracaju: UNIT, 2018.

125 f. il ; 30 cm

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2018

Inclui bibliografia.

1. Reator filtro – prensa. 2. Eletro-Fenton. 3. Distribuição de tempos de residência. 4. Diuron. 5. Glifosato I. Barbosa, Marcus Paulo Rosa. II. Cavalcanti, Eliane Bezerra. (orient.). III. Banda, Giancarlo Richard Salazar. (orient.). IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 661.16

Aos meus pais.

Agradecimentos

À minha família, razão de toda a minha dedicação. À minha esposa, Ingryd, por todo amor, paciência e cumplicidade. Aos meus pais, José Paulo e Zenilda, pelo amor e apoio incondicional. À minha irmã, Aline, e meu sobrinho, Matheus, pelo incentivo e pela agradável companhia.

Aos professores Eliane Cavalcanti e Giancarlo Salazar Banda, pela orientação e confiança. Aos ilustres componentes da banca examinadora, cuja presença engrandece e valoriza o presente trabalho. Aos demais professores do PEP, por contribuírem para a minha formação.

Aos amigos do LTRE, Amanda, Danielle, Gláucia, Nayara, Paulo e Raul, por toda ajuda e pela agradável convivência. Às amigas do LEN, Carol e Isabelle, pelo apoio fundamental para realização desta pesquisa. Aos amigos da UFS, Jorge e Júlio, pela compreensão e auxílio na minha liberação, sem a qual não seria possível a conclusão deste trabalho.

Ao ITP, pela estrutura física dos laboratórios e equipamentos, que permitiram o desenvolvimento dos trabalhos de pesquisa.

A Deus, que proporcionou tudo isso, sempre colocando no meu caminho ótimas pessoas e as melhores oportunidades.

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

ESTUDO HIDRODINÂMICO DE UM REATOR TIPO FILTRO-PRENSA PARA
DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS POR PROCESSOS ELETROQUÍMICOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS

Marcus Paulo Rosa Barbosa

O comportamento hidrodinâmico do fluxo no interior de um protótipo de reator eletroquímico tipo filtro-prensa foi avaliado através da distribuição dos tempos de residência (DTR). A eficiência do protótipo equipado com ânodo dimensionalmente estável e cátodo de feltro de carbono (FC), também recoberto por óxidos metálicos na combinação ternária de $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$ (Eletrodo quimicamente modificado - EQM), foi analisada por meio da produção de H_2O_2 e da remoção dos herbicidas diuron (0,10 mM) e glifosato (0,13 mM) em soluções de 0,05 M de Na_2SO_4 , pH 3,0, por oxidação eletroquímica (OE), OE com eletrogeração de H_2O_2 (OE + H_2O_2) e eletro-Fenton (EF). O efeito da intensidade de corrente no decaimento de carbono orgânico total (COT) dos compostos foi estudado, assim como as eficiências de corrente de mineralização e os consumos específicos de energia. Nas condições galvanostáticas estudadas, a maior remoção de COT ocorreu no EF (33,78%), utilizando o FC, e na OE + H_2O_2 (24,03%) quando usado o EQM, ambos aplicando 1,0 A e 1,5 A, respectivamente, no reator. Obteve-se uma redução de 8% das concentrações de diuron e 94% de glifosato, verificada no tempo de concentração máxima acumulada de H_2O_2 eletrogerado. Houve boa correlação entre a dispersão de fluxo estudada na DTR e a taxa de conversão verificada na degradação, com 100% para o glifosato e 66,2% para o diuron. Dois subprodutos orgânicos e ácidos carboxílicos de cadeia curta, como o ácido fórmico, cítrico e oxálico, foram detectados por LC-MS, e foram propostos os mecanismos de degradação do diuron e glifosato. Foi comprovada também a redução da toxicidade do efluente após o tratamento, em média, 12,52% com o FC e 9,72% usando o EQM.

Palavras-chave: reator filtro-prensa, eletro-Fenton, distribuição de tempos de residência, diuron, glifosato.

Abstract of the Thesis presented to the Graduate Program in Process Engineering of Tiradentes University as part of the requirements necessary to obtain a D.Sc. in Process Engineering.

HYDRODYNAMIC STUDY OF A FILTER-PRESS REACTOR FOR DETERMINATION OF PESTICIDES BY ELECTROCHEMICAL ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Marcus Paulo Rosa Barbosa

The hydrodynamic behaviour of the flow inside a prototype filter-press electrochemical reactor was evaluated through the residence time distribution (RTD). The efficiency of a prototype equipped with a dimensionally stable anode and a carbon felt cathode (CF), also covered by metallic oxides in the ternary combination of $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$ (chemically modified electrode - CME), was analysed by means of H_2O_2 production and removal of the herbicides diuron and glyphosate from 0.05 M Na_2SO_4 solutions, pH 3.0, by electrochemical oxidation (EO), EO with H_2O_2 electrogeneration (OE + H_2O_2) and electro-Fenton (EF). Mineralisation current efficiencies and specific energy consumption were also determined. In the galvanostatic conditions studied, the highest TOC removal occurred in the EF (33.78%), using the CF, and in the OE + H_2O_2 (24.03%), for the CME, under application of 1.0 A and 1.5 A, respectively, in reactor. A reduction of 8% in the concentrations of diuron and 94% of glyphosate was obtained, verified in the time of accumulated maximum concentration of H_2O_2 . There is a good correlation between the studied flux dispersion in the RTD and the conversion rate verified on degradation, which is 100% for glyphosate and 66.2% for diuron. Two organic by-products as well as short chain carboxylic acids, namely formic, citric and oxalic acid, were detected by LC-MS, and therefore, diuron and glyphosate degradation mechanisms were proposed.

Keywords: filter-press reactor, electro-Fenton; residence time distribution; diuron; glyphosate.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 REATOR ELETROQUÍMICO	5
3.1.1 Caracterização hidrodinâmica de reatores	7
3.1.1.1 Distribuição do tempo de residência (DTR)	7
3.1.1.1.1 Tipos de escoamento	8
3.1.1.1.2 Traçadores	8
3.1.1.1.3 Cálculo da DTR	9
3.1.1.2 Balanço de massa para sistema de reciclo fechado	10
3.2 ELETRODOS DE CARBONO	13
3.2.1 Eletrodos quimicamente modificados (EQM)	14
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)	15
3.3.1 Processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs)	18
3.3.1.1 Fundamentos da eletrogeração de H_2O_2	18
3.3.1.2 Oxidação eletroquímica (OE)	20
3.3.1.3 Eletro-Fenton (EF)	23
3.4 AGROTÓXICOS	29
3.4.1 Diuron	31
3.4.2 Glifosato	32
3.4.3 Uso de POAs no tratamento de efluentes contaminados com diuron e glifosato	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	38
4.1 REAGENTES	38
4.2 REATOR TIPO FILTRO-PRENSA E PLANTA EXPERIMENTAL	38
4.3 ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO (EQM)	40
4.4 METODOLOGIA DA DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RESIDÊNCIA (DTR)	40
4.5 ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H_2O_2)	41
4.6 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO	42
4.7 ANÁLISE DA TOXICIDADE DO EFLUENTE	44
4.8 ETAPAS E PARÂMETROS ESTUDADOS	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA DO REATOR TIPO FILTRO-PRENSA	47

5.1.1 Distribuição dos tempos de residência (DTR)	47
5.2 ELETROGERAÇÃO DE H ₂ O ₂	55
5.3 DEGRADAÇÃO SIMULTÂNEA DOS HERBICIDAS DIURON E GLIFOSATO	67
5.4 TOXICIDADE DO EFLUENTE	85
6. CONCLUSÕES.....	90
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de montagem do reator tipo filtro-prensa FM01-LC (adaptado de TRINIDAD <i>et al.</i> , 2006).	5
Figura 2: Padrão de escoamento nos limites do equipamento (adaptado de LEVENSPIEL, 1999).	6
Figura 3: Curvas $E(\theta) \times \theta$ empíricas para recipientes fechados e grandes desvios axiais ($D/uL > 0,01$) (adaptado de LEVENSPIEL, 1999).	10
Figura 4: Esquema do sistema de fluxo contínuo em circuito fechado.	11
Figura 5: Classificação dos Processos Oxidativos Avançados (adaptado de BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; POYATOS <i>et al.</i> , 2010).	17
Figura 6: Esquema do mecanismo de formação de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).	22
Figura 7: Reator tipo filtro-prensa dividido. Detalhe da montagem do reator eletroquímico UA63.03: (1) placas de suporte, (2) bloco de polipropileno com canais de fluxo, (3) eletrodos, (4) juntas, (5) compartimentos eletroquímicos e (6) membrana (FRÍAS-FERRER <i>et al.</i> , 2011).	25
Figura 8: Reator tipo filtro-prensa não dividido (Adaptado de PÉREZ <i>et al.</i> , 2017).	25
Figura 9: Representação esquemática das principais reações envolvidas no processo de EF em uma célula dividida. RH é um composto insaturado que sofre de desidrogenação, enquanto que Ar é um poluente aromático hidroxilado (Adaptado de BRILLAS <i>et al.</i> , 2009).	26
Figura 10: Estrutura química do diuron.	31
Figura 11: Estrutura química do glifosato.	33
Figura 12: Montagem e dimensões do reator: (a) placa de fechamento em acrílico, (b) gaxeta de Viton®, (c) contato em folha de carbono (d) compartimento em acrílico do cátodo (feltro de carbono), (e) membrana Nafion®, (f) compartimento em acrílico do ânodo (ADE), (g) difusor de fluxo de entrada e saída do reator. Planta experimental: (1) reator tipo filtro-prensa, (2) tanque de mistura, (3) bomba peristáltica, (4) e (5) rotâmetros dos compartimentos anódico e catódico, (x) fluxo catódico, (y) fluxo anódico.	39
Figura 13: Etapas e parâmetros de estudo.	46
Figura 14: Curvas $C \times t$ dos compartimentos (a) anódico e catódico: (b) feltro de carbono e (c) feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$, para as vazões volumétricas: (●) $5,50 \text{ L h}^{-1}$, (▲) $6,50 \text{ L h}^{-1}$ e (■) $7,50 \text{ L h}^{-1}$	48
Figura 15: Detalhe da disposição das placas de ADE no (a) <i>inlet</i> e (b) <i>outlet</i> do compartimento anódico.	50

Figura 16: Ilustração do escoamento observado no <i>slot</i> vazio.....	52
Figura 17: Comparativo das curvas $E(\theta) \times \theta$ dos compartimentos (a) anódico e catódico, (b) feltro de carbono natural e (c) feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$, com as curvas de Pe do modelo empírico de LEVENSPIEL (1999), para as vazões volumétricas: (●) $5,50 \text{ L h}^{-1}$, (▲) $6,50 \text{ L h}^{-1}$ e (■) $7,50 \text{ L h}^{-1}$	53
Figura 18: Relação do número de Péclet (Pe) (linha contínua) e dos percentuais de volume de estagnação (linha pontilhada) com a velocidade de escoamento, para: (○) compartimento anódico e compartimento catódico preenchido com (□) feltro de carbono e com (Δ) feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$	55
Figura 19: Variação da concentração de H_2O_2 acumulada no tanque de mistura durante a eletrólise de 1 L em solução de Na_2SO_4 0,05 M, em pH 3,0, para (a) feltro de carbono \times ADE e com (b) feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C} \times$ ADE, sob fluxo de ar comprimido de 1 L min^{-1} e aplicação das intensidades de corrente: (●) 0,50 A, (○) 0,75 A, (■) 1,00 A, (Δ) 1,25 A, (▲) 1,50 A.	56
Figura 20: Monitoramento de potencial, condutividade, temperatura e oxigênio dissolvido durante a eletrogeração de H_2O_2 com feltro de carbono \times ADE (à esquerda) e com feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C} \times$ ADE (à direita), sob fluxo de ar comprimido de 1 L min^{-1} e aplicação das intensidades de corrente: (●) 0,50 A, (○) 0,75 A, (■) 1,00 A, (Δ) 1,25 A, (▲) 1,50 A.....	59
Figura 21: Eficiência de corrente e consumo energético na eletrogeração de H_2O_2 usando (a) feltro de carbono \times ADE e (b) feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C} \times$ ADE, sob fluxo de ar comprimido de 1 L min^{-1} e aplicação das intensidades de corrente: (●) 0,50 A, (○) 0,75 A, (■) 1,00 A, (Δ) 1,25 A, (▲) 1,50 A.....	61
Figura 22: Comparação da variação de concentração de H_2O_2 acumulada no tanque de mistura durante a eletrólise de 1 L em solução de Na_2SO_4 0,05 M, em pH 3,0, usando (■) feltro de carbono \times ADE, $I = 1,00 \text{ A}$, e com (□) feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C} \times$ ADE, com $I = 1,50 \text{ A}$ e fluxo de ar comprimido de 1 L min^{-1} , com outros estudos: (●) GARCÍA-RODRÍGUEZ <i>et al.</i> (2016), (▲) ISARAIN-CHÁVEZ <i>et al.</i> (2010), (×) MOREIRA <i>et al.</i> (2014), (○) ÖZCAN <i>et al.</i> (2008), (Δ) ZHOU <i>et al.</i> (2013).	62
Figura 23: Comparativo entre as curva normalizadas de eletrogeração de H_2O_2 experimental (linha contínua) usando (a) feltro de carbono ($I = 1,00 \text{ A}$) e (b) feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$ ($I = 1,50 \text{ A}$), e as teóricas (linha pontilhada), obtidas no estudo de dispersão de fluxo da DTR (Equação 54).....	66
Figura 24: Retenção de resíduos no feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$ (à esquerda) e impregnação de íons de ferro na membrana Nafion (à direita) após 180 min do tratamento com EF com adição de 1 mM de Fe^{2+} e sob aplicação de 1,00–1,50 A.	69
Figura 25: (a) Curva normalizada da remoção de COT, (b) eficiência de corrente de mineralização e energia consumida por unidade de massa de COT removida por tempo de eletrólise de 1 L de solução de Na_2SO_4 0,05 M com 0,10 mM de diuron e 0,13 mM de glifosato em pH 3,0, com aplicação de 1,00 A, com feltro de carbono \times ADE, em: (●) OE, (▲) OE + H_2O_2 e (■) EF com adição de 1 mM de Fe^{2+}	71

Figura 26: (a) Curva normalizada da remoção de COT, (b) eficiência de corrente de mineralização e energia consumida por unidade de massa de COT removida por tempo de eletrólise de 1 L de solução de Na₂SO₄ 0,05 M com 0,10 mM de diuron e 0,13 mM de glifosato em pH 3,0, com aplicação de 1,50 A, com feltro de carbono recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(Sb₂O₃)_{0,05}-(Ta₂O₅)_{0,05}/C × ADE, em: (○) OE, (Δ) OE + H₂O₂ e (□) EF com adição de 1 mM de Fe²⁺. 73

Figura 27: Comparativo entre as curvas normalizadas de C/C₀ de (■) diuron e (●) glifosato experimentais (linha contínua) e as teóricas (linha pontilhada), obtidas no estudo de dispersão de fluxo da DTR (Equação 54). Detalhe: cinética da degradação por tempo de eletrólise de 1 L de solução de Na₂SO₄ 0,05 M com 0,10 mM de diuron e 0,13 mM de glifosato em pH 3,0, usando ADE/Feltro de carbono em EF, com aplicação de 1,00 A e adição de 1 mM de Fe²⁺. 75

Figura 28: Evolução da concentração dos ácidos (■) fórmico, (●) cítrico e (▲) oxálico e dos subprodutos (○) 3,4-dicloroanilina e (Δ) 1-(3,4)diclorofenil-3-metilureia durante tratamento por EF de 1 L de solução de Na₂SO₄ 0,05 M com 0,10 mM de diuron e 0,13 mM de glifosato, [Fe²⁺] = 1 mM, pH 3,0, 1,00 A, com feltro de carbono × ADE. 77

Figura 29: Mecanismo de degradação do diuron proposto. 84

Figura 30: Mecanismo de degradação do glifosato proposto. (a) ácido acético, (b) ácido fosfórico, (c) metilamina, (d) ácido fórmico, (e) glicina. 85

Figura 31: Comprimento médio total e porcentagem de crescimento das sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) por porcentagem de concentração de efluente inicial e final (após tratamento). Efluente: 1 L de solução de Na₂SO₄ 0,05 M com 0,10 mM de diuron e 0,13 mM de glifosato, em pH 3,0. Tratamento: (a) EF, [Fe²⁺] = 1 mM, fluxo de ar de 1 L min⁻¹, 1,00 A, t = 180 min, com feltro de carbono × ADE; (b) OE + H₂O₂, fluxo de ar de 1 L min⁻¹ 1,50 A, t = 180 min, com feltro de carbono recoberto com (RuO₂)_{0,9} - (Sb₂O₃)_{0,05} - (Ta₂O₅)_{0,05}/C × ADE. 86

Figura 32: Comparativo do percentual de crescimento das sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) por porcentagem de concentração de efluente final (após tratamento) usando o FC (EF, 1,00 A) e o EQM (OE + H₂O₂, 1,50 A). 87

Figura 33: Número total e porcentagem de germinação das sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) por porcentagem de concentração de efluente inicial e final (após tratamento). Efluente: 1 L de solução de Na₂SO₄ 0,05 M com 0,10 mM de diuron e 0,13 mM de glifosato, em pH 3,0. Tratamento: (a) EF, [Fe²⁺] = 1 mM, fluxo de ar de 1 L min⁻¹, 1,00 A, t = 180 min, com feltro de carbono × ADE; (b) OE + H₂O₂, fluxo de ar de 1 L min⁻¹ 1,50 A, t = 180 min, com feltro de carbono recoberto com (RuO₂)_{0,9} - (Sb₂O₃)_{0,05} - (Ta₂O₅)_{0,05}/C × ADE. 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potenciais de redução de alguns oxidantes.	16
Tabela 2: Padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde: Agrotóxicos (Portaria nº 2.914/2011/MS)	30
Tabela 3: Dimensões do reator e características do eletrólito.	39
Tabela 4: Gradiente de eluição para o sistema cromatográfico utilizado.	44
Tabela 5: Volume de vazios por compartimento.	47
Tabela 6: Erro percentual médio na recuperação de massa de traçador injetada.	49
Tabela 7: Valores dos tempos médios de residência, τ (s), teóricos e experimentais.	49
Tabela 8: Cálculo do volume das áreas de estagnação no compartimento catódico.	51
Tabela 9: Valores médios do número de Péclet (Pe).	54
Tabela 10: Produção de H_2O_2 em 1 L de solução de 0,05 M de Na_2SO_4 em pH 3,0, utilizando um reator tipo filtro-prensa composto por feltro de carbono \times ADE e feltro de carbono recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(Sb_2O_3)_{0,05}-(Ta_2O_5)_{0,05}/C \times ADE$, sob aplicação de diversas densidades de corrente.	57
Tabela 11: Constantes cinéticas de eletrogeração de H_2O_2 em 1 L de solução de 0,05 M de Na_2SO_4 em pH 3,0, utilizando um reator tipo filtro-prensa composto por feltro de carbono \times ADE e por feltro de carbono recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(Sb_2O_3)_{0,05}-(Ta_2O_5)_{0,05}/C \times ADE$, sob aplicação de diversas intensidades de corrente.	58
Tabela 12: Eficiência de corrente e consumo energético na eletrogeração de H_2O_2 após 60 min de eletrólise em 1 L de solução de 0,05 M de Na_2SO_4 em pH 3,0, utilizando um reator tipo filtro-prensa composto por feltro de carbono \times ADE e por feltro de carbono recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(Sb_2O_3)_{0,05}-(Ta_2O_5)_{0,05}/C \times ADE$, sob aplicação de diversas intensidades de corrente.	60
Tabela 13: Comparação da eletrogeração de H_2O_2 com outros estudos.	63
Tabela 14: Remoção de COT, eficiência de corrente de mineralização e energia consumida após 180 min de degradação de 1 L de solução de Na_2SO_4 0,05 M com 0,10 mM de diuron e 0,13 mM de glifosato em pH 3,0 por PEOAs utilizando um reator tipo filtro-prensa com FC \times ADE e EQM \times ADE sob diferentes condições experimentais.	68
Tabela 15: Identificação dos produtos de degradação de diuron por LC-MS.	78
Tabela 16: Identificação dos produtos de degradação de glifosato por LC-MS.	82

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Área do eletrodo
ADE	Ânodo dimensionamento estável
C(t)	Concentração no tempo t
COT	Carbono orgânico total
CSTR	Reator com tanque de movimento contínuo (do inglês, <i>continuous stirred-tank reactor</i>)
CVR	Carbono vítreo reticulado
D/uL	Número adimensional que representa a dispersão axial
DDB	Diamante dopado com boro
DFE	Difusor de fluxo de entrada
DFS	Difusor de fluxo de saída
DTR	Distribuição de tempos de residência
E(θ)	Distribuição de tempos de residência adimensional
E(t)	Função densidade de tempos de residência
EC	Consumo energético (do inglês, <i>energy consumption</i>)
E_{cell}	Potencial da célula
EDG	Eletrodo de difusão de gás
EF	Eletro-Fenton
EQM	Eletrodo quimicamente modificado
F	Constante de Faraday
FC	Filtro de carbono
FCA	Fibra de carbono ativado
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, <i>high performance liquid chromatography</i>)
I	Intensidade de corrente
I_{LIM}	Corrente limite
J	Densidade de corrente
k	Constante cinética
k₁	Constante cinética aparente
k_m	Coefficiente médio de transferência de massa
LC-MS	Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa

MCE	Eficiência de corrente de mineralização (do inglês, <i>mineralization current efficiency</i>)
n	Número médio de elétrons
OD	Oxigênio dissolvido
OE	Oxidação eletroquímica
Pe	Número de Péclet
PEOAs	Processos eletroquímicos oxidativos avançados
PFER	Reator eletroquímico pistonado (do inglês, <i>plug flow electrochemical reactor</i>)
PFR	Reator pistonado (do inglês, <i>plug flow reactor</i>)
pH	Potencial hidrogeniônico
POAs	Processos oxidativos avançados
Q_v	Vazão volumétrica
SHE	Eletrodo padrão de hidrogênio (do inglês, <i>standard hydrogen electrode</i>)
t	Tempo
TM	Tanque de mistura
US	Ultrassom
UV	Ultravioleta
UV-vis	Radiação ultravioleta visível
V	Volume
V_{est}	Volume de estagnação
X_A	Conversão de uma espécie A
λ	Comprimento de onda
θ	Tempo adimensional
σ	Variância
τ	Tempo médio de residência
v	Velocidade linear

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

O consumo de água vem sendo cada vez mais amplo e intensificado com o crescimento populacional e, principalmente, com as práticas da agricultura moderna. O incremento mundial de áreas cultivadas e da produção de alimentos é atribuído ao advento de algumas substâncias orgânicas e sintéticas para controle de fungos, insetos, ervas daninhas, dentre outros. Nas últimas décadas, esses produtos se tornaram os insumos mais utilizados na agricultura de grande escala, sendo o seu uso intensificado a partir dos anos 70 (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura – FAO, 2015) (do inglês, *The Food and Agriculture Organization*).

Essa crescente demanda pela produção de alimentos tem como resultado o grande consumo de agrotóxicos e, conseqüentemente, maiores problemas relacionados ao seu uso, a exemplo da contaminação de mananciais subterrâneos e superficiais. O escoamento superficial da água proveniente da irrigação carrega sais, fertilizantes, praguicidas e outros poluentes para as águas superficiais, causando efeitos nocivos aos organismos aquáticos, além de prejudicar o homem em relação à má qualidade da água que será utilizada para diversas finalidades. Por outro lado, o processo de infiltração da água utilizada na prática de irrigação pode causar contaminação do solo, das plantas e das águas subterrâneas (VALENTE-CAMPOS *et al.*, 2008).

No Brasil, devido ao elevado percentual de utilização da água para fins agrícolas, o Ministério da Saúde destaca, na Portaria nº 2.914/2011/MS, a influência da contaminação por agrotóxicos nos parâmetros de potabilidade da água. Segundo a FAO (2015), aproximadamente 70% de toda água captada é destinada à agricultura, que consome cerca de 200 mil toneladas de herbicidas por ano. Dentre os cinco herbicidas mais utilizados no mundo estão o diuron ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea) e o glifosato ($C_3H_8NO_5P$, N-(fosfonometil) glicina) (LI, 2017), ambos não seletivos e solúveis em água. Classificados como pesticidas sintéticos organoclorados e organofosforados, respectivamente, são poluentes orgânicos tóxicos persistentes e bioacumuláveis (RUBÍ-JUÁREZ *et al.*, 2016; DOMINGUEZ *et al.*, 2017).

Águas contaminadas com esses compostos, gerados em fontes pontuais de poluição – efluentes de processos químicos de produção de herbicidas, água gerada na lavagem dos recipientes usados, bem como na lavagem de tanques e equipamentos utilizados na lavoura –

podem ser degradadas em unidades de tratamento de pequena escala. Diante das questões ambientais relacionadas com o uso racional da água, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias que permitam o tratamento mais eficaz daqueles efluentes (GONDAR *et al.*, 2012).

Neste contexto, os processos oxidativos avançados (POAs), baseados em tecnologias limpas, vêm sendo estudados para várias aplicações, principalmente quando a aplicação de tratamentos químicos e biológicos tradicionais não é suficiente para remoção total da carga orgânica. Esses processos utilizam a geração de radicais extremamente reativos para oxidar numerosos compostos orgânicos em CO₂ e H₂O (SANTOS *et al.*, 2011).

Na última década, o interesse por novas tecnologias de separação e degradação eletroquímicas para a remoção de contaminantes orgânicos da água cresceu consideravelmente (THIAM *et al.*, 2014). Processos eletroquímicos associados com POAs, também chamados de PEOAs, estão sendo amplamente utilizados no tratamento de efluentes (AQUINO *et al.*, 2011; MOREIRA *et al.*, 2013; CORIA *et al.*, 2016), a exemplo da oxidação eletroquímica (OE) e do eletro-Fenton (EF). Na OE, os radicais hidroxila ([•]OH) são gerados via oxidação da água diretamente no ânodo; no EF, a eletrogeração contínua de H₂O₂ no cátodo alimentado com ar ou O₂, juntamente com a adição de um catalisador de ferro, produz o oxidante [•]OH no meio através da reação de Fenton, o qual degrada os compostos orgânicos contidos na solução (ANTONIN *et al.*, 2015; BRILLAS *et al.*, 2009; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2011; SIRÉS e BRILLAS, 2012).

PEOAs utilizando eletrodos quimicamente modificados (EQM) através do recobrimento superficial com óxidos metálicos (RuO₂-IrO₂, IrO₂-Ta₂O₅, RuO₂-SnO₂, por exemplo) estão sendo frequentemente pesquisados, dado o seu melhor rendimento na degradação de compostos orgânicos frente a métodos tradicionais (MATTOS-COSTA *et al.*, 1998; KIM *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2010; AUDICHON *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2014). As principais vantagens destes processos são: (i) facilidade de operação e automação; (ii) elétrons utilizados como fonte reacional; (iii) participação do revestimento de eletrodos como catalisador na reação e (iv) formação de espécies reativas na superfície do eletrodo (SOUZA *et al.*, 2015).

Por outro lado, reatores eletroquímicos do tipo filtro-prensa, com geometria de placas paralelas (PONCE-DE-LEÓN *et al.*, 2007; SANDOVAL *et al.*, 2016), têm sido frequentemente estudados do ponto de vista teórico e experimental, demonstrando a sua eficácia para uma gama de aplicações que incluem eletrosíntese orgânica e inorgânica, remoção de íons metálicos, armazenamento de energia, remediação ambiental e tratamento de água potável (ANDRADE

et al., 2008; OLLOQUI-SARIEGO *et al.*, 2010; BASHA *et al.*, 2011; FLORES *et al.*, 2013; SANDOVAL *et al.*, 2014; PEREIRA *et al.*, 2015; RIVERA *et al.*, 2015; BROCCENSCHI *et al.*, 2016; COLEDAM *et al.*, 2016; VASCONCELOS *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017a). Normalmente, a eficácia desses processos está diretamente relacionada ao desempenho fluidodinâmico dos reatores utilizados. Na literatura, diversos são os tipos, modos de operação (fluxo contínuo ou batelada), formatos e dimensões dos reatores estudados, com geometria, materiais e configurações de eletrodos distintas (AUDENAERT *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2007; MUSTOE e WRAGG, 1978; SEGUNDO *et al.*, 2012; STASINAKIS *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2017). Essa variedade gera inúmeras possibilidades de interação quando associada a diferentes fontes de energia (elétrica, solar) (ALMEIDA *et al.*, 2011; MÉNDEZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2012) e suas combinações, e condições impostas ao próprio sistema (vazão volumétrica, intensidade ou densidade de corrente e concentração de reagentes, entre outras).

Assim, com intuito de desenvolver uma unidade de tratamento de pequena escala para tratar fontes pontuais de poluição, a proposta desta pesquisa é caracterizar a hidrodinâmica e avaliar a eficiência de um protótipo de reator tipo filtro-prensa de fluxo contínuo. Esse reator, submetido a circulação fechada, foi equipado com cátodo de feltro de carbono – com e sem recobrimento superficial com óxidos metálicos – e ânodo dimensionalmente estável (ADE) (do inglês, *dimensionally stable anode*), para tratamento de efluente líquido contaminado com a mistura dos herbicidas comerciais diuron e glifosato, utilizando OE, OE com eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e EF.

Para melhor entendimento, este trabalho foi dividido em cinco capítulos. No próximo capítulo, são apresentados os objetivos geral e específicos do estudo. Em seguida, é apresentada uma revisão bibliográfica, abordando as características do reator tipo filtro-prensa, dos eletrodos, dos processos de tratamento, dos herbicidas, além do levantamento de pesquisas desenvolvidas utilizando efluentes gerados a partir desses pesticidas. No capítulo 4, são apresentados os materiais e métodos utilizados na pesquisa, a planta experimental e a metodologia para as aferições efetuadas, padrões e reagentes utilizados nas determinações analíticas, características físicas e propriedades do reator utilizado nos processos eletroquímicos, condições experimentais de cada ensaio e metodologia adotada para análise de dados. O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos na pesquisa e, por último, as conclusões do estudo, seguidas do referencial bibliográfico.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a hidrodinâmica de um reator tipo filtro-prensa de fluxo contínuo e avaliar a sua eficiência na degradação da mistura de herbicidas diuron e glifosato através dos processos oxidativos avançados: oxidação eletroquímica (OE), OE com eletrogeração de peróxido de hidrogênio (OE + H₂O₂) e eletro-Fenton (EF).

2.2 Objetivos específicos

- Estudar o comportamento hidrodinâmico do fluxo no interior do reator por meio da distribuição do tempo de residência, para adoção da vazão de trabalho para as etapas subsequentes de estudo.
- Estudar o balanço de massa do sistema.
- Analisar a produção de H₂O₂ sob aplicação de diferentes intensidades de corrente e variando-se o cátodo utilizado (feltro de carbono e eletrodo quimicamente modificado - EQM).
- Verificar a eficiência na degradação das soluções contendo mistura de herbicidas comerciais diuron e glifosato, variando-se a intensidade de corrente nos seguintes tratamentos: (i) OE, (ii) OE + H₂O₂ e (iii) EF, utilizando, em todos esses, cátodo de feltro de carbono e EQM, e ADE (ânodo dimensionalmente estável) como ânodo.
- Classificar e quantificar os subprodutos gerados da degradação dos herbicidas.
- Propor um mecanismo de degradação dos herbicidas diuron e glifosato.
- Avaliar a toxicidade das soluções contaminadas com herbicidas pré e pós-tratamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Reator eletroquímico

Uma série de fatores deve ser considerada durante o projeto de um reator eletroquímico: tamanho e geometria do reator, fluxo do fluido e cinética de reação nos eletrodos, intensidade de corrente, diferença de potencial e distribuição da concentração, transferência de calor, custos, adequação e simplicidade de operação, entre outros (RECIO *et al.*, 2013).

Para PONCE-DE-LEÓN *et al.* (2007), o projeto de um reator eletroquímico envolve uma análise cuidadosa do meio de reação para fornecer corrente e distribuição de potencial uniformes, bem como de calor e dispersão de fluxo. O reator tipo filtro-prensa é um reator eletroquímico com geometria de placas paralelas, muito popular para várias aplicações industriais e em escala de laboratório, a exemplo do reator FM01-LC (Figura 1). Taxas razoáveis de transporte de massa e boa dispersão de fluxo podem ser obtidas com essa geometria, o que também facilita a expansão modular e aumento de escala. A configuração do reator de placas paralelas já é amplamente utilizada em processos eletroquímicos de grande escala, tais como a produção de cloro e de soda cáustica, refrigerantes e produtos farmacêuticos.

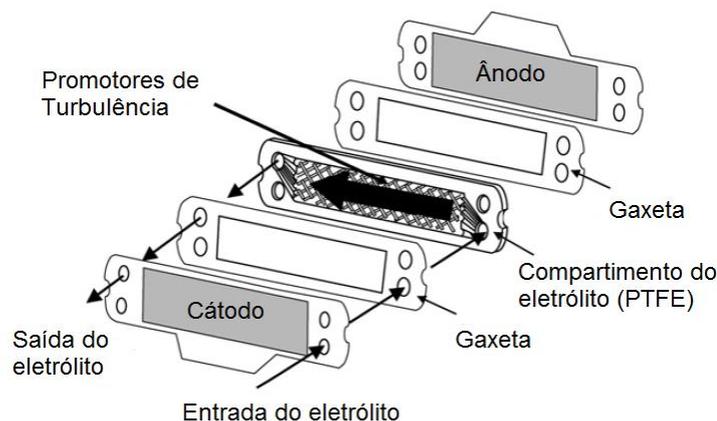


Figura 1: Esquema de montagem do reator tipo filtro-prensa FM01-LC (adaptado de TRINIDAD *et al.*, 2006).

Esses sistemas geralmente consistem em: (i) eletrodos encaixados em placas paralelas unidas, (ii) estruturas para manter os eletrodos, e (iii) membranas, no caso de um sistema funcionando em configuração dividida (FRÍAS-FERRER *et al.*, 2011; GRIFFITHS *et al.*, 2005;

PONCE-DE-LEÓN *et al.*, 2007; SANDOVAL *et al.*, 2016). O padrão de fluxo do fluido afeta o desempenho do reator e este padrão é definido, principalmente, pelo formato dos coletores de entrada e saída, como mostrado na Figura 2.

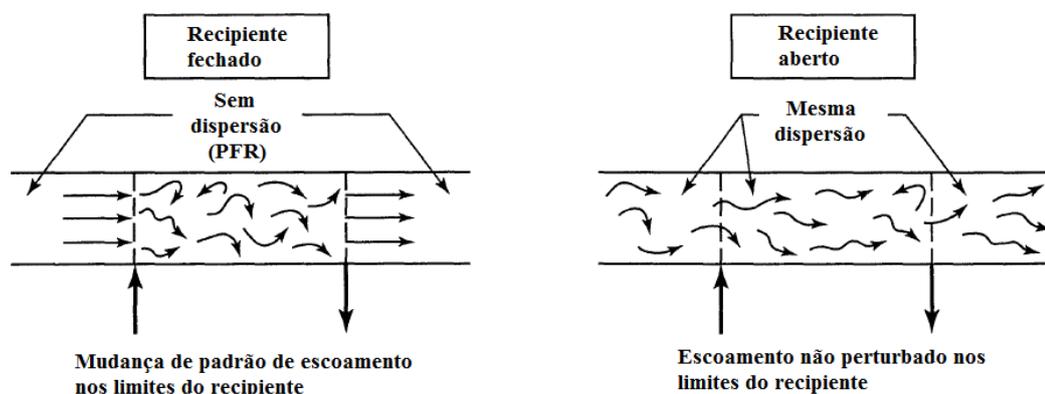


Figura 2: Padrão de escoamento nos limites do equipamento (adaptado de LEVENSPIEL, 1999).

Por isto, um estudo detalhado sobre a hidrodinâmica desses sistemas deve ser feito, a fim de se obter o perfil de velocidade do fluido e detectar as zonas de estagnação e demais não-idealidades. De acordo com FRÍAS-FERRER *et al.* (2011), a existência dessas zonas pode causar problemas para processos eletroquímicos, tais como:

- a) síntese, devida à má agitação do eletrólito, espécies eletroativas podem ser esgotadas sem regeneração adequada;
- b) reações laterais ou secundárias podem ocorrer, diminuindo a eficiência de corrente e a pureza do produto final;
- c) em processos envolvendo gás, este pode bloquear a superfície do eletrodo ativo, promovendo o seu aquecimento local e corrosão; e
- d) polimerização dos subprodutos, que podem se depositar sobre a superfície do eletrodo.

Segundo VÁZQUEZ *et al.* (2010), um reator de fluxo permite o controle hidrodinâmico dos compartimentos do eletrólito e facilita tanto a mistura quanto as taxas de transporte. A uniformidade e a magnitude do transporte de massa dependem das condições dinâmicas do fluido no reator.

A hidrodinâmica do fluxo no interior do reator pode ser estudada utilizando o método estímulo-resposta para determinar a distribuição do tempo de residência (DTR), aproximação empírica que pode descrever o escoamento em um equipamento (DANCKWERTS, 1953). Esse

método consiste na injeção de um traçador inerte na entrada do reator e na medição, em função do tempo e da sua concentração, na saída. O sinal mais comumente usado como função de estímulo é o pulso instantâneo de concentração na entrada do recipiente. A forma da resposta na saída do reator permite determinar irregularidades nas condições de fluxo, cuja correção pode ser feita por meio de mudanças geométricas no equipamento (HENQUÍN *et al.*, 2013). A função de resposta pode ser processada para obter parâmetros característicos do modelo proposto para representar o comportamento hidrodinâmico do reator (COLLI e BISANG, 2015).

Outro parâmetro estudado para caracterização de reatores eletroquímicos é a transferência de massa. Segundo RECIO *et al.* (2013), a transferência de massa global em reatores eletroquímicos consiste em avaliar o coeficiente médio de transferência de massa, K_m , determinado através da técnica da corrente limite sob convecção-difusão de uma espécie eletroativa num eletrólito fixo à temperatura constante, sob condições conhecidas de concentração de reagente e área geométrica dos eletrodos constante. A avaliação de K_m pode ser usada para comparar seu desempenho em relação a reatores similares e avaliar a sua aptidão para um processo eletroquímico particular. Os coeficientes são utilizados para calcular os parâmetros adimensionais, úteis para a seleção de uma configuração de eletrodos adequada durante o procedimento de *scale-up* do reator.

Vários trabalhos podem ser encontrados na literatura referentes ao estudo do comportamento hidrodinâmico e transporte de massa no interior de reatores eletroquímicos tipo filtro-prensa (COLLI e BISANG, 2014; CRUZ-DÍAZ *et al.*, 2014; FRÍAS-FERRER *et al.*, 2011; ODUOZA e WRAGG, 2002), utilizando medições de corrente limite e estudos de DTR, dentre outros procedimentos experimentais, com a finalidade de conhecer as suas características físicas.

3.1.1 Caracterização hidrodinâmica de reatores

3.1.1.1 Distribuição do tempo de residência (DTR)

O escoamento de um fluido pode ser modificado de acordo com as características de um dado equipamento, cujo desempenho é função de como o fluido escoar através dele, ou seja, da natureza do escoamento. Assim, para melhor caracterizar tal equipamento, deve-se conhecer o tempo que cada parte discretizada do fluido permanece no seu interior (GAO *et al.*, 2012). Esta informação sobre a distribuição de idades das porções de fluido na corrente de saída do equipamento – ou seja, a DTR do fluido em escoamento – pode ser obtida por meio do uso de

uma técnica experimental amplamente utilizada, denominada de estímulo-resposta com injeção de traçadores.

3.1.1.1.1 Tipos de escoamento

Os modelos de mistura perfeita, *Continuous Stirred Tank Reactor* (CSTR), a concentração na saída do reator é igual à concentração dentro do reator, e o pistonado, *Plug Flow Reactor* (PFR), os reagentes são consumidos a medida que escoam axialmente ao longo do reator, cuja conversão aumenta em função do comprimento do reator. Escoamentos com comportamentos diferentes podem ser considerados não ideais (RIVERO *et al.*, 2012).

De acordo com FRÍAS-FERRER *et al.* (2011), a não idealidade é caracterizada por fenômenos de escoamento que podem ocorrer em dispositivos, de acordo as seguintes descrições: (i) escoamento preferencial – ocorre quando grandes quantidades de elementos do fluido escoam através do equipamento em tempo menor que outros; (ii) curto circuito – é observado quando elementos do fluido escoam através do equipamento sem percorrer todo seu interior, reduzindo, assim, a sua eficiência; (iii) zonas mortas – representam as regiões isoladas ou inacessíveis do dispositivo, onde o fluido retido não interage com as regiões ativas; (iv) zonas estagnantes – são regiões do equipamento onde o fluido aprisionado interage fracamente com a região ativa, havendo lenta troca de matéria entre essas regiões; (v) reciclo – acontece quando parcelas do fluido são recirculadas no interior do equipamento, e (vi) retromistura – pode ser vista quando elementos do fluido apresentam movimento contrário à direção do fluxo principal.

Esses fenômenos do escoamento podem ser detectados a partir da observação das curvas de DTR e da análise de parâmetros calculados a partir dos dados experimentais (SARAVANATHAMIZHAN *et al.*, 2008).

3.1.1.1.2 Traçadores

Define-se traçador como qualquer substância adicionada à massa de reação que permite investigar o comportamento de um determinado processo físico ou químico. É utilizado na marcação de fluidos, constituindo importante ferramenta na obtenção de modelos que representem o escoamento (ANDREUX *et al.*, 2008; LING *et al.*, 2015; NIKITINE *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2012). As principais propriedades de um traçador ideal são:

- a) Baixo custo, composição química não tóxica e disponibilidade no mercado;

- b) Comportamento hidrodinâmico semelhante ao fluido e característica que o distinga desse;
- c) Facilidade de detecção e medição, passíveis de ser realizadas através de equipamento simples e de baixo custo;
- d) Ser inerte, conservando suas características e evitando-se perdas indesejáveis entre os pontos de injeção e coleta, ou ainda, entre coleta e medição.

Segundo CARPENTER e ROBERTS (1999), a escolha do traçador depende do método de detecção para ser utilizado (por exemplo, medidas de condutividade, absorção de luz ou radiação nuclear).

3.1.1.1.3 Cálculo da DTR

Os elementos do fluido seguem rotas de extensões diferentes através do equipamento e a distribuição desses tempos na saída é chamada de função da densidade (de probabilidade) de tempos de residência $E(t)$, que caracteriza a DTR do processo. A maneira mais simples de se obter esta função é através do método do pulso (estímulo-resposta), no qual uma pequena quantidade de um traçador inerte é instantaneamente injetada na entrada do equipamento e sua concentração, $C(t)$, é continuamente registrada na saída.

A dispersão axial do fluxo observado é dada pelo número adimensional D/uL . A Figura 3 mostra as curvas empíricas do modelo de LEVENSPIEL (1999) relativo à função da densidade de tempos de residências adimensional, $E(\theta)$, pelo tempo de residência adimensional, θ , para reator PFR com grande dispersão axial ($D/uL > 0,01$). Para $D/uL = \infty$, o modelo empírico denota o comportamento do fluxo num reator CSTR.

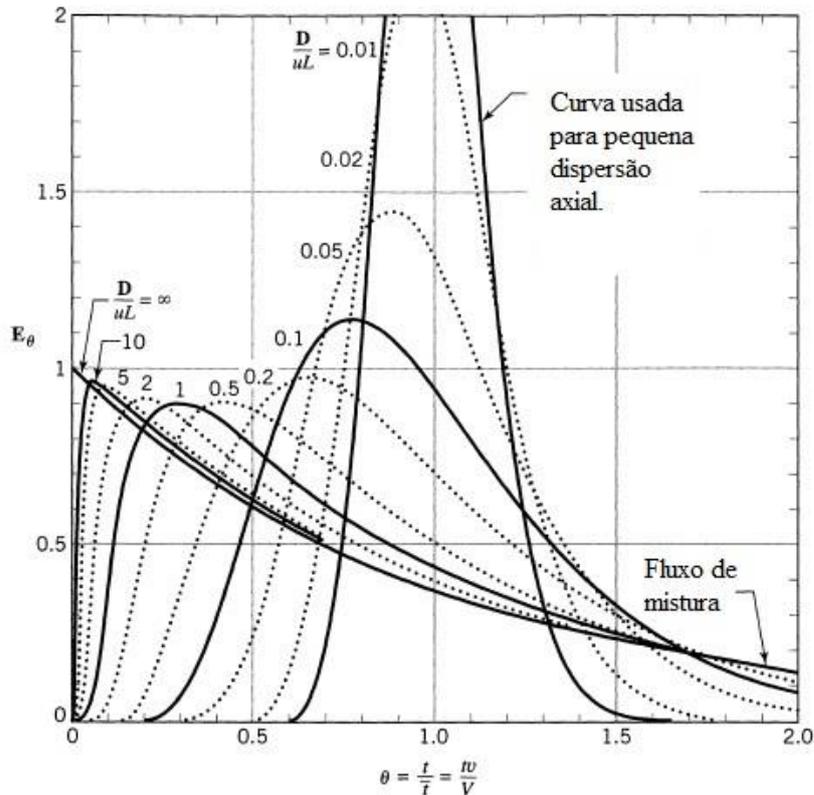


Figura 3: Curvas $E(\theta) \times \theta$ empíricas para recipientes fechados e grandes desvios axiais ($D/uL > 0,01$) (adaptado de LEVENSPIEL, 1999).

3.1.1.2 Balanço de massa para sistema de reciclo fechado

Num sistema de fluxo contínuo em circuito fechado composto por reator eletroquímico e tanque de mistura foi realizado o balanço de massa do processo experimental, considerando que i) o reservatório é um tanque de mistura perfeita; ii) as propriedades físicas e temperatura do eletrólito são constantes; iii) o coeficiente médio de transferência de massa é uniforme em todo o reator; iv) o sistema difusional (corrente limite) controla o processo; v) a dispersão axial do fluxo é desprezível.

A Figura 4 apresenta o esquema do sistema de fluxo contínuo em reciclo fechado estudado.

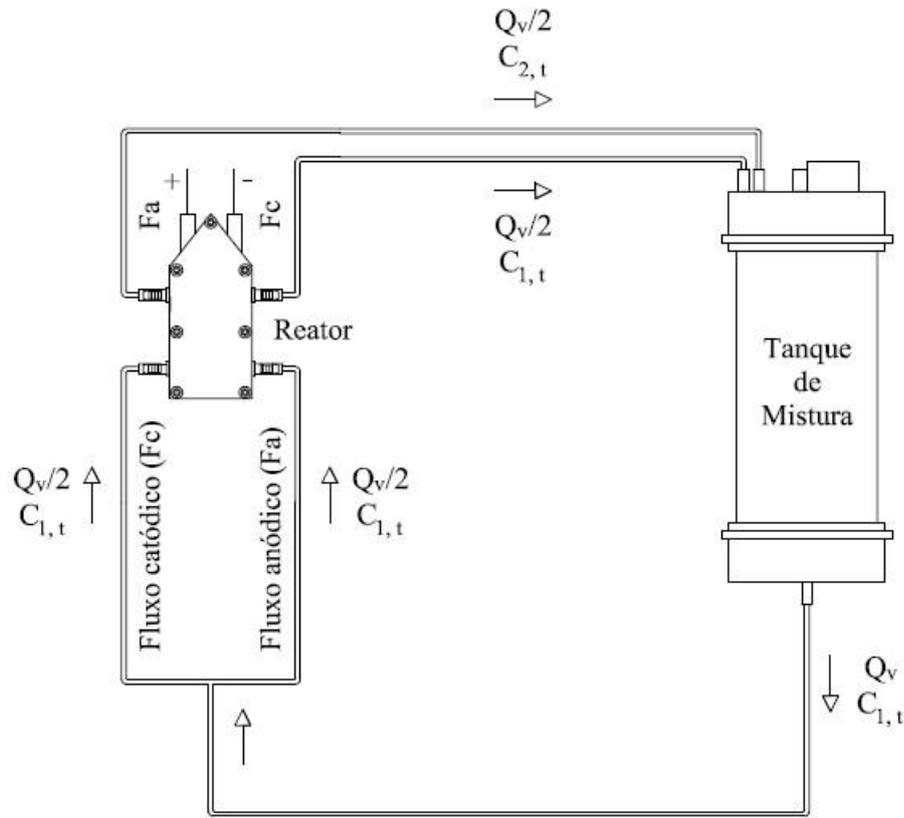


Figura 4: Esquema do sistema de fluxo contínuo em circuito fechado.

O balanço de massa no tanque de mistura (TM) é dado por:

Taxa mássica de reação = Taxa mássica que entra no TM – Taxa mássica que sai do TM

$$V_{TM} \frac{dC_{1,t}}{dt} = \left(\frac{Q_v}{2} C_{2,t} + \frac{Q_v}{2} C_{1,t} \right) - Q_v C_{1,t} \quad (1)$$

$$V_{TM} \frac{dC_{1,t}}{dt} = \frac{Q_v}{2} (C_{2,t} - C_{1,t}) \quad (2)$$

Sendo V_{TM} o volume do tanque de mistura (L); Q_v , a vazão volumétrica ($L \text{ min}^{-1}$); $C_{1,t}$, a concentração da solução no TM no tempo t , e $C_{2,t}$, a concentração de saída do compartimento do reator eletroquímico onde ocorre a reação no tempo t . Na eletrogeração de H_2O_2 , o compartimento considerado no balanço de massa é o catódico; na degradação, o anódico.

Para o reator eletroquímico, o balanço de massa será:

$$\frac{Q_v}{2} C_{2,t} - \frac{Q_v}{2} C_{1,t} = \frac{I}{nF} \quad (3)$$

$$C_{2,t} - C_{1,t} = \frac{2I}{nFQ_v} \quad (4)$$

Em que I é a intensidade de corrente (A); n , o número de elétrons que participam da reação, e F é a constante de Faraday (96500 Coulomb mol⁻¹). Considerando que o processo é regido pela difusão, a intensidade de corrente é representada pela corrente limite (I_{LIM}) (COLLI e BISANG, 2013; PONCE-DE-LEÓN e PLETCHER, 1996; ODUOZA *et al.*, 1997):

$$I = I_{LIM} = nFk_m AC \quad (5)$$

em que k_m o coeficiente médio de transferência de massa (m s⁻¹) e A , a área do eletrodo (m²). Substituindo a Equação 5 na Equação 4, tem-se:

$$C_{2,t} - C_{1,t} = 2 \frac{k_m AC}{Q_v} \quad (6)$$

Se o reator eletroquímico for considerado como PFER (do inglês, *plug flow electrochemical reactor*) o balanço de massa com única passagem é definido por:

$$\frac{C_{2,t}}{C_{1,t}} = \exp\left(-2 \frac{k_m A}{Q_v}\right) \quad (7)$$

Evidenciando $C_{2,t}$ na Equação 7, substituindo na Equação 2 e rearranjando, tem-se:

$$\frac{dC_{1,t}}{dt} = -\frac{Q_v C_{1,t}}{2V_{TM}} \left[1 - \exp\left(-2 \frac{k_m A}{Q_v}\right) \right] \quad (8)$$

O tempo médio de residência no TM é dado por:

$$\tau_{TM} = \frac{V_{TM}}{Q_v} \quad (9)$$

Substituindo a Equação 9 na Equação 8 e integrando, tem-se:

$$\frac{C_{1,t}}{C_{1,0}} = \exp\left\{-\frac{t}{2\tau_{TM}} \left[1 - \exp\left(-2 \frac{k_m A}{Q_v}\right) \right]\right\} \quad (10)$$

Substituindo a Equação 7 na Equação 10:

$$\frac{C_{1,t}}{C_{1,0}} = \exp\left[-\frac{t}{2\tau_{TM}} \left(1 - \frac{C_{2,t}}{C_{1,t}} \right)\right] \quad (11)$$

A conversão de uma espécie A em uma única passagem no PFER é dada por:

$$X_A^{PFER} = \frac{C_{1,t} - C_{2,t}}{C_{1,t}} = 1 - \frac{C_{2,t}}{C_{1,t}} = 1 - \exp\left(-2 \frac{k_m A}{Q_v}\right) \quad (12)$$

Substituindo a Equação 12 na Equação 10:

$$\frac{C_{1,t}}{C_{1,0}} = \exp\left(-\frac{t}{2\tau_{TM}} X_A^{PFER}\right) \quad (13)$$

A equação de projeto de um sistema composto por tanque de mistura e um PFER é definida por:

$$X_{A_{TM}} = 1 - \frac{C_{1,t}}{C_{1,0}} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{2\tau_{TM}} X_A^{PFER}\right) \quad (14)$$

em que $X_{A_{TM}}$ é a conversão total de A e t/τ_{TM} , o tempo adimensional, que equivale ao número de reciclos no tempo t. Com isso, a equação de projeto mostra que conversão total é dependente do tempo adimensional e da conversão alcançada em uma única passagem pelo PFER.

3.2 Eletrodos de carbono

Eletrodos de carbono tridimensionais, como feltro de carbono, fibra de carbono ativado (FCA), carbono vítreo reticulado (CVR), esponja de carbono e nanotubos de carbono, têm sido aplicados com bastante sucesso em diversos processos (BRILLAS *et al.*, 2009). O eletrodo de feltro de carbono tem uma superfície específica elevada, que favorece a geração rápida de ambos os componentes da reação de Fenton (Fe^{2+} e H_2O_2). O FCA é um material de carbono tridimensional com capacidade de adsorção elevada e boa condutividade. A sua excelente integridade mecânica o caracteriza como um eletrodo estável, proporcionando acúmulo satisfatório de H_2O_2 . O CVR é recomendado para a produção de H_2O_2 , pois apresenta baixa densidade e expansão térmica, juntamente com alta condutividade térmica e elétrica (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

Eletrodos tridimensionais apresentam uma elevada relação de área superficial por volume, combinado com baixo custo e fácil manuseio (ISARAIN-CHÁVEZ *et al.*, 2010). Podem ser obtidos por meio de um leito fluidizado, por leito com enchimento, por rolamento de tubo ou por material poroso, sendo esta última opção a forma mais comum de preparação de cátodos para tratamento de água. Devido às condições hidrodinâmicas internas particulares de cada eletrodo, podem ser alcançadas grandes áreas específicas e alta transferência de massa (EL-GHENYMY *et al.*, 2014).

Segundo READE *et al.* (2006), estruturas reticuladas têm sido amplamente usadas como materiais de eletrodos tridimensionais porosos. Os elevados valores de volume de vazios e de área superficial dos eletrodos tridimensionais, em conjunto com a sua estrutura rígida, estabilidade química e baixa resistência ao fluxo de fluido, têm servido para ultrapassar as limitações dos eletrodos bidimensionais.

No entanto, devido à natureza hidrofóbica da superfície dos materiais carbonáceos porosos, a sua capacidade de absorção de líquidos e atividade eletroquímica são passíveis de implementação. Assim, como alternativa para melhorar as propriedades de carbono, esses eletrodos podem ser quimicamente modificados com óxidos metálicos (SOUZA *et al.*, 2015).

3.2.1 Eletrodos quimicamente modificados (EQM)

Os eletrodos quimicamente modificados (EQM) contêm espécies quimicamente ativas, estrategicamente imobilizadas em suas superfícies com o objetivo de pré-estabelecer e controlar as propriedades físico-químicas da interface eletrodo/solução (GONZAGA, 2017). Dentre diversas aplicações, os EQM vêm sendo estudados como cátodos na eletrogeração de H₂O₂ (SANTOS *et al.*, 2009; ZHOU *et al.*, 2013; MIAO *et al.*, 2014) e para o tratamento de água (MA *et al.*, 2011; CUI *et al.*, 2012; SOLMAZ *et al.*, 2012), mais comumente utilizando o feltro de carbono devido ao seu amplo alcance de potencial, grande área superficial, baixo custo e estabilidade química (WANG e HASEBE, 2012). No entanto, esse material apresenta uma fraca atividade eletroquímica e, portanto, muita atenção tem sido dedicada na modificação de eletrodos para melhorar suas propriedades (TSENG *et al.*, 2014).

Devido às condições drásticas de operação desses processos (meio corrosivo, com alta densidade de corrente e temperatura), materiais que apresentem resistência elevada devem ser empregados. Segundo BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE (2015), o RuO₂ é utilizado como óxido eletroquimicamente ativo, com a função de aumentar a condutividade e estabilidade da mistura com outros óxidos metálicos. O IrO₂ é apontado como um eventual substituto do RuO₂ por ser muito mais estável sob condições de eletrólise em altos sobrepotenciais e em meio ácido. Já a grande vantagem do uso do tântalo metálico é a baixa resistividade e a alta resistência à corrosão. No entanto, como forma de reduzir custos, normalmente, processos bastante complexos de deposição de uma fina camada de Ta₂O₅ são realizados sobre outros metais. O SnO₂, quando dopado com antimônio (Sb), flúor ou RuO₂, apresenta uma alta condutividade e é razoavelmente estável em meios de diferentes valores de pH (YU *et al.*, 2015).

De acordo com PRADO *et al.* (2015); SANTOS *et al.* (2015); SOUZA *et al.* (2015), dentre as técnicas conhecidas para modificação química de eletrodos, a mais comumente utilizada é o método Pechini (PECHINI e ADAMS, 1967). Este método objetiva a formação de uma resina polimérica obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool, para aumento da área superficial de reação. A metodologia básica consiste na dissolução de sais metálicos, sob temperaturas que variam de 60°C a 90°C, em solução contendo um ácido (cítrico, por exemplo) e um poliálcool (como o etileno-glicol), em proporções molares pré-estabelecidas. O método Pechini apresenta vantagens em relação a outros métodos como: síntese a baixas temperaturas, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de pós nanométricos, porém, pode apresentar desvantagem em relação ao alto custo de alguns reagentes (SOUZA, 2015).

3.3 Processos oxidativos avançados (POAs)

Processos oxidativos avançados foram definidos por BRILLAS *et al.* (2009) como processos de tratamento de água que ocorrem em temperatura e pressão ambientes, envolvendo a geração de um poderoso agente oxidante tal qual o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) em solução, em quantidade suficiente para efetiva purificação de água. POAs são aplicados sempre que técnicas convencionais de oxidação são insuficientes, quando a cinética do processo se torna muito lenta ou quando os contaminantes são refratários à oxidação química em meio aquoso ou quando parcialmente oxidados, originando derivados estáveis e ainda mais tóxicos que os poluentes de origem. No entanto, também deve ser considerado que a capacidade de oxidação dos POAs diminui consideravelmente no tratamento de alto teor de matéria orgânica, maiores que 5,0 g L⁻¹, o que exige o consumo de quantidades excessivas de reagentes dispendiosos, tornando o custo do tratamento menos acessível (MOREIRA *et al.*, 2017).

Esses processos têm em comum a geração de espécies de radicais altamente reativas, como o radical hidroxila, com alto potencial redox padrão ($E^\circ(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,80 \text{ V vs. SHE}$ (do inglês, *standard hydrogen electrode*), como mostra a Tabela 1, que reagem não-seletivamente com a maioria dos produtos orgânicos, levando-os à mineralização total, ou seja, à total de conversão em CO₂, água e íons inorgânicos (CAVALCANTI *et al.*, 2013; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2014).

Tabela 1: Potenciais de redução de alguns oxidantes.

Espécies	Potencial de Redução (V)
Fluoreto	3,03
Radical hidroxila	2,80
Átomo de oxigênio	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical perhidroxila	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloreto	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Ácido hipoiódoso	1,45
Cloreto	1,36
Brometo	1,09
Iodeto	0,54

Os POAs são classificados como homogêneos e heterogêneos, e apresentam uma ampla variedade de sistemas de oxidação em estudo, conforme Figura 5.

Existem vantagens e desvantagens do uso de POAs para o tratamento de efluentes. Como pontos positivos, geralmente esses processos conduzem à mineralização completa do poluente e o resíduo gerado normalmente não necessita de tratamento; são muito utilizados para reduzir a concentração de compostos formados por pré-tratamentos alternativos, como a desinfecção, reduzindo ou eliminando os efeitos sobre a saúde humana provocados por esses produtos. Como desvantagens estão: a possibilidade de formar subprodutos das reações; a necessidade de mão de obra qualificada para a sua operação; restrições de aplicação em condições de elevada concentração de poluentes, e a possibilidade de maior custo energético em comparação com outros processos (BRILLAS *et al.*, 2007).

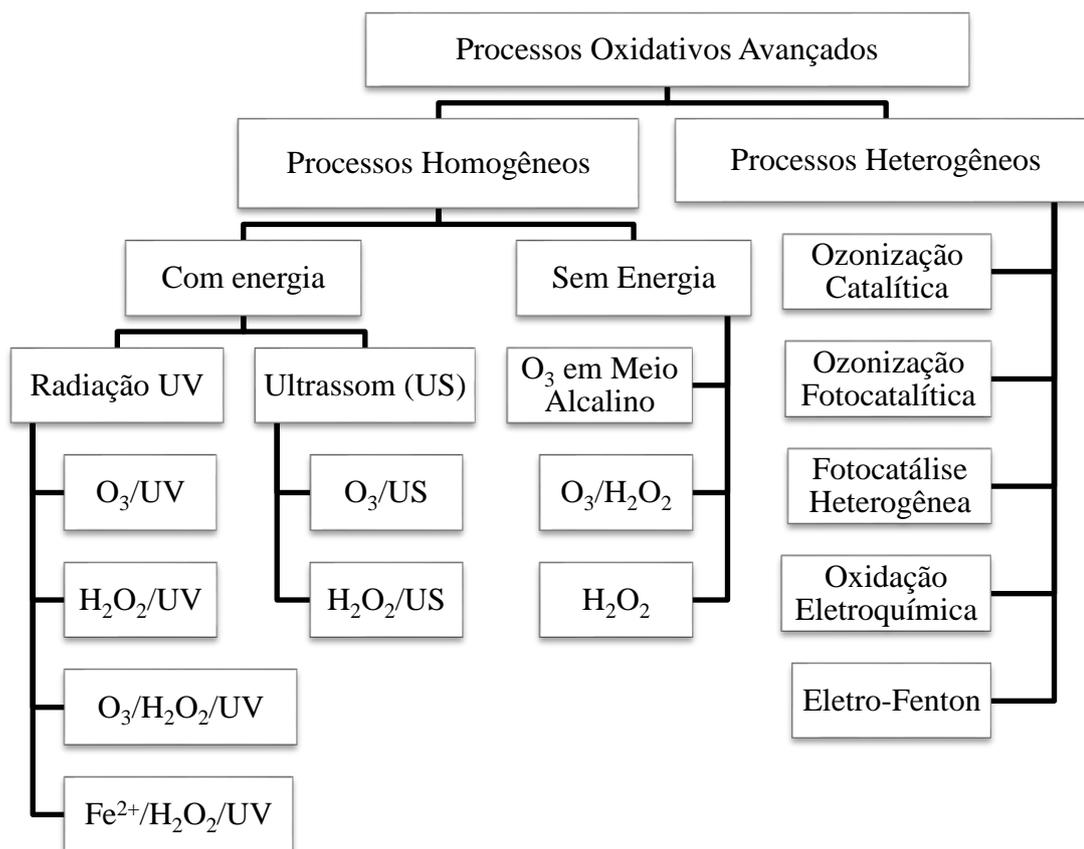
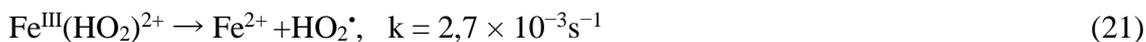
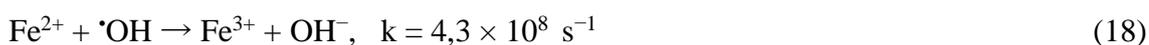
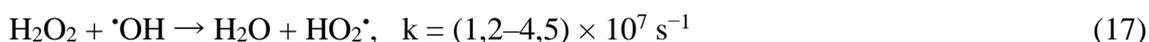
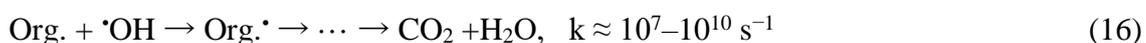


Figura 5: Classificação dos Processos Oxidativos Avançados (adaptado de BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; POYATOS *et al.*, 2010).

Alguns POAs se baseiam na reação de Fenton, desenvolvida em 1894, quando o químico britânico Henry John Horstman Fenton melhorou fortemente a oxidação do ácido tartárico através da utilização de H_2O_2 e Fe^{+2} . SANTOS *et al.* (2011) apresentaram uma simplificação do mecanismo complexo da reação de Fenton, através das Equações 15–21:



Em resumo, a reação entre o ferro e o H_2O_2 produz $\cdot\text{OH}$, com alto poder oxidativo (Equação 15), que atacam a matéria orgânica presente na água (Equação 16). Algumas reações ocorrem paralelamente (Equações 17–19) e, com isso, os $\cdot\text{OH}$ não são apenas consumidos para degradar a matéria orgânica, mas também para produzir outros radicais, com menor poder oxidativo, reduzindo a quantidade de H_2O_2 no meio (Equação 17). Por outro lado, as Equações 20 e 21 indicam a geração de Fe^{2+} através da reação entre H_2O_2 e Fe^{3+} . Desta forma, o íon ferroso é restaurado, atuando como catalisador no processo global.

A eficiência do processo está relacionada com o pH da solução, cujos valores ideais estão entre 2 e 4, como também com a concentração do H_2O_2 , que é o catalisador do meio reacional. O balanço entre as concentrações do catalisador e do agente oxidante em relação à quantidade de poluente no efluente faz com que esse processo seja adequado para tratar efluentes gerados a partir da contaminação com defensivos agrícolas, por exemplo. Na maioria dos casos, a reação Fenton é capaz de resultar na mineralização de uma fração significativa do poluente, formando subprodutos menos tóxicos. Sua eficiência pode ser aumentada se complementado por outros processos, a exemplo do biológico (EL-GHENYMY *et al.*, 2012; GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2014; RAMÍREZ *et al.*, 2013).

3.3.1 Processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs)

Processos eletroquímicos associados com POAs, também chamados de PEOAs, baseados na degradação de poluentes orgânicos por $\cdot\text{OH}$ eletrogerados *in situ* foram propostos e amplamente aplicados para tratar vários poluentes orgânicos tóxicos e biorefratários, incluindo pesticidas, corantes e produtos farmacêuticos. Nesses processos, os $\cdot\text{OH}$ são gerados via oxidação da água diretamente no ânodo, como na OE, ou por técnicas de eletro-oxidação indireta envolvendo a eletrogeração *in situ* de Fe^{2+} e H_2O_2 , através da redução de dois elétrons do oxigênio, separada ou simultaneamente, como no EF (ANTONIN *et al.*, 2015; BRILLAS *et al.*, 2009; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2011).

3.3.1.1 Fundamentos da eletrogeração de H_2O_2

Numa célula eletrolítica, segundo MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS (2009), o H_2O_2 pode ser continuamente fornecido para uma solução aquosa ácida contendo poluentes a partir da redução de dois elétrons de oxigênio gasoso, adicionados à solução como gás puro ou bolhas de ar, Equação 22 ($E^\circ = 0,695 \text{ V vs. SHE}$), ocorrendo mais facilmente do que a redução de quatro elétrons de água a partir da Equação 23 ($E^\circ = 1,23 \text{ V vs. SHE}$).



Em soluções alcalinas, o gás oxigênio é reduzido para íons hidroperóxido (HO_2^-) através da Equação 24 ($E^\circ = -0,065 \text{ V vs. SHE}$), que ocorre através da completa transformação de quatro elétrons em íon hidróxido na Equação 25.



Primeiramente, o oxigênio gasoso é dissolvido na fase aquosa e depois transferido para a superfície catódica, onde é reduzido para H_2O_2 . A redução de O_2 sempre ocorre através da Equação 24, formando HO_2^- e OH^- . Segundo BRILLAS *et al.*, (2009) e MOREIRA *et al.*, (2017), a produção de H_2O_2 e a sua estabilidade dependem de fatores, tais como: configuração da célula, propriedades de cátodo e condições de operação, como volume e concentração do eletrólito de suporte, temperatura da reação e fluxo de borbulhamento de O_2 . Em ambos os meios alcalino e ácido, ocorrem reações que resultam numa menor eficiência de corrente, a exemplo da redução eletroquímica de H_2O_2 na superfície do cátodo (Equação 26) e da desproporção no seio da reação (Equação 27):



O H_2O_2 também é oxidado em O_2 no ânodo através do HO_2^* como um intermediário através das seguintes reações, quando uma célula não dividida é utilizada:



Por conseguinte, o acúmulo de H_2O_2 é menor que sua eletrogeração, sendo a eficiência de corrente (%) para acúmulo de H_2O_2 calculada a partir da Equação 30.

$$EC(\%) = \frac{nFC(H_2O_2)V}{1000M(H_2O_2)Q} \times 100 \quad (30)$$

onde n representa o número estequiométrico de elétrons transferidos na Equação 22, F é a constante de Faraday ($96.487 \text{ C mol}^{-1}$), $C(H_2O_2)$ é a concentração de H_2O_2 acumulada (mg

L^{-1}), V é o volume da solução tratada (L), 1000 é um fator de conversão, $M(H_2O_2)$ é o peso molecular de H_2O_2 (34 g mol⁻¹), e Q é a carga consumida durante a eletrólise.

A eletrogeração de H_2O_2 no cátodo a partir de O_2 dissolvido ocorre sem a geração de contaminantes e depende da pressão e da temperatura. Tem-se como vantagens a simplicidade na operação, eficácia na degradação de poluentes e alta reatividade de $\cdot OH$, e como desvantagem, o baixo tempo de meia-vida de $\cdot OH$, tornando necessária a sua produção *in loco*. Sua aplicação ao tratamento da água é realizada por dissolução de O_2 ou ar na solução, a ser reduzido no cátodo, com materiais adequados ou por injeção direta do gás em eletrodos de difusão de gás (EDGs) (ALVAREZ-GALLEGOS e PLETCHER, 1998).

3.3.1.2 Oxidação eletroquímica (OE)

Segundo MOREIRA *et al.* (2017), este é o processo oxidativo avançado mais difundido para a remoção de poluentes orgânicos de águas residuais. Consiste na degradação de substâncias, em uma célula eletrolítica, através da:

a) oxidação anódica direta na superfície do eletrodo ou da transferência de elétrons diretamente para o ânodo M , obtendo-se fraca descontaminação;

b) reação química com radicais hidroxila eletrogerados da descarga de água no ânodo M , como oxigênio ativo adsorvido quimicamente (oxigênio aderido a um ânodo de óxido de metal MO) ou fisicamente ($M(\cdot OH)$ fisissorvido).

A formação de diferentes espécies heterogêneas a partir da descarga de água permite duas abordagens principais em relação à OE: (i) o método de conversão eletroquímica, no qual produtos orgânicos refratários são seletivamente transformados em compostos biodegradáveis como ácidos carboxílicos com MO quimissorvido e (ii) o método de combustão eletroquímica ou incineração eletroquímica, no qual compostos orgânicos são convertidos em derivados desidrogenados ou hidroxilados com $M(\cdot OH)$ fisissorvido até a mineralização em CO_2 e íons inorgânicos. Em ambos os casos, a oxidação dos poluentes e a produção de espécies oxidantes dependem da diferença de potencial da célula eletroquímica. Diferenças de potencial elevadas mantêm a atividade do ânodo e promovem a oxidação simultânea de poluentes e água, enquanto que baixas diferenças de potencial inibem o desprendimento de O_2 , ocorrendo a perda de atividade do ânodo devido à adsorção, na sua superfície, de intermediários formados a partir da oxidação anódica direta (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

A natureza do material do ânodo exerce grande influência na seletividade e na eficiência da oxidação eletroquímica. Um modelo proposto por COMNINELLIS (1994) tem sido utilizado para interpretar a degradação de compostos orgânicos em meio ácido, incluindo a concorrência com a reação de desprendimento de O_2 , sendo condizente com os resultados obtidos com diversos ânodos (por exemplo, Pt, IrO_2 , SnO_2 , PbO_2 e eletrodos de diamante, entre outros), com diferentes valores de sobrepotencial de O_2 .

COMNINELLIS (1994) propôs que a oxidação seletiva de compostos orgânicos ocorre com eletrodos que formam o chamado óxido superior MO (oxigênio ativo quimicamente), enquanto que a combustão ocorre com os eletrodos em que radicais $M(^{\bullet}OH)$ são acumulados sobre a sua superfície (oxigênio ativo fisissorvido). No entanto, este modelo foi parcialmente alterado quando novas premissas foram consideradas após o uso de eletrodos de diamante, tais como DDB. Em seguida, o diferente comportamento dos ânodos na OE foi explicado considerando dois casos limitantes no modelo esquemático da Figura 6, os denominados ânodos ativos (Pt, IrO_2 e RuO_2) e não ativos (PbO_2 , SnO_2 e DDB). Nos ânodos ativos, com baixos sobrepotenciais de O_2 , o oxigênio ativo quimissorvido é o principal oxidante, favorecendo a conversão eletroquímica de compostos orgânicos em ácidos carboxílicos, onde, assim como nos ânodos não ativos, com elevados sobrepotenciais de O_2 , a combustão eletroquímica acontece quando orgânicos são mineralizados em CO_2 sob a ação de radicais $M(^{\bullet}OH)$.

Na Figura 6, é apresentado o esquema do mecanismo de formação de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos com desprendimento simultâneo de oxigênio em ânodos ativos (reações (a), (b), (c) e (d)) e em ânodos não ativos (reações (a), (e) e (f)), onde: (a) Formação do radical hidroxila, $M(^{\bullet}OH)$; (b) formação de óxido metálico, MO ; (c) conversão eletroquímica do composto orgânico, R , através do óxido metálico; (d) desprendimento de oxigênio pela decomposição química do óxido metálico; (e) combustão eletroquímica do composto orgânico via radicais hidroxila; (f) desprendimento de oxigênio por oxidação eletroquímica de radicais hidroxila; (g) produção de peróxido de hidrogênio através de radicais hidroxila e (h) produção de ozônio.

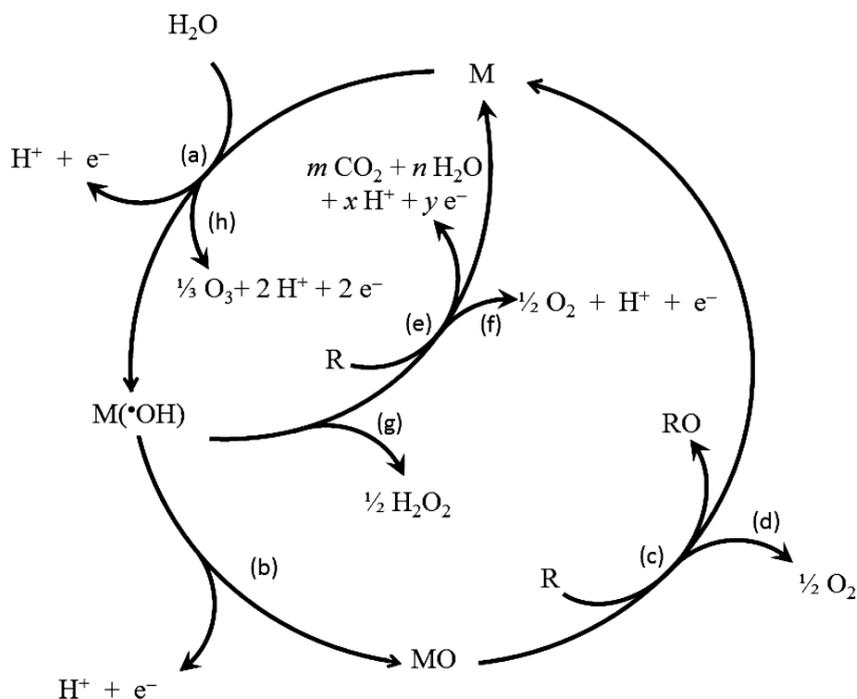


Figura 6: Esquema do mecanismo de formação de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

O modelo proposto na Figura 6 considera que a reação inicial em ambos os tipos de ânodos M corresponde à oxidação de moléculas de água, que conduz à formação de radicais hidroxila fisissorvidos $M(\cdot\text{OH})$ pela reação de (a). Para MARTÍNEZ-HUITLE *et al.* (2015), tanto a reatividade eletroquímica quanto a química de $M(\cdot\text{OH})$ heterogêneo são dependentes da natureza do material do eletrodo. A superfície ativa dos ânodos interage fortemente com $\cdot\text{OH}$ e um denominado óxido superior ou superóxido MO pode ser gerado reação seguinte (b). Isso ocorre quando os estados de oxidação mais altos estão disponíveis para um ânodo de óxido de metal, acima do potencial padrão para o desprendimento de O_2 ($E^\circ = 1.23\text{V vs. SHE}$). O par redox MO/M atua como um mediador na oxidação de produtos orgânicos R pela reação (c), que compete com a reação lateral de desprendimento de O_2 através da decomposição química das espécies de óxido mais elevadas através da reação (d).

Em contraste, a superfície de um ânodo não ativo interage tão fracamente com $\cdot\text{OH}$, que compostos orgânicos podem reagir diretamente com $M(\cdot\text{OH})$ para se obter produtos totalmente oxidados, tais como o CO_2 através da reação (e), onde R é um composto orgânico com m átomos de carbono e sem qualquer heteroátomo, que precisa de $(2m + n)$ átomos de oxigênio para ser totalmente mineralizado em CO_2 . A reação oxidativa (c) com o par redox de superfície MO/M é muito mais seletiva do que a reação de mineralização (e) com $M(\cdot\text{OH})$. Essa última reação

também compete com a reação lateral desse radical como a oxidação direta de O_2 a partir da reação (f) ou consumo indireto através de dimerização de peróxido de hidrogênio através da reação (g).

Um eletrodo não ativo não participa na reação anódica direta de compostos orgânicos e não fornece qualquer ativo catalítico local para a sua adsorção a partir do meio aquoso, agindo somente como um substrato inerte e como um meio para a remoção de elétrons. Em princípio, somente são possíveis reações externas à “esfera” e oxidação da água com esse tipo de ânodo. Os radicais hidroxila, produzidos a partir da descarga da água da reação (a), são subsequentemente envolvidos no processo de oxidação de compostos orgânicos. O modelo pressupõe uma ligação forte da atividade eletroquímica (relacionada com a sobretensão para o desprendimento de O_2) e reatividade química (relacionada com a taxa de oxidação de compostos orgânicos) de $M(\cdot OH)$ fisissorvido, para a força da interação $M-\cdot OH$. De um modo geral, quanto mais fraca é a interação, mais baixa é a reatividade do ânodo para a oxidação orgânica com rápida reação química com $M(\cdot OH)$. O eletrodo de DDB é o melhor ânodo não ativo, proposto como o ânodo preferível para OE. A eletrogeração de $M(\cdot OH)$ como oxidante mediador permite considerar a oxidação eletroquímica como um PEOA. Note-se que um oxidante fraco, como o ozônio foi então gerado a partir da descarga da água no ânodo ($E^\circ = -1,51$ V vs. SHE) por meio de reação (h) na Figura 6. Consequentemente, várias espécies reativas de oxigênio, tais como $M(\cdot OH)$ através da reação (a), H_2O_2 pela reação (g) e O_3 pela reação (h) são geradas, embora a primeira seja o oxidante mais forte de poluentes. Esta espécie, no entanto, tem vida curta, atuando apenas quando uma corrente contínua é fornecida ao ânodo (BRILLAS *et al.*, 2009).

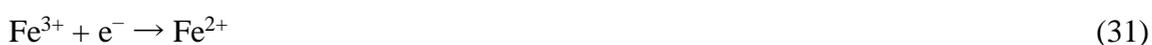
Como ânodos para degradação de compostos orgânicos, tem sido testada uma grande variedade de eletrodos, incluindo PbO_2 dopado e não dopado, óxidos metálicos mistos de Ti, Ru, Ir, Sn e Sb, dopados com SnO_2 , Ti/Pt e Pt, eletrodos carbonáceos e, também, eletrodos tridimensionais e diamante dopado com boro (DDB).

3.3.1.3 Eletro-Fenton (EF)

O eletro-Fenton foi o primeiro PEOA proposto e, o mesmo, possibilita grande variedade de processos relacionados através da combinação com outros métodos de tratamento. Segundo BRILLAS *et al.* (2009), a tecnologia do EF se baseia na eletrogeração contínua de H_2O_2 no cátodo alimentado com ar ou O_2 , juntamente com a adição de um catalisador de ferro para tratar a solução e produzir oxidante $\cdot OH$ no meio, através da reação de Fenton (Equação 15). Numa

célula não dividida, ocorre a destruição simultânea dos poluentes e de espécies oxigenadas reativas, principalmente o oxidante $\cdot\text{OH}$ formado no ânodo. As principais vantagens deste método indireto de eletro-oxidação em comparação com a química do processo Fenton são as seguintes: (i) produção *in situ* de H_2O_2 , que evita os riscos relacionados com o transporte, armazenamento e manuseio, (ii) maior taxa de degradação de poluentes orgânicos, devida à contínua regeneração de Fe^{2+} no cátodo, que também minimiza a produção de resíduos, e (iii) viabilidade de mineralização global a um custo relativamente baixo, se os parâmetros de operação forem otimizados.

No EF, o Fe^{3+} solúvel pode ser catodicamente reduzido a Fe^{2+} por meio da Equação 31, também conhecida como catálise eletroquímica, com ($E^\circ = 0,77 \text{ V vs. SHE}$) (AGUILAR *et al.*, 2017).



A regeneração rápida de Fe^{2+} (Equação 21) acelera a produção de $\cdot\text{OH}$ pela reação de Fenton (Equação 15), aumentando a descontaminação de soluções orgânicas, em relação à oxidação eletroquímica e ao processo de Fenton quando utilizados separadamente.

Outros catalisadores utilizados para a produção de H_2O_2 também têm sido estudados em substituição ao íon de ferro, a exemplo do alumínio, cério, cromo, cobalto, cobre, manganês e rutênio, que têm como vantagem maior estabilidade, solubilidade e possibilidade de trabalhar na faixa de pH neutro. No entanto, cada catalisador não ferroso possui limitações que podem comprometer o seu emprego, como natureza citotóxica, propriedades físico-químicas complexas ou alto custo (BOKARE e CHOI, 2014).

O EF utiliza células eletrolíticas divididas (Figura 7) ou não divididas (Figura 8), com três ou dois eletrodos, onde o H_2O_2 é continuamente eletrogerado no cátodo alimentado com O_2 ou ar comprimido (Equação 22). Como cátodos, são tipicamente utilizados grafite, CVR, FCA, feltro de carbono e EDGs. Nos ânodos, são utilizados grafite, platina (Pt), óxidos de metal e DDB, sendo este último preferido pelo seu poder de oxidação superior sobre poluentes orgânicos (SERRA *et al.*, 2011).

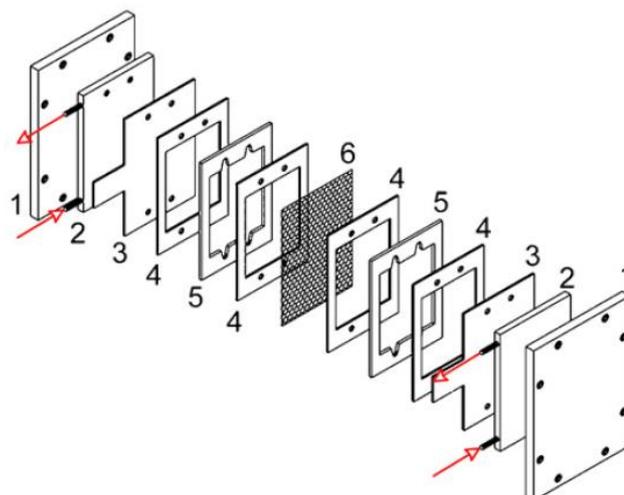


Figura 7: Reator tipo filtro-prensa dividido. Detalhe da montagem do reator eletroquímico UA63.03: (1) placas de suporte, (2) bloco de polipropileno com canais de fluxo, (3) eletrodos, (4) juntas, (5) compartimentos eletroquímicos e (6) membrana (FRÍAS-FERRER *et al.*, 2011).

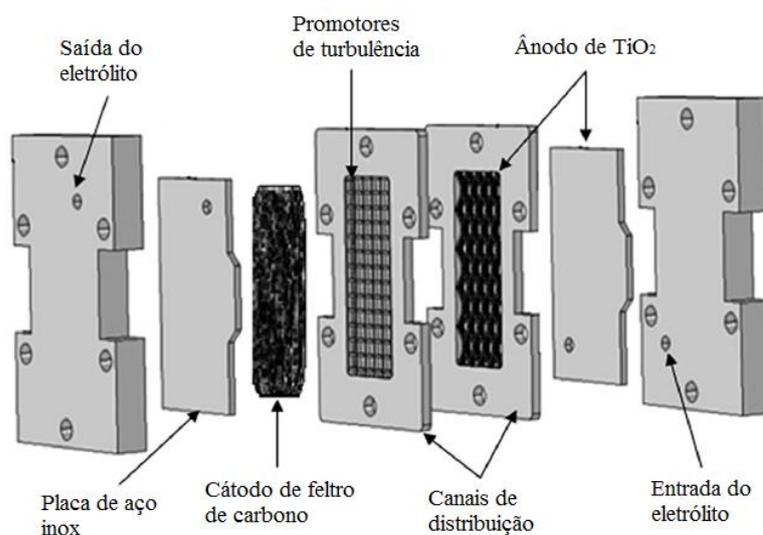


Figura 8: Reator tipo filtro-prensa não dividido (Adaptado de PÉREZ *et al.*, 2017).

O desempenho dos sistemas com duas soluções em compartimentos separados, católito e ânólito, é determinado sob condições potenciostáticas ou galvanostáticas. No primeiro caso, um potencial constante catódico (E_{cat}), *versus* um eletrodo de referência, é submetido no católito para fornecer uma corrente entre o ânodo e cátodo, enquanto que no último caso, uma corrente constante (I) ou densidade de corrente (J) é diretamente fornecida à célula. Fibras de vidro, diafragmas e membranas catiônicas são tipicamente utilizadas como separadores entre os

compartimentos catódicos e anódicos. Fibras de vidro e diafragmas impedem a passagem de H_2O_2 produzida catodicamente, evitando sua destruição no ânodo através da Equação 28. As membranas catiônicas, geralmente feitas de Nafion[®], são mais específicas e só permitem que pequenos cátions, tais como prótons, permeiem livremente através delas (BRILLAS, 2014; BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; MOREIRA *et al.*, 2017).

O tratamento de poluentes orgânicos através do EF pode ser visualizado no ciclo catalítico da Figura 9. A redução simultânea do O_2 e do Fe^{3+} a partir das Equações 22 e 31, respectivamente, permite que a reação do Fenton (Equação 15) entre H_2O_2 eletrogerado e Fe^{2+} com a produção de $\cdot\text{OH}$ e Fe^{3+} . Para BRILLAS *et al.* (2009), o radical oxidante pode desidrogenar compostos insaturados (RH) ou poluentes aromáticos hidroxilados (Ar) até à sua total conversão em CO_2 .

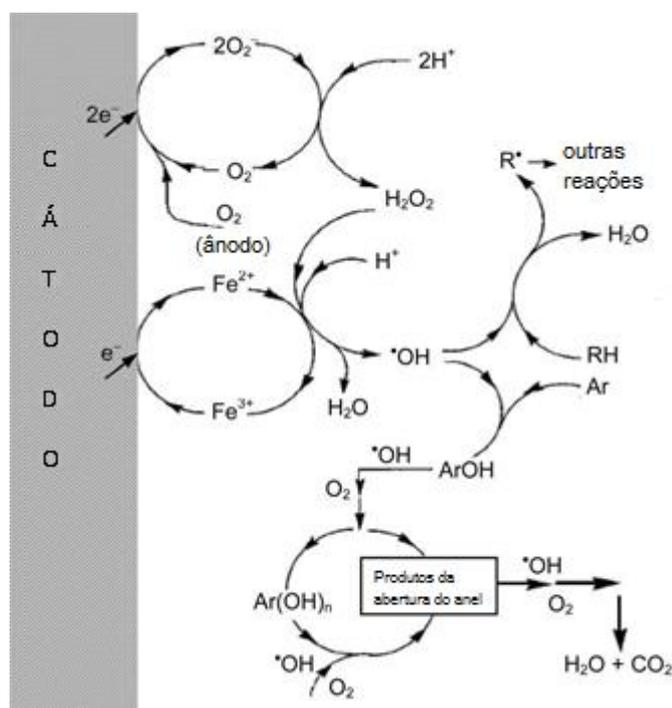


Figura 9: Representação esquemática das principais reações envolvidas no processo de EF em uma célula dividida. RH é um composto insaturado que sofre de desidrogenação, enquanto que Ar é um poluente aromático hidroxilado (Adaptado de BRILLAS *et al.*, 2009).

Este ciclo indica que, além do conhecimento sobre a geração catódica de H_2O_2 , também é necessário determinar o comportamento catalítico do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, considerando que a

regeneração catódica de Fe^{2+} depende de fatores tais como potencial e área do eletrodo, pH, temperatura e teor de catalisador.

Segundo OTURAN *et al.* (2008), o Fe^{2+} é o catalisador preferido para eletrodos EDG (cátodo) para acelerar a produção de $\cdot\text{OH}$ nos estágios iniciais do processo de EF, porque este íon é progressivamente removido a partir da solução. Por outro lado, ambos os íons Fe^{+3} e Fe^{+2} podem ser utilizados como fontes alternativas de ferro com materiais carbonáceos tridimensionais, devido à rápida regeneração de Fe^{+2} , que pode então reagir amplamente com H_2O_2 eletrogerado para produzir continuamente grandes quantidades de $\cdot\text{OH}$.

Numa célula não dividida, compostos orgânicos são destruídos por $\cdot\text{OH}$ produzido de forma homogênea a partir da reação de Fenton (Equação 15), como também pela ação de radicais hidroxila heterogêneos formados ($M(\cdot\text{OH})$), gerados em eletrodos que apresentam elevada sobretensão de O_2 no ânodo (M) por meio de reação oxidação da água (Equação 32) (MOREIRA *et al.*, 2017):



Todo o processo é chamado de eletrocatalise emparelhada porque os agentes de oxidação podem ser formados a partir tanto do ânodo quanto nas reações catódicas. Isso exige alto poder de oxidação dos ânodos, ou seja, ânodos com alto sobrepotencial de O_2 para minimizar o grau de desprendimento de O_2 através da Equação 33 (BRILLAS *et al.*, 2009):



A ação oxidativa do $M(\cdot\text{OH})$ é bastante ineficaz para eletrodos clássicos, como Pt, SnO_2 , PbO_2 , IrO_2 ou RuO_2 , sendo mais eficiente quando o DDB é utilizado como o ânodo. Conforme BRILLAS *et al.* (2009), verificou-se que, aplicando a uma corrente elevada no interior da região de descarga de água, o DDB($\cdot\text{OH}$) reativo é produzido em quantidades muito mais elevadas do que $\text{Pt}(\cdot\text{OH})$ e pode completamente mineralizar compostos aromáticos e insaturados, tais como ácidos carboxílicos. Além disso, a baixa capacidade de adsorção de $\cdot\text{OH}$ no DDB favorece a sua dimerização para H_2O_2 através da Equação 34, enquanto que o alto poder de oxidação desse ânodo facilita a geração de O_3 a partir da descarga da água pela Equação 35 com ($E^\circ = 1,51 \text{ V vs. SHE}$) e outros agentes oxidantes mais fracos, tais como íon $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, através da oxidação dos íons SO_4^{2-} , e HSO_4^- nas Equações 36 e 37, respectivamente, quando o meio sulfato é empregado:





Embora a degradação de compostos orgânicos por EF numa célula não dividida seja atribuída principalmente à oxidação com $\cdot\text{OH}$ no seio da solução e $M(\cdot\text{OH})$ na superfície do ânodo, também é possível a destruição paralela através de espécies oxidantes mais fracas tais como espécies oxigenadas reativas ($\text{HO}_2\cdot$, H_2O_2 , O_3), íons de ferro e outras espécies de ferro hipervalentes, íons $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Cl_2 , etc. O efeito de espécies oxidantes diferentes de $\cdot\text{OH}$ produzido a partir da Equação 15 não é significativa quando um cátodo de feltro de carbono é utilizado, porque esta reação tem um papel predominante devido ao acúmulo de elevadas concentrações de Fe^{2+} no meio. Em contraste, a influência do ânodo é muito notável quando o cátodo é um EDG, por causa da baixa capacidade de regeneração de Fe^{2+} . A combinação de ambas as reações anódica e catódica também tem sido proposta para tratamento de água em células divididas (BRILLAS, 2014; BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

Parâmetros ligados ao monitoramento da degradação de efluentes e ao consumo energético, conforme BRILLAS (2014); CORIA *et al.* (2016); MOREIRA *et al.* (2016); ZAZOU *et al.* (2016), são o percentual de remoção do carbono orgânico total (COT) (Equação 38), a eficiência de corrente na mineralização (MCE) (Equação 39) e a energia consumida (EC) por unidade de volume, em kWh m^{-3} (Equação 40), ou por massa de COT, em kWh g^{-1} COT (Equação 41).

$$\text{Remoção de COT (\%)} = \frac{\Delta\text{COT}}{\text{COT}_0} \times 100 \quad (38)$$

$$\text{MCE(\%)} = \frac{nF(\Delta\text{COT})V}{4,32 \times 10^7 mIt} \times 100 \quad (39)$$

$$\text{EC(kWh m}^{-3}\text{)} = \frac{E_{\text{cell}}It}{V} \quad (40)$$

$$\text{EC(kWh g}^{-1}\text{COT)} = \frac{E_{\text{cell}}It}{(\Delta\text{COT})V} \quad (41)$$

onde ΔCOT é a decomposição COT experimental (mg L^{-1}) no tempo de eletrólise t e COT_0 é o valor inicial antes do tratamento, $4,32 \times 10^7$ é um fator de conversão para a homogeneização das unidades ($= 3600 \text{ s h}^{-1} \times 12.000 \text{ mg de carbono mol}^{-1}$), m é o número de

átomos de carbono da molécula estudada, I é a corrente aplicada (A) e E_{cell} é a diferença de potencial média da célula (V).

3.4 Agrotóxicos

De acordo com o Ministério do Meio Ambiente, no Decreto nº 4.074/2002 e suas alterações, entende-se por agrotóxicos os produtos químicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento.

O Ministério da Saúde, na Portaria nº 2.914/2011, estabelece os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, em conformidade com os seguintes padrões: microbiológico, de turbidez, de substâncias químicas que representam risco à saúde, de cianotoxinas da água para consumo humano, de radioatividade e organoléptico de potabilidade.

Na Tabela 2 são apresentados os valores máximos permitidos dos agrotóxicos constantes na Portaria nº 2.914/2011/MS.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os agrotóxicos são classificados quanto à sua ação e ao grupo químico a que pertencem. Os três principais tipos de pesticidas são: inseticidas (combatem insetos adultos e larvas), fungicidas (atacam fungos) e herbicidas (combatem ervas daninhas).

Nesta pesquisa, foram monitoradas as moléculas de diuron e glifosato, em destaque na Tabela 2, para verificação da eficiência do protótipo de reator na sua degradação. Segundo LI (2017), esses herbicidas estão entre os cinco herbicidas mais utilizados no mundo.

Tabela 2: Padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde: Agrotóxicos (Portaria nº 2.914/2011/MS)

Parâmetro	CAS*	Unidade	VMP**
2,4 D + 2,4,5 T	94-75-7 (2,4 D)	$\mu\text{g L}^{-1}$	30,00
	93-76-5 (2,4,5 T)		
Alaclor	15972-60-8	$\mu\text{g L}^{-1}$	20,00
Aldicarbe + Aldicarbesulfona + Aldicarbesulfóxido	116-06-3 (aldicarbe)	$\mu\text{g L}^{-1}$	10,00
	1646-88-4 (aldicarbesulfona)		
	1646-87-3 (aldicarbe sulfóxido)		
Aldrin + Dieldrin	309-00-2 (aldrin)	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,03
	60-57-1 (dieldrin)		
Atrazina	1912-24-9	$\mu\text{g L}^{-1}$	2,00
Carbendazim + benomil	10605-21-7 (carbendazim)	$\mu\text{g L}^{-1}$	120,00
	17804-35-2 (benomil)		
Carbofurano	1563-66-2	$\mu\text{g L}^{-1}$	7,00
Clordano	5103-74-2	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,20
Clorpirifós + clorpirifós-oxon	2921-88-2 (clorpirifós)	$\mu\text{g L}^{-1}$	30,00
	5598-15-2 (clorpirifós-oxon)		
DDT+DDD+DDE	p,p'-DDT (50-29-3)	$\mu\text{g L}^{-1}$	1,00
	p,p'-DDD (72-54-8)		
	p,p'-DDE (72-55-9)		
Diuron	330-54-1	$\mu\text{g L}^{-1}$	90,00
Endossulfan (α β e sais)	115-29-7	$\mu\text{g L}^{-1}$	20,00
	I (959-98-8)		
	II (33213-65-9)		
	sulfato (1031-07-8)		
Endrin	72-20-8	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,60
Glifosato + AMPA	1071-83-6 (glifosato)	$\mu\text{g L}^{-1}$	500,00
	1066-51-9 (AMPA)		
Lindano (gama HCH)	58-89-9	$\mu\text{g L}^{-1}$	2,00
Mancozebe	8018-01-7	$\mu\text{g L}^{-1}$	180,00
Metamidofós	10265-92-6	$\mu\text{g L}^{-1}$	12,00
Metolacoloro	51218-45-2	$\mu\text{g L}^{-1}$	10,00
Molinato	2212-67-1	$\mu\text{g L}^{-1}$	6,00
Parationa Metflica	298-00-0	$\mu\text{g L}^{-1}$	9,00

Parâmetro	CAS*	Unidade	VMP**
Pendimentalina	40487-42-1	$\mu\text{g L}^{-1}$	20,00
Permetrina	52645-53-1	$\mu\text{g L}^{-1}$	20,00
Profenofós	41198-08-7	$\mu\text{g L}^{-1}$	60,00
Simazina	122-34-9	$\mu\text{g L}^{-1}$	2,00
Tebuconazol	107534-96-3	$\mu\text{g L}^{-1}$	180,00
Terbufós	13071-79-9	$\mu\text{g L}^{-1}$	1,20
Trifluralina	1582-09-8	$\mu\text{g L}^{-1}$	20,00

* CAS é o número de referência de compostos e substâncias químicas adotado pelo Chemical Abstract Service.

** Valor Máximo Permitido.

3.4.1 Diuron

O diuron (3-[3,4-diclorofenil]-1,1-dimetilureia) é um herbicida pertencente à família das fenilamidas, subclasse da fenilureia (ROSAS *et al.*, 2014), utilizado desde a década de 1950 para controlar uma grande variedade de ervas daninhas de folhas largas e gramíneas anuais e perenes, bem como musgos (FARRÉ *et al.*, 2006; AL BAHRI *et al.*, 2012). É utilizado em muitas culturas agrícolas, como frutas cítricas, arroz, algodão, soja, cana-de-açúcar, batata, trigo, alfafa e café (MORILLO e VILLAVERDE, 2016; ZAREI e KHODADADI, 2017) e em áreas não cultiváveis, como estradas, parques e linhas ferroviárias (CALVO *et al.*, 2010; PIPI *et al.*, 2014).

Sua fórmula molecular é $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ (M.M. = 233,10 g mol^{-1}) e, em condições normais de temperatura e pressão (CNTP), possui ponto de fusão a 158 °C, ponto de ebulição a 180 °C e densidade aparente de 1,48 g cm^{-3} . A estrutura química do diuron é apresentada na Figura 10.

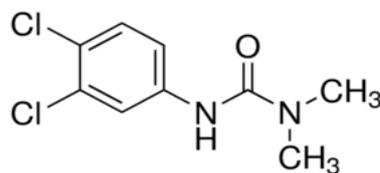


Figura 10: Estrutura química do diuron.

Os seus principais subprodutos de degradação, 3-4-dicloroanilina, 3-(3,4-diclorofenilureia) e 3-(3,4-diclorofenil)-1-metilureia, gerados também por ação microbiana (POLCARO *et al.*, 2004), são significativamente mais tóxicos do que o próprio diuron

(OTURAN *et al.*, 2008). Por conseguinte, dado o seu uso generalizado, sua forte persistência e a toxicidade dos seus subprodutos, o diuron é claramente um potencial contaminante do ambiente (OTURAN *et al.*, 2011).

Devido à baixa solubilidade em água (42 mg L^{-1}), o diuron se dissolve lentamente e pode penetrar através do solo, causando contaminação das águas subterrâneas e superficiais (KRÝSOVÁ, 2003). Devido ao seu uso intensivo, sua baixa volatilidade e seu mecanismo de biodegradação lenta (semi-vida no solo de 30 a 180 dias) (CARRIER *et al.*, 2009), a contaminação por diuron é um problema ambiental grave em muitos países (CHEN *et al.*, 2011; AKCHA *et al.*, 2012; KHONGTHON *et al.*, 2016). O herbicida foi incluído na lista das substâncias perigosas prioritárias da União Européia (MALDONADO *et al.*, 2007; GALINDO-HERNÁNDEZ *et al.*, 2012) e na Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) (ZHANG *et al.*, 2006; YI *et al.*, 2016). No Brasil, o valor máximo permitido de diuron presente na água para atender aos padrões de potabilidade estabelecido pelo Ministério da Saúde (Portaria nº 2.914/2011/MS) é de $90 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (ver Tabela 2).

O diuron tem sido reportado como produto químico nocivo à vida e a flora aquática (AKCHA *et al.*, 2012; QUIRANTES *et al.*, 2017), bem como para a humanidade, com risco de provocar malformações congênitas (WONG *et al.*, 2013), com suspeita de ser um composto cancerígeno e genotóxico (AL BAHRI *et al.*, 2013), e com consequências para a saúde e reprodução humana (GIACOMAZZI e COCHET, 2004).

3.4.2 Glifosato

Criado em 1974 pela Monsanto (EUA) sob a marca Roundup®, o glifosato é um herbicida organofosforado, de amplo espectro e não seletivo, empregado na agricultura em todo o mundo (DESCALZO *et al.*, 1998; LIPOK *et al.*, 2009; NEWMAN *et al.*, 2016; ROJANO-DELGADO *et al.*, 2012). O glifosato, cujo nome IUPAC (do inglês, União Internacional de Química Pura e Aplicada) é N-(fosfonometil)glicina, é altamente solúvel em água (12 g L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e é usado em mais de 30 culturas para controlar as ervas daninhas, principalmente nas plantações de cana-de-açúcar, soja, algodão, alfafa, milho, beterraba e canola (AQUINO NETO e DE ANDRADE, 2009; LA CECILIA e MAGGI, 2018). Sua fórmula molecular é $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$ (M.M. = $169,07 \text{ g mol}^{-1}$) e, em CNTP, possui ponto de fusão a $184,5 \text{ }^\circ\text{C}$ e densidade aparente de $1,70 \text{ g cm}^{-3}$. A Figura 11 apresenta a estrutura química do glifosato.

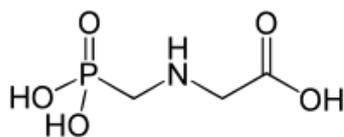


Figura 11: Estrutura química do glifosato.

O glifosato é rapidamente biodegradado para o seu principal subproduto, o ácido amino metilfosfônico (AMPA), que é mais tóxico e persistente do que o herbicida original (LAN *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2016). A baixa toxicidade deste herbicida para humanos e animais foi uma das principais razões para seu grande uso em todo o mundo (PINEL *et al.*, 1999) e o desenvolvimento de plantas transgênicas tolerantes ao glifosato tem aumentado ainda mais esse consumo (MANASSERO *et al.*, 2010; TUESCA e PURICELLI, 2007). A meia-vida das formulações comerciais é relativamente longa, cerca de 7 a 70 dias (AQUINO NETO e DE ANDRADE, 2009). A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) estabeleceu um nível máximo de glifosato na água potável de $0,7 \mu\text{g mL}^{-1}$ e o nível residual máximo na maioria das culturas é fixado em $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ pela União Europeia (YUAN *et al.*, 2017). A Tabela 2 mostra que, no Brasil, o Ministério da Saúde admite a concentração máxima de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato na água.

Apesar da toxicidade aguda mais baixa do que outros herbicidas, estudos sugerem que o glifosato é um potencial disruptor endócrino (GASNIER *et al.*, 2009), podendo influenciar a osteogênese fetal (BENEDETTI *et al.*, 2004) e ser prejudicial ao fígado humano (DALLEGRAVE *et al.*, 2003). Pesquisas *in vitro* com animais revelaram o efeito mutagênico e cancerígeno do glifosato (WILLIAMS *et al.*, 2000), bem como seu impacto no meio ambiente e na vida aquática (NDJERI *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2015).

3.4.3 Uso de POAs no tratamento de efluentes contaminados com diuron e glifosato

Estudos têm reportado o tratamento de águas e solos contaminados com os herbicidas diuron e glifosato utilizando diversos processos. A seguir, são apresentados os registros encontrados na literatura de trabalhos que utilizaram processos oxidativos avançados para tratamento desses efluentes em meio aquoso.

POLCARO *et al.* (2004) estudaram a degradação de diuron e 3,4-dicloroanilina (DCA) utilizando uma célula de fluxo cilíndrica com cátodo de aço inoxidável e ânodo de DDB, variando a densidade de corrente ($15\text{--}50 \text{ mA cm}^{-2}$) e a taxa de velocidade de escoamento ($7,8\text{--}29,7 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Valores das eficiências de corrente global maiores do que 20% foram

obtidos operando com baixa concentração de reagentes (0,17 mM para diuron e 2 mM para dicloroanilina). O diuron foi totalmente degradado em 3h e o DCA em 6h. As análises de HPLC e cromatografia iônica revelaram que a reação envolve a clivagem do anel aromático e a formação de quantidades estequiométricas de íons cloreto e amônio. Dependendo das condições experimentais específicas, os ácidos orgânicos de cadeia curta também foram identificados como produtos intermediários.

PATERLINI e NOGUEIRA (2005) verificaram a degradação dos herbicidas comerciais tebutiuron, diuron e 2,4-D em solução aquosa (0,10 mM) por processo foto-Fenton, utilizando o complexo de ferrioxalato (FeOx), 0,4-1,1 mM, como fonte de Fe^{2+} , e $[H_2O_2] = 5,2-10,8$ mM, sob irradiação de luz negra, pH 2,5. Em condições otimizadas, em 20 min foram mineralizados 93% de 2,4-D e 90% de diuron. A descloração completa desses compostos foi obtida após 10 min de reação. Verificou-se que o herbicida mais recalcitrante foi o tebutiuron, enquanto o diuron mostra a maior degradabilidade. No entanto, a concentração inicial de tebutiuron foi reduzida para menos de 15%, enquanto o diuron e o 2,4-D foram reduzidos para cerca de 2% após 1 min de reação.

FARRÉ *et al.* (2006) estudaram o acoplamento de tratamentos foto-Fenton ($0,21$ mW cm^{-2}) e biológicos para a remoção de herbicidas diuron e linuron da água ($COT_0 = 50 \pm 2$ mg L^{-1}). A reação química foi empregada como pré-tratamento para a conversão dos herbicidas em intermediários biodegradáveis que posteriormente foram removidos por meio de um reator batelada de sequenciamento biológico (0,25 L), utilizando $15,9$ mg L^{-1} de Fe^{2+} e 202 mg L^{-1} de H_2O_2 , em pH 2,8. A remoção completa dos herbicidas da água foi observada após o tratamento químico, enquanto que 3,4-dicloroanilina e 3,4-diclorofenil isocianato foram identificados como os principais subprodutos do processo de degradação. A remoção completa de COT foi obtida após o tratamento biológico usando um tempo de retenção hidráulico de 2 dias.

CATALKAYA e KARGI (2007) investigaram a oxidação avançada de diuron em solução aquosa pelo reagente de Fenton (4 L), em pH 4,2, utilizando $FeSO_4$ como fonte de Fe^{2+} na ausência de luz, e verificaram os efeitos das concentrações de diuron, H_2O_2 e Fe^{2+} , utilizando o método de análise estatística Box-Behnken e a análise da resposta de superfície. A remoção de 98,5% de diuron foi alcançada após 15 minutos de reação, com mineralização de 58% após 240 min para $[H_2O_2] = 302$ mg L^{-1} , $[Fe^{2+}] = 38$ mg L^{-1} e $[diuron] = 20$ mg L^{-1} .

DJEBBAR *et al.* (2008) compararam as taxas de remoção de diuron (50 μM) utilizando os POAs Fe^{3+}/UV , Ferrioxalato/ UV , $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Ferrioxalato/ $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, em $\text{pH} = 2,3$, num reator batelada (2 L) com lâmpada de mercúrio de baixa pressão ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$). As taxas de oxidação do diuron foram maiores para $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e Ferrioxalato/ $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ do que para Fe^{3+}/UV e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ nas seguintes condições experimentais: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{diuron}]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ e $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$. Foram removidos 68% de diuron em 180 min no processo mais eficiente.

FARRÉ *et al.* (2008) estudaram o sistema com tratamento fotovoltáico acoplado a foto-Fenton (químico) e biológico para remover herbicidas de diuron (42 mg L^{-1}) e linuron (75 mg L^{-1}) da água. O processo químico foi realizado em uma planta piloto solar de 82 L composta por quatro unidades coletoras parabólicas e foi seguido por um tratamento biológico realizado em um reator batelada sequencial de 40 L, em $\text{pH} 2,8 \pm 0,2$ e $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ foram usadas para degradar quimicamente o efluente inicialmente poluído. A remoção completa de COT foi obtida após o tratamento biológico usando um tempo de retenção hidráulica de 24 h.

OTURAN *et al.* (2010) utilizaram eletro-Fenton para degradar soluções (125 mL) contendo diuron (0,17 mM), monuron (0,25 mM) e fenuron (0,20 mM), $\text{pH} 3,0$, num reator batelada com cátodo de feltro de carbono (15 cm^2) e ânodo de Pt (2 cm^2), com aplicação de intensidades de corrente de 30–300 mA e $[\text{Fe}^{3+}] = 0,20 \text{ mM}$. A DQO (demanda química de oxigênio) foi reduzida a 90% após 3 h de tratamento, com $I = 100 \text{ mA}$. Foram identificados 11 subprodutos aromáticos e os ácidos carboxílicos fórmico e oxálico, assim como íons inorgânicos cloreto e nitrato.

MANASSERO *et al.* (2010) estudaram a fotodegradação do glifosato (0,16–0,54 mM), através de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, por meio de um reator cilíndrico (110 mL) composto por duas lâmpadas tubulares e germicidas ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$), variando a potência da lâmpada (15–40 W), a concentração de H_2O_2 (0–11,82 mM) e o pH (3,5–10). A remoção de COT foi de 60% em 5 h de tratamento, nas seguintes condições: $[\text{glifosato}]_0 = 0,30 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3,38 \text{ mM}$, potência das lâmpadas UV de 40 W e $\text{pH} 7,0$. Foram identificados por cromatografia de íons os subprodutos, ácidos carboxílicos e íons inorgânicos: glicina, sarcosina, AMPA, formaldeído, ácido fórmico, ácido fórmico, nitrato, amônio e fosfato.

OTURAN *et al.* (2011) estudaram a oxidação de soluções contendo diuron (0,17 mM), em $\text{pH} 3,0$, através de diversas concentrações dos reagentes de Fenton assistidas por foto-

Fenton (PF) e por eletro-Fenton (EF). No PF foi utilizado um foto-reator com tubo cilíndrico de quartzo com lâmpada UV de 12 W ($\lambda = 253,7$ nm). No EF foi usado um reator batelada com 250 mL de solução, 0,05 M Na_2SO_4 em pH 2,8–3,0, com cátodo de feltro de carbono (40 cm^2) e ânodo uma grade cilíndrica, variando a aplicação de corrente (60–300 mA) e com fluxo de ar comprimido de 1 L min^{-1} . Foi obtida com o EF a remoção completa de diuron a 0,17 mM em menos de 6 min, com eficiência de corrente aparente máxima de 28% em 36 min, diminuindo com o tempo de tratamento para 11% em 3 h, com 96% da mineralização aplicando-se 300mA. Para o PF, a remoção de COT foi de 97% em 5h, com $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$. Como resultado da degradação por EF, foram identificados por HPLC 7 subprodutos de oxidação, ácidos carboxílicos e íons cloreto.

TAN *et al.* (2012), utilizando oxidação química *in situ* com persulfato ativado por calor e $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mM}$, degradaram 90% da concentração inicial de 0,01 mM de diuron em solução de 200 mL, em 240 min de reação, com temperatura de 50–70 °C e pH 6,3.

PIPI *et al.* (2014) trataram soluções com 0,185 mM do diuron com pH 3,0 por oxidação (OE+ H_2O_2), EF e fotoeletro-Fenton (PEF), com lâmpada UVA de 5 W m^{-2} , ou PEF solar (SPEF). Os ensaios foram realizados em reator batelada de 100 mL e em fluxo de recirculação de 200 L h^{-1} com 2,5 L usando um reator de filtro-prensa com ânodo de Pt ou DDB e cátodo um EDG, aplicando 50, 100 e 150 mA cm^{-2} . Em ambos os sistemas, a capacidade de oxidação aumentou na seguinte ordem: $\text{EO} + \text{H}_2\text{O}_2 < \text{EF} < \text{PEF}$ ou SPEF, utilizando como ânodos Pt ou DDB. No reator batelada, o tratamento PEF com DDB obteve 93% de mineralização após 360 min a 100 mA cm^{-2} . Em fluxo contínuo, o SPEF com DDB atingiu uma mineralização máxima de 70% a 100 mA cm^{-2} . Os ácidos oxálico e oxâmico foram detectados como ácidos carboxílicos finais.

KHONGTHON *et al.* (2016) utilizaram um reator em microescala contendo como ânodo uma folha de grafite e como cátodo uma placa de aço inoxidável para degradar soluções com 10 mg L^{-1} de diuron, com pH 3,0–10,0. Aproximadamente 90% de diuron foi degradado em 100 s aplicando corrente de 1 mA, com pH 3, com 60% de remoção de COT. Foram identificados 11 intermediários por LC-MS/MS.

LAN *et al.* (2016) trataram efluente sintético contendo glifosato por EF, utilizando um cátodo de fibra de carbono ativado (FCA) e malha de RuO_2/Ti como ânodo, num reator batelada (400 mL), com fluxo de O_2 de 100 mL min^{-1} . A mineralização de 50% foi atingida após 360 min de tratamento, nas seguintes condições: $[\text{glifosato}]_0 = 0,50 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1 \text{ mM}$, $I = 360$

mA, $[H_2O_2] = 0,50$ mM e pH 3,0. Os resultados da cromatografia iônica e das medidas de HPLC indicaram que o glifosato foi completamente decomposto, além da identificação dos ácidos carboxílicos acético e oxálico e os íons inorgânicos amônio, nitrato, nitrito e fosfato.

RUBÍ-JUÁREZ *et al.* (2016) estudaram a degradação de soluções (600 mL) contaminadas com 100 mg L^{-1} de glifosato comercial (RoundUp) utilizando fotólise, eletrólise e foto-eletrólise em reator batelada, com ânodo de DDB (78 cm^2), cátodo de aço inoxidável e lâmpada UV de 4 W ($\lambda = 254 \text{ nm}$), variando-se a densidade de corrente aplicada ($10\text{--}100 \text{ mA cm}^{-2}$) e o eletrólito de suporte (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 e $NaCl$). Com a foto-eletrólise, a completa mineralização do glifosato ocorreu após 150 min de tratamento, aplicando-se 100 mA cm^{-2} e utilizando o Na_2SO_4 como eletrólito.

Diante do exposto, nota-se que os trabalhos mais recentes utilizaram POAs baseados na reação de Fenton para degradação de diuron e glifosato, separadamente. Seguindo a mesma tendência observada na literatura, no presente estudo foram utilizados OE, OE com eletrogeração de H_2O_2 e EF para degradar a mistura dos herbicidas comerciais de diuron e glifosato, utilizando um protótipo de reator tipo filtro-prensa de fluxo contínuo, composto por cátodo de feltro de carbono (com e sem recobrimento com óxidos metálicos) e ADE como ânodo. Não foram encontrados relatos de trabalhos que tivessem utilizado reator tipo filtro-prensa para tratamento desses herbicidas, tampouco misturados ou utilizando configuração de eletrodos similar à proposta neste estudo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 Reagentes

Foram utilizados como reagentes, diuron comercial 500 SC da marca Nortox® (500 g L⁻¹) e glifosato comercial da marca Nufarm (480 g L⁻¹). Sulfato de sódio (Na₂SO₄, 99,0%) da marca Synth (Brasil) usado no eletrólito de suporte e sulfato ferroso heptahidratado (Fe₂(SO₄)₃·7H₂O, 99,0%) da marca Vetec (Brasil), usado como catalisador no EF; ácido sulfúrico (H₂SO₄, 95,0–98,0%) da marca Sigma-Aldrich (Alemanha) e hidróxido de sódio (NaOH, 95,0–100,5%) da marca CAQ (Brasil) usados para ajuste dos valores de pH. Acetonitrila, da marca Sigma-Aldrich, grau LC-MS. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura, obtida com sistema de ultrapurificação de água (Gehaka, modelo MS2000), com resistividade nominal de 18,2 MΩ cm a 25 °C.

4.2 Reator tipo filtro-prensa e planta experimental

Utilizou-se um reator tipo filtro-prensa, de fluxo contínuo, paralelo e ascendente, adaptado do modelo utilizado por SOUZA *et al.* (2015), constituído por 4 placas de acrílico, 2 destas com *slots* (fendas que abrigam um eletrodo), com dimensões de 4 × 3 × 1 cm, cada, resultando num volume total de 24 cm³. O reator é dividido em dois compartimentos: catódico e anódico. O compartimento catódico foi totalmente preenchido com eletrodo de feltro de carbono, tipo RVG 4000, caracterizado por VILAR *et al.* (2003) e comercializado pela Mersen (França), com dimensões de 4 × 3 × 1 cm e área eletroativa de 2.208 cm², e RVG quimicamente modificado. No ânodo, ocupando todo o compartimento, foram instaladas placas de ADE expandido fabricadas pela De Nora® (Brasil) constituídas por Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂, com área total de 144 cm². As placas de acrílico foram seladas por gaxetas de Viton®, e os compartimentos foram divididos por uma membrana Nafion® N117 da marca DuPont (EUA). Um reservatório com capacidade para 1 L de solução e dotado de agitador mecânico (40 rpm) foi conectado ao reator através de duas bombas peristálticas de marcas Fisher Scientific e Milan (modelo 646), para alimentação individualizada dos compartimentos do reator, onde a intensidade de corrente aplicada foi perpendicular ao fluxo de corrente (*Flow-by*). Foram instalados difusores de fluxo na entrada e saída dos compartimentos, composto por 23 orifícios de 1,5 mm de diâmetro, cada, com objetivo de uniformizar a distribuição dos fluxos no seu interior. O esquema de montagem

do reator e a planta experimental são apresentados na Figura 12 e as dimensões do reator e características dos compartimentos, na Tabela 3.

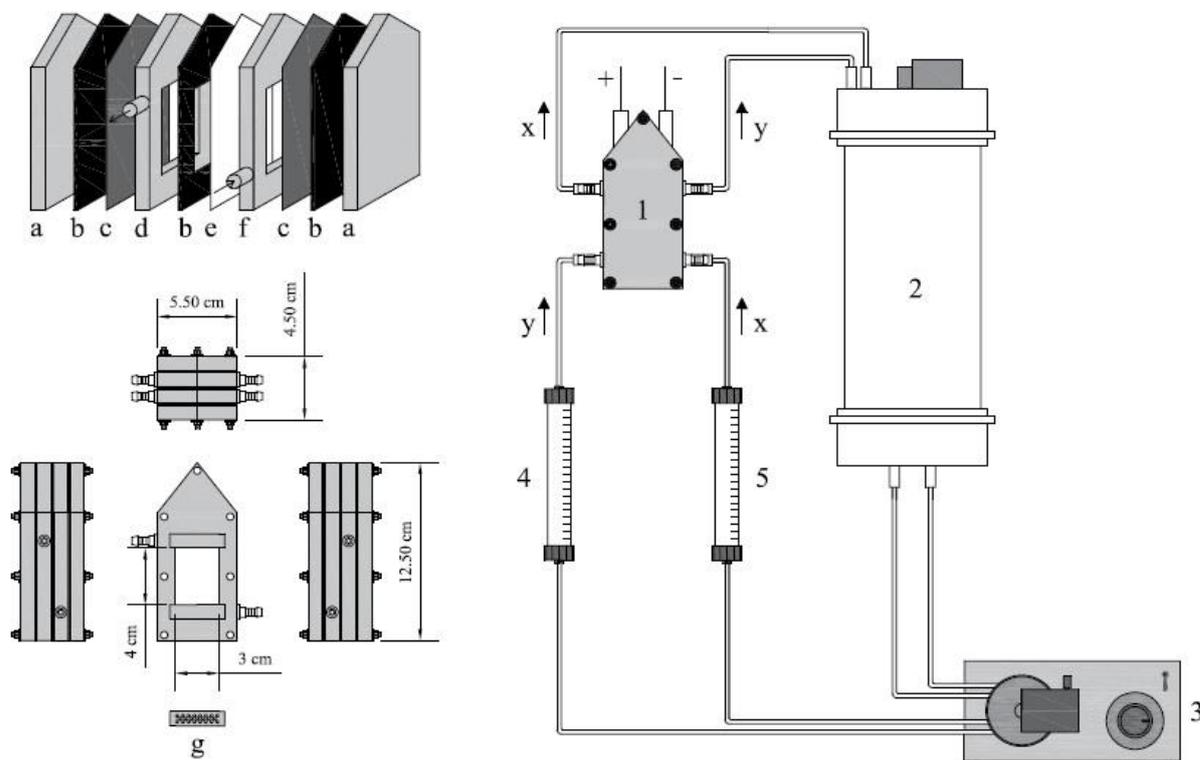


Figura 12: Montagem e dimensões do reator: (a) placa de fechamento em acrílico, (b) gaxeta de Viton®, (c) contato em folha de carbono (d) compartimento em acrílico do cátodo (feltro de carbono), (e) membrana Nafion®, (f) compartimento em acrílico do ânodo (ADE), (g) difusor de fluxo de entrada e saída do reator. Planta experimental: (1) reator tipo filtro-prensa, (2) tanque de mistura, (3) bomba peristáltica, (4) e (5) rotômetros dos compartimentos anódico e catódico, (x) fluxo catódico, (y) fluxo anódico.

Tabela 3: Dimensões do reator e características do eletrólito.

Altura do <i>slot</i> , H	4 cm
Largura do <i>slot</i> , B	3 cm
Espessura do <i>slot</i> , S	1 cm
Diâmetro equivalente, $d_e = (2BS)/(B+S)$	1,5 cm ²
Porosidade do compartimento anódico	37,8%
Porosidade do compartimento catódico	96,0%

Foram pré-selecionadas três vazões volumétricas de trabalho – 5,50, 6,50 e 7,50 L h⁻¹ – obtidas através da calibração entre as bombas peristálticas, de modo a alimentar individual e igualmente cada compartimento do reator.

Antes de cada experimento, tanto os feltros de carbono quanto a membrana Nafion foram ativados através da imersão por 24 h em solução de H₂SO₄ 0,05 M (VASCONCELOS *et al.*, 2016), com aplicação de intensidade de corrente de 0,50 A por um período de 15 minutos.

4.3 Eletrodo quimicamente modificado (EQM)

O procedimento para modificação do feltro de carbono tipo RVG 4000 é resultado da pesquisa realizada por GONZAGA (2017).

Utilizando o método Pechini, foi produzido um EQM usando o feltro de carbono como substrato através da deposição superficial de óxidos de rutênio, antimônio e tântalo em combinação ternária: (RuO₂)_{0,9}-(Sb₂O₃)_{0,05}-(Ta₂O₅)_{0,05}/C. Os eletrodos foram sintetizados por aquecimento em micro-ondas e caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica e fisicamente por microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X. Com o recobrimento, foi estimado um aumento da área eletroativa do FC em 150 vezes (33,12 m²).

4.4 Metodologia da distribuição de tempos de residência (DTR)

Os dados da DTR foram obtidos utilizando como traçador o corante *Reactive Black 5* (991,82 g mol⁻¹) na concentração de 1,5 g L⁻¹. O volume injetado por *slot* foi de 0,4 mL, o equivalente a 0,60 mg de massa do traçador por *slot*/pulso. Após injeção, as amostras foram coletadas manualmente em cubetas de 3 mL, de forma sequencial, a cada 3 ou 5 s e foi determinada a concentração do corante, para cada vazão volumétrica de trabalho. Varreduras espectrais foram realizadas para identificar o comprimento de onda de máxima absorção e foi utilizado o ensaio da linearidade para quantificação do corante. As medições espectrofotométricas do corante foram determinadas no espectrofotômetro Varian Cary 50 Bio UV-vis, com comprimento de onda 597 nm. Para o procedimento de cálculo, foi seguida a metodologia proposta por LEVENSPIEL (1999).

A função de densidade de tempos de residência é então obtida pela Equação 42:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (42)$$

No estudo de tempos de residência, o tempo médio de residência τ é um parâmetro que indica o tempo médio que as moléculas permaneceram no sistema. Este pode ser calculado pela Equação 43.

$$\tau = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (43)$$

Conhecido o tempo de residência médio, é conveniente utilizar, para fins de comparação entre equipamentos independente do conhecimento das características dimensionais, o tempo adimensional, θ , que corresponde ao tempo em relação ao tempo médio de residência do fluido no reator, e a distribuição de tempo de residência correspondente, $E(\theta)$, calculados pelas Equações 44 e 45, respectivamente.

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (44)$$

$$E(\theta) = \tau E(t) \quad (45)$$

Assim, é possível também determinar a dispersão da distribuição entorno do seu valor médio, a variância σ^2 , cujo valor é calculado pela Equação 46.

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t_i - \tau)^2 E(t)dt \quad (46)$$

A variância do tempo adimensional aplicada para recipientes fechados, caracterizados pela alteração nas condições de escoamento nos limites de entrada e saída, é apresentada na Equação 47. D/uL é o número adimensional que representa a dispersão axial.

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = 2\left(\frac{D}{uL}\right) - 2\left(\frac{D}{uL}\right)^2 [1 - e^{-uL/D}] \quad (47)$$

Os valores de D/uL são obtidos por meio de interpolação geométrica e o grau de dispersão axial dos experimentos pode ser comparado com as curvas $E(\theta) \times \theta$ empíricas (LEVENSPIEL, 1999), mostradas na Figura 3 (pág. 10), e com os modelos ideais (PFR e CSTR) por meio do número de Péclet, Pe , (Equação 48).

$$Pe = \frac{uL}{D} \quad (48)$$

4.5 Eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

Para a produção de H₂O₂, foi utilizado como eletrólito uma solução de sulfato de sódio (Na₂SO₄) 0,05 M, em circulação contínua com pH 3,0. Foi utilizada a vazão volumétrica de melhor desempenho resultante dos experimentos de distribuição dos tempos de residência, sob borbulhamento de ar comprimido de 1 L min⁻¹ (AMMAR *et al.*, 2015) no tanque de mistura.

Após circulação da solução para estabilização do sistema, foram aplicadas as intensidades de corrente de 0,50, 0,75, 1,00, 1,25 e 1,50 A no reator, através de fonte estabilizada SkillTec, modelo SKFA-035. As coletas foram realizadas em duplicata e com alíquotas de 0,5 mL em intervalos de 15 min até alcançar 60 min, e, após isso, em intervalos de 30 min, até 120 min, na saída do tanque de mistura. Para leitura das amostras, as alíquotas coletadas (0,5 mL) foram adicionadas a 4 mL de solução padrão de oxissulfato de titânio (TiO_2SO_4) 0,1 M e 4,5 mL de água ultrapura (EISENBERG, 1943). Foi utilizado o método colorimétrico baseado na formação do complexo de cor amarela $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{SO}_4$, que é o produto da reação química entre o TiOSO_4 e a H_2O_2 (Equação 49):



Varreduras espectrais foram realizadas para identificar o comprimento de onda de máxima absorção e foi utilizado o ensaio da linearidade para quantificação de H_2O_2 . As medições espectrofotométricas do complexo foram determinadas no espectrofotômetro Varian Cary 50 Bio UV-vis, após obtenção das curvas da concentração de H_2O_2 com o tempo, no comprimento de onda 408 nm. Durante a eletrogeração foram monitorados os seguintes parâmetros: potencial de célula, E (V), condutividade do meio reacional no tanque de mistura, $Cond$ (mS), temperatura, T ($^\circ\text{C}$), e oxigênio dissolvido, OD (mg L^{-1}). Também foi analisada a cinética de produção de H_2O_2 .

4.6 Preparação das soluções de trabalho

As soluções de trabalho foram compostas pela mistura de diuron e glifosato, foi preparada uma solução eletrolítica de Na_2SO_4 0,05 M, pH 3,0 (BALCI *et al.*, 2009; PIPI *et al.*, 2014; AMMAR *et al.*, 2015; LAN *et al.*, 2016), contendo 0,10 mM de diuron ($0,23 \text{ mg L}^{-1}$) e 0,13 mM de glifosato ($0,23 \text{ mg L}^{-1}$), para atingir a concentração inicial de carbono orgânico total (COT) de 100 mg L^{-1} (CAVALCANTI *et al.*, 2013; GARCÍA-RODRÍGUEZ *et al.*, 2016; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2013; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2016). Foram coletadas alíquotas (1 mL) em intervalos de 15 min até alcançar 60 min, e, após isso, em intervalos de 30 min, até o final do tempo de reação (180 min). Sob aplicação das intensidades de corrente de 0,50, 0,75, 1,00, 1,25 e 1,50 A no reator, utilizando o postenciostato-galvanostato Biologic VMP3, foi verificada a degradação dos herbicidas utilizando os processos OE, OE + H_2O_2 e EF (com a adição do catalisador Fe^{2+} (1 mM)) (BRILLAS *et al.*, 2004; SIRÉS *et al.*, 2007; FLOX *et al.*, 2007; PIMENTEL *et al.*, 2008; PANIZZA e CERISOLA, 2009). Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

A mineralização da mistura de pesticidas foi monitorada a partir da decomposição do carbono orgânico total (COT), determinado em um analisador Shimadzu, modelo TOC-L CSN. As análises foram realizadas pela técnica de oxidação catalítica à temperaturas de 680 °C e a combustão da amostra, sob fluxo de oxigênio constante. Nesta técnica, o COT é calculado através da diferença entre o carbono total (TC) e o carbono inorgânico. A porcentagem de remoção de COT foi então calculada a partir da Equação 38 (pág. 28).

A eficiência de corrente de mineralização (MCE) para cada solução foi estimada pela Equação 39 (pág. 28), utilizando como número total de átomos de carbono (m) a soma dos átomos de carbono de diuron (9 átomos) e glifosato (3 átomos). O número médio de elétrons (n) para a mineralização total foi calculado como: $36 X_{\text{Diuron}} + 20 X_{\text{Glifosato}}$ (GOZZI *et al.*, 2017), onde X é a fração molar de cada herbicida ($X_{\text{Diuron}} = 0,43$ e $X_{\text{Glifosato}} = 0,57$), de acordo com as reações a seguir, respectivamente:



O consumo de energia por unidade de massa removida de COT (EC_{COT}) para cada processo de degradação foi então obtido por meio da Equação 41 (pág. 28).

Para o estudo cinético e identificação de subprodutos da degradação foi utilizada a Cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE, (do inglês, *High performance liquid chromatography* – HPLC) (Shimadzu – UFLC 20 A) equipada com: amostrador automático (modelo SIL-20AHT *Ultra Fast Liquid Chromatography* – 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) acoplado a um espectrômetro de massa (EM) com tempo de voo (modelo MicrOTOF II, Bruker) com fonte de ionização eletrospray (ESI) operando em modo de ionização positiva. As condições de análises foram: volume de injeção de 5 μl , temperatura da coluna a 40 °C, coluna Shim-pack XR-ODS, 100 mm \times 2,0 mm, faixa de λ monitoradas no detector espectrofotométrico de 190 a 800 nm, e no detector de massas, a faixa da razão massa/carga (m/z) foi de 50 a 2000 Da. A fase móvel empregada teve um fluxo de 0,2 mL min^{-1} com o sistema gradiente descrito na Tabela 4.

Tabela 4: Gradiente de eluição para o sistema cromatográfico utilizado.

Tempo (min.)	H ₂ O (%)	Acetonitrila (%)
0,01	98	2
6,00	10	90
11,60	10	90
12,00	98	2
14,00	Parada	

Os ácidos carboxílicos gerados foram detectados e quantificados pelo HPLC (Shimadzu – UFLC 20 A). As condições de análises foram: volume de injeção de 20 µl, temperatura da coluna a 30 °C, coluna Supelcogel H Guard Column, 5 cm × 4,6 mm e uma pré-coluna Supelguard H, 5 cm × 4,6 mm, a faixa de λ monitoradas no detector espectrofotométrico foi de 190 a 800 nm, com detecção em 210 nm. A fase móvel empregada foi 0,10% de ácido fosfórico e teve um fluxo de 0,5 mL min⁻¹ com o sistema isocrático. As curvas analíticas foram construídas utilizando padrões de ácidos orgânicos como: acetato e oxalato nas concentrações de 2,5, 5, 10, 15, 20 e 25 mg L⁻¹ e formiato, malonato e citrato nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40, e 50 mg L⁻¹ utilizando água ultrapura para as diluições.

4.7 Análise da toxicidade do efluente

A toxicidade do efluente foi mensurada utilizando como biosensor sementes de alface (*Lactuca sativa L.*) (GARCIA *et al.*, 2009; CHARLES *et al.*, 2011), da marca Isla Sementes Ltda. (Brasil). Foram preparadas soluções contendo concentrações variadas do efluente a partir de diluições (75%, 50%, 25%, 12,5%, 6,25%, 3,13% e 1,56%), para efluente não tratado (inicial) e após submetido a EF sob aplicação de corrente de 1,00 A por 180 min (final). Com a finalidade de testar a sensibilidade das sementes utilizadas, simultaneamente ao teste da toxicidade das amostras, foi realizado um controle positivo para a toxicidade utilizando com referência solução de NaCl 0,2 M e um negativo, com água ultrapura. Em placas de Petri, com amostragem feita em triplicata, foram dispostas 20 sementes sobre papel filtro saturado com 4 mL das soluções preparadas. Após 5 dias de incubação no escuro à temperatura média de 22 °C, foram contabilizadas as sementes germinadas e os seus respectivos comprimentos e percentuais de variação do crescimento (VILAR *et al.*, 2018).

4.8 Etapas e parâmetros estudados

A Figura 13 apresenta, de forma resumida, o organograma das etapas de pesquisa, destacando-se a seleção dos parâmetros que obtiveram melhor desempenho, de acordo com condições estudadas, e foram utilizados em etapas subsequentes, a exemplo de: (a) vazão volumétrica, obtida do estudo da DTR e empregada nas demais etapas do processo; (b) intensidade de corrente e (c) processo eletroquímico que obteve maior remoção de COT, aplicados na degradação dos herbicidas diuron e glifosato e no estudo da toxicidade do efluente.

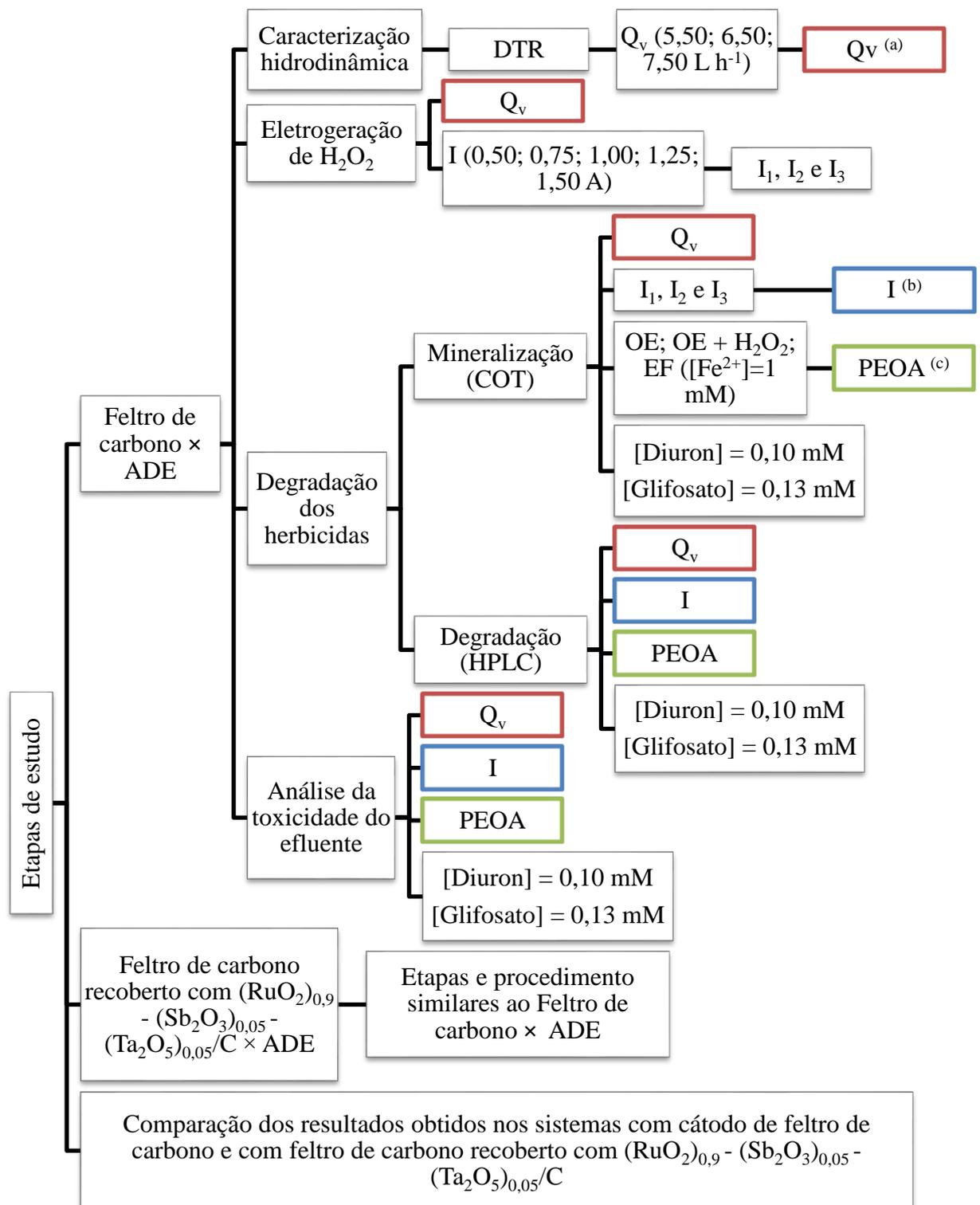


Figura 13: Etapas e parâmetros de estudo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização hidrodinâmica do reator tipo filtro-prensa

5.1.1 Distribuição dos tempos de residência (DTR)

A Tabela 5 apresenta o volume de vazios por compartimento, que representa os espaços disponíveis para escoamento do fluxo no interior do reator, ou seja, equivale ao volume do *slot* (espaço destinado à instalação do eletrodo no compartimento) descontado do volume ocupado pelo eletrodo. O compartimento anódico contém placas empilhadas de ADE expandido, e o catódico, foi preenchido totalmente por feltro de carbono (FC). Foi também verificado o escoamento no compartimento catódico com a instalação do feltro de carbono recoberto com combinação ternária de $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$ (EQM).

Tabela 5: Volume de vazios por compartimento.

Descrição	Ânodo	Cátodo	
		FC	EQM
Volume do <i>slot</i> (cm ³)	12,00	12,00	12,00
Volume do eletrodo (cm ³)	7,46	12,00	12,00
Porosidade (%)	37,8	96	96
Volume de vazios do <i>slot</i> (cm ³)	4,54	11,52	11,52

FC: Feltro de carbono; EQM: Feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$.

Através da correlação linear entre concentração e absorvância, obtida com a curva de calibração do espectrofotômetro ($C = 33,894 \times \text{Abs}$, com $R^2 = 0,9876$), os valores lidos de absorvância foram convertidos em valores de concentração do traçador. O comportamento do fluxo no interior do reator pôde ser observado pela variação da concentração do traçador pelo tempo de saída dos compartimentos anódico e catódico, conforme a Figura 14. Para validação do experimento, foi calculado, em módulo, o valor do percentual médio de erro relativo da recuperação de massa do traçador injetado (Tabela 6), multiplicando-se a área da curva $C \times t$ pela respectiva vazão volumétrica.

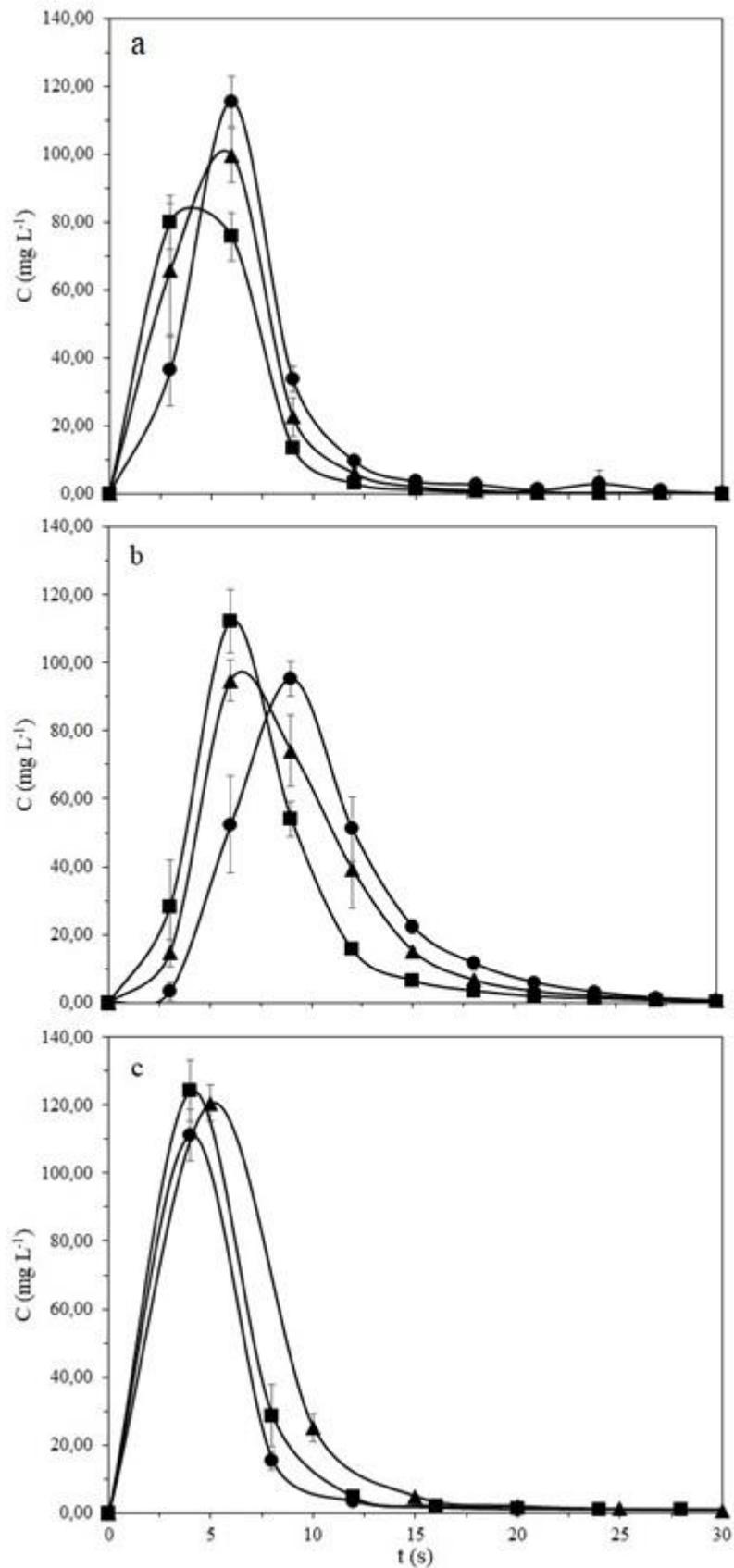


Figura 14: Curvas $C \times t$ dos compartimentos (a) anódico e catódico: (b) feltro de carbono e (c) feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$, para as vazões volumétricas: (●) $5,50 \text{ L h}^{-1}$, (▲) $6,50 \text{ L h}^{-1}$ e (■) $7,50 \text{ L h}^{-1}$.

Tabela 6: Erro percentual médio na recuperação de massa de traçador injetada.

Compartimento	Massa (mg)		Erro médio percentual (%)
	Injetada	Recuperada	
Anódico		0,66 ± 0,04	9,29 ± 7,04
Catódico (FC)	0,60 ± 0,15	0,63 ± 0,02	5,42 ± 4,11
Catódico (EQM)		0,60 ± 0,04	0,73 ± 6,20

FC: Feltro de carbono; EQM: Eletrodo quimicamente modificado.

Atribuindo os valores apresentados na Tabela 6 ao erro experimental, inerente, principalmente, ao processo manual de coleta das soluções de saída dos compartimentos, admitiu-se como toleráveis as perdas de massa observadas e válidos os dados de $E(t)$ e τ obtidos nas curvas de $C \times t$ (Figura 14), calculados pelas Equações 42 e 43 (págs. 40-41), respectivamente. Assim, pôde-se dar sequência ao procedimento de cálculo dos parâmetros que caracterizam a DTR.

A Tabela 7 apresenta os tempos médios de residência (τ) determinados experimentalmente para cada vazão volumétrica (Q_v) e por compartimento do reator. Os resultados foram comparados com o tempo médio de residência teórico, calculado pela razão entre o volume do compartimento e a vazão volumétrica.

Tabela 7: Valores dos tempos médios de residência, τ (s), teóricos e experimentais.

Q_v^* (L h ⁻¹)	Tempo médio de residência (s)					
	Teórico			Experimental		
	Ânodo	FC/EQM	TM	Ânodo	Cátodo	
					FC	EQM
5,50	2,97	7,54	327,00	7,12 ± 0,64	7,70 ± 0,20	7,11 ± 0,29
6,50	2,51	6,38	277,20	5,93 ± 0,34	6,13 ± 0,10	5,93 ± 0,19
7,50	2,18	5,53	240,00	5,48 ± 0,12	5,21 ± 0,47	5,01 ± 0,10

FC: Feltro de carbono; EQM: Eletrodo quimicamente modificado; TM: Tanque de mistura.

* Vazão volumétrica por compartimento.

Na Figura 14, os picos indicam o tempo de saída da maior quantidade de traçador, enquanto que a abertura da curva mostra o quanto disperso é o fluxo, ou seja, quanto maior a abertura, maior é a dispersão. Assim, na Figura 14a, tem-se que a forma dos vazios do *slot*

favoreceu o escoamento sob a vazão volumétrica de $5,50 \text{ L h}^{-1}$, em detrimento das demais. Ainda, observa-se especificamente que, para a maior Q_v , o fluxo de saída foi antecipado em relação às outras vazões e foi distribuído durante 5 s ($2,5\text{--}7,5 \text{ s}$). Analogamente, no compartimento catódico, tanto para FC quanto para EQM (Figuras 14b e 14c), a menor dispersão foi verificada para a $Q_v = 7,50 \text{ L h}^{-1}$, embora que, para o EQM, o comportamento dos fluxos praticamente foi similar.

De acordo com os valores dos tempos de residência mostrados na Tabela 6, os compartimentos anódico e catódico apresentaram comportamentos distintos sob escoamento do fluido. No compartimento anódico, o maior tempo de residência experimental obtido em relação ao tempo teórico caracteriza a ocorrência de não-idealidades no escoamento. Isso já era esperado, uma vez que foram posicionadas placas adicionais de ADE na entrada e na saída do *slot*, transversalmente à direção do fluxo, conforme Figura 15, com a finalidade de aumentar o tempo de residência e conferir maior interação do fluido com o eletrodo. No cátodo, preenchido tanto com FC quanto com EQM, o menor tempo de residência pôde ser atribuído à ocorrência de zonas de estagnação, regiões isoladas ou inacessíveis do dispositivo onde o fluido retido não interage ou interage fracamente com áreas ativas, mostradas adiante na Tabela 7.

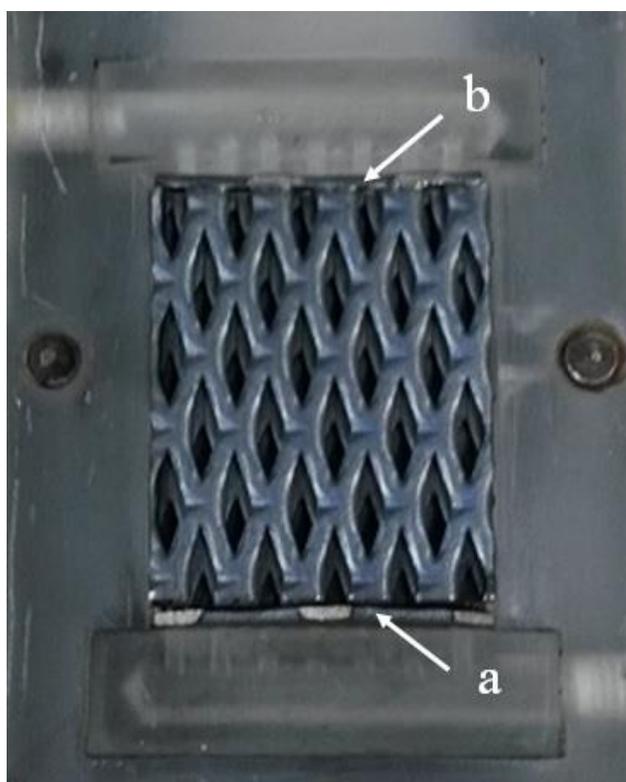


Figura 15: Detalhe da disposição das placas de ADE no (a) *inlet* e (b) *outlet* do compartimento anódico.

A Tabela 8, apresenta o volume das áreas de estagnação no compartimento catódico. Percentualmente, esse volume representa o erro relativo em comparação com o escoamento ideal, ou seja, considerando o tempo teórico, e é calculado pela seguinte expressão:

$$V_{estagnação} = Q_v \times |\tau_{experimental} - \tau_{teórico}| \quad (52)$$

Tabela 8: Cálculo do volume das áreas de estagnação no compartimento catódico.

Q_v (L h ⁻¹)	FC		EQM	
	V_{est} (cm ³)	%	V_{est} (cm ³)	%
5,50	0,24	2,12	0,65	5,65
6,50	0,45	3,92	0,81	7,04
7,50	0,67	5,78	1,08	9,40

FC: Feltro de carbono; EQM: Eletrodo quimicamente modificado.

De acordo com a Tabela 8, no cátodo, para ambos FC e EQM, o maior percentual de volume de estagnação gerado pela maior vazão tem como justificativa a menor interação devido à maior velocidade de escoamento e ao maior efeito de borda na entrada do fluxo. Esses resultados expressam, de certa forma, o efeito do escoamento observado no interior do reator, ilustrado na Figura 16, onde as setas representam a observação geral do fluxo no interior do reator, funcionando apenas com circulação de água. Os difusores, utilizados para uniformizar o fluxo de entrada e saída, atuaram com certa eficiência do *inlet/outlet* até próximo à metade do seu comprimento, tanto para o DFE (difusor de fluxo de entrada) quanto para o DFS (difusor de fluxo de saída), conforme representação das zonas assinaladas em azul. Também foi percebido que o alcance dessas zonas aumentou suavemente com o aumento da vazão.

Na tentativa de promover maior uniformidade da distribuição dos fluxos de entrada e saída, e, conseqüentemente, reduzir a dispersão axial e o volume de estagnação, sugere-se, para futuras pesquisas, a alteração do projeto do DFE e DFS, através da variação dos diâmetros dos difusores, de forma crescente, à medida do afastamento da entrada/saída dos *slots*.

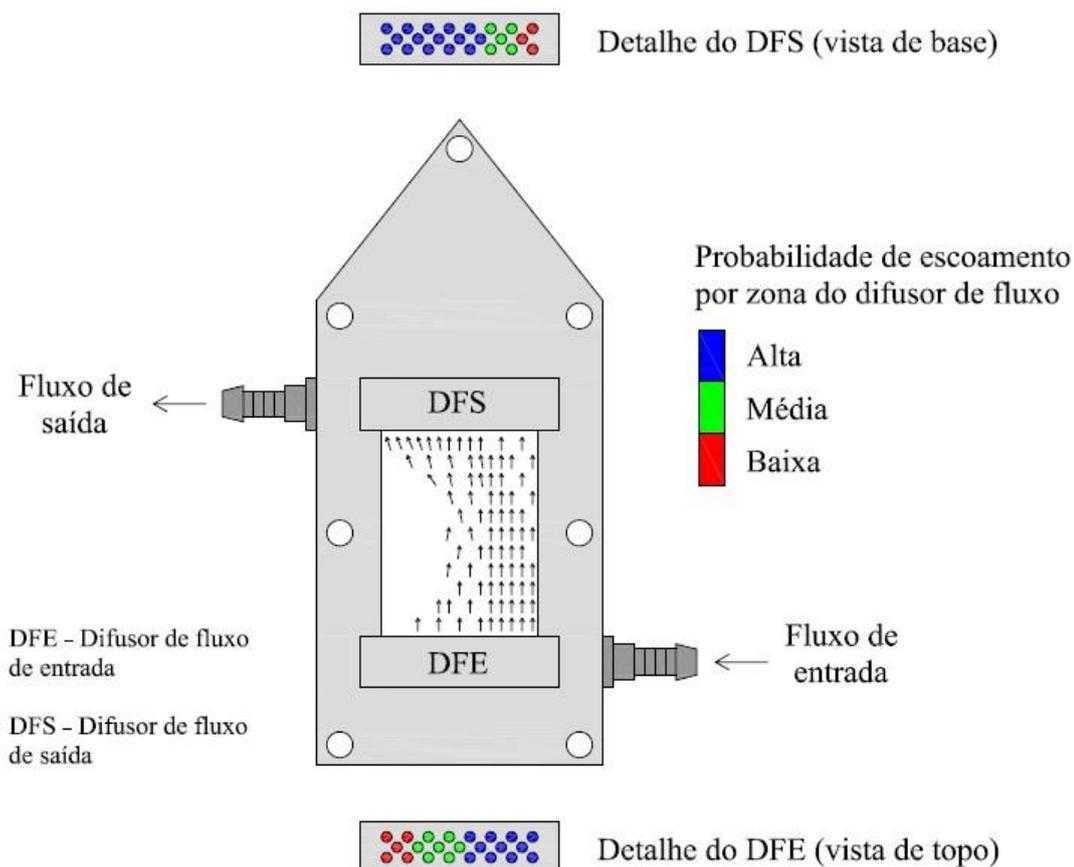


Figura 16: Ilustração do escoamento observado no *slot* vazio.

A Figura 17, apresenta os resultados das curvas $E(\theta) \times \theta$ médias experimentais para as vazões volumétricas de trabalho, obtidas através das Equações 44 e 45 (pág. 41) do modelo empírico de LEVENSPIEL (1999) e as compara para estimativa individual dos valores da dispersão axial através do número de Péclet (Pe) por compartimento do reator e respectiva configuração.

Com o objetivo de melhor analisar os resultados obtidos, utilizou-se como referência as curvas do modelo empírico de LEVENSPIEL (1999), no compartimento anódico, o escoamento sob a vazão volumétrica de $5,50 \text{ L h}^{-1}$ foi o que se aproximou mais da idealidade dentre os estudados, com maior valor de Pe . Isso também pode ser verificado de acordo com o formato da curva da Figura 17a. No compartimento catódico preenchido com FC e EQM (Figuras 17b e 17c), a maior vazão volumétrica obteve maior Pe , possivelmente pela maior capacidade de compensação da queda de pressão causada pela passagem do fluido pelo interior do feltro em relação às demais (ARENAS *et al.*, 2017). Observa-se também que o recobrimento do feltro de carbono com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$ alterou o escoamento do fluido, provocando leve aumento da dispersão axial.

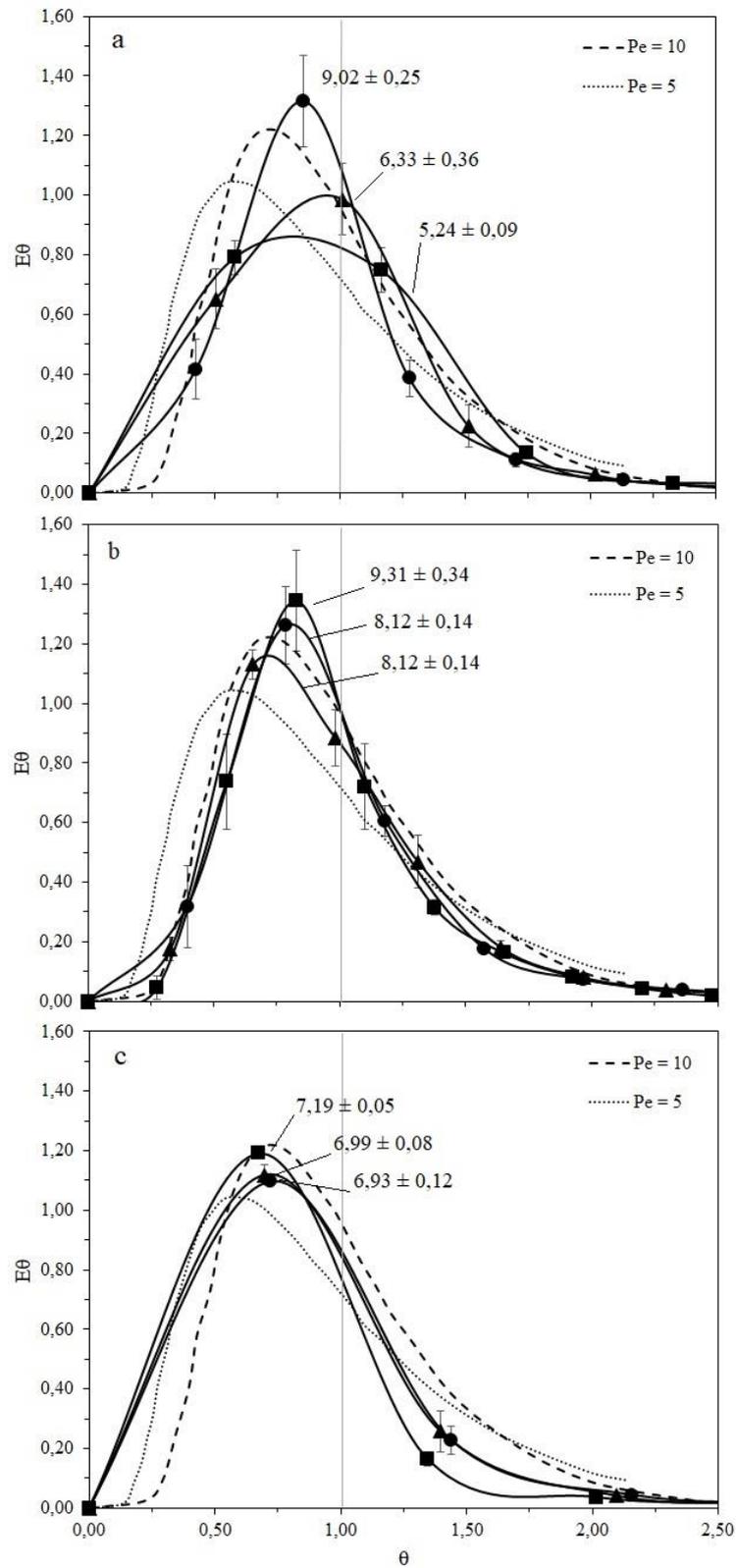


Figura 17: Comparativo das curvas $E(\theta) \times \theta$ dos compartimentos (a) anódico e catódico, (b) filtro de carbono natural e (c) filtro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$, com as curvas de Pe do modelo empírico de LEVENSPIEL (1999), para as vazões volumétricas: (●) $5,50 \text{ L h}^{-1}$, (▲) $6,50 \text{ L h}^{-1}$ e (■) $7,50 \text{ L h}^{-1}$.

A Tabela 9 apresenta os resultados de Pe para todos os casos estudados. De acordo com a Equação 48 (pág. 40) e a Figura 3 (pág. 10), o comportamento do modelo do reator pistonado (PFR) está situado para $Pe > 1$.

Tabela 9: Valores médios do número de Péclet (Pe).

Qv (L h ⁻¹)	Ânodo	Cátodo	
		FC	EQM
5,50	9,02 ± 0,25	8,20 ± 0,07	6,99 ± 0,08
6,50	6,33 ± 0,36	8,12 ± 0,14	6,93 ± 0,12
7,50	5,24 ± 0,09	9,31 ± 0,34	7,19 ± 0,05

FC: Filtro de carbono; EQM: Eletrodo quimicamente modificado.

Apesar da diferença entre valores de Pe obtidos em cada compartimento, provavelmente devida à forma particular da disposição de cada eletrodo nos respectivos compartimentos, os resultados obtidos caracterizam o fluxo no interior do protótipo de reator tipo filtro-prensa como mais assemelhado ao modelo de PFR (*plug flow reactor*) com alta dispersão axial, observada pela abertura da base da curva em relação a seu eixo, praticamente semelhante para todas as vazões volumétricas experimentadas.

É apresentada na Figura 18 o resumo do estudo de caracterização hidrodinâmica, com a relação entre as velocidades média de escoamento (v), calculadas a partir das vazões volumétricas (5,50, 6,50 e 7,50 L h⁻¹) e da área transversal dos *slots* dos compartimentos catódico e anódico (3 × 1 cm), e os resultados dos percentuais médios de volume de estagnação (Tabela 8, pág. 51) e dos números de Péclet (Tabela 9).

No compartimento anódico, obteve-se a menor dispersão axial para a menor v , com variação de Pe , em valor absoluto, equivalente a 3,78. No cátodo, para o FC, a vazão de 7,50 L h⁻¹ gerou menor dispersão e maior volume de estagnação (9,40%), porém com variação de 3,75%; para o EQM, o comportamento foi similar ao FC, no entanto com variações mais sutis, observadas também pela similaridade das curvas da Figura 17c.

Assim, para o intervalo de vazões estudado, foi observado que a variação dos resultados do estudo hidrodinâmico não implicou em alterações expressivas no escoamento. Assim, para favorecer a velocidade de reação, foi adotada como vazão volumétrica de trabalho 7,50 L h⁻¹ para ambos os compartimentos.

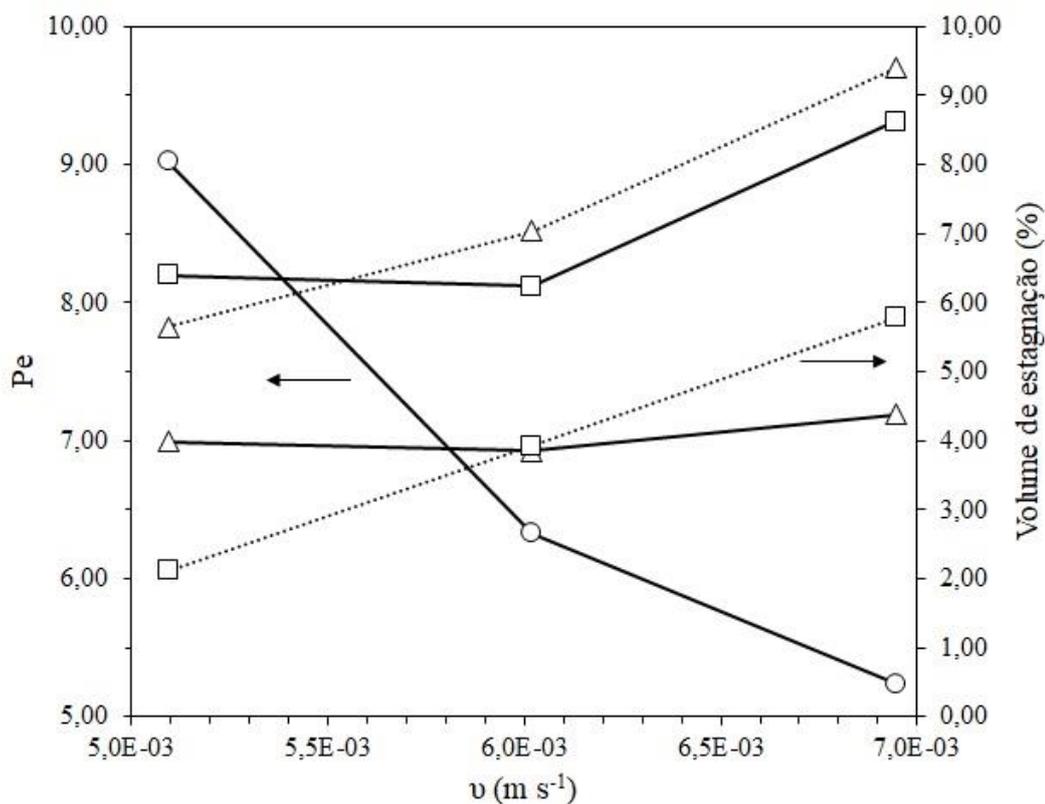


Figura 18: Relação do número de Péclet (Pe) (linha contínua) e dos percentuais de volume de estagnação (linha pontilhada) com a velocidade de escoamento, para: (\circ) compartimento anódico e compartimento catódico preenchido com (\square) feltro de carbono e com (Δ) feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$.

5.2 Eletrogeração de H_2O_2

Através da correlação linear entre concentração e absorvância, obtida através da curva de calibração do espectrofotômetro ($C = 4,93 \times \text{Abs}$, com $R^2 = 0,9871$), utilizando soluções diluídas de H_2O_2 P.A., os valores lidos de absorvância foram convertidos em valores de concentração de H_2O_2 , para representação das curvas de concentração \times tempo. A Figura 19 apresenta os resultados obtidos de produção de H_2O_2 utilizando os diferentes cátodos: FC e EQM, para intensidade de corrente de 0,50 a 1,50 A, aplicada no reator.

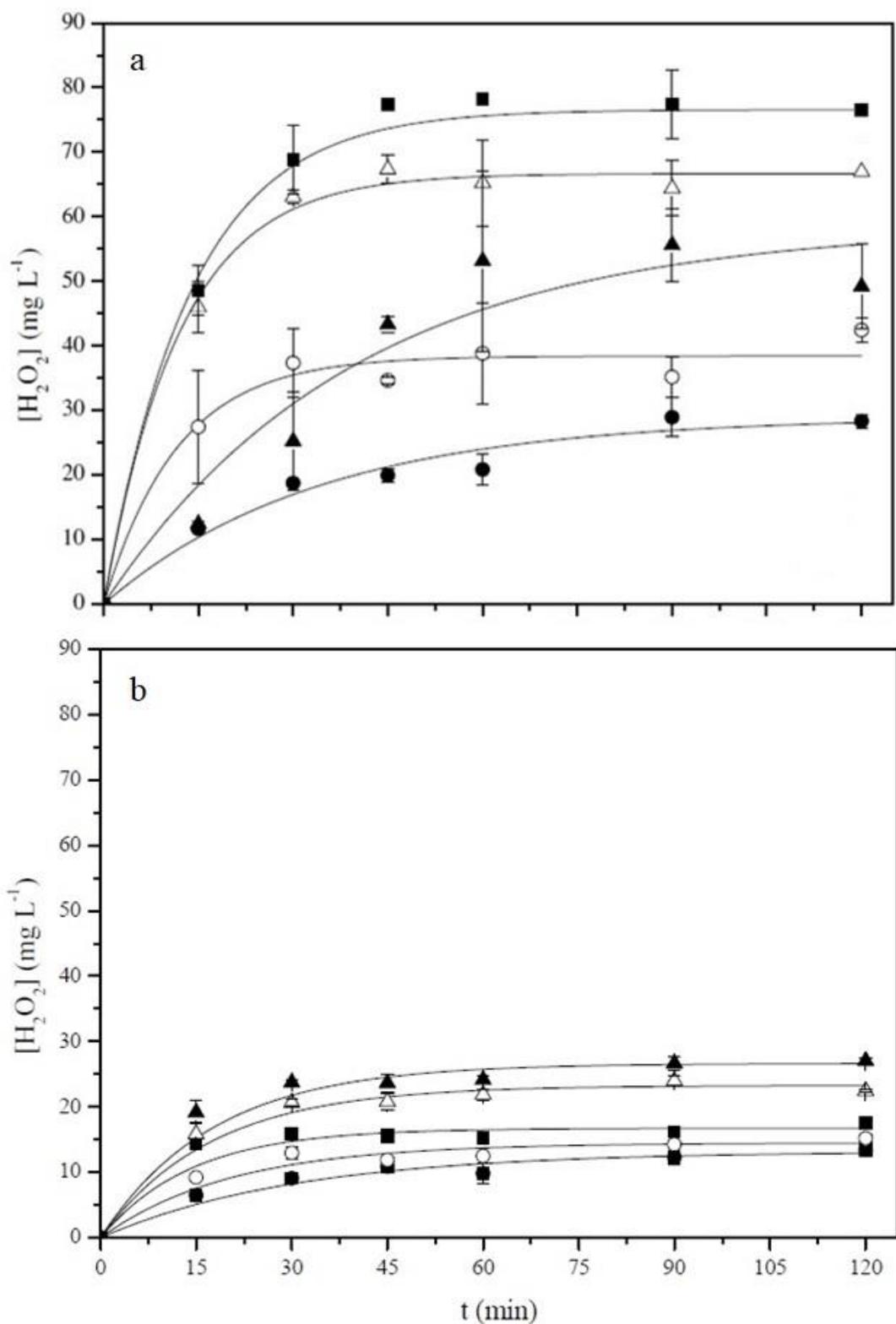


Figura 19: Variação da concentração de H_2O_2 acumulada no tanque de mistura durante a eletrólise de 1 L em solução de Na_2SO_4 0,05 M, em pH 3,0, para (a) filtro de carbono × ADE e com (b) filtro de carbono recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(Sb_2O_3)_{0,05}-(Ta_2O_5)_{0,05}/C$ × ADE, sob fluxo de ar comprimido de $1 L min^{-1}$ e aplicação das intensidades de corrente: (●) 0,50 A, (○) 0,75 A, (■) 1,00 A, (Δ) 1,25 A, (▲) 1,50 A.

Percebe-se, na Figura 19a, que para o FC o acúmulo de peróxido de hidrogênio foi crescente até a corrente de 1,00 A e, a partir daí, decrescente para correntes maiores, possivelmente pelo consumo do H₂O₂ gerado em reações parasitas a exemplo da redução eletroquímica de H₂O₂ na superfície do cátodo e da sua conversão em oxigênio gasoso e água, segundo as Equações 26 e 27 (BRILLAS *et al.*, 2009).



A concentração acumulada de H₂O₂ obtida com a aplicação da intensidade de corrente de 1,00 A foi 16% e 40% maior, respectivamente, em comparação com 1,25 e 1,50 A. Já no caso do EQM (Figura 19b), o acúmulo de H₂O₂ foi crescente com a aplicação de 0,50 a 1,50 A, provavelmente devido à maior área eletroativa e à limitação da densidade de corrente aplicada.

De forma geral, o patamar de estabilização do H₂O₂ eletrogerado foi alcançado para o FC e EQM, respectivamente, após 60 e 30 min de eletrólise. O menor tempo para se atingir o nível de máximo acúmulo de H₂O₂ observado no sistema composto pelo EQM se deve, possivelmente, ao aumento dos sítios ativos obtido com o recobrimento, porém sua estabilização precoce é atribuída à limitação da densidade de corrente aplicada.

As concentrações máximas acumuladas de peróxido de hidrogênio produzido no FC e EQM são mostradas na Tabela 10.

Tabela 10: Produção de H₂O₂ em 1 L de solução de 0,05 M de Na₂SO₄ em pH 3,0, utilizando um reator tipo filtro-prensa composto por feltro de carbono × ADE e feltro de carbono recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(Sb₂O₃)_{0,05}-(Ta₂O₅)_{0,05}/C × ADE, sob aplicação de diversas densidades de corrente.

I (A) ^a	J (mA cm ⁻²) ^b		[H ₂ O ₂] _{max} (mg L ⁻¹)	
	FC	EQM	FC	EQM
0,50	0,12	0,0008	28,92	13,43
0,75	0,17	0,0012	42,44	15,21
1,00	0,23	0,0015	78,17	17,49
1,25	0,29	0,0019	67,35	24,02
1,50	0,34	0,0023	55,64	27,05

FC: Feltro de carbono; EQM: Eletrodo quimicamente modificado.

^a Aplicada no reator; ^b Densidade de corrente estimada, aplicada em cada eletrodo.

Assim como visto na Figura 19, foi gerada maior quantidade de H₂O₂ com a corrente de 1,00 e 1,50 A utilizando FC e EQM, respectivamente. As concentrações máximas de H₂O₂ foram obtidas nas seguintes condições (Figura 20): para FC, OD = 9,51 ± 0,18 mg L⁻¹, T = 26,8 ± 1,11 °C e Cond = 8,11 ± 0,14 mS; para EQM, OD = 7,58 ± 0,16 mg L⁻¹, T = 28,5 ± 0,50 °C e Cond = 6,79 ± 0,86 mS.

A cinética de produção de H₂O₂ também foi estudada através da função de ajuste não-linear de pseudo-primeira ordem mostrada na Figura 19. Os valores da constante cinética *k* e seus respectivos coeficientes de correlação *R*² são apresentados na Tabela 11. Para FC × ADE, as reações de eletrogeração de H₂O₂ ocorreram mais rapidamente para as intensidades de corrente intermediárias, enquanto que, no caso do EQM × ADE, para os três maiores valores de *I*.

Tabela 11: Constantes cinéticas de eletrogeração de H₂O₂ em 1 L de solução de 0,05 M de Na₂SO₄ em pH 3,0, utilizando um reator tipo filtro-prensa composto por feltro de carbono × ADE e por feltro de carbono recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(Sb₂O₃)_{0,05}-(Ta₂O₅)_{0,05}/C × ADE, sob aplicação de diversas intensidades de corrente.

I (A)	FC		EQM	
	<i>k</i> × 10 ⁻² (min ⁻¹)	R ²	<i>k</i> × 10 ⁻² (min ⁻¹)	R ²
0,50	2,95	0,959	3,26	0,945
0,75	8,59	0,962	4,91	0,934
1,00	6,74	0,997	7,07	0,898
1,25	8,32	0,994	5,76	0,956
1,50	2,52	0,919	5,66	0,941

FC: Feltro de carbono; EQM: Eletrodo quimicamente modificado.

A Figura 20 mostra os parâmetros monitorados durante a eletrogeração de H₂O₂ no FC e EQM: potencial, condutividade, temperatura e oxigênio dissolvido. Para ambos os casos, os valores de potencial da célula foram admitidos constantes e proporcionais ao aumento das correntes aplicadas; a queda gradual da condutividade mostrou que houve consumo do eletrólito pelo tempo de eletrólise; o aumento da temperatura foi atribuído ao aquecimento cumulativo da solução nos ciclos de passagem, em circuito fechado, pelos eletrodos energizados; e, por fim, a maior dissolução de oxigênio na solução ocorreu com o aumento do tempo de exposição ao fluxo de ar comprimido e ao processo de oxidação eletroquímica, incorporando O₂ ao fluido até um limite de saturação relativo às condições operacionais.

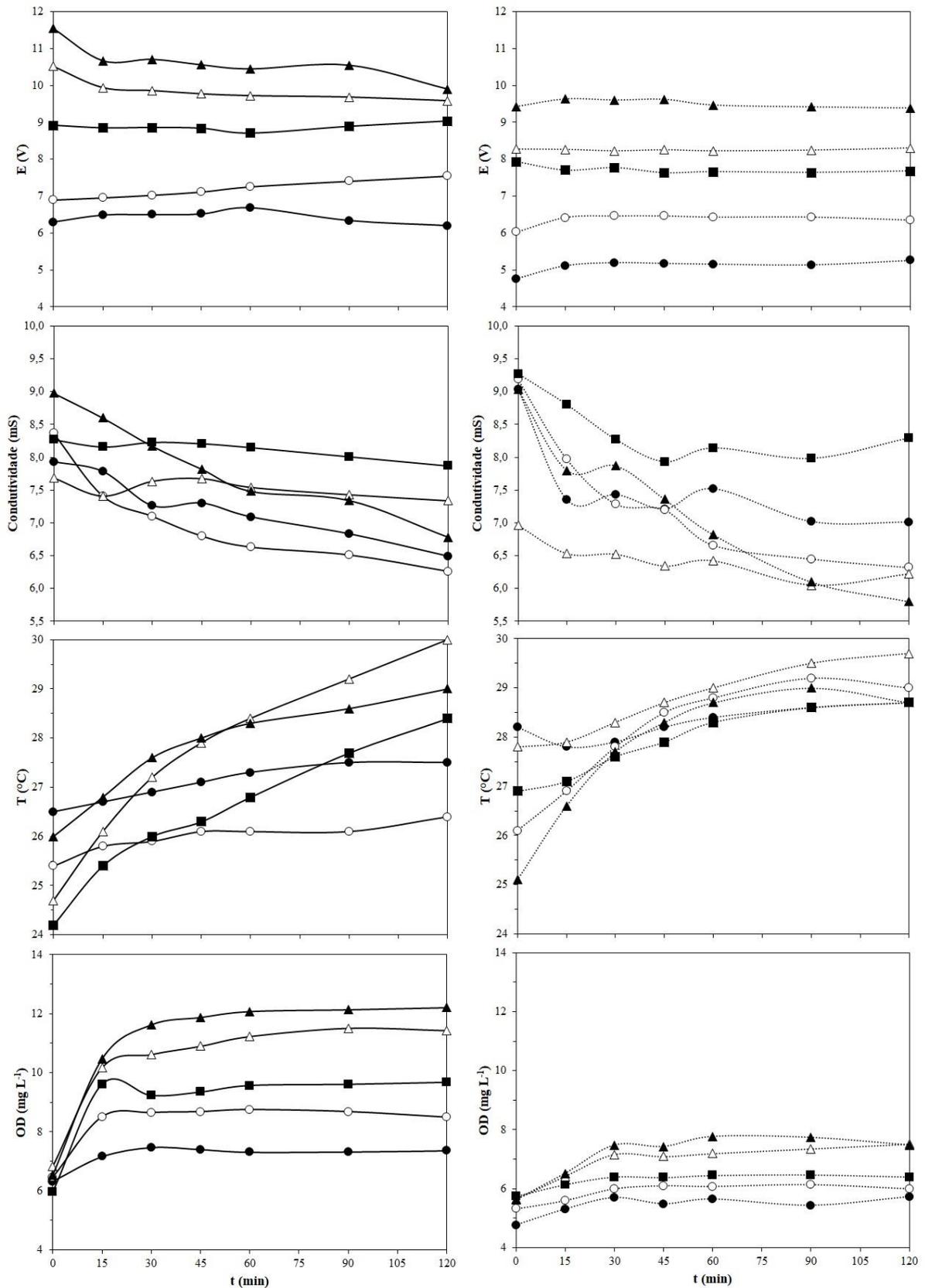


Figura 20: Monitoramento de potencial, condutividade, temperatura e oxigênio dissolvido durante a eletrogeração de H_2O_2 com feltro de carbono \times ADE (à esquerda) e com feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0.9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}/\text{C} \times \text{ADE}$ (à direita), sob fluxo de ar

comprimido de 1 L min⁻¹ e aplicação das intensidades de corrente: (●) 0,50 A, (○) 0,75 A, (■) 1,00 A, (Δ) 1,25 A, (▲) 1,50 A.

A redução da salinidade da solução também contribui para o aumento do oxigênio dissolvido, assim como o incremento de intensidade de corrente. Uma vez que houve pouca alteração nas condições experimentais, a variação da quantidade de OD gerado com o FC e o EQM, provavelmente, é devida à diferença entre as respectivas densidades de corrente resultantes das áreas eletroativas, bem como, à possível influência do recobrimento do EQM.

Utilizando as Equações 30 e 53, foram calculados, respectivamente, a eficiência de corrente e o consumo energético na produção de H₂O₂ utilizando o FC e o EQM. Os resultados para 60 min de eletrólise (na estabilização da produção de H₂O₂) são mostrados na Tabela 12, ao longo do tempo total de 120 min, na Figura 21.

$$EC(\%) = \frac{nFC(H_2O_2)V}{1000M(H_2O_2)Q} \times 100 \quad (30)$$

$$CE(\text{kWh g}^{-1}H_2O_2) = \frac{E_{cell}It}{C(H_2O_2)V} \quad (53)$$

Onde $C(H_2O_2)$ é a concentração de H₂O₂ acumulada (mg L⁻¹) e V é o volume da solução tratada (L).

Tabela 12: Eficiência de corrente e consumo energético na eletrogeração de H₂O₂ após 60 min de eletrólise em 1 L de solução de 0,05 M de Na₂SO₄ em pH 3,0, utilizando um reator tipo filtro-prensa composto por feltro de carbono × ADE e por feltro de carbono recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(Sb₂O₃)_{0,05}-(Ta₂O₅)_{0,05}/C × ADE, sob aplicação de diversas intensidades de corrente.

I (A)	Eficiência de corrente (%)		Energia consumida (kWh g ⁻¹ H ₂ O ₂)	
	FC	EQM	FC	EQM
0,50	6,57	3,10	0,16	0,26
0,75	8,16	2,63	0,14	0,39
1,00	12,32	2,40	0,11	0,50
1,25	8,23	2,76	0,19	0,47
1,50	5,59	2,54	0,29	0,59

Utilizando-se o FC, a maior eficiência (12,32%) foi obtida para I = 1,00 A, com menor consumo energético (0,11 kWh g⁻¹ H₂O₂). Através da Figura 21, ao longo de 120 min, observa-se que a eficiência decaiu de 30 para 6%, devido ao consumo de H₂O₂ em reações parasitas

(Equações 26 e 27), e o consumo foi elevado de 0,05 para 0,23 kWh g⁻¹ H₂O₂ ao longo do processamento.

Para o EQM, apesar do aumento progressivo da produção de H₂O₂ com o acréscimo de intensidade de corrente (Tabela 10), foi observada pouca variação nos valores de eficiência das correntes estudadas (Figura 21), durante os 120 min de eletrólise. Com a aplicação de 1,50 A, a eficiência inicial de 8,06% foi reduzida para 1,42% ao final dos 120 min de eletrólise, e o consumo de energia de 0,19 para 1,04 kWh g⁻¹ H₂O₂.

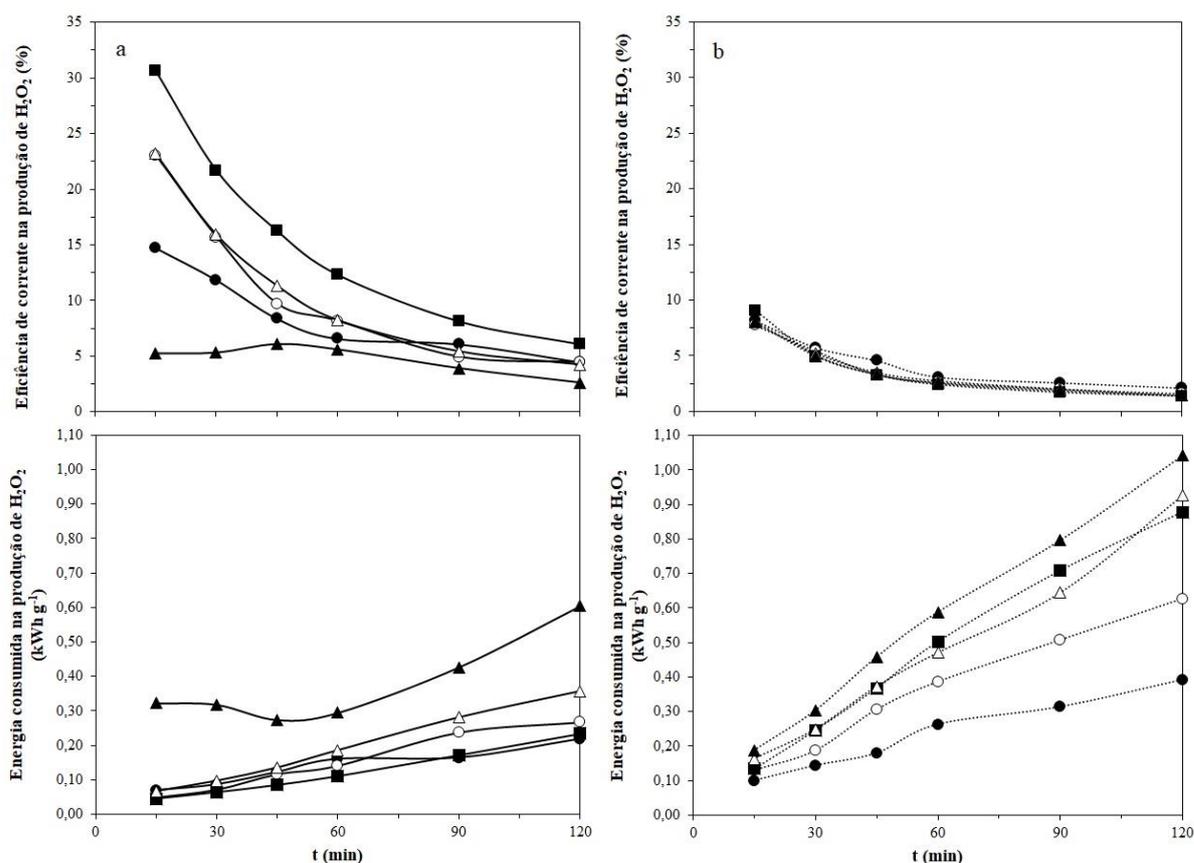


Figura 21: Eficiência de corrente e consumo energético na eletrogeração de H₂O₂ usando (a) feltro de carbono × ADE e (b) feltro de carbono recoberto com (RuO₂)_{0,9}-(Sb₂O₃)_{0,05}-(Ta₂O₅)_{0,05}/C × ADE, sob fluxo de ar comprimido de 1 L min⁻¹ e aplicação das intensidades de corrente: (●) 0,50 A, (○) 0,75 A, (■) 1,00 A, (△) 1,25 A, (▲) 1,50 A.

A Figura 22 compara os resultados obtidos neste trabalho com outros estudos, em diferentes condições operacionais pormenorizadas na Tabela 13. Verificou-se que, apesar da baixa densidade de corrente aplicada no FC (0,23 mA cm⁻²), a [H₂O₂]_{max} do protótipo foi equivalente a 86% do sistema de fluxo contínuo estudado por MOREIRA *et al.* (2014), com J = 5,00 mA cm⁻², sendo gerada num tempo 6 vezes menor (60 min). Para o EQM, com densidade

de corrente de $0,0023 \text{ mA cm}^{-2}$, a produção de H_2O_2 foi equivalente ao sistema de ISARAIN-CHÁVEZ *et al.* (2010) e de PÉREZ *et al.* (2017), porém utilizando menos da metade do tempo de geração desse último (120 min). Vale também destacar que os esses trabalhos utilizam sistema em batelada, o que favorece o acúmulo de H_2O_2 em detrimento de sistemas que utilizam fluxo contínuo.

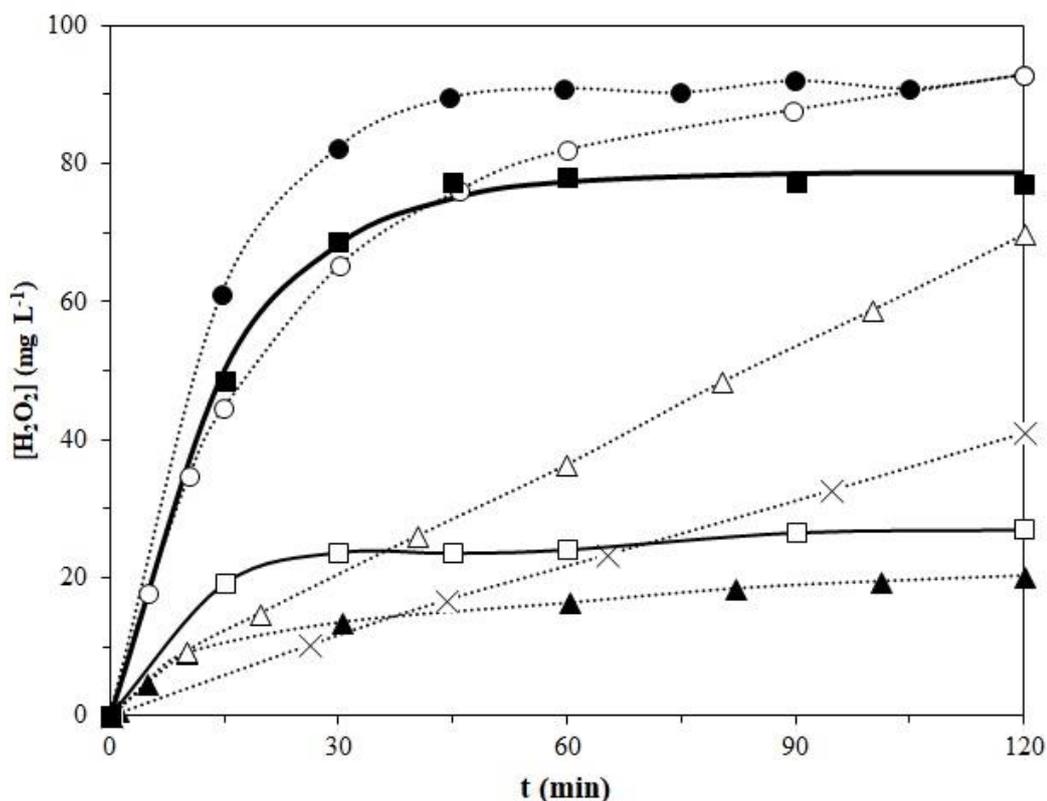


Figura 22: Comparação da variação de concentração de H_2O_2 acumulada no tanque de mistura durante a eletrólise de 1 L em solução de Na_2SO_4 0,05 M, em pH 3,0, usando (■) feltro de carbono \times ADE, $I = 1,00 \text{ A}$, e com (□) feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C} \times$ ADE, com $I = 1,50 \text{ A}$ e fluxo de ar comprimido de 1 L min^{-1} , com outros estudos: (●) GARCÍA-RODRÍGUEZ *et al.* (2016), (▲) ISARAIN-CHÁVEZ *et al.* (2010), (×) MOREIRA *et al.* (2014), (○) ÖZCAN *et al.* (2008), (△) ZHOU *et al.* (2013).

Tabela 13: Comparação da eletrogeração de H₂O₂ com outros estudos.

Condições operacionais	<i>I</i> (mA)	<i>J</i> (mA cm ⁻²)	[H ₂ O ₂] _{max} (mg L ⁻¹)	<i>t</i> ^a (min)	<i>k</i> × 10 ⁻² _d (min ⁻¹)	R ²	Ref.
Reator batelada, com DDB/feltro de carbono, fluxo de ar de 0,02 L min ⁻¹ , 0,1 L de solução de Na ₂ SO ₄ 0,05 M, pH 3, 25 °C.	-	21,70	92	90	7,15	0,995	GARCÍA-RODRÍGUEZ <i>et al.</i> (2016)
Reator batelada, com DDB/Pt-Carbono com PTFE/Pt-feltro de carbono, fluxo de ar de 0,02 L min ⁻¹ , 0,10 L de solução de Na ₂ SO ₄ 0,05 M, pH 3, 35 °C, [Fe ²⁺] = 0,05 mM.	-	16,67	20	120	4,98	0,978	ISARAIN-CHÁVEZ <i>et al.</i> (2010)
Reator tipo filtro-prensa, com DDB/Carbono com PTFE, fluxo de ar de 0,67 L min ⁻¹ , 1,25 L de solução de Na ₂ SO ₄ 0,05 M, pH 3, 20 °C.	-	5,00	91	360	0,26	0,999	MOREIRA <i>et al.</i> (2014)
Reator batelada, com Pt/feltro de carbono, fluxo de ar de 0,10 L min ⁻¹ , 0,125 L de solução de Na ₂ SO ₄ 0,05 M, pH 3, à temperatura ambiente.	100	-	93	120	4,23	0,997	ÖZCAN <i>et al.</i> (2008)
Reator batelada, com Pt/feltro de carbono vs. SCE, fluxo de ar de 0,40 L min ⁻¹ , 0,10 L de solução de Na ₂ SO ₄ 0,05 M, pH 6,4.	^b	-	70	120	0,31	0,997	ZHOU <i>et al.</i> (2013)
Reator batelada, com Ti/IrO ₂ Ta ₂ O ₅ /grafite compacto, 0,05 L de solução de Na ₂ SO ₄ 0,05 M.	-	2,00	27	300	1,02	0,967	PÉREZ <i>et al.</i> (2017)
Reator batelada, com DDB/carbono granular ativado, 0,10 L de solução de Na ₂ SO ₄ 0,05 M, pH 3, 25 °C.	-	100,00	320	240	1,91	0,991	BAÑUELOS <i>et al.</i> (2014)
Reator tipo filtro-prensa, com ADE/Feltro de carbono, fluxo de ar de 1 L min ⁻¹ , 1 L de solução de Na ₂ SO ₄ 0,05 M, pH 3, à temperatura ambiente.	1000	0,23	78,17	60	6,74	0,997	Este trabalho

Condições operacionais	I (mA)	J (mA cm ⁻²)	$[H_2O_2]_{max}$ (mg L ⁻¹)	t^a (min)	$k \times 10^{-2}$ ^d (min ⁻¹)	R^2	Ref.
Reator tipo filtro-prensa, com ADE/ feltro de carbono recoberto com (RuO ₂) _{0,9} -(Sb ₂ O ₃) _{0,05} -(Ta ₂ O ₅) _{0,05} /C, fluxo de ar de 1 L min ⁻¹ , 1 L de solução de Na ₂ SO ₄ 0,05 M, pH 3, à temperatura ambiente.	1500	0,0023 ^c	27,05	120	5,66	0,941	Este trabalho

^a Tempo de eletrogeração da concentração máxima de H₂O₂.

^b Sob aplicação de potencial -0,65 V.

^c Considerando o aumento em 150 vezes a área eletroativa do FC (GONZAGA, 2017).

^d Calculada neste trabalho.

A reação eletroquímica pode ser correlacionada com a dispersão do fluxo na passagem do fluido pelo reator eletroquímico por meio da Equação 54. Aplicando o balanço de massa entre o reator e tanque de mistura, tem-se (MUSTOE e WRAGG, 1978):

$$\frac{C}{C_0} = \exp \left\{ \frac{t}{\tau_T} \left[\frac{4a \exp\left(\frac{Pe}{2}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(a\frac{Pe}{2}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-a\frac{Pe}{2}\right)} \right] \right\} \quad (54)$$

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

onde é τ_T o tempo de residência no tanque de mistura (min) e k é a constante cinética (min^{-1}).

Para aplicação da Equação 54, algumas considerações são necessárias (TRINIDAD *et al.*, 1998): i) o reservatório é um tanque de mistura perfeita; ii) as propriedades físicas e temperatura do eletrólito são constantes; iii) o coeficiente médio de transferência de massa é uniforme em todo o reator; iv) o sistema difusional (corrente limite) controla o processo; v) a dispersão axial do fluxo é desprezível.

Assim, a Figura 23 apresenta a comparação entre as curvas normalizadas de ajuste da eletrogeração de H_2O_2 utilizando o FC e o EQM com o modelo teórico obtido no estudo da DTR, por meio da Equação 54.

Utilizando como dados as constantes cinéticas das correntes de 1,00 A e 1,50 A (Tabela 11, pág. 58), respectivamente para FC e EQM, e os valores de Pe de cada eletrodo (Tabela 9, pág. 54) e τ do tanque de mistura (Tabela 7, pág. 49) para $Q_v = 7,50 \text{ L h}^{-1}$, foi verificado uma ajustamento com R^2 de 0,996 para o FC e 0,997 para o EQM entre o comportamento das curvas experimental e teórica. A diferença existente entre as curvas pode ser atribuída à aproximação das condições para uso da Equação 54, dentre essas, a inexistência de dispersão axial do fluxo.

Após ajuste exponencial da curva experimental dos dados cinéticos, foram obtidas as Equações 55 e 56, respectivamente, para FC e EQM:

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = 78,66 \left[1 - \exp(-0,067t) \right], \text{ com } R^2 = 0,997 \quad (55)$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = 26,64 \left[1 - \exp(-0,057t) \right], \text{ com } R^2 = 0,941 \quad (56)$$

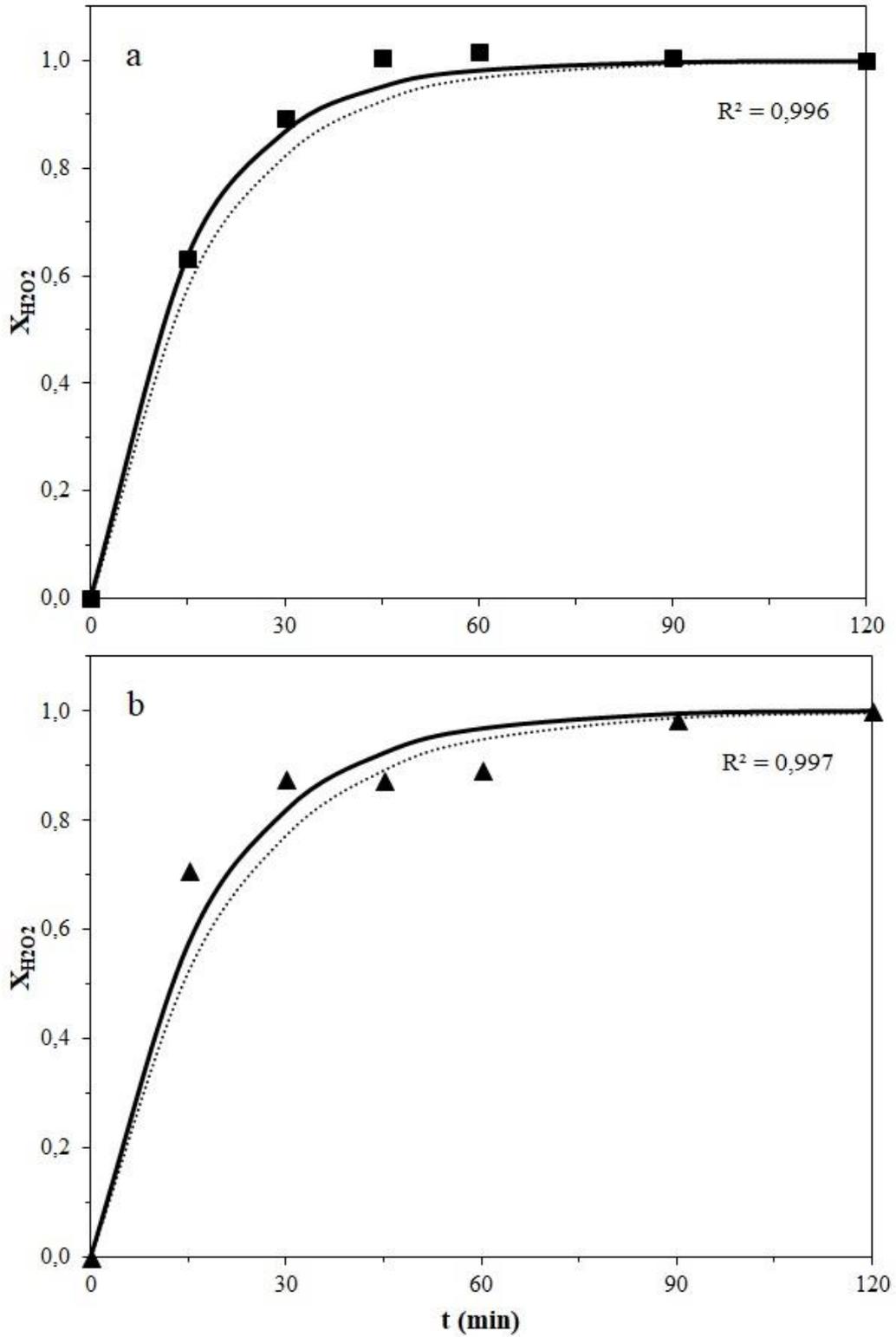


Figura 23: Comparativo entre as curva normalizadas de eletrogeração de H_2O_2 experimental (linha contínua) usando (a) feltro de carbono ($I = 1,00$ A) e (b) feltro de carbono recoberto com $(RuO_2)_{0,9}-(Sb_2O_3)_{0,05}-(Ta_2O_5)_{0,05}/C$ ($I = 1,50$ A), e as teóricas (linha pontilhada), obtidas no estudo de dispersão de fluxo da DTR (Equação 54).

Com as Equações 12 e 14, resultantes do balanço de massa entre o reator e o tanque de mistura, pôde-se calcular a conversão de H_2O_2 de uma única passagem no reator tipo filtro-prensa ($X_{H_2O_2}^{PFER}$) e o coeficiente médio de transferência de massa (k_m) nos cátodos.

$$X_A^{PFER} = \frac{C_{1,t} - C_{2,t}}{C_{1,t}} = 1 - \frac{C_{2,t}}{C_{1,t}} = 1 - \exp\left(-2 \frac{k_m A}{Q_v}\right) \quad (12)$$

$$X_{A_{TM}} = 1 - \frac{C_{1,t}}{C_{1,0}} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{2\tau_{TM}} X_A^{PFER}\right) \quad (14)$$

Assim, para o FC, o $X_{H_2O_2}^{PFER}$ calculado foi 0,54 e K_m , $3,66 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$, enquanto que para o EQM, $X_{H_2O_2}^{PFER} = 0,45$ e $K_m = 1,90 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$.

Ressalta-se que H_2O_2 pode ser produzido *in situ* para diversas aplicações, como: desinfetante e esterilizante de materiais na medicina e na indústria de alimentos; componente de produtos de limpeza de uso doméstico (detergentes, alvejantes e sabões), assim como para oxidação de metais e matéria orgânica no tratamento de água e efluentes, na mineralização de produtos orgânicos persistentes, a exemplo dos pesticidas.

5.3 Degradação simultânea dos herbicidas diuron e glifosato

Diuron (0,10 mM) e glifosato (0,13 mM), dissolvidos em 1 L de Na_2SO_4 0,05 M em pH 3,0, foram degradados por OE, OE com eletrogeração de H_2O_2 e por EF por 180 min, com aplicação, no reator, de intensidades de corrente de 0,50, 0,75 e 1,00 A para o FC, e 1,00, 1,25 e 1,50 A para o EQM. A Tabela 14 mostra os resultados da remoção de COT, da eficiência de corrente de mineralização e do consumo de energia por unidade de massa removida de COT, calculadas pelas Equações 38, 39 e 41 (pág. 28), respectivamente.

Tabela 14: Remoção de COT, eficiência de corrente de mineralização e energia consumida após 180 min de degradação de 1 L de solução de Na₂SO₄ 0,05 M com 0,10 mM de diuron e 0,13 mM de glifosato em pH 3,0 por PEOAs utilizando um reator tipo filtro-prensa com FC × ADE e EQM × ADE sob diferentes condições experimentais.

PEOA	I (A)		% Remoção COT		MCE (%)		EC _{cot} (kWh g ⁻¹ COT)	
	FC	EQM	FC	EQM	FC	EQM	FC	EQM
OE	0,50	1,00	14,30	9,02	2,68	1,11	0,89	3,88
	0,75	1,25	18,34	14,38	3,61	1,58	0,67	3,16
	1,00	1,50	20,72	20,74	3,10	1,65	0,89	3,59
OE + H ₂ O ₂ ^a	0,50	1,00	22,28	15,09	7,14	1,89	0,33	2,85
	0,75	1,25	24,16	19,71	5,20	2,29	0,45	2,47
	1,00	1,50	27,31	24,03	4,41	2,03	0,68	2,80
EF ^{ab}	0,50	1,00	23,92	7,83	6,75	0,84	0,37	7,45
	0,75	1,25	29,09	12,47	4,79	1,07	0,76	5,90
	1,00	1,50	33,78	12,93	4,69	1,01	0,85	6,51

FC: Feltro de carbono × ADE; EQM: Eletrodo quimicamente modificado × ADE.

^a Sob fluxo de ar comprimido de 1 L min⁻¹.

^b Com adição de 1 mM de Fe²⁺.

Utilizando como cátodo o FC, os melhores resultados de remoção de COT foram obtidos, em ordem crescente para: OE < OE + H₂O₂ < EF. A maior eficiência na remoção da carga orgânica através do EF (33,78%), possivelmente, é devida à ação conjunta do H₂O₂ (E_{H₂O₂⁰ = 1.78 V vs. SHE) eletrogerado no cátodo com a reação de Fenton (E_{•OH}⁰ = 1.78 V vs. SHE), conforme as Equações 22 e 15, respectivamente (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2014; MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).}



Além disso, para todos os PEOAs, a corrente de 1,00 A proporcionou maior remoção de COT, pelo aumento da atividade reacional nos eletrodos gerado pela maior densidade de corrente aplicada e da taxa de [Fe²⁺]/[H₂O₂] (BRILLAS *et al.*, 2009). Isso permitiu a produção de maior quantidade de H₂O₂ (Equação 22), o que melhora a reação de Fenton e, conseqüentemente, aumenta a quantidade de •OH na solução (GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2014). Percentual similar de remoção de COT (33%) foi obtido por WU *et al.* (2012) após 480 min de OE + H₂O₂ e utilizando feltro de carbono/ADE.

Com o EQM, a maior remoção de COT foi observada no tratamento com OE + H₂O₂ (24,03%), com aplicação de 1,50 A. Assim como ocorrido utilizando o FC, para todos os PEOAs, a maior corrente aplicada obteve maior eficiência na remoção de COT. Nota-se também que o EF foi o tratamento com menor remoção de carga orgânica, provavelmente pela perda de eficiência devido à impregnação de íons de ferro verificada tanto no eletrodo quanto na membrana Nafion após 180 min de processo (Figura 24).

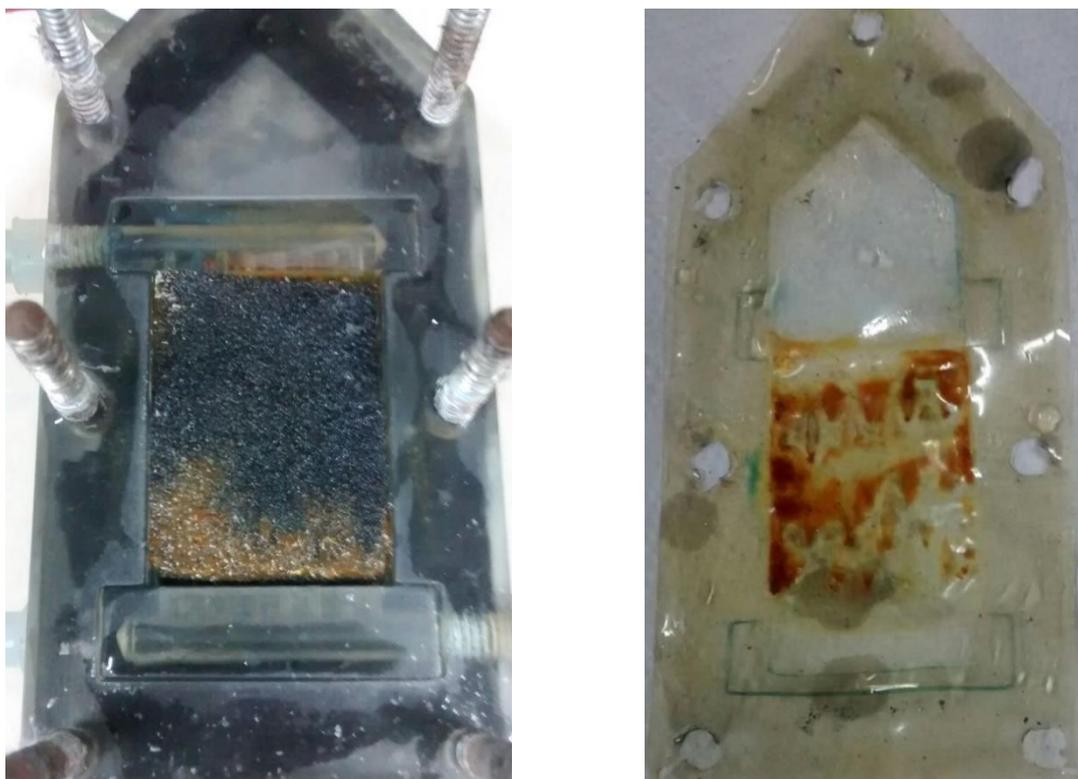


Figura 24: Retenção de resíduos no feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$ (à esquerda) e impregnação de íons de ferro na membrana Nafion (à direita) após 180 min do tratamento com EF com adição de 1 mM de Fe^{2+} e sob aplicação de 1,00–1,50 A.

Esse fenômeno foi observado na aplicação de todas as intensidades de corrente (1,00, 1,25 e 1,50 A), porém com maior impregnação percebida na aplicação da maior corrente. Isso teve como consequência o aumento do potencial monitorado durante o EF em relação aos demais PEOAs, aumentando os seus respectivos consumos energéticos e reduzindo a eficiência do processo.

Para ilustrar a evolução da remoção de COT, da eficiência de corrente de mineralização e a energia consumida durante o tratamento utilizando o FC e o EQM, são apresentadas as Figuras 25 e 26, respectivamente. A Figura 25a apresenta as curvas normalizadas de

mineralização das soluções com herbicidas tratadas por PEOAs com aplicação de 1,00 A. Observa-se que praticamente o percentual máximo de remoção de COT foi atingido após 60 min de processamento e se manteve até 180 min. Nota-se também que o acréscimo de remoção de COT de entre os processos, OE (20,72%) → OE + H₂O₂ (27,31%) → EF (33,78%), foi o mesmo, próximo a 6,50%. A Figura 25b mostra as respectivas curvas de MCE e EC, referentes aos valores de remoção de COT por tempo de mineralização. Obteve-se, no início do processo, MCE superior a 26% para o EF, caindo para menos de 5% após 180 min. A redução da eficiência com prolongamento do tempo de eletrólise foi encontrada para todos os tratamentos e pode ser explicada devido (i) à queda gradual da matéria orgânica com formação de subprodutos que são mais refratários à oxidação, como por exemplo ácidos carboxílicos (AQUINO NETO e DE ANDRADE, 2009; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2013); (ii) à existência de alguns complexos de Fe³⁺ que, com certos ácidos carboxílicos, não podem ser oxidados por •OH em solução, e (iii) à menor produção de •OH devido à diminuição de Fe²⁺ livre (BALCI *et al.*, 2009). Da mesma forma, para todos os PEOAs, foram observados valores iniciais de EC_{COT} mais baixos, aumentado, em média, de 0,13 kWh g⁻¹ COT em 15 min para 0,85 kWh g⁻¹ COT em 180 min, devido à perda concomitante de eficiência (GARCÍA *et al.*, 2014).

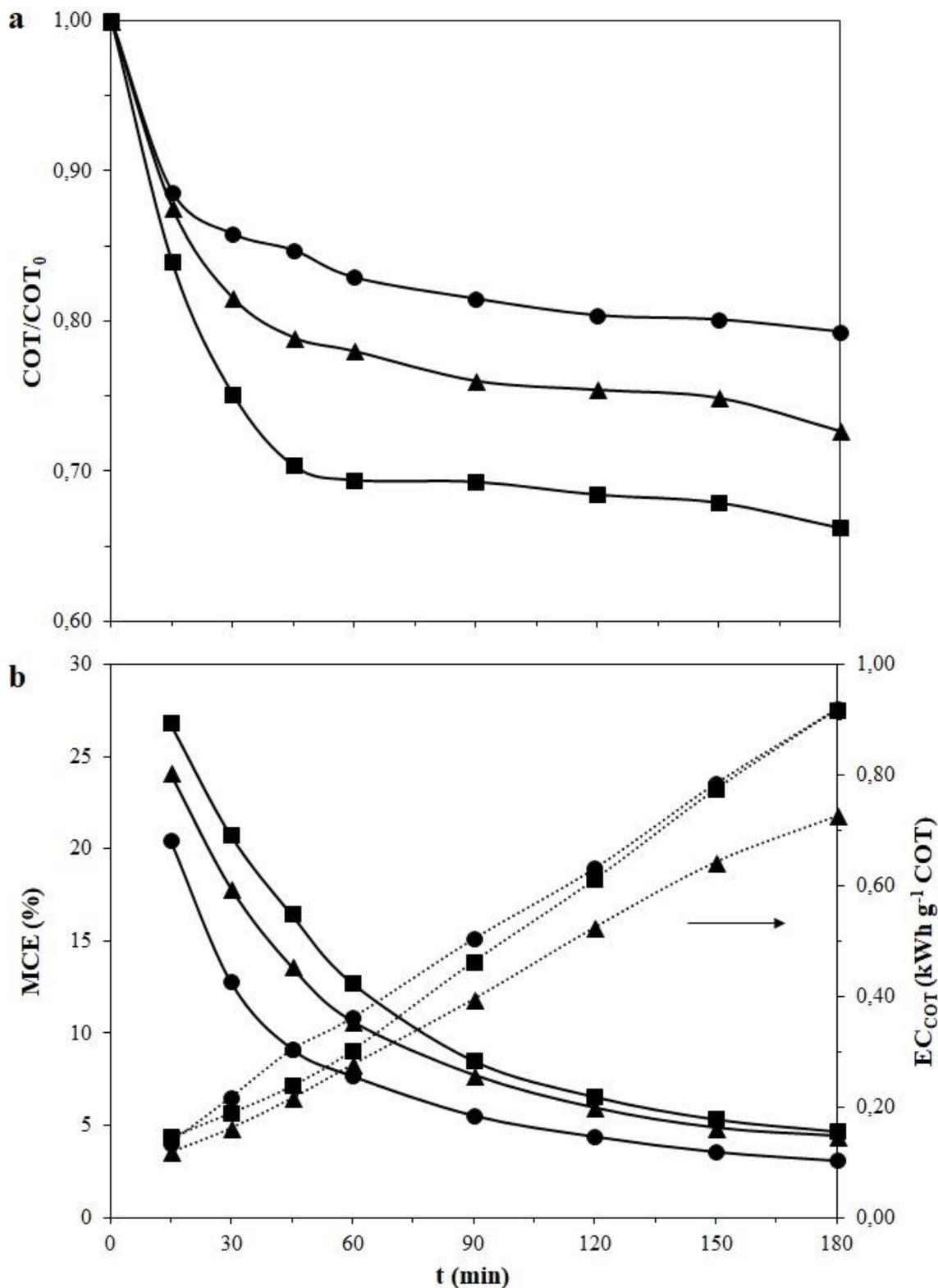


Figura 25: (a) Curva normalizada da remoção de COT, (b) eficiência de corrente de mineralização e energia consumida por unidade de massa de COT removida por tempo de eletrólise de 1 L de solução de Na_2SO_4 0,05 M com 0,10 mM de diuron e 0,13 mM de glifosato em pH 3,0, com aplicação de 1,00 A, com feltro de carbono \times ADE, em: (●) OE, (▲) OE + H_2O_2 e (■) EF com adição de 1 mM de Fe^{2+} .

A Figura 26a apresenta as curvas normalizadas de mineralização das soluções com herbicidas tratadas por PEOAs com aplicação de intensidade de corrente de 1,50 A utilizando o EQM. Analogamente ao FC, houve estabilização do percentual de remoção de COT obtido após 60 min de reação eletroquímica. Elencando os processos em ordem crescente por percentual de remoção de COT após 180 min de processamento, tem-se: EF (12,93%) < OE (20,74%) < OE + H₂O₂ (24,03%). Nota-se quase o dobro de redução da carga orgânica utilizando o tratamento OE + H₂O₂ em relação ao EF. As curvas de MCE e EC da mineralização das soluções contaminadas com pesticidas são apresentadas na Figura 26b. Para OE + H₂O₂, a eficiência de corrente na mineralização teve valor inicial de cerca de 7%, atingindo valor máximo de 10,12% após 30 min de processamento, favorecida pela quantidade de COT removida do intervalo, e, também, coincidindo com a estabilização do patamar de eletrogeração de H₂O₂ mostrado na Figura 19b. A partir daí, a eficiência decaiu gradativamente até 2% ao final do processo (180 min).

Ressalta-se a semelhança entre os dados de eficiência e energia consumida obtidos na eletrogeração de H₂O₂ (Figura 21) com os resultantes da degradação (Figuras 25b e 26b).

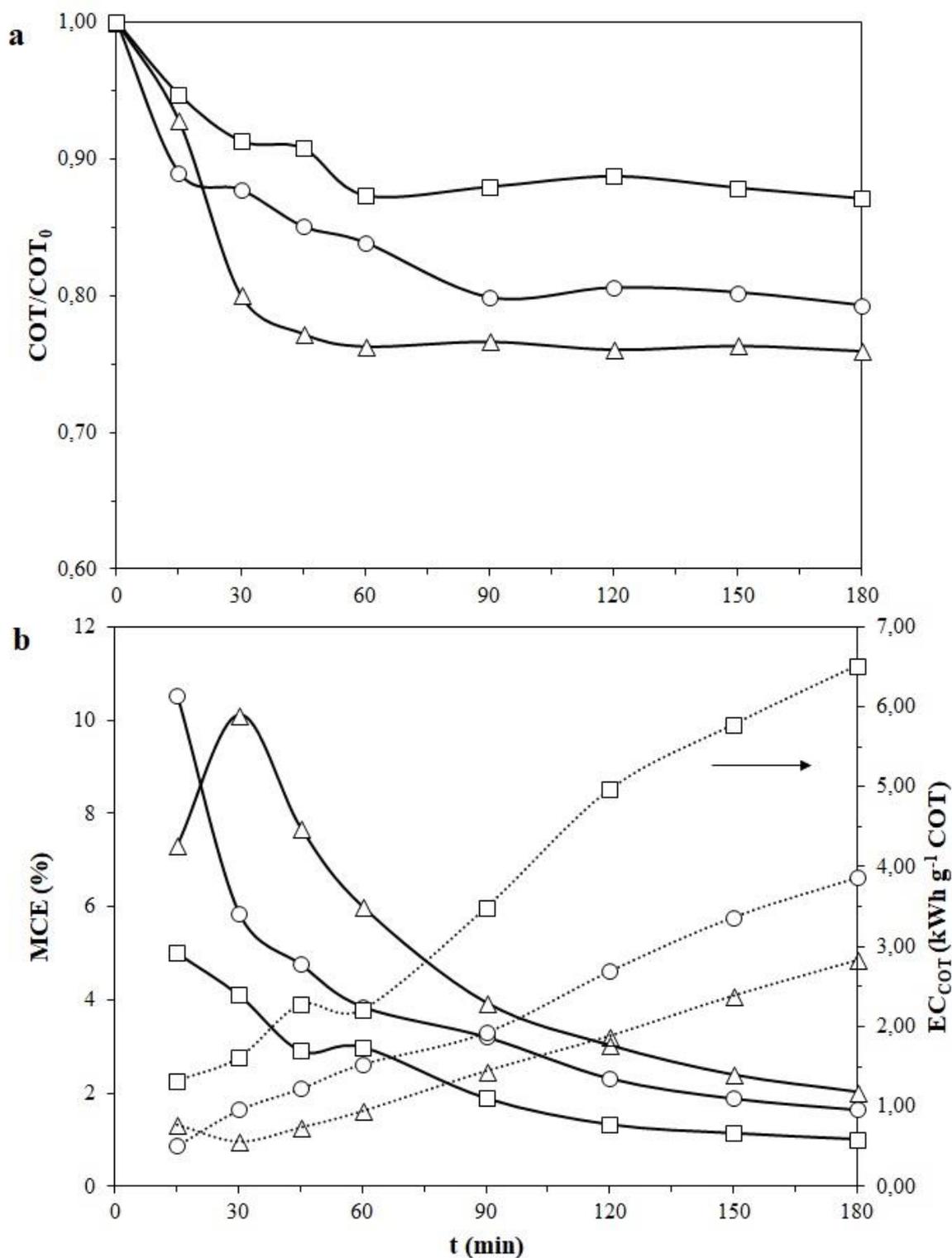


Figura 26: (a) Curva normalizada da remoção de COT, (b) eficiência de corrente de mineralização e energia consumida por unidade de massa de COT removida por tempo de eletrólise de 1 L de solução de Na_2SO_4 0,05 M com 0,10 mM de diuron e 0,13 mM de glifosato em pH 3,0, com aplicação de 1,50 A, com feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05}-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C} \times \text{ADE}$, em: (\circ) OE, (Δ) OE + H_2O_2 e (\square) EF com adição de 1 mM de Fe^{2+} .

Igualmente ao observado utilizando-se o FC, para todos os PEOAs os valores de EC_{COT} foram inicialmente mais baixos, aumentado durante o processo dada a perda de eficiência global do processo anteriormente comentada. Especificamente para OE + H₂O₂, o consumo energético foi elevado de 0,77 para 2,80 kWh g⁻¹ COT. Destaca-se ainda que, para o EF, o EC_{COT} variou de 1,32 para 6,51 kWh g⁻¹ COT, devido ao fato já relatado referente à impregnação do EQM e da membrana com íons de ferro.

Comparando-se diretamente os resultados obtidos dos processos mais eficientes dentre os estudados utilizando o FC e o EQM, após 180 min de tratamento, tem-se que a remoção de COT com EQM foi 71,14% da alcançada com o FC, com respectivos MCE de 43,28% e EC_{COT} equivalente a, aproximadamente, 330% maior. Por outro lado, é importante frisar que a densidade de corrente aplicada no EQM é 100 vezes menor ($J_{FC} = 0,23 \text{ mA cm}^{-2}$ vs. $J_{EQM} = 0,0023 \text{ mA cm}^{-2}$), considerando que o recobrimento do FC com óxidos metálicos aumentou a sua área eletroativa em 150 vezes, segundo GONZAGA (2017).

De acordo com a maior remoção de COT, foi escolhido o tratamento por EF sob aplicação de 1,00 A para dar continuidade aos experimentos e analisar por HPLC a degradação de diuron e glifosato e seus subprodutos. Utilizando o FC, a Figura 27 mostra que o glifosato foi continuamente degradado até a concentração remanescente de 6% após 60 min de processo. Por sua vez, no mesmo tempo, a concentração de diuron decaiu para 92%, provavelmente devido à maior resistência do anel aromático da sua estrutura molecular ao ataque dos agentes oxidantes após a quebra de ligações da cadeia acíclica (OTURAN *et al.*, 2010). Foi realizado um estudo cinético para obtenção da constante cinética da reação, conforme apresentado no detalhe da Figura 27. A diferença entre constantes da taxa de reação aparente (k_1) obtidas na degradação de glifosato ($k_1 = 7,41 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0,978$) e diuron ($k_1 = 0,37 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0,870$) reflete o comportamento distinto dessas substâncias quando submetidas ao tratamento por EF. Percebe-se que a velocidade de reação de degradação do glifosato é muito maior que a do diuron, provavelmente devido à particularidade das suas estruturas moleculares. A cadeia alifática do glifosato é mais suscetível à quebra de ligações químicas que o anel aromático presente na estrutura do diuron. Esse fato torna desfavorável a quebra do anel aromático do diuron, devido à concorrência com o glifosato por agentes oxidantes.

Também é apresentada na Figura 27 a comparação entre as curvas normalizadas de ajuste da degradação dos herbicidas com as curvas teóricas desenvolvidas no estudo da DTR, obtidas a partir da Equação 54, considerando que i) o reservatório é um tanque de mistura perfeita; ii) as propriedades físicas e temperatura do eletrólito são constantes; iii) o coeficiente

médio de transferência de massa é uniforme em todo o reator; iv) o sistema difusional (corrente limite) controla o processo; v) a dispersão axial do fluxo é desprezível.

$$\frac{C}{C_0} = \exp \left\{ \frac{t}{\tau_T} \left[\frac{4a \exp\left(\frac{Pe}{2}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(a\frac{Pe}{2}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-a\frac{Pe}{2}\right)} \right] \right\} \quad (54)$$

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

Utilizando como dados as constantes cinéticas da degradação dos herbicidas e os valores de Pe do compartimento anódico (Tabela 9, pág. 54) e τ do tanque de mistura (Tabela 7, pág. 49), foi verificada correlação entre o comportamento das curvas experimental e teórica de 100% para o glifosato e 66,2% para o diuron. Assim como ocorrido no estudo da produção de H_2O_2 , a distorção entre os valores das curvas pode ser atribuída às aproximações efetuadas para uso da Equação 54, podendo-se utilizar o modelo matemático para prever a degradação dos herbicidas, desde que admitidas tais condições.

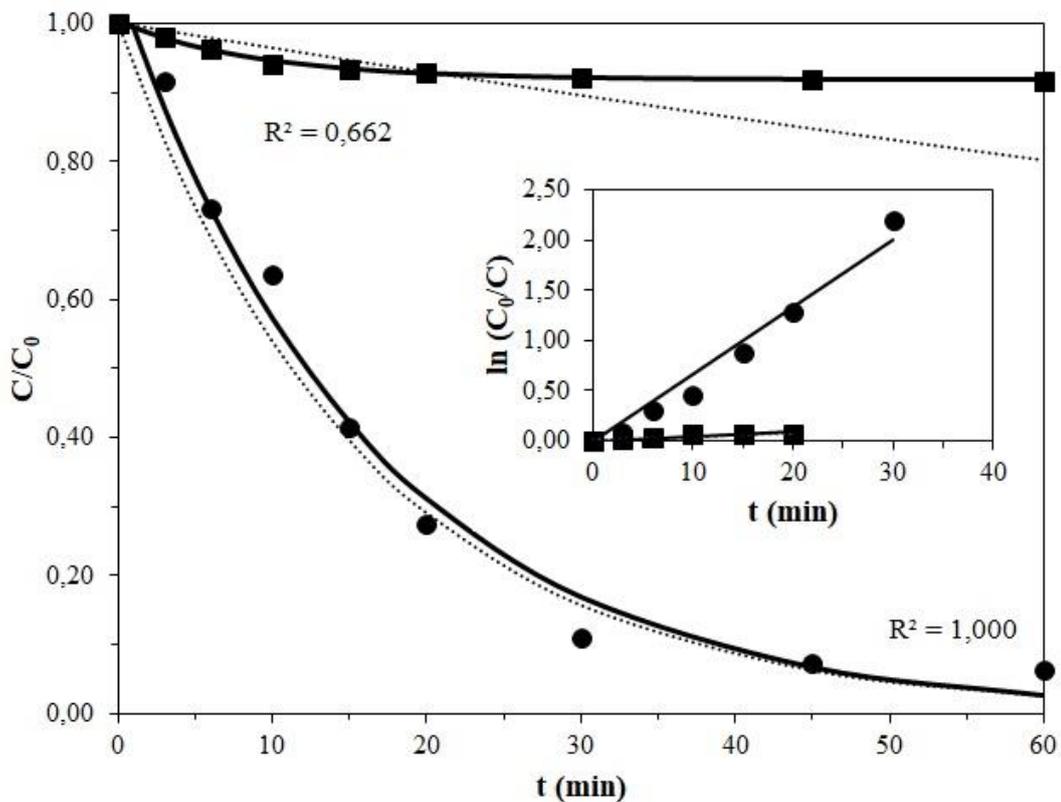


Figura 27: Comparativo entre as curvas normalizadas de C/C_0 de (■) diuron e (●) glifosato experimentais (linha contínua) e as teóricas (linha pontilhada), obtidas no estudo de dispersão

de fluxo da DTR (Equação 54). Detalhe: cinética da degradação por tempo de eletrólise de 1 L de solução de Na₂SO₄ 0,05 M com 0,10 mM de diuron e 0,13 mM de glifosato em pH 3,0, usando ADE/Feltro de carbono em EF, com aplicação de 1,00 A e adição de 1 mM de Fe²⁺.

Após ajuste exponencial da curva experimental dos dados cinéticos, foram obtidas as Equações 57 e 58, respectivamente, para o diuron e glifosato:

$$\frac{C}{C_0} = 0,92 + 0,08 \exp(-0,111t), \text{ com } R^2 = 0,993 \quad (57)$$

$$\frac{C}{C_0} = 1,05 \exp(-0,061t), \text{ com } R^2 = 0,982 \quad (58)$$

Com as Equações 12 e 14, resultantes do balanço de massa entre o reator e o tanque de mistura, pôde-se calcular a conversão da espécie A em uma única passagem no reator tipo filtro-prensa (X_A^{PFER}) e o k_m no ânodo.

$$X_A^{PFER} = \frac{C_{1,t} - C_{2,t}}{C_{1,t}} = 1 - \frac{C_{2,t}}{C_{1,t}} = 1 - \exp\left(-2 \frac{k_m A}{Q_v}\right) \quad (12)$$

$$X_{ATM} = 1 - \frac{C_{1,t}}{C_{1,0}} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{2\tau_{TM}} X_A^{PFER}\right) \quad (14)$$

Utilizando a área eletroativa do ADE (A_e), para o glifosato, o $X_{Glifosato}^{PFER}$ foi 0,46 e K_m , $4,41 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$; para o diuron, o X_{Diuron}^{PFER} foi 0,02 e K_m , $6,22 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$. Nota-se que os valores desses parâmetros expressam os comportamentos distintos do glifosato e do diuron observados na degradação.

A Figura 28 mostra a quantificação de ácidos carboxílicos oxálico (OXA) e fórmico (FOR), produtos da degradação de ambos os herbicidas, assim como do ácido cítrico (CIT) e de dois compostos (3,4-dicloroanilina e 1-(3,4)diclorofenil-3-metilureia), derivados da degradação de diuron. De 0–15 min de degradação, observa-se acentuada redução de concentração de OXA e formação máxima de CIT e FOR, sendo este, provavelmente, gerado por oxidação de OXA. Superpondo as informações das Figuras 25a e 27, nos primeiros quinze minutos de processo ocorreu maior remoção de COT e maior degradação de diuron e glifosato. Com isso, supõe-se que a formação CIT, associada à geração gradativa dos compostos orgânicos, seja devida à quebra da cadeia acíclica de diuron. A partir daí, a tendência à estabilização das concentrações dos ácidos carboxílicos também é observada na mineralização

dos herbicidas. Justifica-se ainda que a maior formação de 1-(3,4)diclorofenil-3-metilureia, em detrimento da concentração de 3,4-dicloroanilina, seja possível pela menor alteração da estrutura molecular do diuron ($-CH_2$).

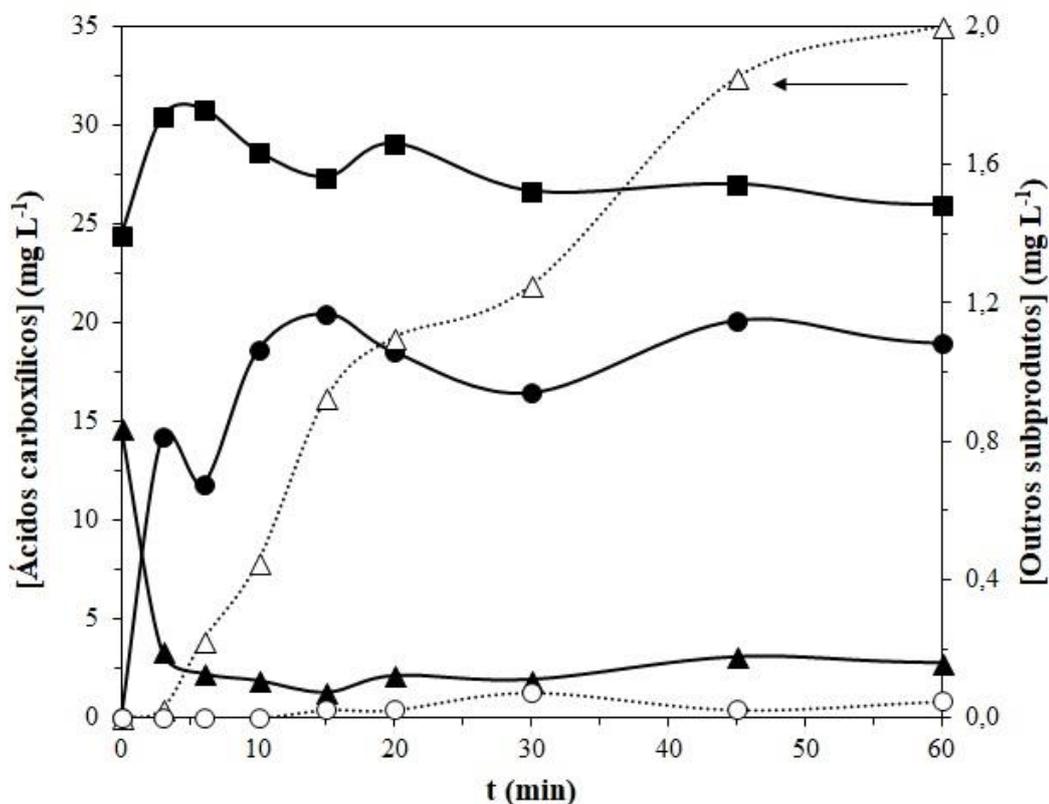
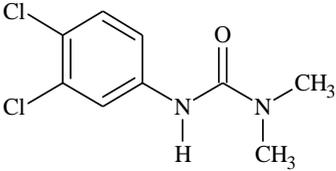
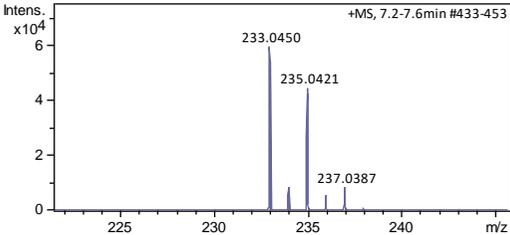
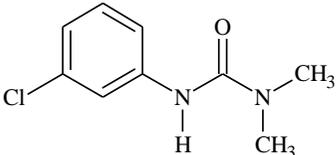
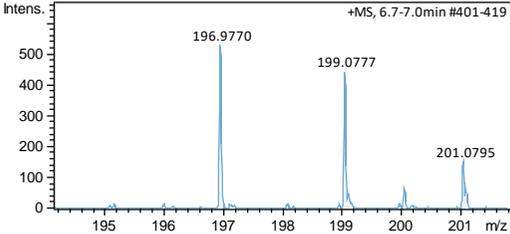
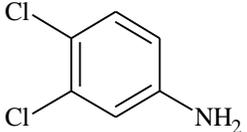
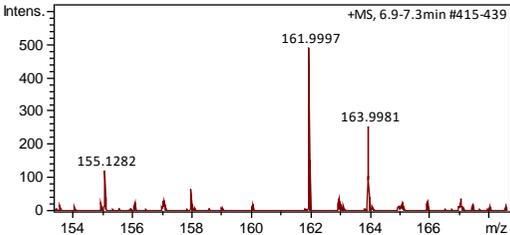
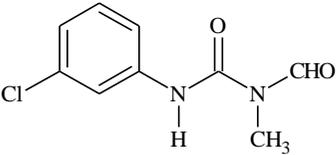
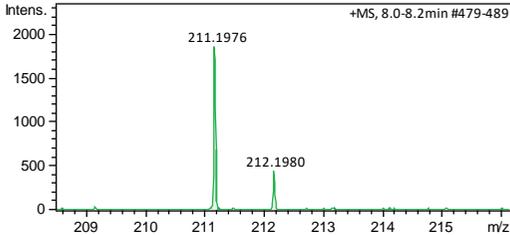
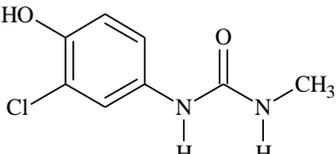
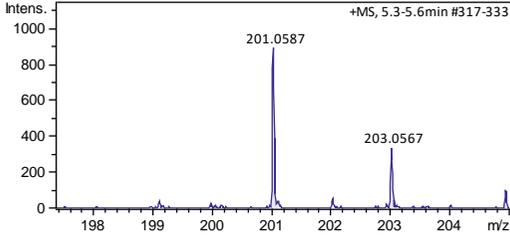
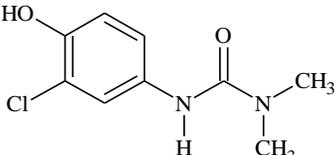
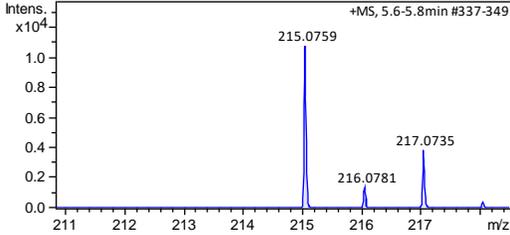


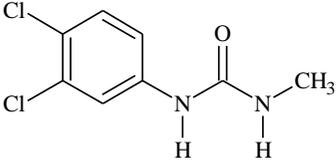
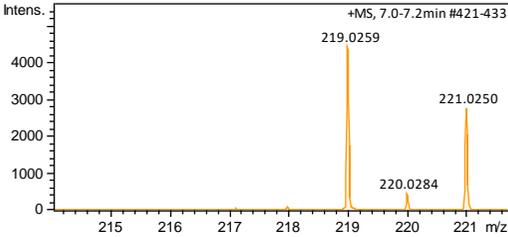
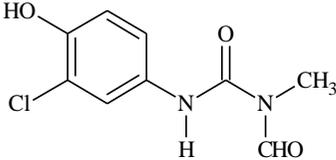
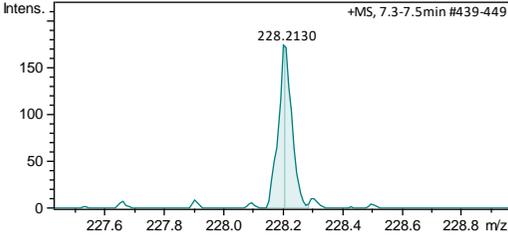
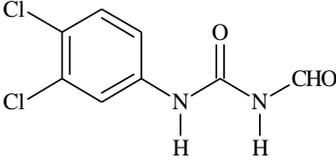
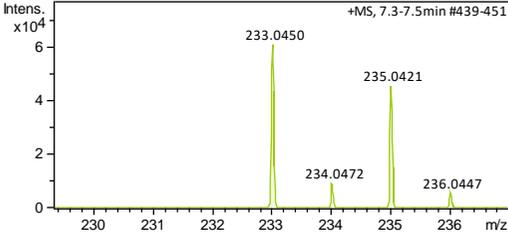
Figura 28: Evolução da concentração dos ácidos (■) fórmico, (●) cítrico e (▲) oxálico e dos subprodutos (○) 3,4-dicloroanilina e (Δ) 1-(3,4)diclorofenil-3-metilureia durante tratamento por EF de 1 L de solução de Na_2SO_4 0,05 M com 0,10 mM de diuron e 0,13 mM de glifosato, $[Fe^{2+}] = 1$ mM, pH 3,0, 1,00 A, com feltro de carbono \times ADE.

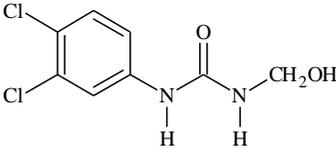
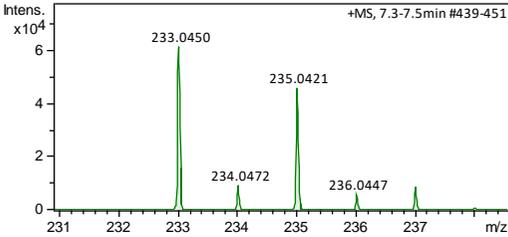
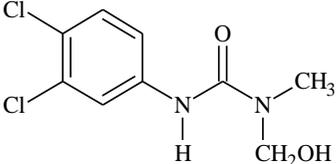
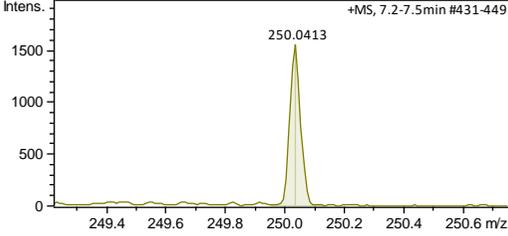
As Tabelas 15 e 16 resumem as características de subprodutos referenciados na literatura e detectados por LC-MS, conforme respectivos espectros de massa obtidos, gerados no tratamento com EF de uma solução 1 L de solução de Na_2SO_4 0,05 M com 0,10 mM de diuron e 0,13 mM de glifosato em pH 3,0, com aplicação intensidade de corrente de 1,00 A e adição de 1 mM de Fe^{2+} .

Tabela 15: Identificação dos produtos de degradação de diuron por LC-MS.

Comp.	t_r^a (min)	m/z	Identificação	Estrutura química	Espectro de massa (Ionização do íon positivo por eletrospray)	Ref.
Diuron	7,4	233,0242	3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia (Diuron)			KHONGTHON <i>et al.</i> (2016); OTURAN <i>et al.</i> (2010)
D1	6,8	198,6494	3-(4-clorofenil)-1,1-dimetilureia (Monuron)			LÓPEZ <i>et al.</i> (2005)
D2	7,2	162,0200	3,4-dicloroanilina			OTURAN <i>et al.</i> (2011)

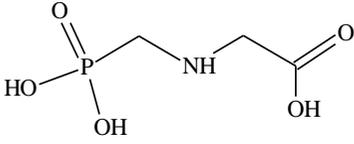
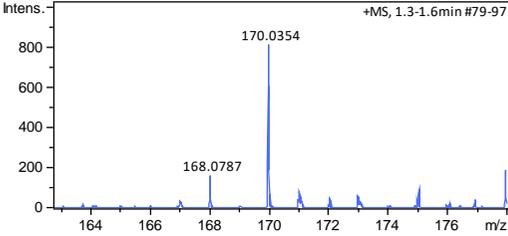
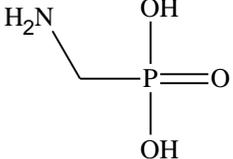
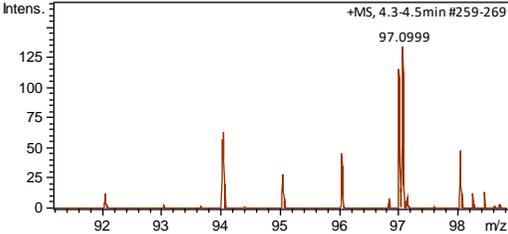
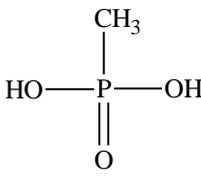
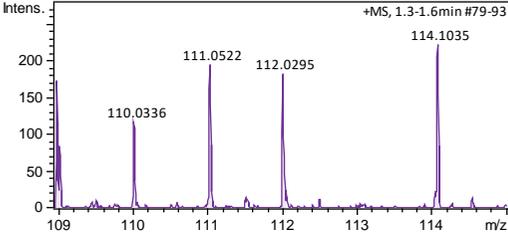
Comp.	t_r^a (min)	m/z	Identificação	Estrutura química	Espectro de massa (Ionização do íon positivo por eletrospray)	Ref.
D3	8,1	212,6370	3-(4-clorofenil)-1-formil 1-metilureia			KHONGTHON <i>et al.</i> (2016)
D4	5,4	200,6260	3,[3-hidroxi-4-clorofenil]-1,1-metilureia			OTURAN <i>et al.</i> (2011)
D5	5,8	214,6488	3,[3-hidroxi 4-clorohidroxifenil]-1,1-metilureia			LÓPEZ <i>et al.</i> (2005)

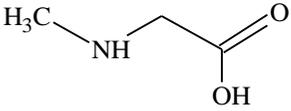
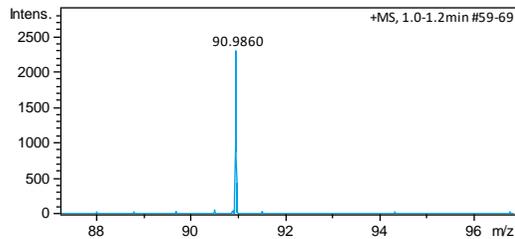
Comp.	t _r ^a (min)	m/z	Identificação	Estrutura química	Espectro de massa (Ionização do íon positivo por eletrospray)	Ref.
D6	7,1	219,0679	1-(3,4)- diclorofenil-3- metilurea			FENG <i>et al.</i> (2008)
D7	7,4	228,6370				KHONGTHON <i>et al.</i> (2016)
D8	7,4	232,6200	1-(4,5-diclorofenil) -3-formilureia			MAZELLIER <i>et al.</i> (1997)

Comp.	t_r^a (min)	m/z	Identificação	Estrutura química	Espectro de massa (Ionização do íon positivo por eletrospray)	Ref.
D9	7,4	235,0673		 <chem>Clc1ccc(NC(=O)NCO)c(Cl)c1</chem>		KHONGTHON <i>et al.</i> (2016)
D10	7,3	249,0939	Linuron	 <chem>CN(C)C(=O)Nc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>		BROSILLON e DOM (2007)

^a Tempo de retenção.

Tabela 16: Identificação dos produtos de degradação de glifosato por LC-MS.

Comp.	t _r ^a (min)	m/z	Identificação	Estrutura química	Espectro de massa (Ionização do íon positivo por eletrospray)	Ref.
Glifosato	1,5	170,0210	N-fosfo-metil-glicina (Glifosato)			NDJERI <i>et al.</i> (2013)
G1	1,4	112,0158	Ácido amino-metilfosfônico (AMPA)			NDJERI <i>et al.</i> (2013)
G2	4,4	97,0049	Ácido metilfosfônico			

Comp.	t _r ^a (min)	m/z	Identificação	Estrutura química	Espectro de massa (Ionização do íon positivo por eletrospray)	Ref.
G3	1,1	90,0549	Sarcosina			MANASSERO <i>et al.</i> (2010)

^a Tempo de retenção.

Os mecanismos de degradação de diuron e glifosato, propostos a partir dos intermediários identificados nas Tabelas 15 e 16, são apresentados nas Figuras 29 e 30, respectivamente. A degradação de diuron foi suficiente apenas para clivagem da cadeia acíclica, mantendo o anel aromático dos derivados detectados. Dos intermediários relacionados na Tabela 15, apenas o composto D3 está associado à redução direta. As demais espécies são resultado da interação de radicais hidroxílicos com diuron ou com seus intermediários de degradação (KHONGTHON *et al.*, 2016). A degradação de glifosato gerou o composto G1 por hidrogenação e ácido acético (não detectado), com a quebra da ligação C-N (Rota 1). Outro caminho proposto é a formação do derivado G2 através de hidrogenação, juntamente com o G3 por metilação (Rota 2).

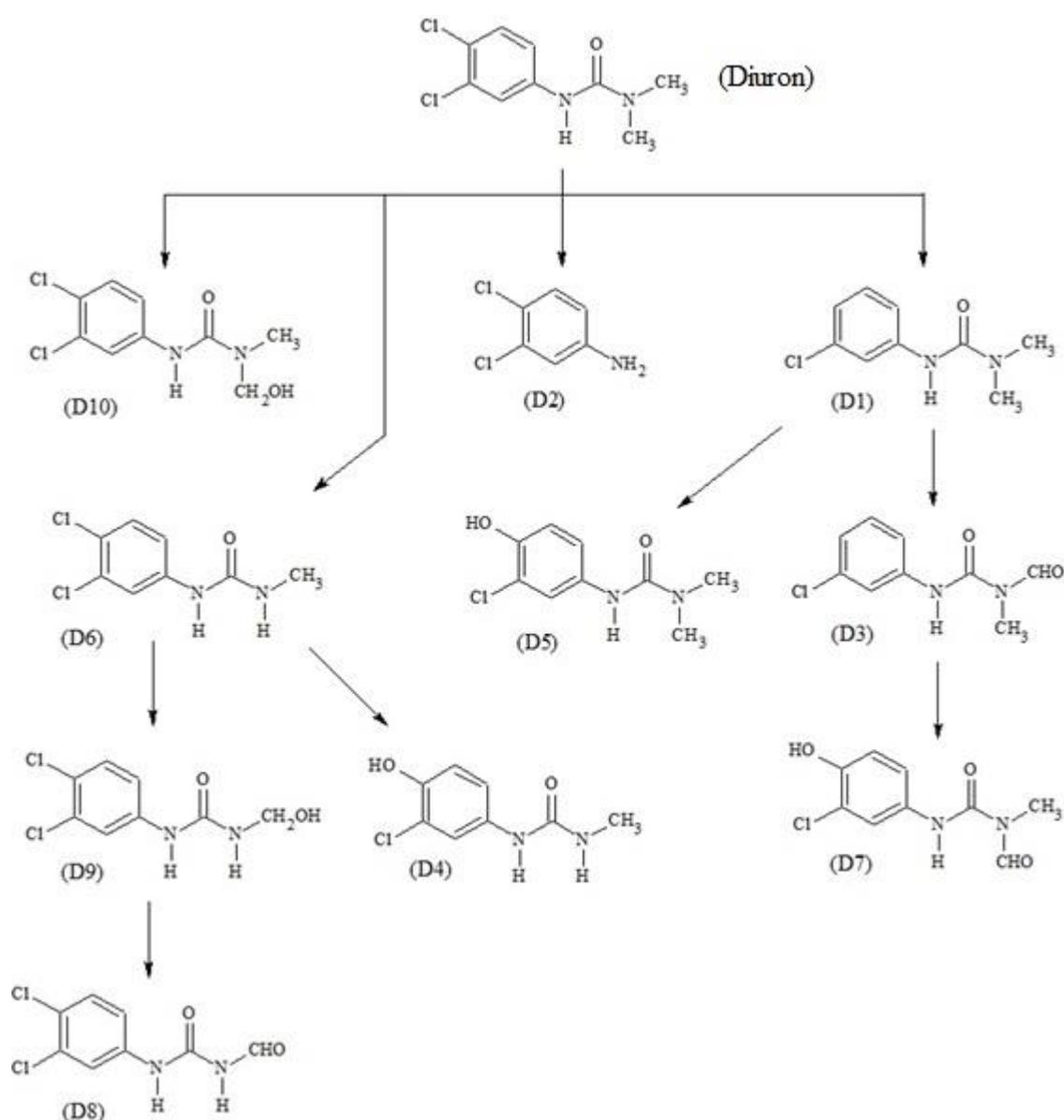


Figura 29: Mecanismo de degradação do diuron proposto.

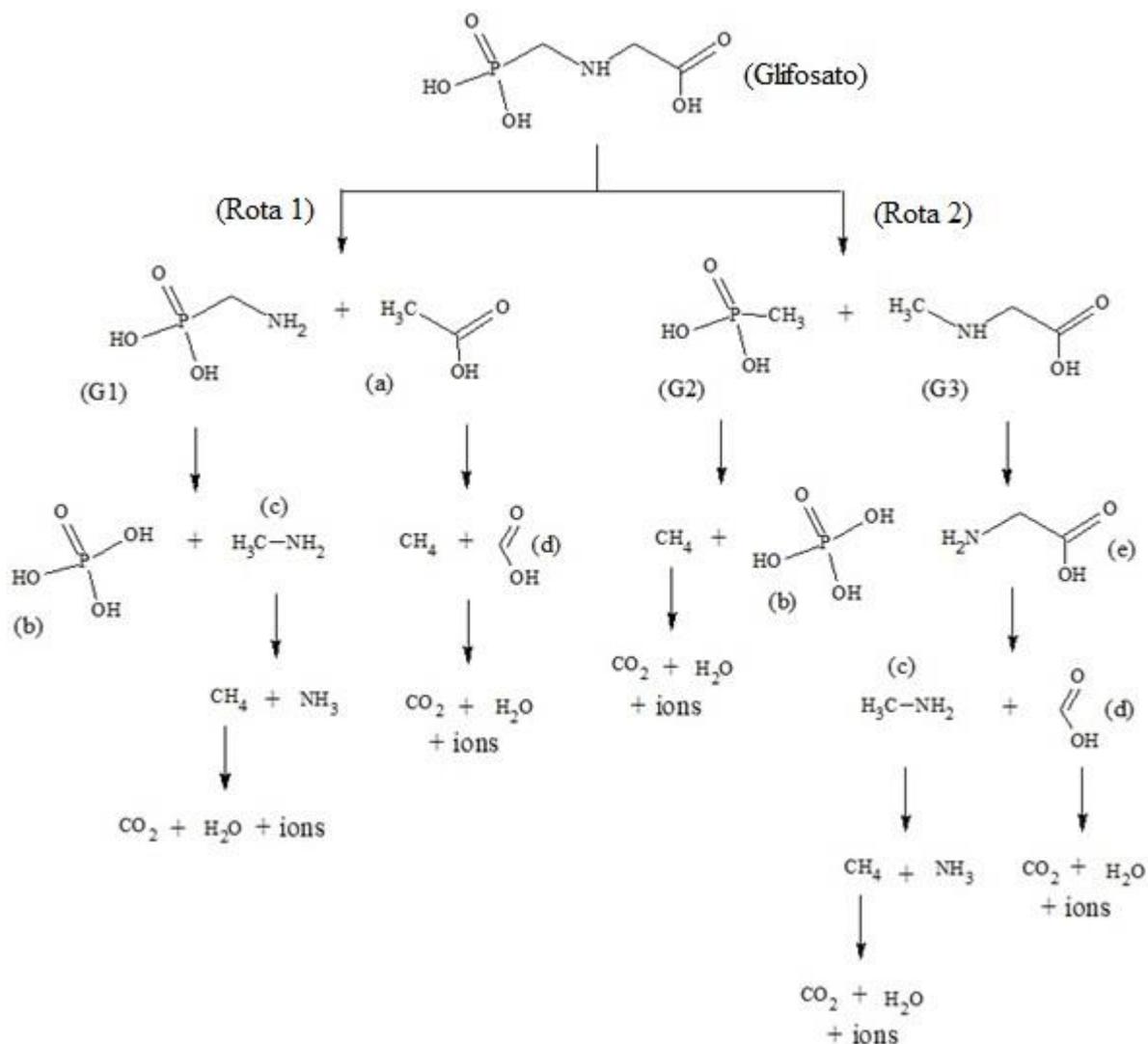


Figura 30: Mecanismo de degradação do glifosato proposto. (a) ácido acético, (b) ácido fosfórico, (c) metilamina, (d) ácido fórmico, (e) glicina.

5.4 Toxicidade do efluente

Na Figura 31 é apresentada a influência do efluente, pré e pós-tratamento, utilizando o FC e o EQM, em diferentes concentrações, sobre o crescimento das sementes de alface (*Lactuca sativa L.*). Os respectivos tratamentos eletroquímicos, EF (1,00 A) e OE + H₂O₂ (1,50 A), utilizando FC e EQM, reduziram a toxicidade do efluente através da comparação entre os comprimentos totais das amostras pré e pós-tratamento. Percebe-se ainda que o percentual de redução dos comprimentos das sementes das amostras finais em relação às iniciais foi próxima até a concentração de 12,50%, em média, 12,52% usando o FC e 9,72% para o EQM, decaindo gradualmente, a partir daí, até a maior concentração do efluente, muito provavelmente devido

à sensibilidade do biosensor à presença de maior quantidade de pesticidas e subprodutos remanescentes do processo de degradação, como mostrado nas Figuras 27 e 28.

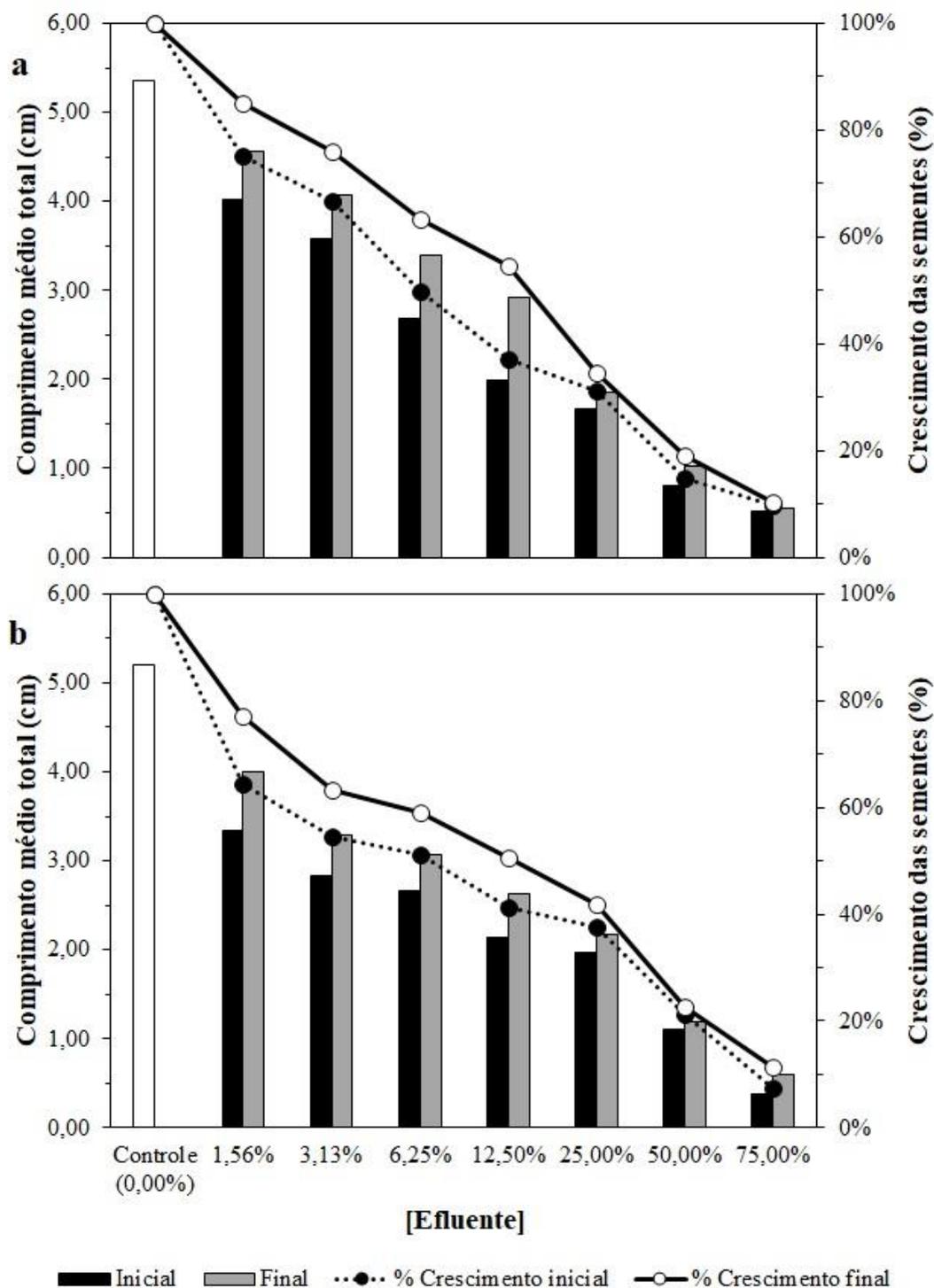


Figura 31: Comprimento médio total e porcentagem de crescimento das sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) por porcentagem de concentração de efluente inicial e final (após tratamento). Efluente: 1 L de solução de Na_2SO_4 0,05 M com 0,10 mM de diuron e 0,13 mM de glifosato, em pH 3,0. Tratamento: (a) EF, $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$, fluxo de ar de 1 L min^{-1} , 1,00 A, t

= 180 min, com feltro de carbono \times ADE; (b) OE + H₂O₂, fluxo de ar de 1 L min⁻¹ 1,50 A, t = 180 min, com feltro de carbono recoberto com (RuO₂)_{0,9} - (Sb₂O₃)_{0,05} - (Ta₂O₅)_{0,05}/C \times ADE.

Comparando-se o percentual de crescimento final obtido no tratamento do efluente com FC e com EQM (Figura 32), verificou-se que, para concentrações do efluente menores que 12,50%, o crescimento das sementes submetidas ao efluente tratado com FC foi maior, em média, (7,26 \pm 4,12)% em relação ao tratamento com EQM. Para concentrações maiores que 12,50%, foi observado um crescimento médio de (4,08 \pm 3,04)% maior para o tratamento com EQM em relação ao utilizando o FC.

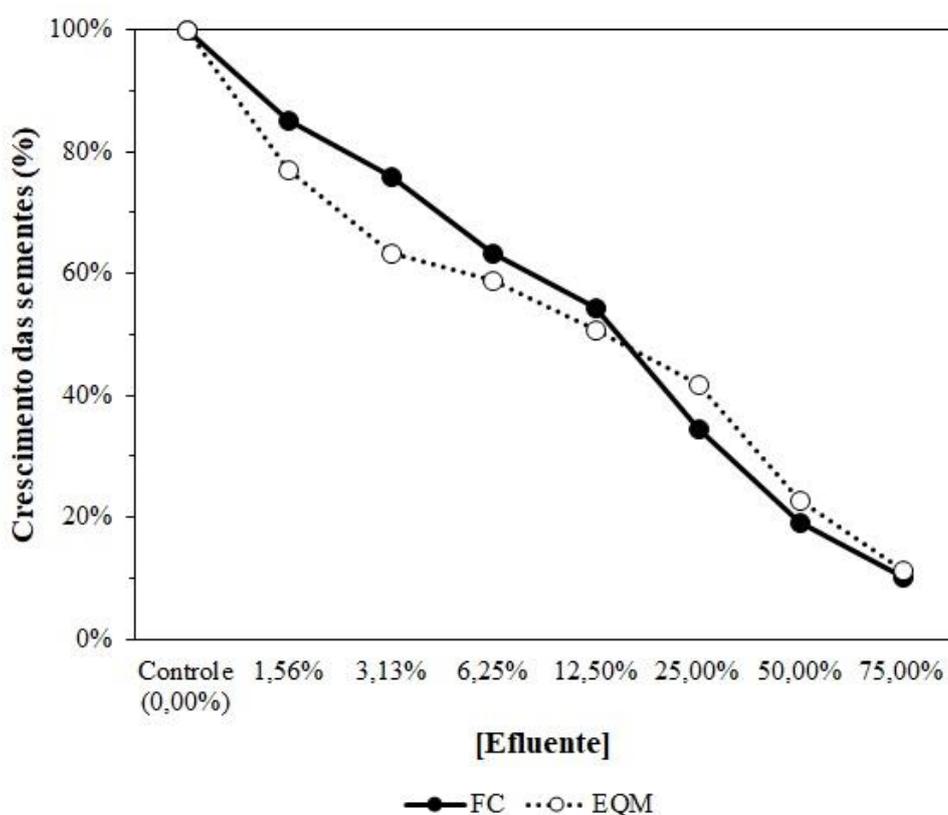


Figura 32: Comparativo do percentual de crescimento das sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) por porcentagem de concentração de efluente final (após tratamento) usando o FC (EF, 1,00 A) e o EQM (OE + H₂O₂, 1,50 A).

A Figura 33 mostra o percentual médio de germinação das amostras finais e iniciais para o tratamento utilizando o FC e o EQM. Conforme a Figura 33a, para o FC, esses percentuais variaram entre 97-98%. Para o EQM, são percebidas maiores variações a partir da concentração do efluente de 25%, tanto para o efluente inicial quanto para o final, com valor mínimo de germinação de 45% para o efluente final 75% concentrado. A diferença entre o número de

sementes germinadas submetidas ao efluente inicial e final nesse intervalo de concentração pode ser reflexo da menor eficiência na remoção de COT, demonstrada na Figura 30a, porém, com geração de intermediários mais tóxicos que os pesticidas originais, uma vez que o maior percentual de sementes não germinadas ocorreu no efluente tratado.

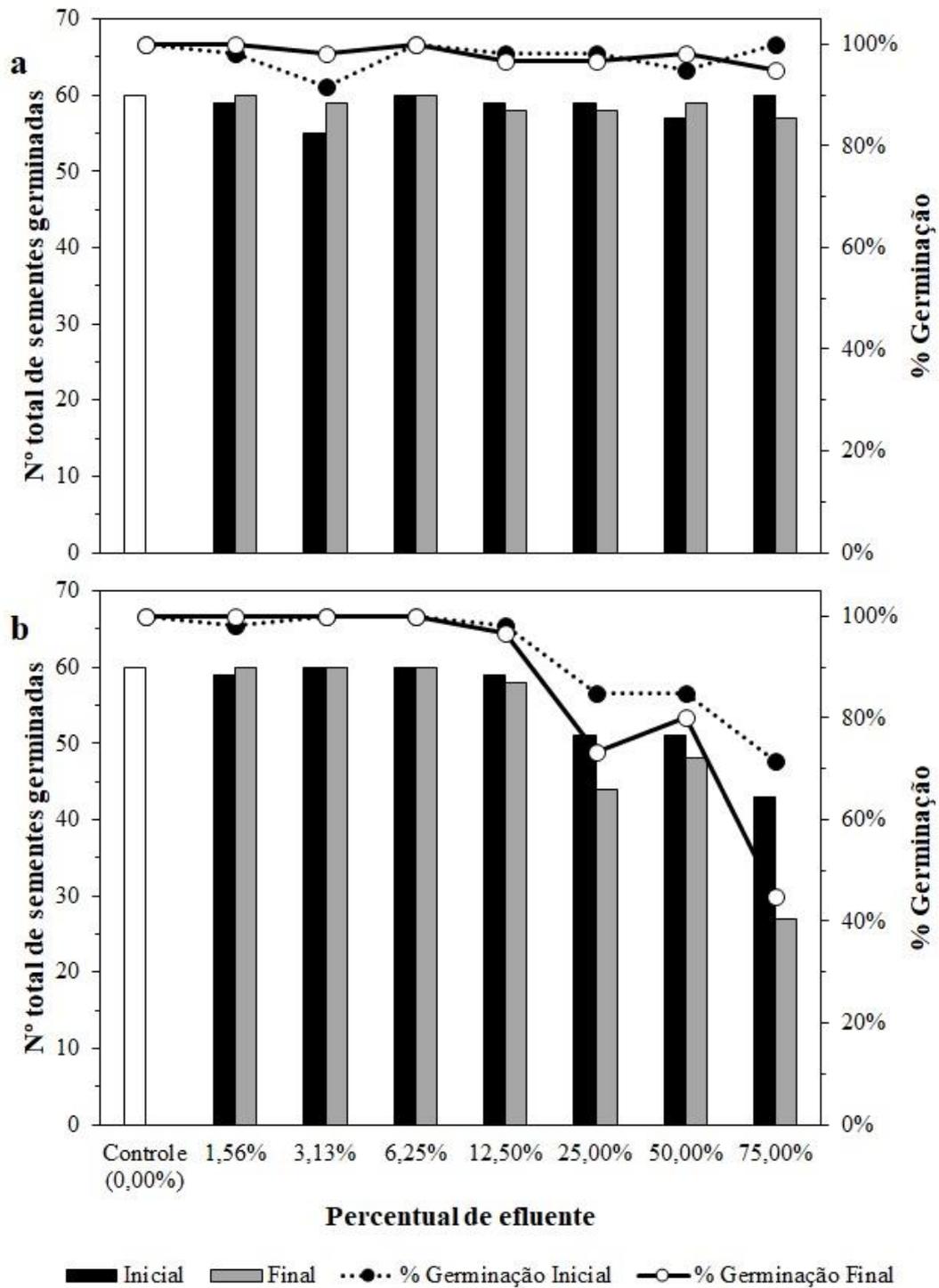


Figura 33: Número total e porcentagem de germinação das sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) por porcentagem de concentração de efluente inicial e final (após tratamento). Efluente: 1 L de solução de Na₂SO₄ 0,05 M com 0,10 mM de diuron e 0,13 mM de glifosato, em pH 3,0.

Tratamento: (a) EF, $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$, fluxo de ar de 1 L min^{-1} , $1,00 \text{ A}$, $t = 180 \text{ min}$, com filtro de carbono \times ADE; (b) OE + H_2O_2 , fluxo de ar de 1 L min^{-1} , $1,50 \text{ A}$, $t = 180 \text{ min}$, com filtro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9} - (\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05} - (\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C} \times$ ADE.

O controle de inibição do crescimento das sementes foi comprovado para todas as sementes submetidas à solução de $\text{NaCl } 0,02 \text{ M}$ (VILAR *et al.*, 2018), apontando para a uniformidade das sementes utilizadas e, com isso, atribuindo inteiramente os resultados à influência do efluente.

6. CONCLUSÕES

Um protótipo de reator tipo filtro-prensa composto por ADE e cátodos de feltro de carbono (FC) e de feltro de carbono recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9} - (\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05} - (\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$ (EQM) foi avaliado quanto ao seu comportamento hidrodinâmico, produção de H_2O_2 e a sua eficiência no tratamento de soluções contaminadas com diuron e glifosato. Os resultados do estudo da DTR o caracterizaram como mais assemelhado a um reator *plug-flow* com alta dispersão de fluxo. Apesar da baixa densidade de corrente aplicada ($J_{\text{FC}} = 0,23 \text{ mA cm}^{-2}$ e $J_{\text{EQM}} = 0,0023 \text{ mA cm}^{-2}$), foi obtida uma produção de H_2O_2 de 78 mg L^{-1} e 27 mg L^{-1} , para FC e EQM, respectivamente. Para o FC, aplicando-se $1,00 \text{ A}$, a eficiência de corrente na eletrogeração de H_2O_2 variou de 30-6% e o consumo energético, $0,05\text{-}0,23 \text{ kWh g}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ao longo do processamento. Utilizando o EQM, com a aplicação de $1,50 \text{ A}$, a eficiência inicial de 8,06% foi reduzida para 1,42% ao final dos 120 min de eletrólise, e o consumo de energia aumentou de 0,19 para $1,04 \text{ kWh g}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$. Nesta ordem, foram alcançados ajustamentos com R^2 de 0,996 e 0,997 entre as curvas de reações eletroquímicas e o estudo da DTR.

Verificou-se que, utilizando-se o FC, dentre os PEOAs estudados, o EF teve melhor desempenho no tratamento de soluções contaminadas com diuron ($0,10 \text{ mM}$) e glifosato ($0,13 \text{ mM}$), removendo 33,78% de COT em 180 min de eletrólise, com 5% de MCE e $\text{EC}_{\text{COT}} = 0,85 \text{ kWh g}^{-1} \text{ COT}$. Para o EQM, a maior remoção de COT foi obtida através de $\text{OE} + \text{H}_2\text{O}_2$ (24,03%), com $\text{MCE} = 2\%$ e $\text{EC}_{\text{COT}} = 2,80 \text{ kWh g}^{-1} \text{ COT}$. A diferença da remoção de COT utilizando-se o EQM em relação ao FC foi atribuída principalmente à reduzida densidade de corrente aplicada (100 vezes menor). Foram observados comportamentos distintos dos herbicidas quando submetidos ao tratamento por EF, obtendo-se remoção de 94% de glifosato e 8% de diuron, provavelmente devido à maior complexidade da molécula do diuron. O erro entre a curva cinética obtida com os dados do estudo de DTR e os dados experimentais foi de 0% na degradação do glifosato e de 43,8% na degradação do diuron. Foram propostos os mecanismos de degradação do diuron e glifosato. Os ácidos carboxílicos e demais subprodutos gerados foram identificados e permaneceram como produtos finais da degradação de ambos os herbicidas.

O estudo de toxicidade mostrou redução da quantidade de agentes tóxicos após degradação utilizando-se o FC e o EQM, porém, nas condições estudadas, foi insuficiente para sua remoção integral.

Como alternativa para aumentar a remoção da carga orgânica total, sugere-se, para trabalhos posteriores, aumentar a densidade de corrente aplicada e/ou alterar a geometria de entrada e saída do reator para melhoria do fluxo nos compartimentos, a exemplo da alteração dos difusores de fluxo de entrada e saída.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILAR, Z. G.; BRILLAS, E.; SALAZAR, M.; NAVA, J. L.; SIRÉS, I. Evidence of Fenton-like reaction with active chlorine during the electrocatalytic oxidation of Acid Yellow 36 azo dye with Ir-Sn-Sb oxide anode in the presence of iron ion. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 206, p. 44–52, 2017.

AKCHA, F.; SPAGNOL, C.; ROUXEL, J. Genotoxicity of diuron and glyphosate in oyster spermatozoa and embryos. *Aquatic Toxicology*, v. 106–107, p. 104–113, 2012.

AL BAHRI, M.; CALVO, L.; GILARRANZ, M. A.; RODRIGUEZ, J. J. Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 203, p. 348–356, 2012.

AL BAHRI, M.; CALVO, L.; POLO, A. M.; GILARRANZ, M. A.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Identification of by-products and toxicity assessment in aqueous-phase hydrodechlorination of diuron with palladium on activated carbon catalysts. *Chemosphere*, v. 91, n. 9, p. 1317–1323, 2013.

ALMEIDA, L. C.; GARCIA-SEGURA, S.; BOCCHI, N.; BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 103, n. 1–2, p. 21–30, 2011.

ALVAREZ-GALLEGOS, A.; PLETCHER, D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions. *Electrochimica Acta*, v. 44, n. 5, p. 853–861, 1998.

AMMAR, S.; OTURAN, M. A.; LABIADH, L.; GUERSALLI, A.; ABDELHEDI, R.; OTURAN, N.; BRILLAS, E. Degradation of tyrosol by a novel electro-Fenton process using pyrite as heterogeneous source of iron catalyst. *Water Research*, v. 74, p. 77–87, 2015.

ANDRADE, L. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; INIESTA, J.;

GARCÍA-GARCIA, V.; MONTIEL, V. Degradation of phenol using Co- and Co,F-doped PbO₂ anodes in electrochemical filter-press cells. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 1–2, p. 252–260, 2008.

ANDREUX, R.; PETIT, G.; HEMATI, M.; SIMONIN, O. Hydrodynamic and solid residence time distribution in a circulating fluidized bed: Experimental and 3D computational study. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 47, n. 3, p. 463–473, 2008.

ANTONIN, V. S.; GARCIA-SEGURA, S.; SANTOS, M. C.; BRILLAS, E. Degradation of Evans Blue diazo dye by electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 747, p. 1–11, 2015.

AQUINO, J. M.; PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or β -PbO₂ as anode. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, n. 3, p. 1275–1282, 2011.

AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA[®] compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 7, p. 2039–2045, 2009.

ARENAS, L. F.; PONCE DE LEÓN, C.; WALSH, F. C. Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage. *Journal of Energy Storage*, v. 11, p. 119–153, 2017.

AUDENAERT, W. T. M.; CALLEWAERT, M.; NOPENS, I.; CROMPHOUT, J.; VANHOUCHE, R.; DUMOULIN, A.; DEJANS, P.; VAN HULLE, S. W. H. Full-scale modelling of an ozone reactor for drinking water treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, n. 2–3, p. 551–557, 2010.

AUDICHON, T.; MAYOUSSE, E.; MORISSET, S.; MORAIS, C.; COMMINGES, C.; NAPPORN, T. W.; KOKOH, K. B. Electroactivity of RuO₂-IrO₂ mixed nanocatalysts toward the oxygen evolution reaction in a water electrolyzer supplied by a solar profile. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 30, p. 16785–16796, 2014.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

BALCI, B.; OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; SIRES, I. Decontamination of aqueous glyphosate, (aminomethyl) phosphonic acid, and glufosinate solutions by electro-fenton-like process with Mn^{2+} as the catalyst. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 57, n. 11, p. 4888–4894, 2009.

BAÑUELOS, J. A.; EL-GHENYMY, A.; RODRÍGUEZ, F. J.; MANRÍQUEZ, J.; BUSTOS, E.; RODRÍGUEZ, A.; BRILLAS, E.; GODÍNEZ, L. A. Study of an air diffusion activated carbon packed electrode for an electro-fenton wastewater treatment. *Electrochimica Acta*, v. 140, p. 412–418, 2014.

BASHA, C. A.; SOMASUNDARAM, M.; KANNADASAN, T.; LEE, C. W. Heavy metals removal from copper smelting effluent using electrochemical filter press cells. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 2, p. 563–571, 2011.

BENEDETTI, A. L.; VITURI, C. D. L.; TRENTIN, A. G.; DOMINGUES, M. A. C.; ALVAREZ-SILVA, M. The effects of sub-chronic exposure of Wistar rats to the herbicide Glyphosate-Biocarb®. *Toxicology Letters*, v. 153, n. 2, p. 227–232, 2004.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 275, p. 121-135, 2014.

BRILLAS, E. A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-fenton and solar photoelectro-fenton. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 3, p. 393-417, 2014.

BRILLAS, E.; BAÑOS, M. Á.; SKOUMAL, M.; CABOT, P. L.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M. Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, v. 68, n. 2, p. 199–209, 2007.

BRILLAS, E.; BOYE, B.; SIRÉS, I.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; COMNINELLIS, C. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, v. 49, n. 25, p. 4487–4496, 2004.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B*:

Environmental, v. 166–167, p. 603–643, 2015.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 2009.

BROCENSCHI, R. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electrochemical degradation of estrone using a boron-doped diamond anode in a filter-press reactor. *Electrochimica Acta*, v. 197, p. 186–193, 2016.

BROSILLON, S.; DOM, X. Evaluation of the intermediates generated during the degradation of Diuron and Linuron herbicides by the photo-Fenton reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 189, p. 364–373, 2007.

CALVO, L.; GILARRANZ, M. A.; CASAS, J. A.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Hydrodechlorination of diuron in aqueous solution with Pd, Cu and Ni on activated carbon catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v. 163, n. 3, p. 212–218, 2010.

CARPENTER, N. G.; ROBERTS, E. P. L. Mass transport and residence time characteristics of an oscillatory flow electrochemical reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 77, n. A3, 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*, v. 91, p. 275–283, 2009.

CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Effects of operating parameters on advanced oxidation of diuron by the Fenton's reagent: A statistical design approach. *Chemosphere*, v. 69, p. 485–492, 2007.

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*, v. 47, n. 5, p. 1803–1815, 2013.

CHARLES, J.; SANCEY, B.; MORIN-CRINI, N.; BADOT, P. M.; DEGIORGI, F.; TRUNFIO, G.; CRINI, G. Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using

the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 74, n. 7, p. 2057–2064, 2011.

CHEN, G. C.; SHAN, X. Q.; PEI, Z. G.; WANG, H.; ZHENG, L. R.; ZHANG, J.; XIE, Y. N. Adsorption of diuron and dichlobenil on multiwalled carbon nanotubes as affected by lead. *Journal of Hazardous Materials*, v. 188, n. 1–3, p. 156–163, 2011.

CHEN, S.; SUN, D.; CHUNG, J. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, p. 577–584, 2007.

COLEDAM, D. A. C.; AQUINO, J. M.; SILVA, B. F.; SILVA, A. J.; ROCHA-FILHO, R. C. Electrochemical mineralization of norfloxacin using distinct boron-doped diamond anodes in a filter-press reactor, with investigations of toxicity and oxidation by-products. *Electrochimica Acta*, v. 213, p. 856–864, 2016.

COLLI, A. N.; BISANG, J. M. Mass-transfer characterization in a parallel-plate electrochemical reactor with convergent flow. *Electrochimica Acta*, v. 113, p. 575–582, 2013.

COLLI, A. N.; BISANG, J. M. The effect of a perpendicular and cumulative inlet flow on the mass-transfer distribution in parallel-plate electrochemical reactors. *Electrochimica Acta*, v. 137, p. 758–766, 2014.

COLLI, A. N.; BISANG, J. M. Study of the influence of boundary conditions, non ideal stimulus and dynamics of sensors on the evaluation of residence time distributions. *Electrochimica Acta*, v. 176, p. 463–471, 2015.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion / Combustion of Organic Pollutants. *Electrochimica Acta*, v. 39, n. 1, p. 1857–1862, 1994.

CORIA, G.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; NAVA, J. L. Influence of the anode material on the degradation of naproxen by Fenton-based electrochemical processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 304, p. 817–825, 2016.

CRUZ-DÍAZ, M. R.; RIVERO, E. P.; ALMAZÁN-RUIZ, F. J.; TORRES-MENDOZA, Á.; GONZÁLEZ, I. Design of a new FM01-LC reactor in parallel plate configuration using numerical simulation and experimental validation with residence time distribution (RTD).

Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 85, p. 145–154, 2014.

CUI, H.; QIAN, Y.; AN, H.; SUN, C.; ZHAI, J.; LI, Q. Electrochemical removal of fluoride from water by PAOA-modified carbon felt electrodes in a continuous flow reactor. *Water Research*, v. 46, n. 12, p. 3943–3950, 2012.

DALLEGRAVE, E.; MANTESE, F. D. G.; COELHO, R. S.; PEREIRA, J. D.; DALSENTER, P. R.; LANGELOH, A. The teratogenic potential of the herbicide glyphosate-Roundup® in Wistar rats. *Toxicology Letters*, v. 142, n. 1–2, p. 45–52, 2003.

DANCKWERTS, P. Continuous flow systems Distribution of residence times. *Chemical Engineering Science*, v. 2, n. 1, p. 1–13, 1953.

DE LEON, C. P.; PLETCHER, D. The removal of Pb(II) from aqueous solutions using a reticulated vitreous carbon cathode cell - The influence of the electrolyte medium. *Electrochimica Acta*, v. 41, n. 4 SPEC. ISS., p. 533–541, 1996.

DESCALZO, R. C.; PUNJA, Z. K.; ANDRE, C.; RAHE, J. E. Glyphosate treatment of bean seedlings causes short-term increases in Pythium populations and damping off potential in soils. *Applied Soil Ecology*, v. 8, p. 25–33, 1998.

DJEBBAR, K. E.; ZERTAL, A.; DEBBACHE, N.; SEHILI, T. Comparison of Diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, v. 88, n. 4, p. 1505–1512, 2008.

DOMINGUEZ, C. M.; OTURAN, N.; ROMERO, A.; SANTOS, A.; OTURAN, M. A. Optimization of electro-Fenton process for effective degradation of organochlorine pesticide lindane. *Catalysis Today*, n. 10, p. 1–7, 2017.

EISENBERG, G. Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, v. 15, n. 5, p. 327–328, 1943.

EL-GHENYMY, A.; GARCIA-SEGURA, S.; RODRÍGUEZ, R. M.; BRILLAS, E.; EL BEGRANI, M. S.; ABDELOUAHID, B. A. Optimization of the electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of sulfanilic acid solutions using a pre-pilot flow plant by response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 221–222, p. 288–297, 2012.

EL-GHENYMY, A.; RODRÍGUEZ, R. M.; BRILLAS, E.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A.

Electro-Fenton degradation of the antibiotic sulfanilamide with Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells. Kinetics, reaction intermediates, and toxicity assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 14, 2014.

FAO - Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura. 2015. <http://nacoesunidas.org/agencias/fao>

FARRÉ, M. J.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water. *Water Research*, v. 40, n. 13, p. 2533–2540, 2006.

FARRÉ, M. J.; MALDONADO, M. I.; GERNJAK, W.; OLLER, I.; MALATO, S.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale. *Chemosphere*, v. 72, n. 4, p. 622–629, 2008.

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*, v. 154, n. 1–3, p. 1081–1089, 2008.

FLORES, O. J.; NAVA, J. L.; CARREÑO, G.; ELORZA, E.; MARTÍNEZ, F. Arsenic removal from groundwater by electrocoagulation in a pre-pilot-scale continuous filter press reactor. *Chemical Engineering Science*, v. 97, p. 1–6, 2013.

FLOX, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton degradation of cresols using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 75, n. 1–2, p. 17–28, 2007.

FRÍAS-FERRER, Á.; TUDELA, I.; LOUISNARD, O.; SÁEZ, V.; ESCLAPEZ, M. D.; DÍEZ-GARCÍA, M. I.; BONETE, P.; GONZÁLEZ-GARCÍA, J. Optimized design of an electrochemical filter-press reactor using CFD methods. *Chemical Engineering Journal*, v. 169, n. 1–3, p. 270–281, 2011.

GALINDO-HERNÁNDEZ, F.; WANG, J. A.; GÓMEZ, R.; BOKHIMI, X.; LARTUNDO, L.; MANTILLA, 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 & Photobiology, A: Chemistry, v. 243, p. 23–32, 2012.

GAO, Y.; MUZZIO, F. J.; IERAPETRITOU, M. G. A review of the Residence Time Distribution (RTD) applications in solid unit operations. *Powder Technology*, v. 228, p. 416–423, 2012.

GARCÍA-RODRÍGUEZ, O.; BAÑUELOS, J. A.; EL-GHENYMY, A.; GODÍNEZ, L. A.; BRILLAS, E.; RODRÍGUEZ-VALADEZ, F. J. Use of a carbon felt-iron oxide air-diffusion cathode for the mineralization of Malachite Green dye by heterogeneous electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 767, p. 40–48, 2016.

GARCIA-SEGURA, S.; ALMEIDA, L. C.; BOCCHI, N.; BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid optimized by response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 194, p. 109–118, 2011a.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Advances in solar photoelectro-Fenton: Decolorization and mineralization of the Direct Yellow 4 diazo dye using an autonomous solar pre-pilot plant. *Electrochimica Acta*, v. 140, p. 384–395, 2014.

GARCIA-SEGURA, S.; CAVALCANTI, E. B.; BRILLAS, E. Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solar photoelectro-Fenton. From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 588–598, 2014.

GARCIA-SEGURA, S.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; BRILLAS, E. Comparative decolorization of monoazo, diazo and triazo dyes by electro-Fenton process. *Electrochimica Acta*, v. 58, n. 1, p. 303–311, 2011b.

GARCIA-SEGURA, S.; LIMA, Á. S.; CAVALCANTI, E. B.; BRILLAS, E. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of pyridinium- and imidazolium-based ionic liquids in waters using a BDD/air-diffusion cell. *Electrochimica Acta*, v. 198, 2016.

GARCIA-SEGURA, S.; SALAZAR, R.; BRILLAS, E. Mineralization of phthalic acid by solar photoelectro-Fenton with a stirred boron-doped diamond/air-diffusion tank reactor: Influence of Fe^{3+} and Cu^{2+} catalysts and identification of oxidation products. *Electrochimica Acta*, v. 113, p. 609–619, 2013.

GARCIA, J. C.; SIMIONATO, J. I.; ALMEIDA, V. de C.; PALÁCIO, S. M.; ROSSI, F. L.; SCHNEIDER, M. V.; DE SOUZA, N. E. Evolutive follow-up of the photocatalytic degradation of real textile effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ systems and their toxic effects on *Lactuca sativa* seedlings. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 9, p. 1589–1597, 2009.

GARCÍA, O.; ISARAIN-CHÁVEZ, E.; EL-GHENYMY, A.; BRILLAS, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Degradation of 2,4-D herbicide in a recirculation flow plant with a Pt/air-diffusion and a BDD/BDD cell by electrochemical oxidation and electro-Fenton process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 728, p. 1–9, 2014.

GASNIER, C.; DUMONT, C.; BENACHOUR, N.; CLAIR, E.; CHAGNON, M. C.; SÉRALINI, G. E. Glyphosate-based herbicides are toxic and endocrine disruptors in human cell lines. *Toxicology*, v. 262, n. 3, p. 184–191, 2009.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: A review. *Chemosphere*, v. 56, n. 11, p. 1021–1032, 2004.

GONDAR, D.; LÓPEZ, R.; ANTELO, J.; FIOL, S.; ARCE, F. Adsorption of paraquat on soil organic matter: Effect of exchangeable cations and dissolved organic carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 235–236, p. 218–223, 2012.

GONZAGA, I. M. D. Modificação de eletrodos de carbono de alta área com óxidos metálicos empregando irradiação micro-ondas. *Trabalho de conclusão de curso (Dissertação) – Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes – UNIT, Aracaju*, p. 1–68, 2017.

GOZZI, F.; SIRÉS, I.; THIAM, A.; DE OLIVEIRA, S. C.; JUNIOR, A. M.; BRILLAS, E. Treatment of single and mixed pesticide formulations by solar photoelectro-Fenton using a flow plant. *Chemical Engineering Journal*, v. 310, p. 503–513, 2017.

GRIFFITHS, M.; DE LEÓN, C. P.; WALSH, F. C. Mass transport in the rectangular channel of a filter-press electrolyzer (the FM01-LC reactor). *AIChE Journal*, v. 51, n. 2, p. 682–687, 2005.

HENQUÍN, E. R.; COLLI, A. N.; BERGMANN, M. E. H.; BISANG, J. M. Characterization of a bipolar parallel-plate electrochemical reactor for water disinfection using low conductivity drinking water. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 65, p. 45–

52, 2013.

ISARAIN-CHÁVEZ, E.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A.; BRILLAS, E. Mineralization of the drug β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H_2O_2 electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe^{2+} regeneration. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 96, n. 3–4, p. 361–369, 2010a.

ISARAIN-CHÁVEZ, E.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A.; ARIAS, C.; CENTELLAS, F.; CABOT, P. L.; BRILLAS, E. Degradation of the beta-blocker propranolol by electrochemical advanced oxidation processes based on Fenton's reaction chemistry using a boron-doped diamond anode. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 1, p. 215–221, 2010b.

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*, v. 292, p. 298–307, 2016.

KIM, S.; CHOI, S. K.; YOON, B. Y.; LIM, S. K.; PARK, H. Effects of electrolyte on the electrocatalytic activities of RuO_2/Ti and $\text{Sb-SnO}_2/\text{Ti}$ anodes for water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 97, n. 1–2, p. 135–141, 2010.

KRÝSOVÁ, H. Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO₂ particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 156, p. 273–282, 2003.

LA CECILIA, D.; MAGGI, F. Analysis of glyphosate degradation in a soil microcosm. *Environmental Pollution*, v. 233, p. 201–207, 2018.

LAN, H.; HE, W.; WANG, A.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J.; HUANG, C. P. An activated carbon fiber cathode for the degradation of glyphosate in aqueous solutions by the Electro-Fenton mode: Optimal operational conditions and the deposition of iron on cathode on electrode reusability. *Water Research*, v. 105, p. 575–582, 2016.

LAN, H.; JIAO, Z.; ZHAO, X.; HE, W.; WANG, A.; LIU, H.; LIU, R.; QU, J. Removal of glyphosate from water by electrochemically assisted MnO_2 oxidation process. *Separation and Purification Technology*, v. 117, p. 30–34, 2013.

LEE, J. M.; HAN, S. B.; LEE, Y. W.; SONG, Y. J.; KIM, J. Y.; PARK, K. W. RuO₂-SnO₂ nanocomposite electrodes for methanol electrooxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 506, n. 1, p. 57–62, 2010.

LEVENSPIEL, O. Chemical reaction engineering. New York: John Wiley & Sons, 1999

LI, Z. Health and safety assessment and regulatory management of Aldicarb, Atrazine, Diuron, Glyphosate and MCPA by theoretical maximum daily intake estimation. *Journal of Chemical Health & Safety*, 2017.

LING, Y.; XU, H.; CHEN, X. Continuous multi-cell electrochemical reactor for pollutant oxidation. *Chemical Engineering Science*, v. 122, p. 630–636, 2015.

LIPOK, J.; WIECZOREK, D.; JEWGI, M. Prospects of in vivo ³¹P NMR method in glyphosate degradation studies in whole cell system. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 44, p. 11–16, 2009.

LÓPEZ, M. C.; FERNÁNDEZ, M. I.; RODRÍGUEZ, S.; SANTABALLA, J. A.; STEENKEN, S.; VULLIET, E. Mechanisms of direct and TiO₂-photocatalysed UV degradation of phenylurea herbicides. *ChemPhysChem*, v. 6, n. 10, p. 2064–2074, 2005.

MA, Q.; LIU, T.; TANG, T.; YIN, H.; AI, S. Drinking water disinfection by hemin-modified graphite felt and electrogenerated reactive oxygen species. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 24, p. 8278–8284, 2011.

MALDONADO, M. I.; PASSARINHO, P. C.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; FERNÁNDEZ, P.; BLANCO, J.; MALATO, S. Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 185, n. 2–3, p. 354–363, 2007.

MANASSERO, A.; PASSALIA, C.; NEGRO, A. C.; CASSANO, A. E.; ZALAZAR, C. S. Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process. *Water Research*, v. 44, n. 13, p. 3875–3882, 2010.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 87, n. 3–4, p. 105–145, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRÉS, I.; SCIALDONE, O. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 2015.

MATTOS-COSTA, F.; DE LIMA-NETO, P.; MACHADO, S. A. .; AVACA, L. Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived $Ru_xIr_{1-x}O_2$ coatings for oxygen evolution in acid medium. *Electrochimica Acta*, v. 44, n. 8–9, p. 1515–1523, 1998.

MAZELLIER, P.; JIRKOVSK, J.; PASCAL, B.; CEDEX, F. A. Degradation of Diuron Photoinduced by Iron (III) in Aqueous Solution. 1997.

MÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J.; DÁVILA-JIMÉNEZ, M. M.; ORNELAS-DÁVILA, O.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; ARROYO-ABAD, U.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Electrochemical reduction and oxidation pathways for Reactive Black 5 dye using nickel electrodes in divided and undivided cells. *Electrochimica Acta*, v. 59, p. 140–149, 2012.

MIAO, J.; ZHU, H.; TANG, Y.; CHEN, Y.; WAN, P. Graphite felt electrochemically modified in H_2SO_4 solution used as a cathode to produce H_2O_2 for pre-oxidation of drinking water. *Chemical Engineering Journal*, v. 250, p. 312–318, 2014.

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 202, p. 217–261, 2017.

MOREIRA, F. C.; GARCIA-SEGURA, S.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Degradation of the antibiotic trimethoprim by electrochemical advanced oxidation processes using a carbon-PTFE air-diffusion cathode and a boron-doped diamond or platinum anode. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 160–161, n. 1, p. 492–505, 2014.

MOREIRA, F. C.; GARCIA-SEGURA, S.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E. Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 142–143, p. 877–890, 2013.

MOREIRA, F. C.; SOLER, J.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes for sanitary landfill leachate remediation: Evaluation of operational variables. *Applied Catalysis B:*

Environmental, v. 182, p. 161–171, 2016.

MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Effect of addition of HPBCD on diuron adsorption – desorption, transport and mineralization in soils with different properties. *Geoderma*, v. 265, p. 196–203, 2016.

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*, v. 8, n. 5, p. 467–472, 1978.

NDJERI, M.; PENSEL, A.; PEULON, S.; HALDYS, V.; DESMAZIÈRES, B.; CHAUSSÉ, A. Degradation of glyphosate and AMPA (amino methylphosphonic acid) solutions by thin films of birnessite electrodeposited: A new design of material for remediation processes? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 435, n. 5, p. 154–169, 2013.

NEWMAN, M. M.; LORENZ, N.; HOILETT, N.; LEE, N. R.; DICK, R. P.; LILES, M. R.; RAMSIER, C.; KLOEPPER, J. W. Changes in rhizosphere bacterial gene expression following glyphosate treatment. *Science of the Total Environment*, v. 553, p. 32–41, 2016.

NIKITINE, C.; RODIER, E.; SAUCEAU, M.; FAGES, J. Residence time distribution of a pharmaceutical grade polymer melt in a single screw extrusion process. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 87, n. 6, p. 809–816, 2009.

ODUOZA, C. F.; WRAGG, A. A. Local mass-transfer distribution in the channels of a serpentine flow baffled parallel plate cell. *Chemical Engineering Journal*, v. 85, n. 2–3, p. 119–126, 2002.

ODUOZA, C. F.; WRAGG, A. A.; PATRICK, M. A. The effects of a variety of wall obstructions on local mass transfer in a parallel plate electrochemical flow cell. *Chemical Engineering Journal*, v. 68, n. 2–3, p. 145–155, 1997.

OLLOQUI-SARIEGO, J. L.; MOLINA, V. M.; GONZÁLEZ-ARJONA, D.; ROLDÁN, E.; DOMÍNGUEZ, M. Electrolytic synthesis of chloroacetic acids in a filter-press reactor from polychloromethanes. *Electrochemistry Communications*, v. 12, n. 7, p. 952–954, 2010.

OTURAN, M. A.; EDELAHI, M. C.; OTURAN, N.; EL KACEMI, K.; 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*, v. 97, n. 1–2, p. 82–89, 2010.

OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; EDELAHI, M. C.; PODVORICA, F. I.; EL, K. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 1, p. 127–135, 2011.

OTURAN, M. A.; PIMENTEL, M.; OTURAN, N.; SIRÉS, I. Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 2, p. 173–182, 2008a.

OTURAN, N.; TRAJKOVSKA, S.; OTURAN, M. A.; COUDERCHET, M.; AARON, J. J. Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process electro-Fenton. *Chemosphere*, v. 73, n. 9, p. 1550–1556, 2008b.

ÖZCAN, A.; ŞAHİN, Y.; SAVAŞ KOPARAL, A.; OTURAN, M. A. Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 616, n. 1–2, p. 71–78, 2008.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *Water Research*, v. 43, n. 2, p. 339–344, 2009.

PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D. *Chemosphere*, v. 58, p. 1107–1116, 2005.

PECHINI, M. P.; ADAMS, N. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor United states patent office, 1967.

PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electrochemical degradation of the herbicide picloram using a filter-press flow reactor with a boron-doped diamond or β -PbO₂ anode. *Electrochimica Acta*, v. 179, p. 588–598, 2015.

PÉREZ, J. F.; GALIA, A.; RODRIGO, M. A.; LLANOS, J.; SABATINO, S.; SÁEZ, C.; SCHIAVO, B.; SCIALDONE, O. Effect of pressure on the electrochemical generation of

hydrogen peroxide in undivided cells on carbon felt electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 248, p. 169–177, 2017a.

PÉREZ, T.; LÓPEZ, R. L.; NAVA, J. L.; LÁZARO, I.; VELASCO, G.; CRUZ, R.; RODRÍGUEZ, I. Electrochemical oxidation of cyanide on 3D Ti–RuO₂ anode using a filter-press electrolyzer. *Chemosphere*, v. 177, p. 1–6, 2017b.

PIMENTEL, M.; OTURAN, N.; DEZOTTI, M.; OTURAN, M. A. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 83, n. 1–2, p. 140–149, 2008.

PINEL, C.; LANDRIVON, E.; LINI, H.; GALLEZOT, P. Effect of the Nature of Carbon Catalysts on Glyphosate Synthesis. *Journal of Catalysis*, v. 519, p. 515–519, 1999.

PIPI, A. R. F.; SIRÉS, I.; DE ANDRADE, A. R.; BRILLAS, E. Application of electrochemical advanced oxidation processes to the mineralization of the herbicide diuron. *Chemosphere*, v. 109, p. 49–55, 2014.

POLCARO, A. M.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; VACCA, A. Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode. *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 649–656, 2004.

PONCE-DE-LEÓN, C.; READE, G. W.; WHYTE, I.; MALE, S. E.; WALSH, F. C. Characterization of the reaction environment in a filter-press redox flow reactor. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 19, p. 5815–5823, 2007.

POYATOS, J. M.; MUÑO, M. M.; ALMECIJA, M. C.; TORRES, J. C.; HONTORIA, E.; OSORIO, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 205, n. 1–4, p. 187–204, 2010.

PRADO, L. R.; DE RESENDE, N. S.; SILVA, R. S.; EGUES, S. M. S.; SALAZAR-BANDA, G. R. Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 103, p. 12–20, 2015.

QUIRANTES, M.; NOGALES, R.; ROMERO, E. Sorption potential of different biomass fly ashes for the removal of diuron and 3,4-dichloroaniline from water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 331, p. 300–308, 2017.

RAMÍREZ, C.; SALDAÑA, A.; HERNÁNDEZ, B.; ACERO, R.; GUERRA, R.; GARCIA-

SEGURA, S.; BRILLAS, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, n. 2, p. 571–579, 2013.

READE, G. W.; PONCE-DE-LEÓN, C.; WALSH, F. C. Enhanced mass transport to a reticulated vitreous carbon rotating cylinder electrode using jet flow. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 13, p. 2728–2736, 2006.

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*, v. 90, p. 507–513, 2013.

RIVERA, F. F.; LEÓN, C. P. De; WALSH, F. C.; NAVA, J. L. The reaction environment in a filter-press laboratory reactor: The FM01-LC flow cell. *Electrochimica Acta*, v. 161, p. 436–452, 2015.

RIVERO, E. P.; RIVERA, F. F.; CRUZ-DÍAZ, M. R.; MAYEN, E.; GONZÁLEZ, I. Numerical simulation of mass transport in a filter press type electrochemical reactor FM01-LC: Comparison of predicted and experimental mass transfer coefficient. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, n. 11, p. 1969–1978, 2012.

ROJANO-DELGADO, A. M.; CRUZ-HIPOLITO, H.; PRADO, R.; DOLORES, M.; CASTRO, L.; RODRÍGUEZ, A. Limited uptake, translocation and enhanced metabolic degradation contribute to glyphosate tolerance in *Mucuna pruriens* var. *utilis* plants. *Phytochemistry*, v. 73, p. 34–41, 2012.

ROSAS, J. M.; VICENTE, F.; SAGUILLO, E. G.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Applied Catalysis B: Environmental Remediation of soil polluted with herbicides by Fenton-like reaction: Kinetic model of diuron degradation. *Applied Catalysis B, Environmental*, v. 144, p. 252–260, 2014.

RUBÍ-JUÁREZ, H.; COTILLAS, S.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; BARRERA-DÍAZ, C.; RODRIGO, M. A. Use of conductive diamond photo-electrochemical oxidation for the removal of pesticide glyphosate. *Separation and Purification Technology*, v. 167, p. 127–135, 2016.

SANDOVAL, M. A.; FUENTES, R.; NAVA, J. L.; RODRÍGUEZ, I. Fluoride removal from drinking water by electrocoagulation in a continuous filter press reactor coupled to a flocculator

- and clarifier. *Separation and Purification Technology*, v. 134, p. 163–170, 2014.
- SANDOVAL, M. A.; FUENTES, R.; WALSH, F. C.; NAVA, J. L.; DE LEÓN, C. P. Computational fluid dynamics simulations of single-phase flow in a filter-press flow reactor having a stack of three cells. *Electrochimica Acta*, v. 216, p. 490–498, 2016.
- SANTOS, M. S. F. F.; ALVES, A.; MADEIRA, L. M. Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*, v. 175, p. 279–290, 2011.
- SANTOS, T. É. S.; SILVA, R. S.; CARLESI JARA, C.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. The influence of the synthesis method of Ti/RuO₂ electrodes on their stability and catalytic activity for electrochemical oxidation of the pesticide carbaryl. *Materials Chemistry and Physics*, v. 148, n. 1–2, p. 39–47, 2014.
- SANTOS, T. É. S.; SILVA, R. S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Development of Ti/(RuO₂)_{0.8}(MO₂)_{0.2} (M=Ce, Sn or Ir) anodes for atrazine electro-oxidation. Influence of the synthesis method. *Materials Letters*, v. 146, p. 4–8, 2015.
- SANTOS, V. P.; PEREIRA, M. F. R.; FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 2–3, p. 736–742, 2009.
- SARAVANATHAMIZHAN, R.; PARANTHAMAN, R.; BALASUBRAMANIAN, N.; BASHA, C. A. Residence time distribution in continuous stirred tank electrochemical reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 142, n. 2, p. 209–216, 2008.
- SEGUNDO, J. E. D. V.; SALAZAR-BANDA, G. R.; FEITOZA, A. C. O.; VILAR, E. O.; CAVALCANTI, E. B. Cadmium and lead removal from aqueous synthetic wastes utilizing Chemelec electrochemical reactor: Study of the operating conditions. *Separation and Purification Technology*, v. 88, p. 107–115, 2012.
- SERRA, A.; BRILLAS, E.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Treatment of biorecalcitrant α -methylphenylglycine aqueous solutions with a solar photo-Fenton-aerobic biological coupling: Biodegradability and environmental impact assessment. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, n. 2–3, p. 654–664, 2011.
- SERRA, A.; DOMÈNECH, X.; ARIAS, C.; BRILLAS, E.; PERAL, J. Oxidation of α -

methylphenylglycine under Fenton and electro-Fenton conditions in the dark and in the presence of solar light. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89, n. 1–2, p. 12–21, 2009.

SIRÉS, I.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; BRILLAS, E. Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Chemosphere*, v. 66, n. 9, p. 1660–1669, 2007.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environment International*, v. 40, n. 1, p. 212–229, 2012.

SOLMAZ, R.; GÜNDOĞDU, A.; DÖNER, A.; KARDAŞ, G. The Ni-deposited carbon felt as substrate for preparation of Pt-modified electrocatalysts: Application for alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 11, p. 8917–8922, 2012.

SOUZA, E. E. . Degradação de BTXs via processo eletro-Fenton utilizando feltro de grafite RVG 4000 recoberto com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$. *Trabalho de conclusão de curso (Tese) – Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes – UNIT, Aracaju*, p. 1–138, 2015.

SOUZA, E. E. S.; SANTOS, A. F. T. O.; GONZAGA, I. M. D.; ALVES, N. R.; COSTA, L. P.; SILVA, L. S. R.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; CAVALCANTI, E. B. Ruthenium-tin oxides-coated graphite felt: Enhanced active area and improved efficiency for the electrochemical generation of hydrogen peroxide. *Ceramics International*, v. 41, n. 8, p. 10293–10297, 2015.

STASINAKIS, A. S.; KOTSIFA, S.; GATIDOU, G.; MAMAIS, D. Diuron biodegradation in activated sludge batch reactors under aerobic and anoxic conditions. *Water Research*, v. 43, n. 5, p. 1471–1479, 2009.

TAN, C.; GAO, N.; DENG, Y.; AN, N.; DENG, J. Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water. *Chemical Engineering Journal*, v. 203, p. 294–300, 2012.

THIAM, A.; ZHOU, M.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. A first pre-pilot system for the combined treatment of dye pollutants by electrocoagulation/EAOPs. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 89, n. 8, p. 1136–1144, 2014.

TRINIDAD, P.; PONCE DE LEÓN, C.; WALSH, F. C. The application of flow dispersion models to the FM01-LC laboratory filter-press reactor. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 2, p. 604–613, 2006.

TRINIDAD, P.; WALSH, F.; GILROY, D. Conversion expressions for electrochemical reactors which operate under mass transport controlled reaction conditions, part I: Batch reactor, PFR and CSTR. *International Journal of Engineering Education*, v. 14, n. 6, p. 431–441, 1998.

TSENG, T.-M.; HUANG, R.-H.; HUANG, C.-Y.; LIU, C.-C.; HSUEH, K.-L.; SHIEU, F.-S. Carbon Felt Coated with Titanium Dioxide/Carbon Black Composite as Negative Electrode for Vanadium Redox Flow Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 161, n. 6, p. 1132–1138, 2014.

TUESCA, D.; PURICELLI, E. Effect of tillage systems and herbicide treatments on weed abundance and diversity in a glyphosate resistant crop rotation. *Crop Protection*, v. 26, p. 1765–1770, 2007.

VALENTE-CAMPOS, S.; UMBUZEIRO, G.; NASCIMENTO, E. S. Subsídios e Desafios para a Definição de Critérios de Qualidade de Água Referente às Substâncias Químicas para Água de Irrigação. *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, v. 3, n. 1, p. 71–75, 2008.

VASCONCELOS, V. M.; PONCE-DE-LEÓN, C.; NAVA, J. L.; LANZA, M. R. V. Electrochemical degradation of RB-5 dye by anodic oxidation, electro-Fenton and by combining anodic oxidation-electro-Fenton in a filter-press flow cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 765, p. 179–187, 2016.

VÁZQUEZ, L.; ALVAREZ-GALLEGOS, A.; SIERRA, F. Z.; LEÓN, C. P. de; WALSH, F. C. Prediction of mass transport profiles in a laboratory filter-press electrolyser by computational fluid dynamics modelling. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 10, p. 3446–3453, 2010.

VILAR, D. S.; CARVALHO, G. O.; PUPO, M. M. S.; AGUIAR, M. M.; TORRES, N. H.; AMÉRICO, J. H. P.; CAVALCANTI, E. B.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; LEITE, M. S.; FERREIRA, L. F. R. Vinasse degradation using *Pleurotus sajor-caju* in a combined biological – Electrochemical oxidation treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 192, p. 287–296, 2018.

VILAR, E. O.; CAVALCANTI, E. B.; CARVALHO, H. R.; SOUSA, F. B. Cr (VI) electromechanical reduction using RVG 4000 graphite felt as the electrode. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 20, n. 3, p. 1–25, 2003.

WANG, S.; SEIWERT, B.; KÄSTNER, M.; MILTNER, A.; SCHÄFFER, A.; REEMTSMA, T.; YANG, Q.; NOWAK, K. M. (Bio)degradation of glyphosate in water-sediment microcosms - A stable isotope co-labeling approach. *Water Research*, v. 99, p. 91–100, 2016.

WANG, Y.; HASEBE, Y. Glucose oxidase-modified carbon-felt-reactor coupled with peroxidase-modified carbon-felt-detector for amperometric flow determination of glucose. *Materials Science and Engineering C*, v. 32, n. 3, p. 432–439, 2012.

WILLIAMS, G. M.; KROES, R.; MUNRO, I. C. Safety evaluation and risk assessment of the herbicide Roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 31, n. 2 I, p. 117–165, 2000.

WONG, A.; DE VASCONCELOS LANZA, M. R.; SOTOMAYOR, M. D. P. T. Sensor for diuron quantitation based on the P450 biomimetic catalyst nickel(II) 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxy-29H,31H-phthalocyanine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 690, p. 83–88, 2013.

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 (Ti/RuO₂-IrO₂) anode. *Chemosphere*, v. 87, n. 6, p. 614-620, 2012.

YI, Q.; BU, L.; SHI, Z.; ZHOU, S. Epigallocatechin-3-gallate-coated Fe₃O₄ as a novel heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate for diuron degradation: Performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 302, p. 417–425, 2016.

YU, F.; ZHOU, M.; YU, X. Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H₂O₂ electro-generation without external aeration. *Electrochimica Acta*, v. 163, p. 182–189, 2015.

YUAN, Y.; JIANG, J.; LIU, S.; YANG, J.; YAN, J. Sensors and Actuators B: Chemical Fluorescent carbon dots for glyphosate determination based on fluorescence resonance energy transfer and logic gate operation. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, v. 242, p. 545–553, 2017.

ZAREI, K.; KHODADADI, A. Ecotoxicology and Environmental Safety Very sensitive electrochemical determination of diuron on glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide–gold nanoparticle–Nafion composite film. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 144, n. 6, p. 171–177, 2017.

ZAZOU, H.; OTURAN, N.; SÖNMEZ-ÇELEBI, M.; HAMDANI, M.; OTURAN, M. A. Mineralization of chlorobenzene in aqueous medium by anodic oxidation and electro-Fenton processes using Pt or BDD anode and carbon felt cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 774, 2016.

ZHANG, H.; RAN, X.; WU, X. Electro-Fenton treatment of mature landfill leachate in a continuous flow reactor. *Journal of Hazardous Materials*, v. 241–242, p. 259–266, 2012.

ZHANG, J.; YUE, Q.; XIA, C.; YANG, K.; ZHAO, P.; GAO, B.; YU, H. The study of Na₂SiO₃ as conditioner used to deep dewater the urban sewage dewatered sludge by filter press. *Separation and Purification Technology*, v. 174, p. 331–337, 2017a.

ZHANG, X.; MARTENS, D.; KR, P. M.; KETTRUP, A. A.; LIANG, X. On-line immunoaffinity column-liquid chromatography – tandem mass spectrometry method for trace analysis of diuron in wastewater treatment plant effluent sample. *Journal of Chromatography A*, v. 1133, p. 112–118, 2006.

ZHANG, Y.; WEI, K.; XU, A.; HAN, W.; SUN, X.; LI, J.; SHEN, J.; WANG, L. Chemosphere Pesticide tailwater deeply treated by tubular porous electrode reactor (TPER): Purpose for discharging and cost saving. *Chemosphere*, v. 185, p. 86–93, 2017b.

ZHAO, Y.; WENDLING, L. A.; WANG, C.; PEI, Y. Use of Fe/Al drinking water treatment residuals as amendments for enhancing the retention capacity of glyphosate in agricultural soils. *Journal of Environmental Sciences*, v. 34, p. 133–142, 2015.

ZHOU, L.; HU, Z.; ZHANG, C.; BI, Z.; JIN, T.; ZHOU, M. Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode. *Separation and Purification Technology*, v. 111, p. 131–136, 2013.