UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE GLIFOSATO PADRÃO E EM FORMULAÇÃO COMERCIAL CONTIDO EM EFLUENTES AQUOSOS

Autor: Nayara Silva Lima

Orientadores: Profª. Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti

Profª. Dra. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina

ARACAJU, SE - BRASIL

AGOSTO DE 2018

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE GLIFOSATO PADRÃO E EM FORMULAÇÃO COMERCIAL CONTIDO EM EFLUENTES AQUOSOS

Nayara Silva Lima

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:

Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti, D. Sc.

Dra. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina, D. Sc.

Dra. Silvia Maria Egues Dariva, D. Sc.

Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda, D. Sc.

Dra. Maria Nogueira Marques, D. Sc.

Dr. Sergi Garcia-Segura, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

AGOSTO DE 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

L732o

Lima, Nayara Silva

Oxidação eletroquímica de glifosato padrão e em formulação comercial contido em efluentes aquosos / Nayara Silva Lima; orientação [de] Prof.ª Dr.ª Eliane Bezerra Cavalcanti; Prof.ª Dr.ª Odelsia Leonor Sanchez de Alsina – Aracaju: UNIT, 2018.

172 f. il ; 30 cm

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

1. Herbicida. 2. Glifosato. 3. Processos oxidativos avançados. 4. Mineralização I. Lima, Nayara Silva. II. Cavalcanti, Eliane Bezerra. (orient.). III. Alsina, Odelsia Leonor Sanchez de. (orient.). IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 661. 741. 1: 544. 653. 22

“Não desista enquanto você ainda for capaz de fazer um esforço a mais. É nesse algo a mais que está a sua vitória.”
Roberto Shinyashiki

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por ter me dado a vida e a oportunidade concedida de adquirir conhecimentos, por nunca ter permitido que desistisse mediante vários obstáculos enfrentados.

Aos meus pais, pela oportunidade a educação sem medir esforços, pelo amor e pela torcida sempre em primeiro lugar. Aos meus sobrinhos que me distraíam e me alegravam diante de tanta correria.

Às minhas orientadoras, Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti e Dra. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina obrigada pela atenção, pelos ensinamentos e todo apoio. Em especial a profª Eliane, pelo incentivo aos caminhos que tenho seguido, por todo ensinamento durante esses 10 anos de LTRE, todo carinho e toda ajuda.

À Dra. Maria Nogueira Marques, obrigada por toda compreensão, ensino e por nunca negar ajuda sempre que precisei.

Aos alunos de iniciação científica, Éverton Marinheiro e Naranajda Marques, obrigada por toda ajuda. Como também, a Isabella, Gláucia, Marcus, Raul, Danielle, Amanda, Marília, Romulo e todo pessoal que já passaram pelo Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes.

Aos funcionários do ITP, do LTA (UFS), em especial Carla Crislan e o prof Gabriel Francisco da Silva.

Ao prof. Artur Motheo por ter me recebido tão bem em São Carlos, como também à Dawany, Rafaely e Marília.

A todos discentes e docentes do Programa de Engenharia de Processos.

À Finep (Financiadora de Estudos e Projetos), ao CNPq e a Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC / SE) pelas bolsas concedidas.

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.

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE GLIFOSATO PADRÃO E EM FORMULAÇÃO COMERCIAL CONTIDO EM EFLUENTES AQUOSOS

Nayara Silva Lima

O glifosato é o pesticida químico mais vendido no mundo e tem contribuído muito para o rendimento das plantações. Entretanto, a indústria de pesticidas tem sido responsável pela contaminação do meio ambiente por diferentes formas: infiltração de solos, lixiviação e descarte de recipientes. Estudos têm mostrado que o glifosato é tóxico para o ser humano, portanto, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias para a sua degradação. Os processos oxidativos avançados são opções para diminuir contaminantes orgânicos até limites aceitáveis, pela geração do radical hidroxil ($^{\bullet}OH$), que é altamente reativo com compostos orgânicos. Dentre os POA, o método escolhido neste trabalho para mineralização do glifosato foi a oxidação eletroquímica (OE). Neste método os compostos orgânicos podem ser oxidados por transferência de carga direta no ânodo ou oxidados pelo $^{\bullet}OH$ eletrogerado. Foi realizado um estudo comparativo de dois ânodos: uma placa de Si/DDB (Diamante Dopado com Boro) e um ânodo expandido DSA® (DeNora, Brasil). O cátodo utilizado foi uma placa perfurada de aço inoxidável (316). A OE foi estudada quanto à sua aplicabilidade na mineralização do glifosato com uma concentração inicial de 100 $mg.L^{-1}$ de Carbono Orgânico Total (COT). Para tanto, foram avaliados os seguintes parâmetros: efeito da variação da densidade de corrente (*j*), do pH, do eletrólito suporte e suas respectivas concentrações sobre o desempenho no decaimento do COT. A reação atingiu quase 100% de mineralização em 3 h de eletrólise com o ânodo de DDB, densidade de corrente de 40 $mA.cm^{-2}$, pH 3 e o cloreto de sódio (NaCl) a 0,15 M, mas afim de atingir os limites mínimos de reagentes para este trabalho e verificar os efeitos sinérgicos associados a outros processos estudados foi escolhido o ânodo de DDB, aplicando uma densidade de corrente de 10 $mA.cm^{-2}$, pH 3 e NaCl a 0,05 M. Foram identificados os subprodutos AMPA (ácido aminometilfosfônico), a sarcosina e o ácido oxálico utilizando técnicas cromatográficas. A melhor condição da OE foi aplicada nos processos eletro-Fenton (EF), fotoeletro-Fenton assistido (FEF) e fotoeletro-Fenton solar (FEFS).

Palavras-chave: Herbicida, Glifosato, Processos Oxidativos Avançados, Mineralização.

Abstract of the Thesis presented to the Process Engineering Graduate Program of Tiradentes University as part of the requirements necessary to obtain the degree of Doctor of Process

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF STANDARD GLYPHOSATE AND FORMULATION OF COMMERCIAL CONCEPT IN AQUEOUS EFFLUENTS

Nayara Silva Lima

Glyphosate is the world's best-selling chemical pesticide and has contributed to crop yields. However, the pesticide industry has been responsible for contaminating the environment by different ways: soil infiltration, leaching and disposal of containers. Studies have shown that glyphosate is toxic to humans, therefore, it is necessary to develop methodologies for its degradation. The advanced oxidation processes to remove contaminating organic salts by radical hydroxyl ($^{\bullet}OH$). Among the POAs, the method used in this work for glyphosate mineralization was the electrochemical oxidation (OE). In this method the compounds can be oxidized by direct charge transfer or by the electrically generated $^{\bullet}OH$. A comparative study of two anodes: a Si/BDD plate (Boron-doped diamond) and an expanded DSA® anode (DeNora, Brazil) was carried out. The cathode used was a perforated stainless steel plate (316). OE was studied for its applicability in glyphosate mineralization with an initial dose of 100 $mg.L^{-1}$ of Total Organic Carbon (TOC). In addition, the following parameters were evaluated: effect of the variation of current density (*j*), pH, of the electrolyte and its influence on the TOC. It was achieved almost 100% mineralization in 3 hours of electrolysis using BDD anode, current density of 40 $mA.cm^{-2}$, pH 3 and sodium chloride (NaCl) at 0.15 M. However, in order to reach the minimum limits of reagents and to verify the synergistic factors associated to other studied processes process, it was chosen the DDB anode, applying a current density of 10 $mA.cm^{-2}$, pH 3 and 0.05 M NaCl. The AMPA (aminomethylphosphonic acid) byproducts, a sarcosine and oxalic acid were identified using chromatographic techniques. The best OE condition was applied in the electro-Fenton (EF), photoelectro-Fenton assisted (PEF) and photoelectro-Fenton solar (PEFS) processes.

Key words: Herbicide, Glyphosate, Advanced Oxidative Processes, mineralization.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO ***01***

2. OBJETIVOS GERAL ***04***

2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS *04*

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ***05***

3.1 PESTICIDAS 05

3.2 O herbicida glifosato *06*

3.3 Legislação *09*

3.4 Tratamento de Efluentes *10*

3.4.1 Processos Convencionais 10

3.4.2 Processos Oxidativos Avançados 11

3.4.2.1 Oxidação Eletroquímica 12

3.4.2.2 Oxidação Eletroquímica com eletrodos do tipo ânodo dimensionalmete estável 15

3.4.2.3 Oxidação Eletroquímica com eletrodo do tipo diamante dopado com boro 17

3.4.2.4 Eletrólitos suporte 19

3.4.2.5 Eletro-Fenton (EF) 20

3.4.2.6 Fotoeletro-Fenton (FEF) 22

3.4.2.7 Fotoeletro-Fenton Solar (FEFS) 23

3.5 Oxidação Avançada do Glifosato *23*

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS ***28***

4.1 MATERIAIS 28

4.1.1Preparo dos efluentes *28*

4.2 Aparato Experimental *29*

4.3 Procedimento Experimental *30*

4.3.1 Qualificação e quanificação do glifosato 30

4.3.2 Identificação e quantificação dos ácidos carboxílicos 31

4.3.3 Identificação e quantificação dos íons 32

4.3.4 Determinação do carbono orgânico total (COT) 32

4.3.5 Percentual de mineralização e parâmetros energéticos 33

4.3.6 Geração de peróxido de hidrogênio *34*

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES ***37***

5.1 Estudo da Oxidação Eletroquímica – Utilizando o ânodo DSA® *37*

Efeito da densidade de corrente *37*

Efeito do pH *40*

Efeito da variação da concentração do eletrólito suporte 43

Parâmetros energéticos do processo *44*

Otimização da degradação do glifosato 47

Identificação dos ácidos carboxílicos *49*

Íons inorgânicos liberados *51*

Proposta de Mecanismo de Reação *52*

5.2 Estudo da Oxidação Eletroquímica – Utilizando o ânodo DDB *54*

Efeito da variação da concentração do NaCl *54*

Influência do pH inicial na especiação e na mineralização do glifosato *55*

Efeito da densidade de corrente *57*

Parâmetros energéticos para otimizar as condições operacionais *58*

Identificação e geração de intermediários orgânicos e inorgânicos *60*

Quantificação dos ácidos carboxílicos *62*

Íons inorgânicos liberados *63*

Proposta de Mecanismo de Reação *65*

Efeito da variação da concentração do Na_2SO_4 ..... *66*

Efeito da variação da densidade de corrente *68*

Conclusões Parciais - ânodo DDB *69*

5.3 Estudo Comparativo dos PEOA 70
5.3.1 *Geração de Peróxido de Hidrogênio* 71
5.3.2 *Processo OE/Eletro-Fenton* 73
6. CONCLUSÕES ***76***
7. PRODUÇÃO CIENTÍFICA ***79***
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA ***81***

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Estimativa da Participação do Brasil no Mercado Mundial de Agrotóxicos em 2010. FONTE: Relatório Mercado de Agrotóxicos ANVISA- UFPR 2012…….....*05*

FIGURA 2: Fórmula estrutural do glifosato.....*06*

FIGURA 3*:* Fórmula estrutural do AMPA.....*06*

FIGURA 4*:* Número de publicações sobre oxidação eletroquímica em revistas científicas nos últimos anos. Fonte: https://www.webofknowledge.com/.....*12*

FIGURA 5*:* Esquema do mecanismo de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos refratários em ânodos ativos e não ativos. (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).....*15*

FIGURA 6*:* Esquema experimental para a oxidação eletroquímica.....*29*

FIGURA 7*:* Esquema experimental para a eletro-Fenton.....*30*

FIGURA 8*:* Esquema de execução das variáveis adotadas em função da apresentação desse trabalho.....*36*

FIGURA 9: Efeito da densidade de corrente (*j*) no processo de OE utilizando o ânodo de DSA® à pH 3 e 0,05 M de Na_2SO_4, (a) glifosato padrão e (b) glifosato comercial. (♦)10 mA.cm^{-2}, (■) 20 mA.cm^{-2}, (▲) 30 mA.cm^{-2} e (●) 40 mA.cm^{-2}.....*38*

FIGURA 10: Efeito da densidade de corrente (*j*) no processo de OE utilizando o ânodo de DSA® à pH 3 e 0,15 M de NaCl, (a) glifosato padrão e (b) glifosato comercial. (♦)10 mA.cm^{-2}, (■) 20 mA.cm^{-2}, (▲) 30 mA.cm^{-2} e (●) 40 mA.cm^{-2}.....*39*

FIGURA 11: Especiação da molécula do glifosato em função do pH.....*41*

FIGURA 12: Efeito do pH no processo de OE utilizando o ânodo de DSA® com [COT_0]= 100 mg.L^{-1} utilizando [NaCl] = 0,15 M e *j*= 10 mA.cm^{-2}. (♦) pH 3, (■) pH 5, (▲) pH 7 e (●) pH 9. (a) Glifosato padrão e (b) Glifosato comercial.....*42*

FIGURA 13: Efeito da variação da concentração do NaCl no processo de OE com o ânodo de DSA®, [COT_0]= 100 mg.L^{-1}, (a) glifosato padrão e (b) glifosato comercial à pH 3 e 10 mA.cm^{-2}.(♦) 0,025 M, (■) 0,050 M, (▲) 0,075 M e (●) 0,15 M.....44

FIGURA 14: (a) Eficiência de corrente de mineralização e (b) consumo de energia para o tratamento eletroquímico de 100 mg L^{-1} de COT a pH 3, *j* = 10 mA.cm^{-2} sob diferentes concentrações de NaCl [(●) 0,025 M, (■) 0,050 M, (♦) 0,075 M e (▲) 0,15 M].....45

FIGURA 15: (a) Eficiência de corrente de mineralização e (b) consumo de energia para o tratamento eletroquímico de 100 mg L^{-1} de COT de glifosato a *j* = 10 mA.cm^{-2} com NaCl 0,15 M sob diferentes pH [(●) 3,0, (■) 5,0, (♦) 7,0 e (▲) 9,0].....46

FIGURA 16: (a) Eficiência de corrente de mineralização e (b) consumo de energia para o tratamento eletroquímico de 100 mg.L^{-1} de COT de glifosato em pH = 3,0 com NaCl 0,15 M sob diferentes j [(●) 10 mA cm^{-2}, (■) 20 mA.cm^{-2}, (♦) 30 mA.cm^{-2} e (▲) 40 mA.cm^{-2}].....46

FIGURA 17: Decaimento da concentração de glifosato durante o tratamento eletroquímico de 100 mg L^{-1} de soluções de COT de glifosato com NaCl 0,15 M a pH 3,0 e *j* = 10 mA.cm^{-2} (a) padrão e (b) comercial. O painel de inserção mostra a análise cinética considerando um decaimento de pseudo-primeira ordem para a oxidação do glifosato.....48

FIGURA 18: Curvas geração do AMPA em função do tempo utilizando o ânodo de DSA®, (●) glifosato padrão e (■) glifosato comercial..... 49

FIGURA 19: Curvas de geração dos ácidos carboxílicos em função do tempo utilizando o DSA® (a) para o glifosato padrão e (b) para o glifosato comercial. (♦) ácido oxálico e (●) ácido fórmico…….....50

FIGURA 20: Íons inorgânicos gerados na solução durante o processo eletroquímico utilizando o DSA®. (a) padrão e (b) comercial. (♦) Hipoclorito, (■) Nitrato, (▲) Fosfato e (●) Sulfato.....52

FIGURA 21: Proposta do mecanismo de reação para a degradação eletroquímica do glifosato……...53

FIGURA 22: Efeito da variação da concentração do NaCl no processo de OE, [COT_0]= 100 $mg.L^{-1}$ à pH 3 e 10 $mA.cm^{-2}$.(♦) 0,025 M, (■) 0,050 M, (▲) 0,075 M e (●) 0,15 M para o DDB. a) Glifosato padrão e b) Glifosato comercial.....54

FIGURA 23: Efeito do pH na mineralização da solução do glifosato utilizando o ânodo de DDB, [COT_0]= 100 $mg.L^{-1}$ utilizando [NaCl] = 0,15 M e j = 10 $mA.cm^{-2}$. (♦) pH 3, (■) pH 5, (▲) pH 7 e (●) pH 9. (a) glifosato padrão e (b) glifosato comercial. 56

FIGURA 24: Efeito da densidade de corrente (j) no processo de OE utilizando o ânodo de DDB à pH 3 e 0,15 M de NaCl, (a) glifosato padrão e (b) glifosato comercial. (♦) 10 $mA.cm^{-2}$, (■) 20 $mA.cm^{-2}$, (▲) 30 $mA.cm^{-2}$ e (●) 40 $mA.cm^{-2}$.....58

FIGURA 25: (a-c) Eficiência de corrente de mineralização e (d-f) consumo de energia para o tratamento eletroquímico de 100 $mg.L^{-1}$ de COT do glifosato sob diferentes condições experimentais: (a, d) Tratamento eletroquímico em pH = 3,0, j = 10 $mA.cm^{-2}$ sob diferentes concentrações de NaCl [(♦) 0,025 M, (■) 0,050 M, (▲) 0,075 M e (●) 0,15 M]; (b, e) tratamento eletroquímico a j = 10 $mA.cm^{-2}$ com NaCl 0,15 M sob diferentes pH [(♦) 3,0, (■) 5,0, (▲) 7,0 e (●) 9,0]; (c, f) Tratamento eletroquímico em pH = 3,0 com NaCl 0,15 M sob diferentes j [(♦) 10 $mA.cm^{-2}$, (■) 20 $mA.cm^{-2}$, (▲) 30 $mA.cm^{-2}$ e (●) 40 $mA.cm^{-2}$].....59

FIGURA 26: Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem para a reação de degradação do glifosato padrão (a) e do comercial (b) nos processos eletroquímicos. (condições experimentais: [$Gli_{padrão}$]= 100 $mg.L^{-1}$ de COT, j = 10 $mA.cm^{-2}$, pH= 3,0 e [NaCl]= 0,05 M).....61

FIGURA 27: Curvas geração do AMPA em função do tempo utilizando o ânodo de DDB, (●) para o glifosato padrão e (■) para o comercial…….....62

FIGURA 28: Curvas de geração do ácido oxálico em função do tempo utilizando o DDB (●) para o glifosato padrão e (■) para o glifosato comercial.....63

FIGURA 29: Íons inorgânicos gerados na solução durante o processo eletroquímico utilizando o DDB. (a) padrão e (b) comercial e. (♦) Hipoclorito, (■) Nitrato, (▲) Fosfato e (●) Sulfato.....64

FIGURA 30: Proposta do mecanismo de reação para a degradação eletroquímica do glifosato utilizando o DDB.....66

FIGURA 31: Efeito da variação da concentração do Na_2SO_4 no processo de OE, [COT_0]= 100 $mg.L^{-1}$ à pH 3 e 10 $mA.cm^{-2}$.(♦) 0,025 M, (■) 0,050 M, (▲) 0,075 M e (●) 0,15 M para o DDB. a) Glifosato padrão e b) Glifosato comercial.....67

FIGURA 32: Efeito da variação da densidade de corrente no processo de OE, [COT_0]= 100 $mg.L^{-1}$ à pH 3 e [Na_2SO_4] = 0,050 M .(♦) 10 $mA.cm^{-2}$, (■) 20 $mA.cm^{-2}$, (▲) 30 $mA.cm^{-2}$ e (●) 40 $mA.cm^{-2}$ para o DDB. a) Glifosato padrão e b) Glifosato comercial.....68

FIGURA 33: Efeito da densidade de corrente na mineralização do glifosato comercial utilizando o processo de OE com o DDB e o aço inoxidável [Na_2SO_4] = 0,05 M e pH 3. (♦) 10 $mA.cm^{-2}$, (■) 20 $mA.cm^{-2}$, (▲) 30 $mA.cm^{-2}$.....70

FIGURA 34: Gráfico da absorbância vs. a concentração teórica do H_2O_2.....71

FIGURA 35: Comparação do efeito da densidade de corrente na eletrogeração de peróxido de hidrogênio utilizando o DDB e o eletrodo de difusão de ar variando a densidade de corrente em (♦) 10 $mA.cm^{-2}$, (■) 20 $mA.cm^{-2}$, (▲) 30 $mA.cm^{-2}$ neste trabalho e (◊) 11,7 $mA.cm^{-2}$, (□) 21,7 $mA.cm^{-2}$, (Δ) 33,3 $mA.cm^{-2}$ no trabalho de Bañuelos

et al., 2016.....72

FIGURA 36: Efeito da concentração do íon ferroso na mineralização do glifosato comercial utilizando o DDB e o eletrodo de difusão de ar pelo processo eletro-Fenton com [Na_2SO_4]= 0,05 M, *j* = 20 mA.cm² e pH 3. (♦) [Fe^{2+}] = 0,1 mM, (■) [Fe^{2+}]= 0,5 mM, (▲) [Fe^{2+}]= 1,0 mM.....74

FIGURA 37: Efeito sinérgico na mineralização do glifosato comercial utilizando o DDB e o eletrodo de difusão de ar pelo processo eletroFenton com [Na_2SO_4]= 0,05 m, *j* = 20 mA.cm^{-2} e pH 3. (♦) oxidação eletroquímica, (■) eletro-Fenton: [Fe^{2+}]= 0,5 mm, (▲) fotoeletro-Fenton assistido: [Fe^{2+}]= 0,5 mm, luz= 9w e (●) fotoeletro-Fenton solar: [Fe^{2+}]= 0,5 mm e luz solar.....74

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Propriedades físico químicas do glifosato.....*07*

TABELA 2: Parâmetros estabelecidos para água doce de Classe 3.....10

TABELA 3: Reações Redox de alguns radicais produzidos em processos eletroquímicos e seus respectivos potenciais de redução.....*13*

TABELA 4: Processos oxidativos avançados empregados na degradação e mineralização do herbicida glifosato.....*24*

TABELA 5: Identificação dos subprodutos de degradação do glifosato.....*26*

TABELA 6: Gradiente de eluição para o sistema cromatográfico utilizado.....*31*

LISTA DE SIGLAS

ACN: Acetonitrila

ADE: Ânodo dimensionalmente estável

AMPA: Ácido aminometilfosfônico

CE: Consumo energético

CI: Carbono inorgânico

Cl_2: Gás Cloro

CLAE: Cromatógrafo líquido de alta eficiência

ClO^-: íon hipoclorito

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CO_2: dióxido de carbono

Co_3O_4: Óxido de cobalto

COE: Capacidade de oxidação eletroquímica

COT: Carbono orgânico total

CT: Carbono total

C-N: Ligação carbono-nitrogênio

C-P: Ligação carbono-fósforo

DDB: diamante dopado com boro

DL_{50}: dose letal mediana

DQO: Demanda química de oxigênio

DSA®: *Dimensionally stable anodes*

E^0: Potencial

E_{cell}: Potencial da célula

ECM: Eficiência de corrente de mineralização

EDG: Eletrodo de difusão gasosa

EF: Eletro-Fenton

ESI: ionização eletrospray

Fe^{2+}: Íon ferroso

FEF: Fotoeletro-Fenton

FEFS: Fotoeletro-Fenton solar

$Fe(OH)_3$: Hidróxido férrico

HCl: Ácido clorídrico

$HCLO^-$: Ácido hipocloroso

H_2O: Água

H_2O_2: peróxido de hidrogênio

H_2SO_4: Ácido sulfúrico

IrO_2: Óxido de irídio

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

j: Densidade de corrente

k1: constante de velocidade aparente

$KMnO_4$: Permanganato de potássio

LC/MS: Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas

M: Superfície do eletrodo

M(•OH): Radical fisicamente adsorvido na superfície do ânodo

MnO_2: Dióxido de manganês

MO: Óxido superior

m/z: razão massa/carga

N_2: Gás Nitrogênio

NaCl: Cloreto de sódio

$NaClO_4$: Perclorato de sódio

$NaHCO_3$: Bicarbonato de sódio

NaOH: Hidróxido de sódio

Na_2CO_3: Carbonato de sódio

$NaNO_3$: Nitrato de sódio

Na_2SO_4: Sulfato de Sódio

NDIR: infravermelho não dispersivo

NH_4^+: Amônia

NO_3^-: Nitrato

O_2: Gás Oxigênio

OE: Oxidação eletroquímica

PbO_2: Óxido de chumbo

PEOA: Processos eletroquímicos oxidativos avançados

pH: potencial Hidrogeniônico

PM: Peso molecular

POA: Processos Oxidativos Avançados

PO_4^{3-}: Fosfato

ppm: parte por milhão

Pt: Platina

PTFE: Poli**t**etra**f**luor**e**tileno

R: molécula do poluente Orgânico

RuO_2: Óxido de rutênio

$S_2O_8^{2-}$: Peroxidissulfato

SCE: *Saturated calomel electrode*

SHE: *Standard Hydrogen Electrode*

Si/BDD: placa de silício revestida com diamante dopado com boro

SO_4^{2-}: íon Sulfato

TiO_2: Dióxido de titânio

$TiOSO_4$: Oxissulfato de titânio

UFLC: *Ultra Fast Liquid Chromatograph*

UV: Ultravioleta

•OH: Radical hidroxil

(M(•OH): Radical hidroxil eletrogerado na superfície do eletrodo

λ: comprimento de onda

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Com a ocorrência do crescente desenvolvimento populacional, houve o aumento da demanda de alimentos e para suprir essa necessidade a agroeconomia desenvolveu um modelo agrícola que faz uso de agrotóxicos capazes de proteger plantações de diversas pragas. Os pesticidas também conhecidos por agrotóxicos, produtos fitossanitários ou defensivos agrícolas costumam ser utilizados no controle de fungos, bactérias, insetos e de ervas daninhas, dentre outras finalidades.

Os pesticidas podem ser classificados como inseticidas (elimina os insetos das plantações), fungicidas (destrói ou inibe a ação dos fungos que atacam as plantas) ou herbicidas (controla ervas daninhas na agricultura). O herbicida glifosato foi disponível para os agricultores em 1974 (MYERS *et al*., 2016) e agora é o produto químico mais usado para controlar ervas daninhas, em grande parte devido à sua não seletividade e ação contra todos os tipos de plantas (CARNEIRO *et al.,* 2015). A tecnologia investiu em pesticidas químicos que, com o tempo, colocaram em risco às plantações, o homem e toda a natureza, exigindo a busca por novas táticas. Entretanto, estudos investigam a toxicidade deste composto (BRODEUR *et al*., 2016; HANSEN e ROSLEV, 2016; DEFARGE *et al*., 2018; GARCÍA-ESPIÑEIRA *et al*., 2018).

O uso desses pesticidas na agricultura deve ser moderado e feito com alguns cuidados, pois pode causar a contaminação e desertificação do solo. O uso intenso de pesticidas pode levar a degradação dos recursos naturais, em alguns casos de forma irreversível, levando a desequilíbrios biológicos e ecológicos, entre eles a contaminação da água, do ar e do próprio solo. Outros estudos mostraram que correlações foram encontradas entre o aumento do uso de glifosato e uma ampla variedade de doenças humanas, incluindo várias formas de câncer, danos renais e doenças mentais como autismo, doença de Alzheimer e Parkinson (FORTES *et al*., 2016; JAYASUMANA *et al*., 2014; MESNAGE *et al*., 2015b; SWANSON *et al*., 2014). Abortos espontâneos e doenças dermatológicas e respiratórias foram relacionados à exposição ao glifosato durante as campanhas aéreas de pulverização com glifosato para eliminar as plantas de coca na Colômbia (CAMACHO e MEJÍA, 2017).

A indústria química, em particular a dos pesticidas, e o uso incorreto desses pesticidas na agricultura, têm sido responsáveis pela geração de centenas de princípios ativos e outros tantos milhares de subprodutos que acabam se dispersando no ambiente. Segundo Young, (1987) menos do que 0,1% dos pesticidas aplicados atingem as pragas alvo, de tal forma que grandes quantidades acabam contaminando o solo, as águas, o ar e os seres vivos.

Os efluentes das indústrias de fabricação de pesticidas também são responsáveis pela contaminação ambiental. Despejos dessas indústrias constituem-se em risco permanente pois, além dos despejos normalmente gerados, existem ainda reais possibilidades de descargas acidentais do processo industrial e problemas operacionais nas estações de tratamento. A concentração de pesticidas em efluentes provenientes da agricultura é da ordem de 10 $\mu g\ L^{-1}$ de carbono orgânico total (COT), já o das indústrias que fabricam os pesticidas chega a 1000 mg L^{-1} de COT. Mesmo os frascos contendo pequenas quantidades de resíduos de pesticidas, quando retornam às empresas para serem reciclados, geram um efluente da água de lavagem da ordem de 10 a 100 mg L^{-1} de COT, que também deve ser tratado (TEIXEIRA e CANELA, 2007; MALATO *et al*., 2000; CHIRON *et al*., 2000).

Estes fatos, associados às exigências mais restritas de padrões de descarga de efluentes (CONAMA 430/2011), tem levado a esforços recentes de pesquisas por métodos de tratamento mais eficientes. Nesse sentido, várias técnicas de descontaminação vêm sendo propostas por diversos autores, como: foto-Fenton (HUSTON e PIGNATELLO, 1999), H_2O_2/UV (MANASSERO *et al*., 2010), OE; OE-H_2O_2 e eletro-Fenton (LAN *et al*., 2016), adsorção (XIAO e WEN, 2016). Dentre as técnicas, a literatura relata os processos oxidativos avançados (POAs) como principal tipo de tratamento.

Dentro dos POAs existem os processos eletroquímicos oxidativos avançados, PEOAs. O PEOA mais simples e comum para a remediação de água é a oxidação eletroquímica (OE). O processo eletroquímico consiste na aplicação de corrente para oxidação, direta ou indireta, de poluentes em uma célula eletrolítica (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). Os POAs conseguem diminuir, consideravelmente, os poluentes contidos nos efluentes e quando aliado a outro processo, tende a uma maior eliminação das cargas poluentes.

Diante disso, a proposta deste trabalho foi estudar a mineralização do herbicida glifosato em solução aquosa por oxidação eletroquímica. Inicialmente foram analisados a eficiência de dois tipos de eletrodos de trabalho, o *Dimensionally stable anodes* (DSA®, em português ânodos

dimensionalmente estáveis, ADE) e o de diamante dopado com boro (DDB), pH, o eletrólito suporte de melhor desempenho, Na_2SO_4 e NaCl e suas respectivas concentrações. Todos experimentos foram analisados pelo carbono orgânico total (COT). Com a definição da condição ótima do sistema, foi utilizado o processo eletroquímico combinado com a geração do peróxido de hidrogênio, a luz UV e a luz solar para avaliar a mineralização do glifosato e identificar os subprodutos de degradação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral estudar a aplicação de Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOAs) na degradação do herbicida glifosato.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Estudar as condições de processo (densidade de corrente, pH, eletrólito suporte) para a degradação do herbicida Glifosato, padrão e comercial, utilizando o processo de Oxidação Eletroquímica (OE);
- Efetuar estudos comparativos entre os diferentes ânodos, *dimensionally stable anode* (DSA®) e diamante dopado com boro (DDB);
- Avaliar quantitativamente a produção eletroquímica do H_2O_2 em função da densidade de corrente;
-Estudar a condição $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ para o processo EF;
- Aplicar a melhor condição identificada na etapa anterior nos processos eletro-Fenton (EF), fotoeletro-Fenton assistido (FEF) e fotoeletro-Fenton solar (FEFS);
- Avaliação da mineralização dos compostos em função do tempo;
- Obter os parâmetros cinéticos dos processos estudados;
- Analisar os subprodutos das reações;
- Propor o mecanismo de degradação do herbicida utilizando o PEOA.

Capítulo 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Pesticidas

Os pesticidas são substâncias químicas com ação tóxica e incluem os herbicidas, inseticidas, acaricidas, fungicidas, nematicidas e rodenticidas, que têm como ingredientes ativos compostos químicos formulados para prevenir, combater ou destruir espécies indesejáveis ou doenças que possam interferir na produção, no processamento, armazenamento e transporte de alimentos, agroprodutos, madeira e seus derivados (GIONGO *et al.*, 2010).

Os impactos gerados da aplicação dos pesticidas têm sido motivo de preocupação em diferentes áreas do conhecimento, pois tem provocado mudanças adversas na qualidade ambiental.

O consumo mundial de produtos químicos tem aumentado gradativamente, atingindo 2,6 milhões de toneladas por ano, deste total 85% são utilizados na agricultura. No Brasil, o consumo de agrotóxico tem crescido devido a necessidade de aumentar a produção de alimentos. Os pesticidas são potencialmente tóxicos ao homem, mas por causa da sua importância para o agronegócio, seu consumo é muito difundido (CALDAS e SOUZA, 2000).

Em 2010, o Brasil foi considerado o maior consumidor de pesticidas do mundo pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), conforme mostra a Figura 1.

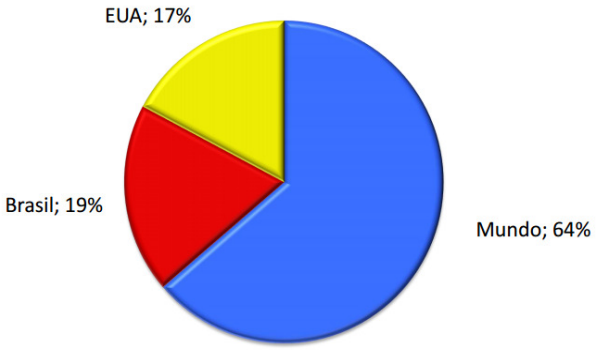


Figura 1: Estimativa da Participação do Brasil no Mercado Mundial de Agrotóxicos em 2010. FONTE: Relatório Mercado de Agrotóxicos ANVISA- UFPR 2012.

As principais propriedades relacionadas aos efeitos dos agrotóxicos no ambiente referem-se à toxicidade, à persistência, ao transporte e à degradação (FAO, 1996). A toxicidade é medida

por meio da variável DL_{50} (dose letal), que representa a concentração do pesticida que é capaz de matar 50% dos organismos testados. A Organização Mundial da Saúde (OMS) classificou os efeitos tóxicos dos agrotóxicos em quatro classes (WHO, 2005). O Brasil segue essa mesma classificação, como apresentado a seguir:

Classe I – Extremamente tóxicos – Faixa vermelha
Classe II – Altamente tóxicos – Faixa amarela
Classe III – Mediamente tóxicos – Faixa azul
Classe IV – Pouco ou muito pouco tóxicos – Faixa verde

Remediação de águas poluídas por compostos orgânicos tóxicos tais como herbicidas, corantes, agrotóxicos, produtos farmacêuticos, detergentes, entre muitos outros compostos altamente tóxicos, mesmo em concentração muito baixa, tem sido objeto de estudo (BRILLAS *et al*., 2007; WEISS *et al.,* 2007, AWFA *et al*., 2108, YANG *et al*., 2108, ALCOCER *et al*., 2108, GANIYU *et al*., 2018; ENGIZ, *et al*., 2018).

3.2 O herbicida Glifosato

O glifosato foi sintetizado pela primeira vez em 1950 por Henri Martin que trabalhava para a Cilag Company na Suíça. Vinte anos depois, em 1970, J. E. Franz (Monsanto Agricultural) descobriu a propriedade herbicida desta molécula derivada diretamente do ácido aminometilfosfonico (AMPA). As suas estruturas encontram-se nas Figuras 2 e 3 respectivamente.

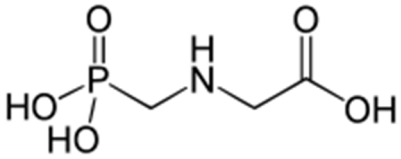


Figura 2: Fórmula estrutural do glifosato.

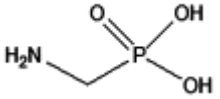


Figura 3: Fórmula estrutural do AMPA.

O nome químico do glifosato é N-(fosfonometil) glicina de acordo com a nomenclatura IUPAC. A fórmula empírica é $C_3H_8NO_5P$ (M.M. = 169,1 $g.mol^{-1}$). Normalmente o glifosato é formulado como um sal do ácido desprotonado e um cátion (por exemplo o sal de isopropilamina ou de trimetilsulfonio).

Em condições normais de temperatura e pressão, o glifosato e seus sais são sólidos cristalinos, muito solúveis em água (12 $g.L^{-1}$ a 25 °C) e praticamente insolúveis em solventes orgânicos comuns, tais como acetona e etanol, entre outros. O glifosato funde a 200 °C e é bastante estável em presença de luz, inclusive em temperaturas superiores a 60 °C (AMARANTE JUNIOR e SANTOS, 2002). Seu principal subproduto é o ácido aminometilfosfônico (AMPA), sendo este mais tóxico que o glifosato, e mais resistente à degradação. Estudos comprovaram que a meia-vida do AMPA no solo varia de 119 a 958 dias (AMARANTE JUNIOR e SANTOS, 2002; ASSALIN, 2010). A Tabela 1 mostra propriedades físico químicas do glifosato.

Tabela 1: Propriedades físico químicas do glifosato**.**

Propriedade	**Valor**
Peso Molecular	169,073 $g.mol^{-1}$
Massa Específica	1,194 $g.cm^{-3}$
Densidade	1,7 ± 0,1 $g.cm^{-3}$ (20 °C)
Solubilidade em água	12,0 $g.L^{-1}$ (25°C)
Pressão de vapor	6,90 $x10^{-8}$ mmHg (20°C)
Constante de Henry	5,10 $x10^{-10}$ $atm.m^3.mol^{-1}$
Coeficiente K_{ow}	648 – 747
Coeficiente K_{oc}	418 – 560

O glifosato é absorvido pela folhagem e transportado por toda planta, resultando na morte dessas plantas após vários dias (VAN BRUGGEN *et al*., 2018). Sua classificação toxicológica segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), Portaria nº 354, de 11 de agosto de 2006 é classe I, ou seja, extremamente tóxico. E, por esse motivo, deve ser utilizado com muita prudência.

O glifosato pode ser aplicado em variadas formulações. As formulações podem conter tensioativos específicos (MENSINK *et al.,* 1994). E é usado em herbicidas comerciais com os nomes Roundup®, Rodeo®, Bronco®, Glifonox®, Glyphotox®, Glycel®, Weedoff®, etc. (PARROT *et al.*, 1995). A formulação com maior concentração em glifosato é o Roundup®

que contém 480 $g.L^{-1}$ de sal de isopropilamina, que é equivalente a 360 $g.L^{-1}$ do ácido livre (MENSINK *et al.*, 1994).

Na formulação do glifosato comercial está presente, geralmente, um surfactante (ex. polioxietilenoamina, 1,4 dioxano, etc.) que auxilia o glifosato a penetrar no tecido celular das plantas (COX, 1998). Apesar de formulações comerciais de glifosato serem consideradas como tendo baixa toxicidade, há evidências de efeitos nocivos no ambiente após a sua utilização prolongada, principalmente por causa da resistência adquirida pelas ervas daninhas. Além disso, alguns componentes das formulações comerciais são mais tóxicos e persistentes do que o ingrediente ativo. Alguns surfactantes são baseados em etilamina que é significativamente mais perigoso do que o glifosato em si e muito tóxico para os invertebrados e peixes. A meia-vida das formulações comerciais é relativamente longa, cerca de 7-70 dias (AQUINO NETO E DE ANDRADE, 2009(b)).

Ensaios realizados em trabalhos anteriores comprovaram a presença de glifosato em rios depois de ter sido aplicado em florestas, áreas urbanas e agrícolas (TORSTENSSON e STARK, 1979; BALCI, 2009). Descritos pelos fabricantes como pesticidas de “baixa toxicidade e boa compatibilidade ambiental”, o glifosato oferece uma série de riscos para a saúde e meio ambiente (COX, 1998). De acordo com a resolução 357 do CONAMA, o valor máximo permitido para o glifosato em água doce é 0,280 $mg.L^{-1}$.

Nas últimas décadas, a introdução de normas de poluição mais rigorosas, juntamente com as pressões financeiras e sociais para o desenvolvimento sustentável, tem pressionado para que os processos utilizados apresentem uma maior eficiência com descarte zero, ou simplesmente reutilizem os efluentes gerados. Como também é sugerido introduzir novas tecnologias para aumentar o desempenho e eficiência no tratamento. Para garantir níveis aceitáveis de impacto ambiental, no entanto, sistemas de águas residuais também tem que ser projetadas de acordo com o princípio de "melhores técnicas disponíveis não acarretem custos excessivos" (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

Para o tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos, a oxidação biológica é, certamente, o processo mais econômico, mas a presença de moléculas tóxicas ou biorefratárias podem impedir esta abordagem. Por esta razão, métodos físico-químicos (filtração, coagulação, floculação e adsorção), a oxidação química (o uso de cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio, a oxidação ao ar húmido), e os processos de oxidação avançada (POA) (reação de Fenton, a radiação de ozônio + UV, fotoquímica) são usados atualmente para tratar efluentes industriais.

No entanto, todos estes métodos têm alguns inconvenientes importantes. Por exemplo, filtração e adsorção nem sempre são suficientes para atingir os limites de descarga; coagulação e flotação geram uma grande quantidade de lamas; oxidações químicas têm baixas taxas de capacidade e precisam de transporte e armazenamento de reagentes perigosos; e os processos oxidativos avançados exigem elevados custos de investimento.

Na indústria química, é bastante frequente a geração de efluentes com altas concentrações em compostos orgânicos tóxicos. Estes efluentes apresentam, invariavelmente, elevados valores de COT (carbono orgânico total). Este fato reveste de grande importância o tratamento de tais efluentes antes de sua descarga no meio ambiente (RAMOS, 2009).

Por isso, vários tipos de tratamentos estão sendo estudados para a degradação do glifosato, tais como: degradação por filmes finos de birnessita eletrodepositadas (NDJERI *et al.*, 2013); degradação fotocatalítica por TiO_2 (SHIFU e YUNZHANG, 2007); remoção por membranas de biopolímeros (CARNEIRO *et al.,* 2015); remoção por processo de oxidação eletroquimicamente assistida MnO_2 (LAN *et al*., 2013); remoção por adsorção (HU *et al*., 2011); eletrooxidação por diferentes composições de DSA® (AQUINO NETO e DE ANDRADE, 2009(b)); fotodegradação no sistema ferrioxalato (CHEN *et al.*, 2007).

3.3 Legislação

As resoluções, n° 357 de 17 de março de 2005 e n º 430 de 13 de maio de 2011, que complementa a resolução 357, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. A classificação de água que pode ser destinada ao consumo humano após tratamento convencional ou avançado é definida como Classe 3 – águas doces. As águas de Classe 3 deverão atender as condições e padrões estabelecidos na Tabela 2, pois com condições elevadas pode causar riscos ao homem e ao meio ambiente.

Tabela 2: Parâmetros estabelecidos para água doce de Classe 3.

Parâmetro	Valor
DBO 5 dias a 20 °C	10 $mg.L^{-1}$ O_2
Oxigênio Dissolvido (OD)	Não inferior a 4 $mg.L^{-1}$ O_2
Turbidez	Até 100 UNT
Cor	Até 75 $Pt.L^{-1}$
pH	6,0-9,0
Sólidos Dissolvidos Totais	500 $mg.L^{-1}$
Cloreto Total	250 $mg.L^{-1}$ Cl
Cloro residual total	0,01 $mg.L^{-1}$ Cl
Ferro Dissolvido	5,0 $mg.L^{-1}$ Fe
Sulfato Total	250 $mg.L^{-1}$ SO_4
Sulfeto (H_2S não dissociado)	0,3 $mg.L^{-1}$ S
Metolacloro	10 $\mu g.L^{-1}$
Glifosato	0,280 $mg.L^{-1}$

Fonte: Resoluções n° 357/2005 e n° 430/2011 CONAMA.

3.4 Tratamento de efluentes

As tecnologias de tratamento de efluentes industriais podem ser divididas basicamente em dois grupos, métodos convencionais, fundamentados na remoção de sólidos grosseiros e transferência de fases dos poluentes persistentes, e métodos oxidativos, fundamentados na destruição dos poluentes.

3.4.1 Tratamentos Convencionais

. Compostos recalcitrantes, como os pesticidas, possuem um potencial de resistir aos sistemas de tratamento clássico (coagulação, floculação, decantação) em águas naturais e se tornarem poluentes persistentes, ou seja, aqueles que resistem à degradação química e biológica, resistem ao processo de separação, então requer que estratégias sejam desenvolvidas para melhorar a degradabilidade ou separação desses compostos. Quando a recuperação e regeneração eficaz a um custo razoável não for possível, os pesticidas devem ser destruídos adequadamente utilizando processos de oxidação avançada (POA).

3.4.2 Processos Oxidativos Avançados

Dentre os processos de descontaminação de efluentes, os POAs são considerados promissores no tratamento de poluentes orgânicos. A imposição de legislações mais restritivas ressalta a importância da utilização de métodos de tratamento de efluentes mais eficientes. Neste contexto, os POAs têm atraído grande interesse das comunidades científica e industrial.

O princípio básico dos POAs é a produção do radical hidroxil (•OH), agente oxidante com alto potencial de redução (2,80 V/ SHE (*Standard Hydrogen Electrode*) a 25 °C)) (HIGARASHI *et al.*, 2000), superior ao do ozônio (2,07 V) e levemente inferior ao do flúor (2,87 V), permite-lhes reagir não seletivamente com a maioria dos compostos orgânicos dando derivados desidrogenados ou hidroxilados, que por sua vez pode ser completamente mineralizado ao dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (FLOX *et al.,* 2005) e (ÖZCAN *et al.,* 2008).

Além de ser altamente reativo, o •OH é não seletivo, degrada substâncias não biodegradáveis e poluentes orgânicos recalcitrantes, atuando como agente oxidante intermediário com tempo de meia vida da ordem de milissegundos e taxas de difusão controladas, próximas de 10^9 a 10^{10} $m^{-1}s^{-1}$ (ROSIN, 2007). O elevado potencial do radical •OH justifica a eficácia dos POA do ponto de vista termodinâmico e têm sido aplicados com êxito para a remoção ou degradação de poluentes recalcitrantes (BAUTISTA *et al.*, 2008).

A grande vantagem desses processos é serem processos destrutivos, isto é, os contaminantes são destruídos quimicamente, em vez de sofrerem apenas uma mudança de fase. Devido ao seu alto potencial padrão de redução (Equação 1), ele é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos à gás carbônico, água e íons inorgânicos provenientes dos heteroátomos (NOGUEIRA *et al.*, 2007); (JULIO *et al.*, 2006).

$$^{\bullet}OH + e^- + H^+ \rightarrow H_2O \qquad E^{\circ}=2{,}80\ V \tag{1}$$

Considerando a eficiência dos POAs, surgiram então os Processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs), processos onde os radicais •OH são produzidos por processos eletroquímicos (BRILLAS *et al*., 2005; OTURAN *et al.*, 2001). A oxidação eletroquímica é um exemplo de PEOA, sendo bastante estudada e difundida nos últimos anos, como apresentado na Figura 4, salientando que 2018 está quantificado até metade do mês de agosto. Os processos

eletroquímicos são, em geral, de natureza heterogênea, o que significa que as reações têm lugar na interface de um condutor elétrico, o eletrodo, e de um meio condutor, solução eletrolítica. Isto implica que o rendimento do processo pode sofrer limitações devido à transferência de massa entre as duas fases. Outro aspecto de extrema importância é a estabilidade química dos componentes que constituem a célula, e que podem estar em contato com um meio agressivo. Os eletrodos, em particular, devem ser constituídos por materiais química e fisicamente estáveis e que apresentem uma atividade que não seja alterada pela composição do meio (PACHECO, 2007).

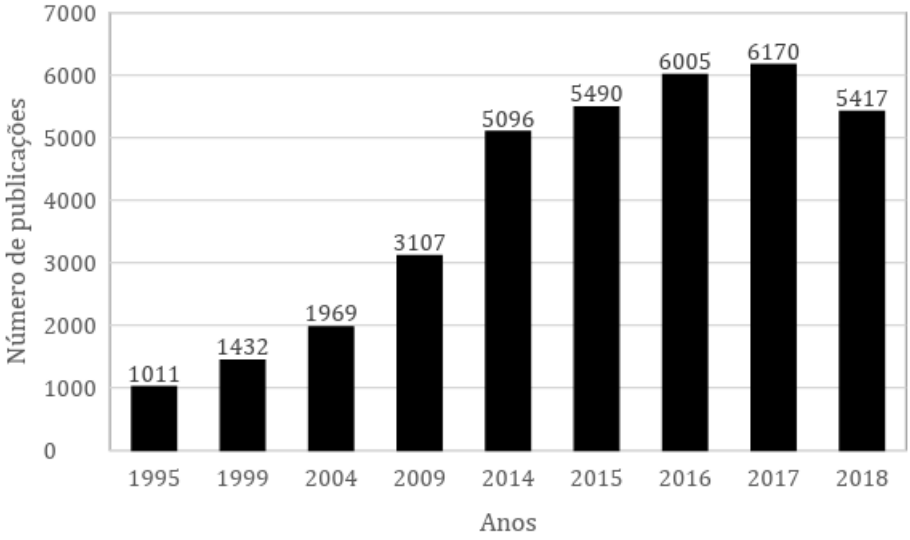


Figura 4: Número de publicações sobre oxidação eletroquímica em revistas científicas nos últimos anos.
Fonte: https://www.webofknowledge.com/.

3.4.2.1 Oxidação Eletroquímica

Ao longo da última década, uma grande variedade de PEOAs tem sido desenvolvidos para mineralizar baixos teores de compostos orgânicos persistentes e tóxicos nas águas (MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO, 2006), (PANIZZA e CERISOLA, 2009), (BRILLAS *et al.,* 2009), e (SIRÉS E BRILLAS, 2012). Os PEOAs são capazes de eletrogerar o radical hidroxil ($^{\bullet}OH$), o segundo oxidante mais forte conhecido após flúor, e são considerados tecnologias amigas do ambiente, pois estes radicais degradam a matéria orgânica minimizando, então, a transferência do poluente da fase líquida para a fase sólida. A Tabela 3 mostra o potencial de redução de alguns agentes oxidantes comumente produzidos nos processos eletroquímicos.

Quanto maior for a medida do potencial de redução, maior é a tendência do metal ganhar elétrons, sofrendo redução. Esse potencial é medido tomando-se como referencial um eletrodo de hidrogênio, que tem a ele atribuído o potencial ―0,00 V.

Tabela 3: Reações Redox de alguns radicais produzidos em processos eletroquímicos e seus respectivos potenciais de redução.

Reação Redox	**$E^{o}_{25^{o}C}$/v *vs* SHE**
$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$	2,87[a]
$OH\bullet + H^+ + e^- \longrightarrow H_2O$	2,80[a]
$SO_4^{-}\bullet + e^- \longrightarrow SO_4^{2-}$	2,60[c]
$O_{3(g)} + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow O_{2(g)} + H_2O$	2.07[a]
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01[b]
$H_2O_2 + H^+ + 2e^- \longrightarrow H_3O_2$	1,77[a]
$HClO + H^+ + 2e^- \longrightarrow Cl^- + H_2O$	1,49[c]
$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	1,36[c]
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	1,23[a]
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow NO + 2H_2O$	0,96[c]
$ClO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl- + 2OH^-$	0,90[c]

([a]BARD *et al*., 1985; [b]LATIMER, 1952; [c]TRASATTI, 1987).

O PEOA mais simples e comum para a remediação de água é a oxidação eletroquímica (OE) (MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO, 2006), (PANIZZA e CERISOLA, 2009) e (SIRÉS E BRILLAS, 2012).

Neste método, compostos orgânicos contidos em uma solução contaminada são oxidados por transferência de carga diretamente no ânodo (M), que são na maioria destruído por processos eletroquímicos indiretos envolvendo radical hidroxil, reação (2) (MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO, 2006), (PANIZZA e CERISOLA, 2009) e (MARSELLI *et al.*, 2003):

$$M + H_2O \rightarrow M(^{\bullet}OH) + H^+ + e^- \quad (2)$$

Os ânodos podem ser classificados em ativos e não ativos. Os DSA® são denominados de eletrodos "ativos", pois possuem sítios catalíticos ativos (Pt, IrO_2 e RuO_2). Esta denominação se dá pela interação do radical $^{\bullet}OH$ com a superfície do eletrodo (o $^{\bullet}OH$ é quimicamente adsorvido) (INCE e TEZCANLI, 1999). Um eletrodo não ativo, PbO_2, SnO_2 e DDB, não

participa da reação anódica direta de orgânicos e não possui nenhum sítio catalítico ativo para sua adsorção a partir do meio aquoso, o $^{\bullet}OH$ é fisicamente adsorvido na superfície do eletrodo, onde os compostos orgânicos são mineralizados a CO_2 (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

Foi verificado que a utilização de ânodos ativos de Pt revestidos com IrO_2 e RuO_2 em OE primordialmente permite a conversão eletroquímica do composto original para outros orgânicos uma vez que o correspondente M($^{\bullet}OH$) é transformado em uma espécie quimissorvido "superóxido" com menor poder oxidante (BRILLAS *et al.,* 2010). Em contraste, o radical fisicamente adsorvido, denominado de M($^{\bullet}OH$), torna-se muito mais estável em ânodos não ativos fazendo a mineralização dos compostos orgânicos (MARSELLI *et al.*, 2003), (AMMAR *et al.*, 2006) e (ZHAO *et al.,* 2010).

Os ânodos de DDB são preferidos para OE devido às suas características importantes tecnologicamente, tais como uma superfície inerte, com propriedades de adsorção baixa, excelente estabilidade à corrosão mesmo em meio fortemente ácidos e elevado desprendimento de O_2. Estas propriedades melhoraram a remoção da carga orgânica (PANIZZA e CERISOLA, 2009) e (PANIZZA *et al*., 2007), fazendo com que o ânodo do DDB seja potente o suficiente para mineralizar os poluentes aromáticos (MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO, 2006), (PANIZZA e CERISOLA, 2009), (FLOX *et al.,* 2005), (ÖZCAN *et al.,* 2008), (MARSELLI *et al.*, 2003), (BRILLAS *et al.,* 2010), (AMMAR *et al.*, 2006), (PANIZZA e CERISOLA, 2007) e (FLOX *et al.,* 2006) e os seus ácidos carboxílicos gerados com o poder de oxidação muito mais elevado do que outros ânodos comuns, tais como Pt (SKOUMAL *et al.,* 2008), (HAMZA *et al.,* 2009) e (PIPI *et al*., 2014) e PbO_2 (FLOX *et al.,* 2009).

O modelo proposto de Figura 5 considera que a reação inicial em ambos os tipos de ânodos M corresponde à oxidação de moléculas de água que conduzem à formação de radicais fisicamente adsorvido M($^{\bullet}OH$) pela reação (a). Tanto a reatividade eletroquímica e química de M($^{\bullet}OH$) heterogênea são dependentes da natureza do material de eletrodo. A superfície dos ânodos ativos interage fortemente com $^{\bullet}OH$ e um chamado óxido superior (MO) pode ser obtido na sequência da reação (b). Assim que a molécula do poluente (R) entra em contato com a superfície anódica, ela abstrai o oxigênio do óxido superior e, dessa maneira, é oxidada pela reação (c) com posterior geração de subprodutos, além da evolução do gás oxigênio (d). Em contraste, na superfície de um ânodo não ativo o $^{\bullet}OH$ é adsorvido fisicamente em sua superfície devido a ausência de sítios catalíticos ativos, com isso o $^{\bullet}OH$ pode reagir diretamente com o poluente para se obter produtos totalmente oxidados, tais como o CO_2 pela reação (e). A reação oxidativa (c) com o par redox superfície MO / H é muito mais seletivo do que a reação de

mineralização (e) com M(•OH). A última reação também compete com as reações secundárias de oxidação como o desprendimento do O_2 a partir da reação (f) ou consumo indireto através da formação do peróxido de hidrogênio pela reação (g).

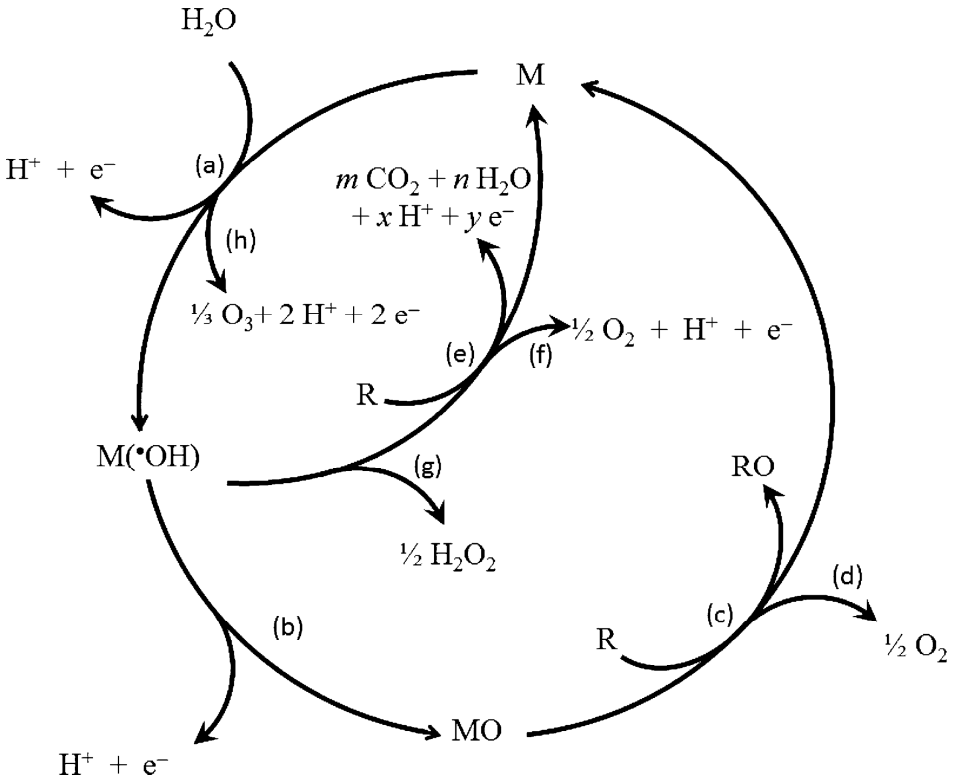


Figura 5: Esquema do mecanismo de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos refratários em ânodos ativos e não ativos. (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

Uma vez que a geração direta dos radicais hidroxil acontece na superfície anódica, a escolha do ânodo evidencia-se como uma variável importante para o processo. Em geral, os ânodos utilizados para a oxidação de poluentes devem ter um alto potencial para o desprendimento de O_2 a fim de que a corrente fornecida não seja desperdiçada na produção deste.

3.4.2.2 Oxidação eletroquímica com eletrodos do tipo Ânodo Dimensionalmente Estável

Os eletrodos do tipo *Dimensionally stable anodes* (DSA®, em português ânodos dimensionalmente estáveis, ADE) têm sido pesquisados e desenvolvidos desde 1969. Eletrodos do tipo DSA® são formados por um suporte metálico (frequentemente titânio) sobre o qual é depositada uma mistura de óxidos de metal de transição. Estas, podem ser formadas por óxidos

eletrocataliticamente ativos como RuO_2, IrO_2 e Co_3O_4, e um ou mais óxidos semicondutores adicionados para melhorar a seletividade e a estabilidade como por exemplo, TiO_2. Muitos estudos têm sido realizados para encontrar novas camadas de revestimento para aplicações eletroquímicas (PUPO *et al.,* 2013; BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015, SILVA *et al*., 2018). Eletrodos comerciais são constituídos por uma mistura de óxidos para evitar o uso de grandes quantidades de óxidos eletrocatalisadores de elevado custo e para modular as propriedades do eletrodo (ARDIZZONE e TRASATTI, 1996).

Neste tipo de ânodo, o mecanismo de oxidação se dá, inicialmente, pela formação de radicais $^{\bullet}OH$ adsorvidos sob a superfície do eletrodo, em presença de água (Equação 3). MO_x representa o ânodo. Óxidos superiores podem ser formados devido à interação entre o ânodo e radicais hidroxil adsorvidos (Equação 4) (COMNINELLIS,1994).

$$MO_x + H_2O \rightarrow MOx(^{\bullet}OH) + H^+ + e^- \quad (3)$$

$$MOx(^{\bullet}OH) \rightarrow MO_{x+1} + H^+ + e- \quad (4)$$

Vários estudos têm demonstrado a eficácia dos DSA® na degradação eletroquímica de inúmeros compostos, tais como fenol (FENG e LI, 2003; e LI *et al.*, 2005), 4-clorofenol (COTEIRO e ANDRADE, 2007). Muitos dos estudos sobre a oxidação de compostos orgânicos com eletrodos de Ti/IrO_2 foram realizadas pelo grupo de Comninellis (FOTI *et al.*, 1997; SIMOND *et al.*, 1997; FOTI *et al.*, 1999; MARTINEZ-HUITLE *et al.*, 2004; PULGARIN *et al.*, 1994) usando o ânodo de Ti/IrO_2.

No entanto, vários autores têm relatado que o DSA®, revestido com uma camada de RuO_2 ou IrO_2 e com outros óxidos, devido à sua atividade de desprendimento de cloro pode ser efetivamente usado para eliminação orgânica por eletrólise indireta, gerando cloro ativo in situ.

Os eletrodos DSA® são eletrocatalíticos para a geração de espécies ativas de cloro a partir do íon cloreto, que é uma espécie iônica onipresente em efluentes aquosos (MOREIRA *et al.,* 2017). O íon cloreto encontrado em fontes de água é suscetível a ser oxidado produzindo espécies de cloro ativo. O método eletroquímico indireto denominado eletrocloração consiste na eletrogeração das espécies oxidantes do íon cloreto, como o radical cloro (Cl_2), o ácido hipocloroso (HClO), e o íon hipoclorito durante (ClO^-), reações (5), (6), (7) e (8). A cloração tem sido utilizada como um processo convencional para reduzir o conteúdo orgânico em efluentes e como poderoso processo de desinfecção (MOSTAFA *et al.,* 2018).

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad (5)$$

$$Cl_{2(sol)} + H_2O \rightarrow HClO + Cl^- + H^+ \quad (6)$$

$$Cl_{2(aq.)} + OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O \quad (7)$$

$$HClO \leftrightarrow ClO^- + H^+ \quad (8)$$

3.4.2.3. Oxidação eletroquímica com eletrodo do tipo diamante dopado com boro

Os eletrodos de diamante dopado foram utilizados em experiências eletroquímicas desde 1983 (IWAKI *et al*., 1983). A oxidação eletroquímica com o ânodo de diamante dopado com boro (DDB) tem recebido atenção especial nos últimos anos, porque apresenta elevadas eficiências de tratamento (ANGLADA *et al*.,2010).

O ânodo de diamante dopado com boro (DDB) de película fina é um novo material de eletrodo que recebeu recentemente grande atenção, graças ao desenvolvimento de tecnologias para a síntese de alta qualidade conduzindo filmes de diamante, a uma taxa de deposição comercialmente viável (FUJISHIMA *et al.,* 2005; PLESKOV*,* 1999*;* RAO e FUJISHIMA, 2000; SWAIN, *et al.,* 1998; FRYDA, *et al*., 2003; TROSTER *et al*., 2004). Filmes de diamante são cultivados em materiais que não são diamante, usualmente de silício, tungstênio, molibdênio, titânio, nióbio, tântalo, ou de carbono vítreo, por deposição de vapor químico assistido por energia (plasma ou filamento quente). A fim de fazer filmes de diamante condutor, que são dopados com diferentes concentrações de átomos de boro, o nível de dopagem de boro na camada de diamante expressa como razão B / C é de cerca de 1 000-10 000 ppm. Eletrodos de DDB de alta qualidade possuem várias propriedades tecnologicamente importantes que os distinguem dos eletrodos convencionais, tais como:

• Uma ampla janela de potencial em eletrólitos aquosos e não aquosos: no caso de diamante de alta qualidade, a evolução do hidrogênio começa em cerca de -1,25 V vs SHE e evolução de oxigênio começa em 2,3 V vs SHE (MARTIN *et al*., 1996).

• Estabilidade de corrosão em meios muito agressivos: a morfologia do eletrodo de diamante é estável durante o ciclo de longo prazo a partir do hidrogênio para a evolução de oxigênio (RAMESHAM e ROSE, 1997).

• Superfície inerte, com propriedades de baixa adsorção e forte tendência para resistir a desativação (SWAIN, 1994).

• Baixa capacitância da dupla camada: a interface diamante-eletrólito é idealmente polarizável e a corrente entre -1000 e +1000 mV vs SCE (*Saturated calomel electrode*) é <50 $mA.cm^{-2}$ (PLESKOV, 2002).

Por apresentar um dos maiores potenciais em relação ao oxigênio, esse eletrodo possui as maiores eficiências de remoção de compostos orgânicos (BRILLAS *et al.,* 2007; PANIZZA e CERISOLA, 2009). O DDB tem um excelente desempenho eletroquímico e as espécies ativas eletroquimicamente não são adsorvidas na sua superfície, dando lugar a um mecanismo de oxidação indireta (ENACHE *et al*., 2009).

Graças a estas propriedades, durante a eletrólise na região de descarga de água, ânodos DDB promovem a produção de radicais hidroxil fracamente adsorvido, não seletivo e que mineralizam completamente poluentes orgânicos:

$$DDB + H_2O \rightarrow DDB(^{\bullet}OH) + H^+ + e^- \quad (9)$$

$$DDB(^{\bullet}OH) + R \rightarrow DDB + CO_2 + H_2O \quad (10)$$

Apesar das inúmeras vantagens dos eletrodos de diamante, seu alto custo e, especialmente, as dificuldades em encontrar um substrato adequado para a deposição da fina camada de diamante são as suas principais desvantagens. Os filmes de diamante, muito estáveis, são depositados principalmente em silício, tântalo, nióbio, e tungstênio, mas estes materiais não são adequados para utilização em larga escala, pois um substrato de silício é muito quebradiço, enquanto tântalo, nióbio e tungstênio são muito caros (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

BOYE *et al.,* 2006; FLOX, *et al.,* 2006; SIRES *et al.,*2006*;* BRILLAS, *et al.,* 2005 têm demonstrado que a oxidação eletroquímica com DDB é muito eficaz para a completa mineralização de compostos recalcitrantes como, herbicidas, medicamentos, corantes, etc. Os experimentos realizados, em condições estacionárias, utilizando um reator de fluxo revelam que a remoção de poluentes é praticamente independente do pH, mas torna-se mais rápido com o aumento da concentração de herbicida, densidade de corrente, temperatura, e a taxa de fluxo do líquido. Eles relataram que o decaimento do herbicida segue uma cinética pseudo-primeira ordem, e que estes compostos orgânicos persistentes são destruídos principalmente por reação com •OH produzido na superfície do DDB, enquanto é gerado oxidantes fracos, tais como H_2O_2 e os íons peroxodissulfato, mas com pouca influência sobre a decadência do COT.

Quando o DDB é usado, outros agentes oxidantes mais fracos, como peroxodissulfato, peroxodicarbonato e peroxodifosfato, também podem ser formados competitivamente com espécies de oxigênio reativo, reações parasitas, a partir da oxidação anódica de bissulfato (orsulfato), bicarbonato e fosfato presentes no eletrólito:

$$2HSO_4^- \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^- \quad (11)$$

$$2HCO_3^- \rightarrow C_2O_6^{2-} + 2H^+ + 2e^- \quad (12)$$

$$2PO_4^{3-} \rightarrow P_2O_8^{4-} + 2e^- \quad (13)$$

Como também, as reações parasitas da redução eletroquímica de H_2O_2 na superfície do cátodo e da sua conversão em oxigênio gasoso e água, segundo as Equações 14 e 15 (BRILLAS *et al.,* 2009):

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \quad (14)$$

$$2H_2O_2 \rightarrow O_{2(g)} + 2H_2O \quad (15)$$

3.4.2.4. Eletrólitos suporte

Uma outra abordagem possível para aumentar a taxa de degradação é investigar o efeito de eletrólito suporte. NaCl é um dos meios mais atraentes na área de eletrocatálise, devido ao seu impacto direto sobre a tecnologia eletroquímica. A vantagem deste processo é a formação das espécies oxidantes poderosas. Estas espécies oxidantes são responsáveis por promover a degradação de compostos orgânicos mais rápido, conforme as Equações (6) e (8) (AQUINO NETO e DE ANDRADE, 2009).

Como o DSA® é considerado um ânodo ativo, os superóxidos ficam adsorvidos quimicamente na superfície do eletrodo, diminuindo assim o seu poder oxidativo (DBIRA *et al*., 2015; SOLANO *et al*., 2015 (b)). Em meio de cloreto, os compostos orgânicos sofrem a ação competitiva tanto do M($^{\bullet}$OH) quanto das espécies de cloro ativas presentes no meio, conforme as Equações (5), (6) e (8) (THIAM *et al.*, 2015)

Da mesma forma, os ânodos de DDB apresentam excelentes propriedades catalíticas para formar radicais hidroxil a partir da oxidação da água (Equação (16)). Esses radicais podem reagir com o hipoclorito eletrogerado favorecendo a formação de cloretos em alta oxidação

(clorato e perclorato) durante a eletrólise de compostos orgânicos em meio clorídrico (Equações (17) - (19)) (BRITO *et al*., 2016).

$$H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ + e^- \quad (16)$$

$$ClO^- + {}^{\bullet}OH \rightarrow ClO_2^- + H^+ + e^- \quad (17)$$

$$ClO_2^- + {}^{\bullet}OH \rightarrow ClO_3^- + H^+ + e^- \quad (18)$$

$$ClO_3^- + {}^{\bullet}OH \rightarrow ClO_4^- + H^+ + e^- \quad (19)$$

Estudos recentes demonstraram que ânodos de DDB podem realizar ativação eletroquímica de íons sulfato para radicais sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) (RADJENOVIC *et al*., 2013; FARHAT *et al*., 2015; FARHAT *et al*., 2017; RADJENOVIC e PETROVIC, 2017).

Os radicais $SO_4^{\bullet-}$ ($E° = 2,5 \sim 3,1$ V) são produzidos na eletro-oxidação no ânodo DDB por dois mecanismos possíveis: (i) oxidação direta do sulfato; (ii) reação de H_2SO_4 ou HSO_4 com $^{\bullet}OH$ eletrogerado (Equações (20), (21) e (22)) (SERRANO *et al*., 2002; DAVIS *et al*., 2014; CHEN *et al*., 2018)

$$SO_4^{2-} \rightarrow SO_4^{\bullet-} + e^- \quad (20)$$

$$HSO_4^- + {}^{\bullet}OH \rightarrow SO_4^{\bullet-} + H_2O \quad (21)$$

$$H_2SO_4 + {}^{\bullet}OH \rightarrow SO_4^{\bullet-} + H_3O^+ \quad (22)$$

3.4.2.5 Eletro-Fenton (EF)

PEOAs baseados na geração de H_2O_2 também têm recebido grande atenção para tratamento de água. Estes processos envolvem o fornecimento contínuo de H_2O_2 a uma solução aquosa ácida a partir da redução de dois elétrons de oxigênio gasoso, adicionados à solução como gás puro ou bolhas de ar (BRILLAS *et al.*, 2009):

$$O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (23)$$

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um produto químico poderoso e versátil, uma vez que reage como um redutor, bem como um oxidante. É eficaz em todo o intervalo de pH, tem alto potencial de oxidação (E = 1,763 a pH 0 e E = 0,878 a pH 14) e, sendo líquido, é fácil de usar, porém é uma substância química perigosa.

O transporte, manuseamento e armazenamento de H_2O_2 são potencialmente perigosos, devido à sua forte oxidação, a sua decomposição, a sua reatividade e corrosividade. Por estas razões, pode ser conveniente gerar continuamente H_2O_2 no local sempre que necessário, eliminando assim qualquer necessidade de compra, expedição e armazenamento.

Os materiais de eletrodos utilizados no processo de eletrossíntese de H_2O_2 são cátodos à base de carbono, como grafite (QIANG *et al.,* 2002), (DO and CHEN, 1993), (DO and CHEN, 1994 (a)) , (DO and CHEN, 1994 (b)), carbono vítreo reticulado (ALVAREZ-GALLEGOS and PLETCHER, 1998), (GYENGE and OLOMAN, 2005), (GYENGE and OLOMAN, 2003), feltro de carbono (DIRANY *et al*., 2012), (YAHYA *et al*., 2014), (EL-GHENYMY *et al*., 2014) ou feltro de grafite (VATANPOUR *et al*., 2009) ou eletrodos de difusão de gás (EDG) (AGLADZE *et al*., 2007), (HARRINGTON and PLETCHER, 1999), (ALCAIDE *et al*., 2002), (ALCAIDE *et al*., 2003), (BRILLAS *et al*, 1995), (POZZO *et al*, 2005).

O processo de eletro-Fenton (EF) tem despertado grande interesse da comunidade científica porque esse tratamento pode ser usado para remover uma grande variedade de poluentes orgânicos, incluindo pesticidas (NIDHEESH and GANDHIMATHI, 2012) e (ROSALES *et al*., 2012). Esta tecnologia combina o tratamento clássico de Fenton com a oxidação eletroquímica.

A combinação de OE com produção de H_2O_2 catódico corresponde ao processo denominado OE-H_2O_2. A capacidade de oxidação de H_2O_2 pode ser melhorada no processo EF (GARCIA-SEGURA *et al*., 2016). No processo eletro-Fenton, usado para degradar poluentes orgânicos tóxicos e refratários, o H_2O_2 eletrogerado reage com íons ferrosos para produzir radicais hidroxil altamente reativos com o pH ~ 3 (YAHYA, *et al*., 2014), (EL-GHENYMY *et al*., 2014), (AMMAR *et al*., 2006), (CRUZ-GONZÁLEZ *et al*., 2012), (GARCIA-SEGURA *et al*., 2016), como mostrado na Equação (24). Portanto, o aumento da geração de H_2O_2 é a principal preocupação com o sistema eletro-Fenton (ZHOU *et al*., 2013), (PANDIYAN *et al*., 2015), (LE *et al*., 2015), (NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2012), (BRILLAS e MARTÍNEZ-

HUITLE, 2015). Uma vez que esta reação ocorre em meio ácido, pode alternativamente ser escrito como Equação (25).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^{-} \quad (24)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + H_2O \quad (25)$$

$$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+} \quad (26)$$

O reagente de Fenton pode ter diferentes funções de tratamento, dependendo da relação $[H_2O_2]$ / $[Fe^{2+}]$. Quando a quantidade de Fe^{2+} excede a de peróxido de hidrogênio, o tratamento tende a apresentar um efeito de coagulação química. Já com a relação $[H_2O_2]$ / $[Fe^{2+}]$ contrária, o tratamento tem o efeito de oxidação química (NEYENS e BAYENS, 2003; JULIO *et al.*, 2006).

Embora a reação de Fenton seja estudada extensamente, não há um consenso na razão $[H_2O_2]$ / $[Fe^{2+}]$ que proporciona os melhores resultados (PÉREZ *et al*., 2002). Já para Alves (2004) a definição da faixa de dosagem de reagentes varia de acordo com o tipo de efluente e a faixa típica de relação $[H_2O_2]$ / $[Fe^{2+}]$ é de 5:1 a 25:1 em massa.

O uso do EF apresenta importantes vantagens em comparação com o método do reagente tradicional de Fenton, incluindo: (i) fácil regulação da produção do H_2O_2 no local, (ii) maior velocidade de degradação de poluentes orgânicos, devido à regeneração mais rápida de Fe^{2+} no cátodo e (iii) menor custo operacional se variáveis experimentais são otimizados (MARTÍNEZ-HUITLE and. BRILLAS, 2009). No entanto, duas desvantagens principais são enfatizadas: (i) a sua aplicação a águas residuais ácidas no intervalo de pH 2-4 e (ii) o consumo de grandes quantidades de produtos químicos necessários para acidificar efluentes antes do tratamento e / ou para neutralizar as soluções antes da sua eliminação degradadas.

3.4.2.6 Fotoeletro-Fenton (FEF)

O processo FEF é a utilização simultânea do H_2O_2 gerado eletroliticamente na presença de Fe^{2+} (nas condições do EF) e irradiado com luz UVA artificial sobre a solução (ALMEIDA *et al.,* 2012; GARCÍA-SEGURA *et al.,* 2012; MOREIRA *et al.,* 2013; FLORENZA *et al.,* 2014; SOLANO *et al.,* 2015 (a)). Esta luz provoca primordialmente a fotodescarboxilação de

complexos de Fe (III) com ácidos carboxílicos gerados por degradação de compostos aromáticos e heteroaromáticos pela Equação 28 (GARCÍA-SEGURA *et al.,* 2016).

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \quad (27)$$

$$Fe(OOCR)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet} \quad (28)$$

A solução de irradiação com UVA promove vários processos fotoquímicos que propiciam a oxidação orgânica, destacando-se duas: (i) a fotorredução de hidroxocomplexos de Fe (III) por meio da Equação (27) produzindo ˙OH homogêneo (BRILLAS *et al.,* 2009; POURAN *et al.,* 2015), e (ii) a fotodescarboxilação de complexos de carboxilato de Fe (III) gerados por uma reação de transferência de carga de ligando a metal seguindo a expressão geral (28) (GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2011).

3.4.2.7 Fotoeletro-Fenton Solar (FEFS)

Em fotoeletro-Fenton (FEF), a solução tratada por EF é irradiada com uma lâmpada UVA de λ_{max} = 360 nm (BRILLAS *et al*., 2003, 2004; PERALTA-HERNÁNDEZ *et al*., 2006; GUINÉA *et al.,* 2008; SKOUMAL *et al.,* 2008, 2009; WANG *et al*., 2008). Uma variante deste PEOA é o processo de FEF solar (FEFS) que utiliza a luz solar (λ> 300 nm) como fonte de energia renovável e econômica (FLOX *et al*., 2007; SKOUMAL *et al*., 2009).

Guinea, *et al.,* (2008) e Skoumal, *et al.,* (2008) informaram que a irradiação solar direta em soluções contidas em pequenos reatores acelera a decomposição de orgânicos no FEFS em comparação com o FEF devido à maior taxa de produção de ˙OH pela Equação (27) resultante da maior intensidade de fóton fornecida ao sistema, pois as lâmpadas UV fornecem cerca de 6 W cm^{-2}, enquanto a radiação solar fornece cerca de 30 W cm^{-2} acelerando a reação. Em conclusão, o método FEFS é mais benéfico para a remediação de água que o FEF, não só porque é uma fonte de energia renovável e sem custo energético, mas também por sua capacidade superior de mineralizar poluentes orgânicos.

3.5 Oxidação Avançada do Glifosato

Na literatura, alguns trabalhos relacionados à oxidação do glifosato estão disponíveis. Este tópico, no entanto, faz uma breve coleta das informações mais relevantes referentes ao

assunto. A Tabela 4 apresenta o estado da arte sobre a degradação e mineralização do glifosato realizada em POAs e PEOAs.

Tabela 4: Processos oxidativos avançados empregados na degradação e mineralização do herbicida glifosato.

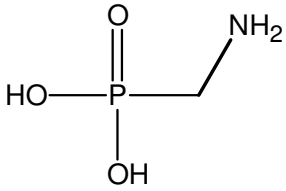
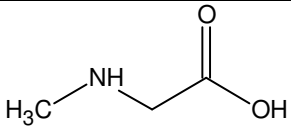
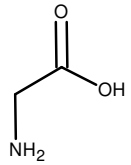
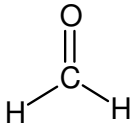
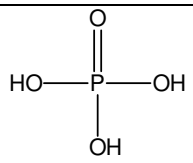
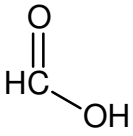
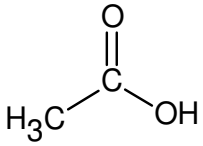
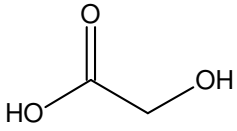
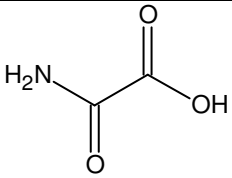
Método	Condições Experimentais	Observações	Referências
Foto-Fenton	C_0= 2x10^{-4} M, pH= 2,8, [Fe(III)]= 5x10^{-5} M, [H_2O_2]=1x10^{-2} M, T= 25 °C, V= 300 mL, luz= 14 W	Mineralização de 35 % em 120 min.	Huston e Pignatello, 1999.
Eletrooxidação em DSA®	C_0= 1000 mg.L^{-1}, j= 50 mA.cm^{-2}, pH= 3, V= 50 mL, Na_2SO_4, T= 25 °C	Mineralização de 24 % em 240 min.	Aquino Neto e de Andrade (2009, b)
H_2O_2/UV	C_0= 0,30 mM, pH= 7, [H_2O_2]= 2,35 mM, T= 25 °C,V= 110 cm^3, Luz= 40 W	Mineralização de 29 % em 300 min.	Manassero *et al*., 2010
OE e eletro-MnO_2 em DSA®	C_0= 0,1 mM, j = 0,5 a 10 mA.cm^{-2} pH= 3, 5, 7 e 9 [Na_2SO_4]= 0,1 M MnO_2 = 0,25 mM	OE R%= 40% eletro-MnO_2 R%=80%. 2h	Lan *et al*., 2013
OE em DDB	[C_0]= 100 mg.dm^{-3} [NaCl]= 3000 mg.dm^{-3} V=0,6 dm^3 j = 100 mA.cm^{-2}	Mineralização de 100 % após 125 min.	Rubí-Juárez *et al*., 2016 (a)
Foto; OE; foto/OE em DDB	[C_0]= 100 mg.dm^{-3} [Na_2SO_4]= 3000 mg.dm^{-3} V=0,6 dm^3 j = 100 mA.cm^{-2} e luz= 4 W	Mineralização do foto 0 %, da OE 87 % e foto/OE 100 % em 180 min.	Rubí-Juárez *et al*., 2016 (b)
OE; OE-H_2O_2 e Eletro-Fenton em RuO_2/Ti e RuO_2/Ti revestida com feltro ACF	[C_0]= 0,5 mM [Na_2SO_4]= 0,1 M j = 0,36 A vazão de O_2 = 100 mL.min^{-1}, [Fe^{2+}] = 1,0 mM e pH = 3.	Mineralização de 50 % após 360 min.	Lan *et al*.,2016

Como pode ser visto, Rubí-Juárez *et al*., 2016 (a) e (b) utilizaram o ânodo de DDB e atingiram uma mineralização de 100 % do composto. Eles analisaram a influência do eletrólito de suporte e a densidade de corrente aplicada na produção dos oxidantes gerados e quantificaram os íons da mineralização do glifosato. Já Aquino Neto e Andrade (2009, b), Lan *et al*., 2013 e Lan *et al*., 2016 utilizaram o ânodo de DSA® não conseguiram total mineralização. Isso indica que os eletrodos de DDB são mais eficientes na degradação do glifosato que os ânodos baseados em óxidos metálicos.

Pesquisas realizadas sugerem que o ataque do radical hidroxil a molécula do glifosato, de início, ocorra no rompimento das ligações C-N e C-P (Lan *et al*., 2016), por isso, alguns trabalhos registram a presença inicial de três subprodutos o AMPA, glicina e sarcosina.

Aquino Neto e de Andrade, (2009(b)) estudaram a degradação do glifosato por oxidação eletroquímica e identificaram 2 subprodutos dos quais os identificados foram a sarcosina e o AMPA e os inorgânicos NO_3^- e PO_4^{-3}. Outros autores, como: Manassero *et al*., (2010), Chen *et al*., (2007), Lan *et al*., (2013), Ndjeri *et al*., (2013), Echavia *et al*., (2009) também estudaram a degradação do glifosato e identificaram alguns subprodutos. A Tabela 5 mostra os principais subprodutos de degradação identificados por esses autores.

Tabela 5: Identificação dos subprodutos de degradação do glifosato.

Composto	Estrutura química	Referências
Ácido aminometilfosfônico		Aquino Neto e de Andrade, (2009(b)); Chen *et al.,* (2007); Ndjeri *et al*., (2013); Echavia *et al*., (2009).
Sarcosina		Aquino Neto e de Andrade, (2009); Chen *et al.,* (2007); Lan *et al*., (2013); Echavia *et al*., (2009).
Glicina		Manassero *et al*., (2010); Lan *et al*., (2013); Ndjeri *et al*., (2013).
Formaldeído		Manassero *et al*., (2010); Ndjeri *et al*., (2013).
Ácido fosfórico		Chen *et al*., (2007); Ndjeri *et al*., (2013).
Ácido fórmico		Manassero *et al*., (2010).
Ácido acético		Chen *et al*., (2007); Lan *et al*., (2013).
Ácido glicólico		Lan *et al*., (2013); Echavia *et al*., (2009).
Ácido oxâmico		Lan *et al*., (2013).

Diante do exposto, nota-se que os trabalhos mais recentes utilizaram POA baseados na oxidação eletroquímica para degradação de glifosato em meio aquoso. Seguindo a mesma tendência observada na literatura, o presente estudo objetiva o estudo da OE, EF, FEF e FEFS para degradar o glifosato padrão e comercial, utilizando os ânodos DSA® ou DDB e o cátodo de aço inoxidável na oxidação eletroquímica e o ânodo de DDB com o cátodo de difusão de gás de carbono politetrafluoretileno para os outros processos. Por meio do decaimento do carbono orgânico total em função do tempo, foi avaliada a influência das variáveis: material anódico, densidade de corrente, suporte eletrólito e pH, além da sinergia dos processos EF com a eletrogeração de H_2O_2 reagindo com os íons ferrosos, FEF com a luz UV e FEFS com a luz solar.

Capítulo 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

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

4.1 Materiais

Foram utilizados o herbicida comercial Glifosato 480 Agripec (Nufarm), Ficha de informações no ANEXO I, e o glifosato padrão com 99 % de pureza adquirido da Fluka (Sigma&Aldrich). O Glifosato 480 Agripec é um composto líquido que apresenta coloração amarela com concentração efetiva de glifosato de 480 $g.L^{-1}$ (48% m:v). Os sais Na_2SO_4 e NaCl (Vetec), aplicados nas concentrações de 0,025 M a 0,15 M, foram empregados como base eletrolítica nos experimentos. Todas as soluções foram preparadas com água de elevado grau de pureza obtida a partir de um sistema de água ultrapura da Gehaka, modelo MS 2000. O pH inicial da solução foi ajustado com NaOH (Synth), HCl (Synth) ou H_2SO_4 (Synth).

4.1.1 Preparo dos efluentes

O volume adotado para as soluções preparadas foi de 0,1 L. As soluções de glifosato foram preparadas de forma a obter um teor de carbono orgânico total (COT) de 100 $mg.L^{-1}$ (BOYE *et al*., 2003; CAVALCANTI *et al*., 2013; GARCIA-SEGURA *et al*., 2014; GARCIA-SEGURA *et al*., 2016), tendo em vista que o processo de oxidação eletroquímica é aplicado como tratamento terciário.

A concentração adequada do produto 480 Agripec para atingir tal concentração foi feita por meio da análise de COT de amostras diluídas. Obteve-se, então, que a adição de 46,66 µL do produto em 100 mL de água ultrapura elevou o COT ao teor requerido, obtendo-se uma concentração inicial de 224 $mg.L^{-1}$ do glifosato na solução.

Já as soluções preparadas com glifosato padrão adicionando-se 0,0466 g do produto em um volume de 100 mL de água ultrapura, obtendo-se uma concentração inicial de 466 $mg.L^{-1}$ do glifosato, o que equivale a 100 $mg.L^{-1}$ de COT.

4.2 Aparato experimental

O reator utilizado nos experimentos foi uma célula cilíndrica de vidro de mistura perfeita e aberta (Figura 6).

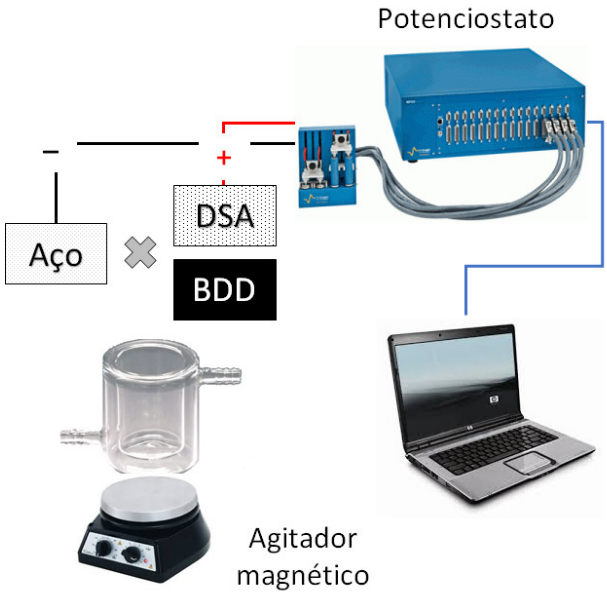


Figura 6: Esquema experimental para a oxidação eletroquímica.

Todos os experimentos foram executados em condições galvanostáticas sendo as densidades de corrente (10, 20, 30 e 40 mA.cm^{-2}) aplicadas pelo potenciostato-galvanostato BIOLOGIC, VMP3 num tempo total de 180 minutos. Como ânodos foram utilizados dois diferentes eletrodos: uma placa com 14,76 cm² do ânodo expandido DSA® (DeNora, Brasil) constituído por Ti/$Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ e uma placa de silício (Si/BDD) de 10,5 cm² com uma dopagem de 15 µg de boro (Electrocell Europe A. S., Dinamarca). Como cátodo foi utilizada uma placa perfurada de aço inox 316® com 22,62 cm². Para o Eletro-Fenton o cátodo foi substituído por um eletrodo de difusão de gás de carbono-politetrafluoretileno (PTFE) (Sainergy fuel cell, Índia). Para o fotoeletro-Fenton (Figura 7) foi adicionado uma lâmpada de LED de 9 W na superfície do reator e para o fotoeletro-Fenton solar a lâmpada foi substituída pela luz solar. A distância entre o ânodo e o cátodo, em todos os experimentos, foi fixada em 1 cm. As soluções foram mantidas sob regime de agitação constante por meio do agitador magnético FISATOM, 752ª. O pH das soluções foi ajustado e medido com o pHmetro IONLAB, pHB 500.

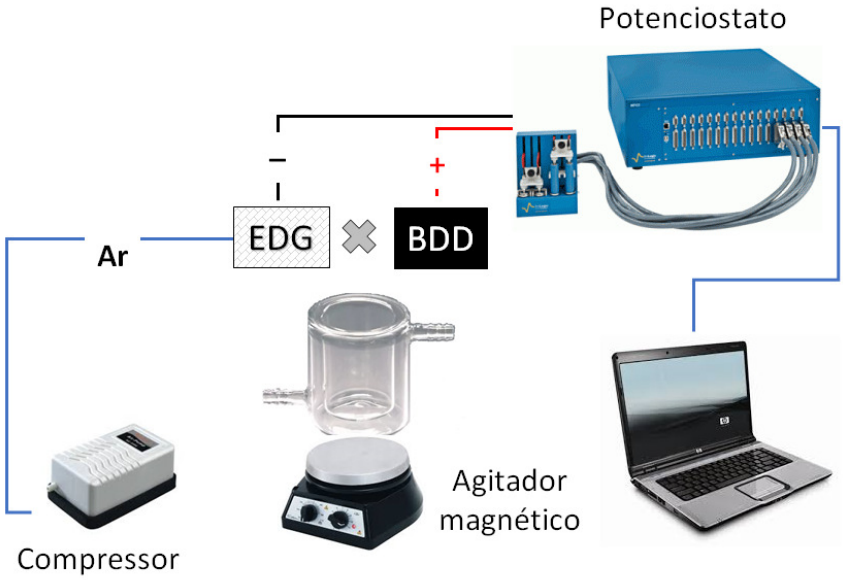


Figura 7: Esquema experimental para o Eletro-Fenton.

Primeiramente serão executados experimentos com os produtos glifosato comercial e padrão no eletrodo de DSA® e posteriormente DDB avaliando as variáveis: densidade de corrente (10, 20, 30 e 40 $mA.cm^{-2}$), pH (3,0, 5,0, 7,0 ou 9,0) e concentração do eletrólito suporte (0,025, 0,050, 0,075 e 0,15 M) a fim de comparar a eficiência de degradação dos mesmos por processo de oxidação eletroquímica.

4.3 Procedimento Experimental

4.3.1. Qualificação e quantificação do glifosato

Para a quantificação do glifosato em seu estudo de degradação e detecção de seus subprodutos foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu – UFLC 20 A) equipado com: amostrador automático (modelo SIL-$20A_{HT}$ UFLC) com um *Loop* de injeção de 100 µL, um desgaseificador (modelo DGU-$20A_{3R}$), bomba binária (modelo LC-20ADx), forno (modelo CTO-20A), detector espectrofotométrico com arranjo de diodos (modelo SPD-M20A) e módulo de comunicação (modelo CBM-20ª) acoplado a um espectrômetro de massa 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 10 µl, temperatura da coluna a 30 °C, coluna Shim-pack XR-ODS (100 mm x 2,0 mm, 2,2

µm), a faixa de λ monitoradas no detector espectrofotométrico de 190 a 800 nm, e razão carga massa (m/z) de 50 a 1.000 Da no detector de massas. A fase móvel empregada foi uma mistura de água:acetonitrila (A:B) + 0,1% de ácido fórmico a um fluxo de 0,2 mL.min^{-1} com o sistema gradiente descrito na Tabela 6. Para a fragmentação iônica, detecção por MS e confirmação dos picos, os parâmetros operacionais fixados foram: potencial do capilar: 4500 V, nebulizador: 0,3 bar, fluxo de gás: 4,0 L.min^{-1} e temperatura do gás: 180 °C. Para o glifosato injetou-se padrões nas concentrações 0,05; 0,1; 0,4; 0,8 e 1,0 mg.L^{-1} para a curva baixa e 1,25; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 e 40,0 mg.L^{-1} para a curva alta. Já para o AMPA injetou-se as concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0 mg.L^{-1}.

Tabela 6: Gradiente de eluição para o sistema cromatográfico utilizado.

Gradiente de eluição		
Tempo (min.)	H_2O (%)	Acetonitrila (%)
0,01	98	2
1,00	98	2
3,00	2	98
4,00	2	98
4,50	98	2
6,00	Stop	

4.3.2. Identificação e quantificação dos ácidos carboxílicos

Para a detecção dos subprodutos no estudo de degradação do glifosato foi utilizado o cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu – UFLC 20 A) com detector espectrofotométrico com arranjo de diodos (modelo SPD-M20A). As condições de análises foram: volume de injeção de 20 µl, temperatura da coluna de 30 °C, coluna Supelcogel^{TM} H (30 cm x 7,8 mm, 9 µm) e pré-coluna Supelguard C-610H (5 cm x 4,6 mm, 9 µm), faixa de λ monitorada no detector espectrofotométrico 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.

4.3.3. Identificação e quantificação dos íons

Os íons inorgânicos gerados durante o processo de mineralização foram quantificados utilizando o cromatógrafo de íons 930 Compact IC Flex da Metrohm com detecção condutimétrica, injeção de 20 µL, coluna analítica packing Metrosep A SUPP 5 (150 x 4,0 mm, 5 µm), pré-coluna Metrosep A SUPP 4/5 Guard, a temperatura de 25 °C e amostrador automático Compact autosampler. A fase móvel empregada foi 3,2 mM de carbonato de sódio (Na_2CO_3) + 1,0 mM bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$), com um fluxo de 0,7 mL min^{-1}, em um sistema isocrático. As curvas analíticas foram construídas utilizando padrões de íons como: fluoreto, cloreto, brometo, nitrato, fosfato, sulfato, clorato, clorito e hipoclorito nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 $mg.L^{-1}$ utilizando água ultrapura para as diluições. Já para a amônia foi utilizada a coluna Metrosep C 4 - 150/4.0 a temperatura de 25 °C. A fase móvel empregada foi 1,7 mM de ácido nítrico (HNO_3) + 0,7 mM de ácido dipicolínico ($C_7H_5NO_4$) com um fluxo de 0,9 mL min^{-1} em sistema isocrático e volume de injeção de 10 µl.

4.3.4 Determinação do Carbono Orgânico Total (COT)

O COT foi determinado por meio de cálculo teórico e por procedimento analítico. Utilizou-se um analisador de carbono da Shimadzu (TOC-L total organic carbon analyzer), que utiliza como método de medida a oxidação por combustão catalítica a 680°C e método de detecção por infravermelho não dispersivo (NDIR), o qual permite analisar o CO_2 decorrente da oxidação catalítica dos compostos orgânicos, com um volume de injeção variável de 10 a 2.000 µL. Primeiramente foi medido o teor de carbono total (CT) das amostras e, posteriormente, foi purgado ar a fim de extrair o CO_2 dissolvido e medir o teor de carbono inorgânico (CI). O COT foi calculado pela subtração do CI ao CT.

Cálculo do COT teórico

O carbono orgânico é determinado como dióxido de carbono após a incineração do material orgânico numa amostra. Deve-se fazer a correção para o carbono inorgânico originalmente presente na amostra. O valor teórico do COT é calculado a partir da Equação 29:

$$COT_{total} = \frac{12\ x\ (^{g\ de\ Carbono}/_{mol})}{PM_{molécula}(^{g\ da\ molécula}/_{mol})} \left[Concentração, {}^{g\ da\ molécula}/_{l\ de\ solução}\right] \qquad (29)$$

Sendo 12 a massa molar do carbono, *x* é a quantidade de carbonos existente na molécula, PM é a peso molecular do composto. Ou seja, o COT é calculado pela massa molecular do carbono (12) multiplicado pela quantidade de carbonos existente na amostra, dividido pela massa molecular da molécula, multiplicado pela concentração utilizada do composto

4.3.5 Percentual de mineralização e parâmetros energéticos

O teor de remoção da concentração do glifosato e do COT foi expresso em porcentagem (%) como mostra a Equação 30:

$$\text{Re}\,moção(\%) = \frac{(C_{inicial} - C_{final})x100}{C_{inicial}} \tag{30}$$

Onde: $C_{inicial}$ é a concentração inicial do glifosato, antes do tratamento, e C_{final} é a concentração final do glifosato, após o tratamento.

Quando o COT é medido, a eficiência de corrente de mineralização (ECM) num dado momento *t* (em h) pode ser estimada a partir da Equação 31 (FLOX *et al*., 2007 e SKOUMAL *et al*.,2008):

$$ECM(\%) = \frac{nFV(\Delta COT)}{4{,}32x10^{7}\,mIt}x100 \tag{31}$$

No qual ΔCOT é o decaimento experimental do COT (em $mg.L^{-1}$) no tempo de eletrólise t, F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), V é o volume da solução de trabalho (L), I é a intensidade da corrente (A), *n* refere-se ao número de elétrons trocados no processo de mineralização do composto que é 20 assumindo a Equação 32 na qual ele é convertido em CO_2 e NO_3^-, PO_4^{3-}, 4,32 x 10^7 é um fator de conversão para homogeneização de unidades (3600 sh^{-1} x 12.000 mg C mol^{-1}), e *m* é o número de átomos de carbono do composto estudado (3 átomos de carbono).

$$C_3H_8NO_5P + 8H_2O \rightarrow 3CO_2 + NO_3^- + PO_4^{3-} + 24H^+ + 20e^- \tag{32}$$

Operando em I constante (em A), o consumo específico de energia por unidade de volume (CE) e unidade de massa COT (CE_{COT}) são obtidos a partir da seguinte expressão (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009 e RUIZ *et al*., 2011):

$$CE_{COT}\,(kWh(gCOT)^{-1}) = \frac{E_{cell}It}{(\Delta COT)V} \tag{33}$$

No qual E_{cell} é a diferença média do potencial da célula (em V), t é o tempo de eletrólise (em h), V é o volume da solução (em L) e (ΔCOT) são os abatimentos experimentais do COT (em $mg.L^{-1}$).

4.3.6 Geração do peróxido de hidrogênio

Antes de começar a eletrogeração de peróxido de hidrogênio tem que fazer a curva analítica e para isso é necessário fazer a padronização do H_2O_2 para confirmação da concentração. Primeiro, preparou-se uma solução estoque (H_2O_2 – 0,033 M) a partir da qual foram efetuadas diferentes diluições para as seguintes concentrações: 0,825 mM, 1,65 mM, 3,3 mM, 6,6 mM, 19,8 mM, 26,4 mM e 33 mM utilizadas para padronização do H_2O_2.

Em seguida foi realizada a titulação do H_2O_2 por uma solução padrão de $KMnO_4$ – 20 mM como agente titulante que se reduz ao passo em que o H_2O_2 se oxida ao entrarem em contato em meio ácido (H_2SO_4) resultando numa solução de cor rosada (dada pelo excesso $KMnO_4$) após a completa oxidação do peróxido de hidrogênio. A descrição da reação de oxirredução é descrita pelas Equações 34 e 35:

$$MnO^{4-} + 2e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \tag{34}$$

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^- \tag{35}$$

A estequiometria elaborada com os reagentes informados anteriormente resulta na seguinte Equação global (36):

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 4\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,KHSO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,O_2 + 8\,H_2O \tag{36}$$

A partir da qual se deduz que são necessários dois mols de permanganato de potássio para reagir com cada 5 mols de peróxido de hidrogênio. Para titulação foram preparadas soluções contendo 1 ml do H_2O_2, 10 mL da solução H_2SO_4 – 10% e 10 mL de água ultrapura e a solução titulante foi $KMnO_4$ – 20 mM. A partir do volume de $KMnO_4$ gasto na titulação, foi possível determinar a concentração de H_2O_2 (Equação 37).

$$M_{(H_2O_2)} = V_{KMnO_4}(mL)x0{,}02M(_{KMnO_4})x(5/2) \quad (37)$$

Para construção da curva analítica, foi utilizado o método colorimétrico baseado na formação do complexo de cor amarela $Ti(O_2)SO_4$, com comprimento de onda de 408 nm (EISENBERG, 1943), que é produto da reação química entre o $TiOSO_4$ e a H_2O_2.

$$TiOSO_4 + H_2O_2 \rightarrow Ti(O_2)SO_4 + H_2O \quad (38)$$

A Figura 8 apresenta o fluxograma com a execução das variáveis deste estudo.

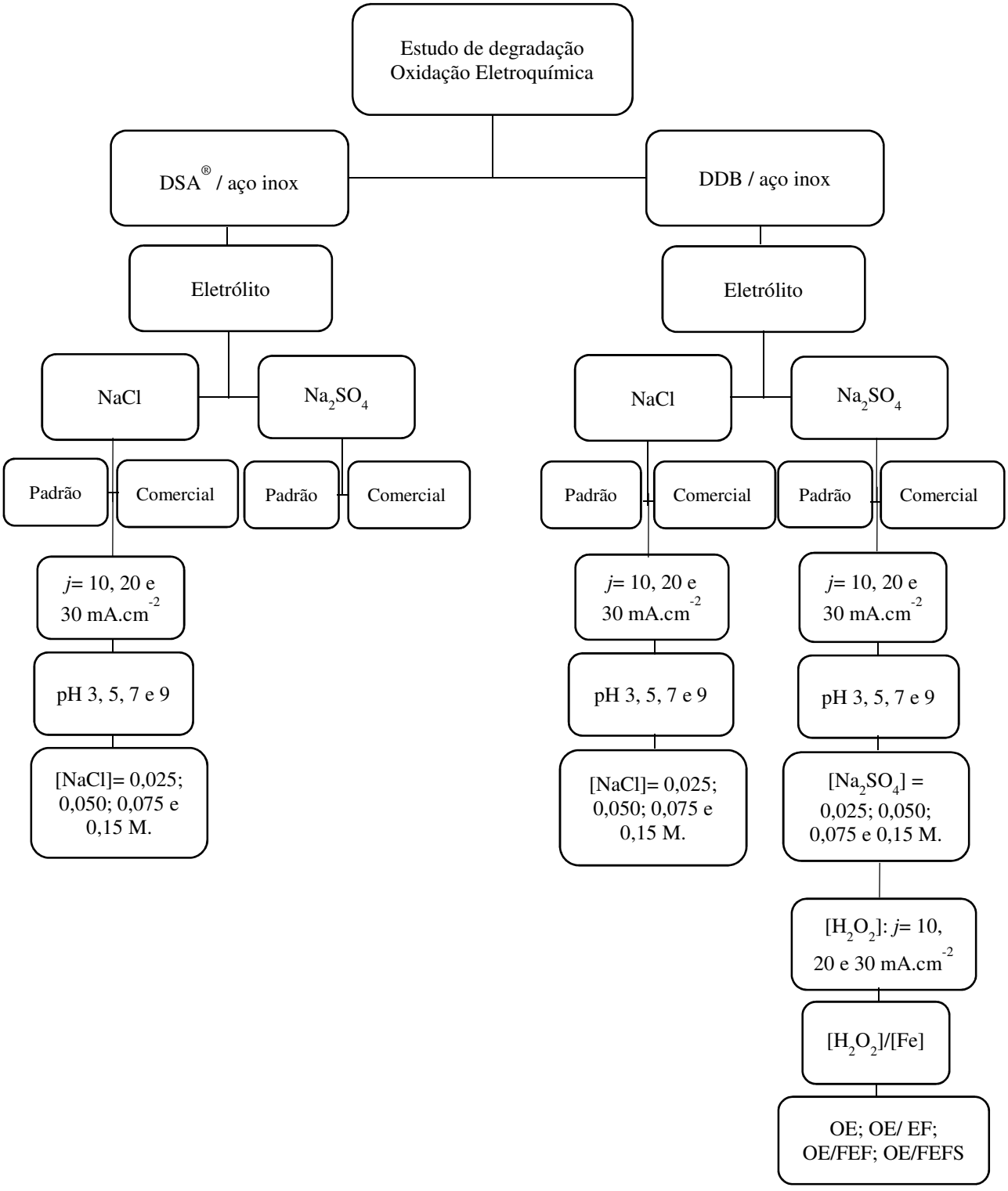


Figura 8: Esquema de execução das variáveis adotadas em função da apresentação desse trabalho.

Capítulo 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados serão apresentados e discutidos nesse capítulo. Com o objetivo de verificar a eficiência a mineralização do composto pelo processo de OE utilizando diferentes tipos de anodo: ativo (DSA®) e não ativo (DDB), foi realizado o estudo variando a densidade de corrente, o pH em 3, 5, 7 e 9 e os eletrólitos suporte (Na_2SO_4 e NaCl) em 0,025, 0,050, 0,075 e 0,15 M para verificar qual condição tem um melhor rendimento.

O teor de carbono orgânico (COT) e a cinética da reação dos compostos foram determinados experimentalmente em função do tempo.

Para facilitar a compreensão dos resultados obtidos, nesta seção serão apresentadas os resultados e discussões sobre o tratamento do glifosato utilizando o ânodo de DSA® e posteriormente, as eletrólises desse efluente serão comparadas ao processo de oxidação eletroquímica realizado com o ânodo de DDB.

Foram realizadas eletrólises do glifosato padrão e comercial durante 180 min., variando-se a densidade de corrente aplicada de 10 a 40 $mA.cm^{-2}$, eletrólito suporte (Na_2SO_4 e NaCl), pH (3, 5, 7 e 9) e concentração do eletrólito (0,025 a 0,15 M).

5.1 Estudo da Oxidação Eletroquímica - Utilizando o ânodo DSA®

Efeito da densidade de corrente

A densidade de corrente é um fator importante que afeta a cinética de eletrólise e economia do processo e é uma variável que influencia o funcionamento da quantidade de radicais hidroxil gerados pelo PEOAs (FLORENZA *et al*., 2014). Ele corresponde à relação entre a corrente aplicada e a superfície do eletrodo de trabalho (RABAAOUI *et al*., 2013).

Para verificar a influência da densidade de corrente, algumas condições foram fixadas: carbono orgânico total inicial (COT_0) = 100 $mg.L^{-1}$, pH = 3 e variou-se *j* (10, 20, 30 e 40 $mA.cm^{-2}$). Os resultados da mineralização do glifosato, devido ao processo de oxidação eletroquímica são apresentados nas Figuras 9 e 10.

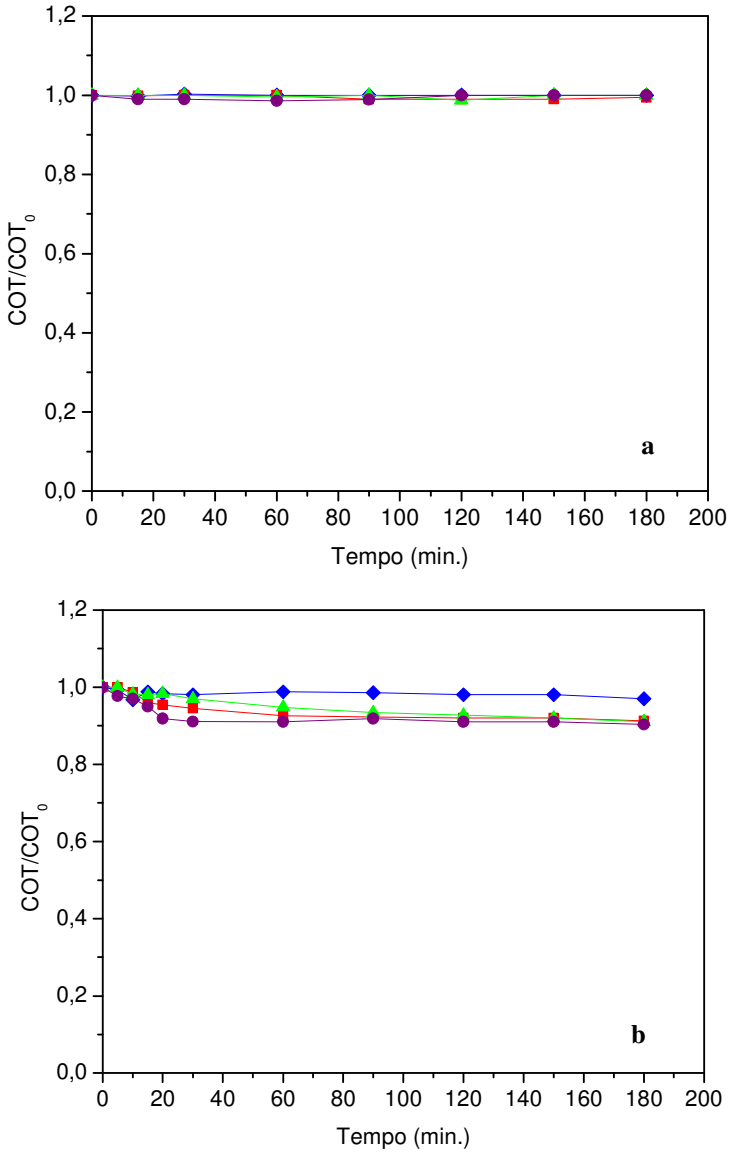


Figura 9: Efeito da densidade de corrente (*j*) no processo de OE utilizando o ânodo de DSA® à pH 3 e 0,05M de Na_2SO_4, (a) glifosato padrão e (b) glifosato comercial. (♦)10 mA.cm^{-2}, (■) 20 mA.cm^{-2}, (▲) 30 mA.cm^{-2} e (●) 40 mA.cm^{-2}.

Pode-se notar que, com o eletrólito suporte Na_2SO_4, os teores de degradação não foram significativos com utilização do DSA® removendo apenas 9,64% do COT comercial e o padrão permaneceu constante. Isto está de acordo com os estudos de Malpass *et al.*, 2006, os quais estudaram a oxidação eletroquímica da atrazina utilizando o ânodo de DSA® e a maior remoção de COT (33,2%) foi obtida quando o NaCl foi utilizado, já para todos os outros eletrólitos estudados ($NaNO_3$, $NaClO_4$, Na_2SO_4, NaOH e H_2SO_4) removeram entre 6 e 9%.

A Figura 10 apresenta os resultados da variação da densidade de corrente utilizando o eletrólito suporte NaCl.

Para avaliar o papel deste parâmetro na mineralização do glifosato, soluções contendo 100 mg.L^{-1} de COT com NaCl 0,15 M a pH 3,0 foram tratadas por oxidação eletroquímica a *j* entre 10,0 mA.cm^{-2} e 40 mA.cm^{-2} utilizando ânodos Ti /$Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$.

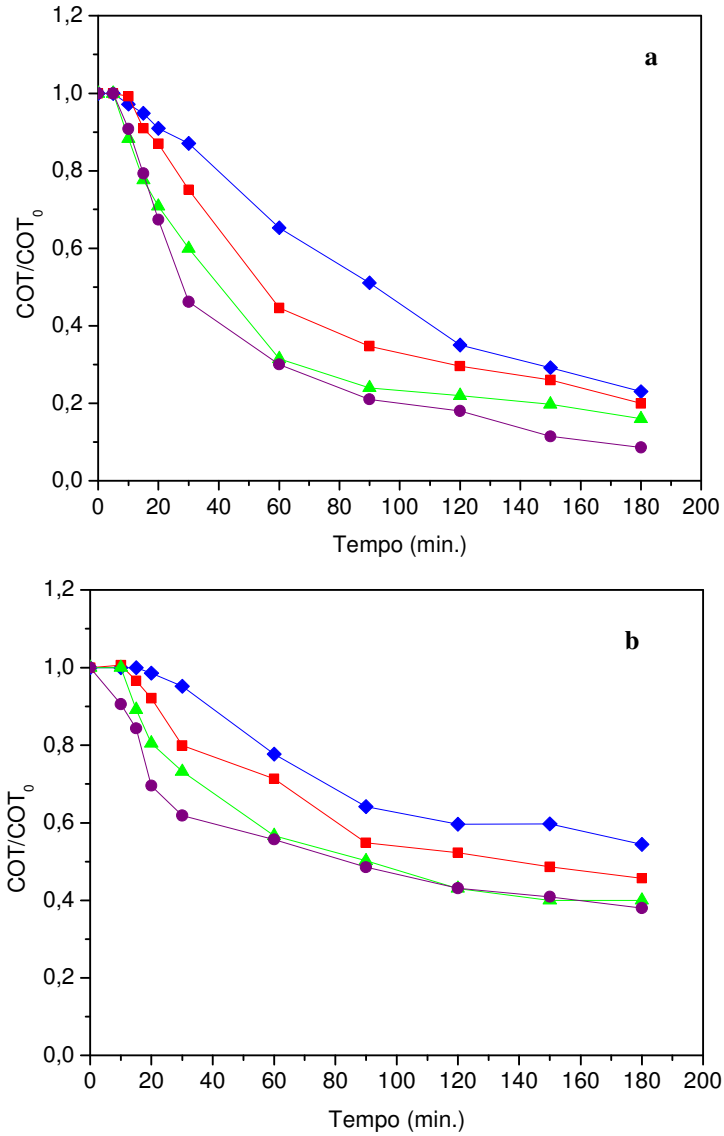


Figura 10: Efeito da densidade de corrente (*j*) no processo de OE utilizando o ânodo de DSA® à pH 3 e 0,15 M de NaCl, (a) glifosato padrão e (b) glifosato comercial. (♦) 10 mA.cm^{-2}, (■) 20 mA.cm^{-2}, (▲) 30 mA.cm^{-2} e (●) 40 mA.cm^{-2}.

Os resultados apresentados na Figura 10 mostram uma cinética de mineralização mais rápida para o aumento dos valores de *j* aplicados ao tratar soluções de glifosato puro com abatimentos de COT de 77% para 10,0 mA.cm^{-2}, 80% para 20,0 mA.cm^{-2}, 84% para 30,0 mA.cm^{-2} e 91% para 40,0 mA.cm^{-2}. Essa tendência é explicada pelo maior acúmulo de oxidantes eletrogerados (espécies reativas de oxigênio e espécies ativas de cloro) quando houve o aumento das densidades de correntes aplicadas. No entanto, diferenças notáveis são

observadas no tratamento de formulações comerciais de glifosato. Como observado na Figura 10 (b), há uma diminuição na remoção de COT sob condições idênticas de tratamento do glifosato padrão, que devem estar associadas à diferente composição de orgânicos presentes na matriz da formulação comercial. Apesar de grandes remoções de COT terem sido observadas com o aumento de *j*, foi obtido uma remoção idêntica em correntes mais altas (Figura 10(b)). A cinética de mineralização muito parecida para *j* aplicada acima de 30 $mA.cm^{-2}$ poderia estar associada à um maior fornecimento de elétrons, chegando a condição em que as reações saem da zona de controle difusional e começa a gerar a reação de desprendimento de oxigênio e consequentemente diminui a geração do cloro ativo, o que resulta no aumento de reações parasíticas que consomem elétrons entregues em processos indesejáveis que não conduzem à mineralização, reduzindo assim a eficiência da capacidade de oxidação eletroquímica, COE (GARCIA-SEGURA *et al*., 2018 (a); LLANOS *et al*., 2014). Estas reações parasitárias envolvem primordialmente a oxidação de M(•OH) a oxigênio de acordo com a reação (39) ou a posterior oxidação de espécies ativas de cloro a espécies oxidantes não ativas como o clorato de acordo com a reação (40) (MOREIRA *et al*., 2017; MOSTAFA *et al*., 2018).

$$M(^{\bullet}OH) \rightarrow 2M + O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (39)$$

$$ClO + 2H_2O \rightarrow ClO_3^- + 4H^+ + 3e^- \quad (40)$$

Um aumento no *j* aplicado resulta apenas em um consumo de energia principal completamente desnecessário com menor eficiência da COE.

Efeito do pH

O pH da solução é um fator importante no tratamento de águas residuais para definir as condições de contorno de novas tecnologias de tratamento de água. O glifosato é um ácido aminofosfônico que existe em diferentes especiações iônicas como uma série de *Zwitterion* (íon dipolar que possui caráter ácido e básico ao mesmo tempo (anfótero)) dependendo do pH da solução (CHAMBERLAIN *et al*., 1996; PRATA, 2002). O glifosato mostra uma estrutura zwiteriônica dependente do pH (MORILLO *et al*., 1994), conforme representado na Figura 11.

Como os grupos fosfato e carboxílico têm maior caráter ácido que o amônio, a molécula perde primeiramente os hidrogênios ligados a oxigênio, e apenas na última dissociação aquele ligado ao nitrogênio (AMARANTE JÚNIOR *et al*., 2002).

As diferentes formas de *zwitterion* do glifosato podem apresentar reatividade diferente desempenhando um papel fundamental no desempenho degradativo da COE (RUBÍ-JUÁREZ *et al*., 2016(b)).

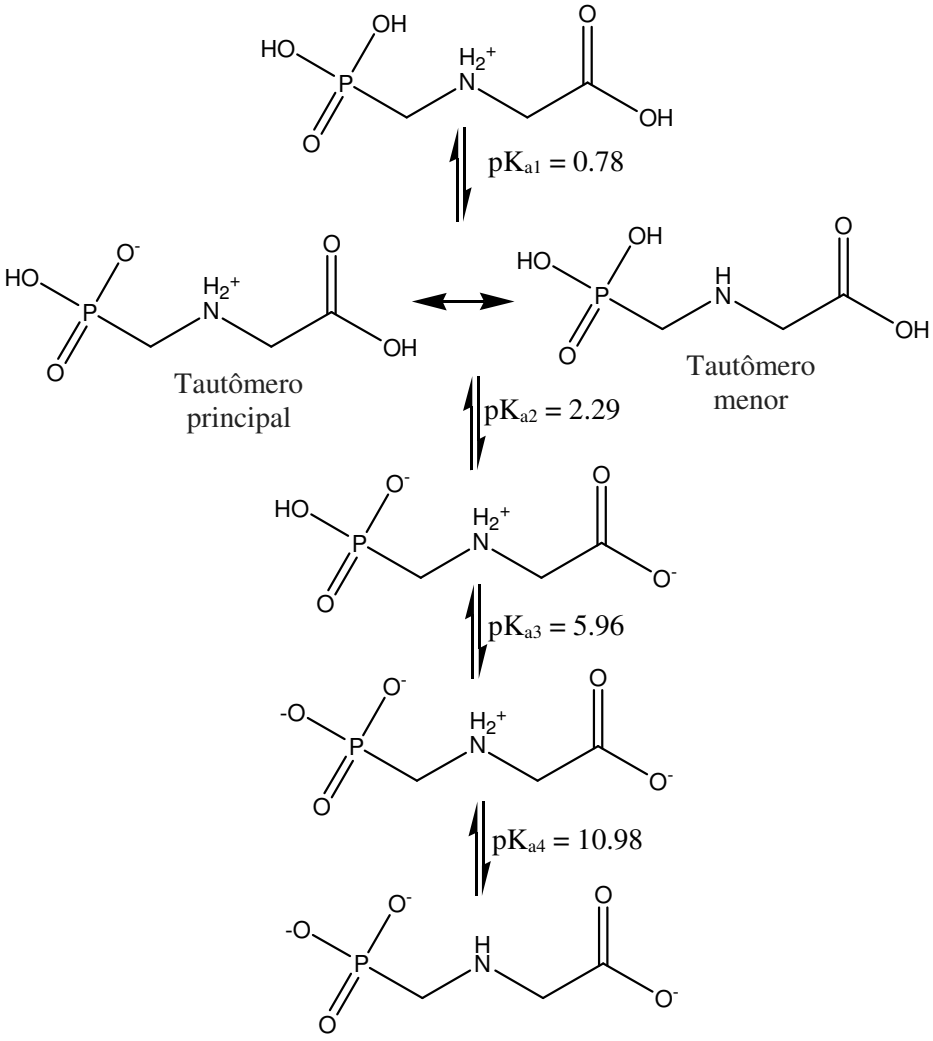


Figura 11: Especiação da molécula do glifosato em função do pH.

Ao escolher j = 10 mA.cm^{-2} como condição de trabalho na etapa anterior, pois é necessário verificar os efeitos sinérgicos dos próximos parâmetros, foram fixadas algumas condições, como [COT_0]= 100 mg.L^{-1}, densidade de corrente= 10 mA.cm^{-2} e variou-se o pH (3, 5, 7 e 9). Os resultados da mineralização estão na Figura 12.

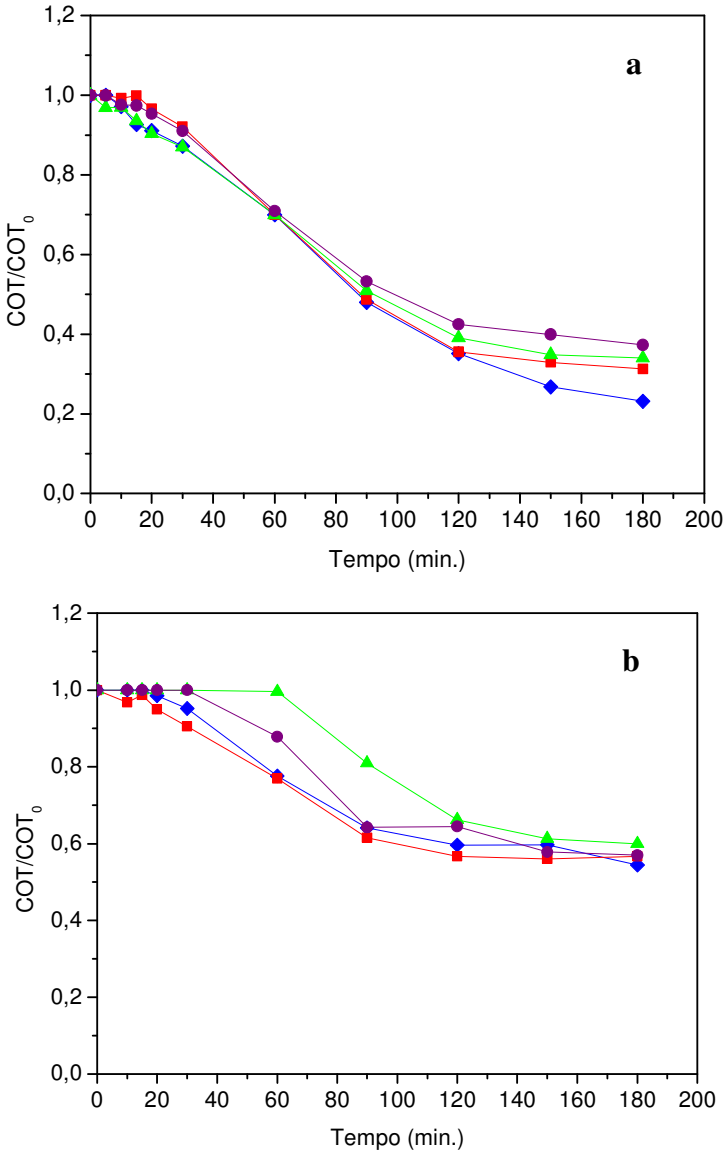


Figura 12: Efeito do pH no processo de OE utilizando o ânodo de DSA® com [COT_0]= 100 mg.L^{-1} utilizando [NaCl] = 0,15 M e *j*= 10 mA.cm^{-2}. (♦) pH 3, (■) pH 5, (▲) pH 7 e (●) pH 9. (a) Glifosato padrão e (b) Glifosato comercial.

Os resultados apresentados na Figura 12 mostram a influência do pH na taxa de mineralização atingível em tempos idênticos de eletrólise. A maior porcentagem de redução de COT de 77% é alcançada em pH 3,0 quando comparado com os 62% do pH 9,0. Melhores desempenhos foram apontados em meio ácido para o glifosato padrão. A oxidação mais rápida de orgânicos pelo tratamento eletroquímico sob pH ácido pode também ser explicada pela dependência do pH na distribuição de espécies ativas de cloro e sua capacidade oxidativa. Note que Cl_2 (aq) (E^o = 1,36 V / SHE) e HClO (E^o = 1,49 V / SHE), a espécie oxidante predominante em meio ácido, apresentam maior potencial de redução padrão e maior capacidade oxidativa que o ClO^- (E^o = 0,89 V / SHE) (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2015; DEBORDE e VON GUNTEN, 2008). No entanto, esta tendência não é notória no tratamento da matriz complexa

das formulações comerciais de glifosato. Esse comportamento diferente pode ser explicado pela diferente especiação de adjuvantes e aditivos em função do pH que pode afetar sua oxidabilidade por espécies de cloro ativo, o que tem um efeito direto sobre o desempenho de mineralização do tratamento eletroquímico. Além disso, para o eletro-Fenton, o melhor pH é o 3. Portanto, este pH foi escolhido para ser usado nos próximos experimentos.

Efeito da variação da concentração do eletrólito suporte

A concentração do eletrólito de suporte tem um impacto direto na condutividade da solução tratada, o que afeta a COE em termos de consumo de energia (MOREIRA *et al*., 2017; GARCIA-SEGURA *et al*., 2018(a)). No entanto, há um efeito adicional com impacto direto no desempenho da COE. A eletrogeração de espécies ativas de cloro compete diretamente com a formação de M(•OH) e superóxidos no ânodo DSA® expandido Ti/$Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$. Neste contexto, a concentração de NaCl como eletrólito de suporte define a extensão de cada reação e a quantidade de espécies ativas de cloro liberadas sob condições operacionais idênticas (THIAM *et al*., 2015; PEREIRA *et al*., 2015; MALPASS *et al*., 2006).

A Figura 13 ilustra a influência positiva do aumento do teor de cloreto na mineralização do glifosato pelo tratamento eletroquímico com porcentagem crescente de remoção de COT de 18%, 44%, 60%, e 77% é alcançada depois de 180 minutos de eletrólise de soluções contendo 0,025 M de NaCl, 0,050 M de NaCl, 0,075 M de NaCl e 0,15 M de NaCl, respectivamente. A maior taxa de mineralização é observada quando o aumento da concentração do eletrólito suporte resulta no maior transporte de massa do íon Cl para o eletrodo, melhorando a formação de Cl_2 e HClO de acordo com a reação (5, pág. 16) e (7, pág. 16). A principal reação da evolução de cloro com os resultados de Ti/$Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ na inibição da eletrogeração competitiva de superóxidos como oxidantes e reações heterogêneas estão apresentadas nas reações (2, pág. 13) e (8, pág. 17), por conseguinte, melhora o desempenho da COE (PANIZZA e CERISOLA, 2009; FAJARDO *et al*., 2017(a); FAJARDO *et al*., 2017(b)).

Os efeitos da matriz estão presentes no tratamento de formulações de pesticidas comerciais com glifosato. Percebe-se a menor porcentagem de remoção de COT atingida e a cinética de mineralização mais lenta. Um período de ativação é claramente observado para baixas concentrações de NaCl, o que sugere que a degradação inicial de aditivos orgânicos presentes na mistura complexa compete com o glifosato por espécies reativas de oxigênio e espécies ativas de cloro.

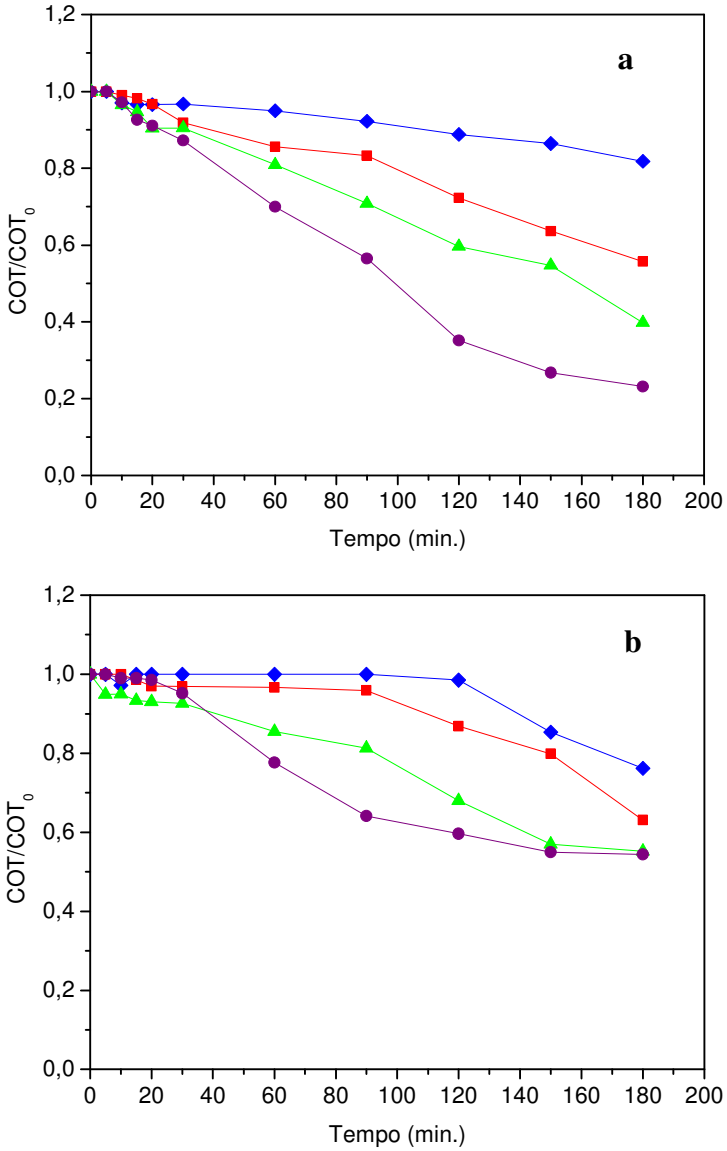


Figura 13: Efeito da variação da concentração do NaCl no processo de OE com o ânodo de DSA®, [COT_0]= 100 mg.L^{-1}, (a) glifosato padrão e (b) glifosato comercial à pH 3 e 10 mA.cm^{-2}.(♦) 0,025 M, (■) 0,050 M, (▲) 0,075 M e (●) 0,15 M.

Parâmetros energéticos do processo

Quando o COT é medido, a eficiência de corrente de mineralização (ECM) num dado momento *t* (em h) pode ser estimada. As Figuras 14, 15 e 16 indicam os valores calculados de eficiência de corrente de mineralização (ECM) com base na Equação 31 e consumo energético (CE), Equação 33, do glifosato padrão.

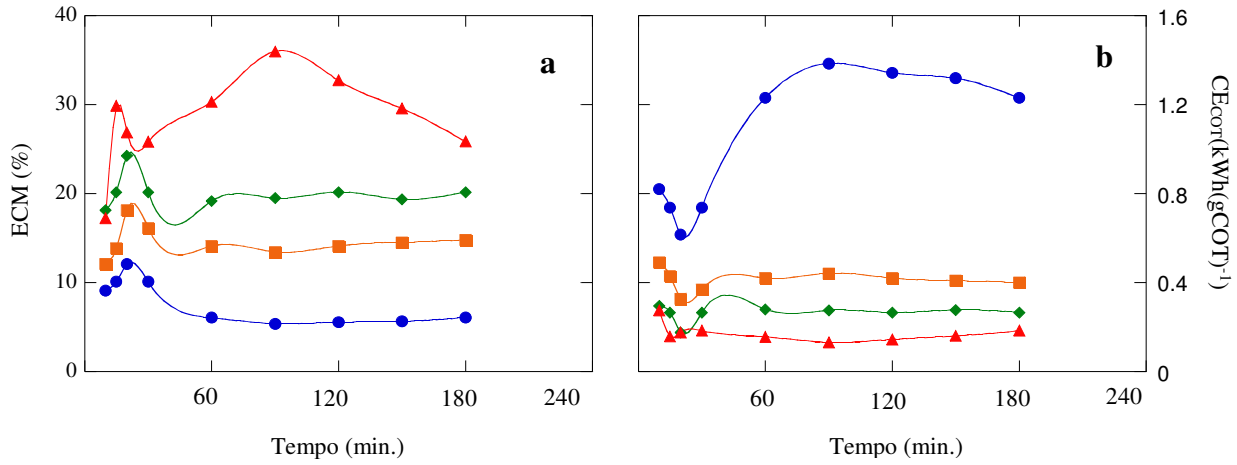


Figura 14: (a) Eficiência de corrente de mineralização e (b) consumo de energia para o tratamento eletroquímico de 100 mg L^{-1} de COT de glifosato a pH = 3,0, j = 10 mA cm^{-2} sob diferentes concentrações de NaCl [(●) 0,025 M, (■) 0,050 M, (♦) 0,075 M e (▲) 0,15 M].

A Figura 14 mostra os valores calculados para a eficiência da corrente de mineralização (ECM) e consumo de energia (CE) para cada condição experimental discutida acima. A análise das tendências do ECM destaca a presença de um estágio de ativação no início do tratamento eletroquímico, com um aumento concomitante de ECM associado à eletrogeração e acúmulo de espécies de cloro ativo em solução (PEREIRA *et al*., 2015; MALPASS *et al*., 2006).

Observa-se também uma diminuição da eficiência após 90 min de tratamento que pode ser explicado pela formação de espécies como ácidos carboxílicos que dificilmente são mineralizados pelo tratamento eletroquímico (MOREIRA *et al*., 2017; GARCIA-SEGURA *et al*., 2018 (a)).

Como discutido para o efeito da concentração inicial de NaCl, o aumento na concentração de eletrólito de suporte resulta em maior produção de espécies de cloro ativo que justifica o maior ECM observado em ordem crescente 0,025 M> 0,050 M> 0,075 M> 0,15 M. Também é observado uma diminuição da CE com o aumento do NaCl não só associada ao melhor desempenho, mas também à menor resistência ôhmica devido ao aumento da condutividade da solução (THIAM *et al*., 2015; THIAM *et al*., 2018). Este efeito impacta consideravelmente na CE associada ao tratamento de oxidação eletroquímica e custo operacional.

A Figura 15 indica os valores calculados de eficiência de corrente de mineralização (ECM) e do consumo energético (CE) para variação do pH.

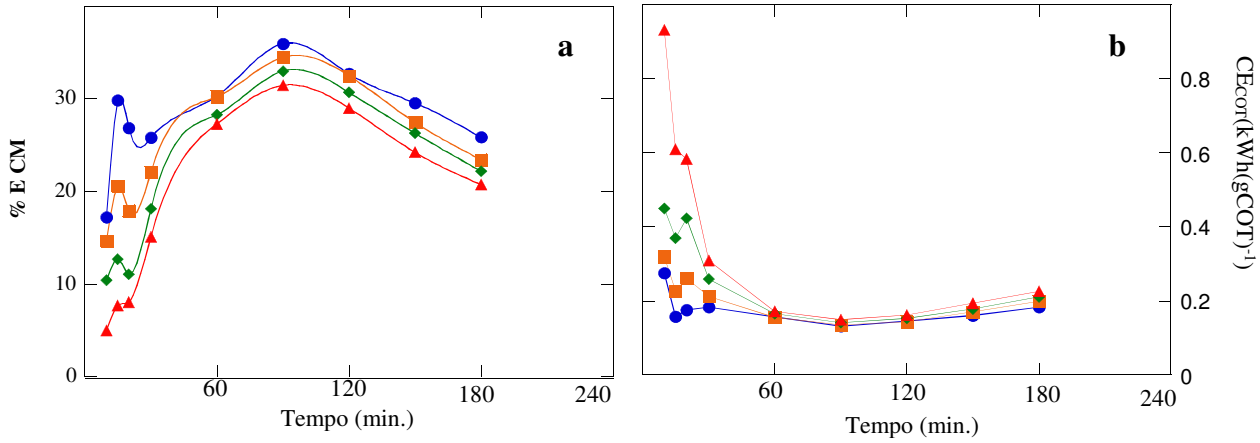


Figura 15: (a) Eficiência de corrente de mineralização e (b) consumo de energia para o tratamento eletroquímico de 100 mg L^{-1} de COT de glifosato a j = 10 mA cm^{-2} com NaCl 0,15 M sob diferentes pH [(●) 3,0, (■) 5,0, (♦) 7,0 e (▲) 9,0].

No caso do pH, menores diferenças foram observadas para eletrólise de longa duração sob j = 10 mA.cm^{-2} e NaCl 0,15 M. No entanto, diferenças notórias são observadas nas fases iniciais do tratamento, devido às diferentes capacidades oxidativas da distribuição de espécies ativas de cloro em função do pH, como discutido acima. Portanto, ECM mais baixo e CE mais alto são observados em pH mais alto, onde o oxidante mais fraco ClO^- é a espécie predominante em solução (GARCIA-SEGURA *et al.,* 2015; DEBORDE e VON GUNTEN, 2008).

A Figura 16 indica os valores calculados de eficiência de corrente de mineralização e do consumo energético para variação da densidade de corrente.

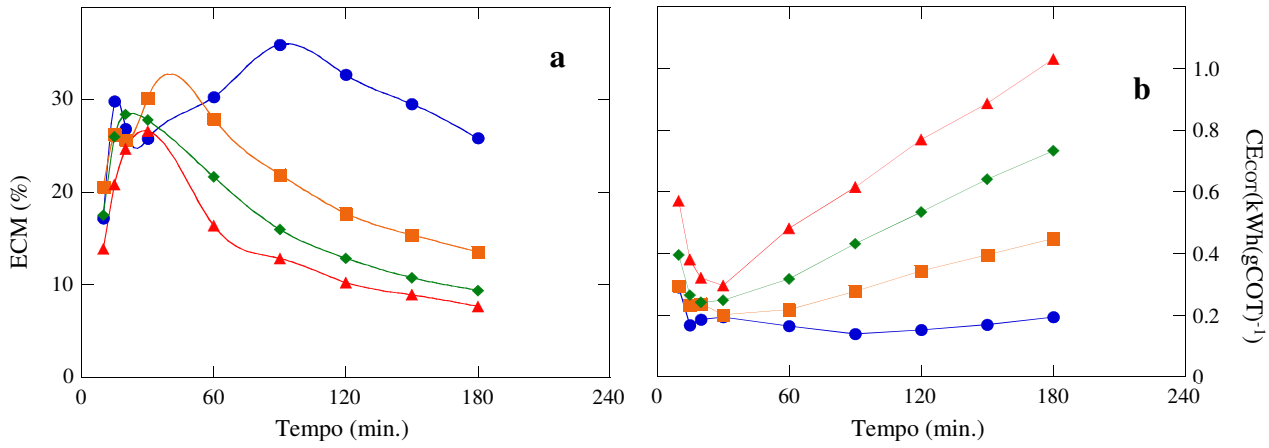


Figura 16: (a) Eficiência de corrente de mineralização e (b) consumo de energia para o tratamento eletroquímico de 100 mg L^{-1} de COT de glifosato em pH = 3,0 com NaCl 0,15 M sob diferentes j [(●) 10 mA cm^{-2}, (■) 20 mA cm^{-2}, (♦) 30 mA cm^{-2} e (▲) 40 mA cm^{-2}].

A variação do *j* aplicado mostra o impacto mais relevante em ambas as figuras de mérito, ECM e CE. Observa-se a diminuição nos valores máximos de ECM de ~ 35% a 10 $mA.cm^{-2}$ para ~ 12% a 40 $mA.cm^{-2}$ em tempos de tratamento idênticos. Esse resultado evidencia o aumento de reações parasitárias, como a evolução do oxigênio, que reduzem o desempenho geral (AQUINO *et al.,* 2014; FAJARDO *et al.,* 2017(a)). De fato, a redução na eficiência do processo de oxidação eletroquímica impacta diretamente no custo operacional. Observa-se que as necessidades de energia aumentam dramaticamente de ~ 0,2 kW h g^{-1} de COT a 10 $mA.cm^{-2}$ até ~ 1,0 kW h g^{-1} de COT a 40 $mA.cm^{-2}$.

A análise completa das figuras de mérito sugere que as condições ótimas do tratamento eletroquímico, a fim de maximizar o ECM e minimizar o custo definido pelo CE, são 0,15 M de NaCl a pH 3,0 sob j = 10 $mA.cm^{-2}$. Portanto, o entendimento dos mecanismos de degradação e da cinética de remoção do glifosato são discutidos para o tratamento de soluções de glifosato sob condições experimentais otimizadas.

Otimização da degradação do glifosato

Foram analisadas as concentrações do glifosato e de seu principal subproduto (ácido aminometilfosfónico (AMPA)) no LC/MS. Como um herbicida não seletivo, a análise do glifosato requer derivatização por causa da sua natureza anfotérica e fortemente polar (HAN *et al*., 2016). Apesar de não ser sensível no cromatógrafo líquido, conseguiu-se desenvolver uma metodologia para identificar e quantificar o glifosato neste equipamento, mesmo sem ser realizada a derivatização do composto antes da injeção. O Apêndice I (a) mostra a curva analítica e o Apêndice I (b) mostra o cromatograma do glifosato padrão na concentração de 50 $mg.L^{-1}$, com tempo de retenção de 1,6 min e o padrão do AMPA na concentração de 5 $mg.L^{-1}$, com tempo de retenção de 1,4 min. Obtido a identificação dos compostos foram construídas as curvas de calibração dos dois padrões.

Subprodutos gerados pela oxidação do glifosato foram identificados e quantificados durante o tratamento com 100 $mg.L^{-1}$ de glifosato puro com NaCl 0,15 M a pH 3,0 e aplicado com j = 10 $mA.cm^{-2}$ usando ânodos $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$, a fim de compreender o perfil evolutivo de intermediários orgânicos e inorgânicos, bem como explicar a via degradativa.

O decaimento do glifosato durante o tratamento de oxidação eletroquímica é plotado na Figura 17. A remoção completa do pesticida foi obtida após 150 min de eletrólise, comprovando a potencial da aplicabilidade desse processo eletroquímico como tratamento de remediação.

Uma análise mais aprofundada do decaimento da concentração revelou que a degradação do glifosato padrão pelo tratamento oxidativo eletroquímico obedeceu a uma cinética de pseudo-primeira ordem com uma constante de velocidade aparente (k_1) de 3,1 x 10^{-4} s^{-1} (R^2 = 0,992), ver painel de inserção Figura 17 (a). A análise do decaimento da concentração revelou que a degradação do glifosato comercial obedeceu a uma cinética de pseudo-primeira ordem com uma constante de velocidade aparente (k_1) de 2,75 x 10^{-5} s^{-1} (R^2 = 0,985), ver painel de inserção Figura 17 (b).

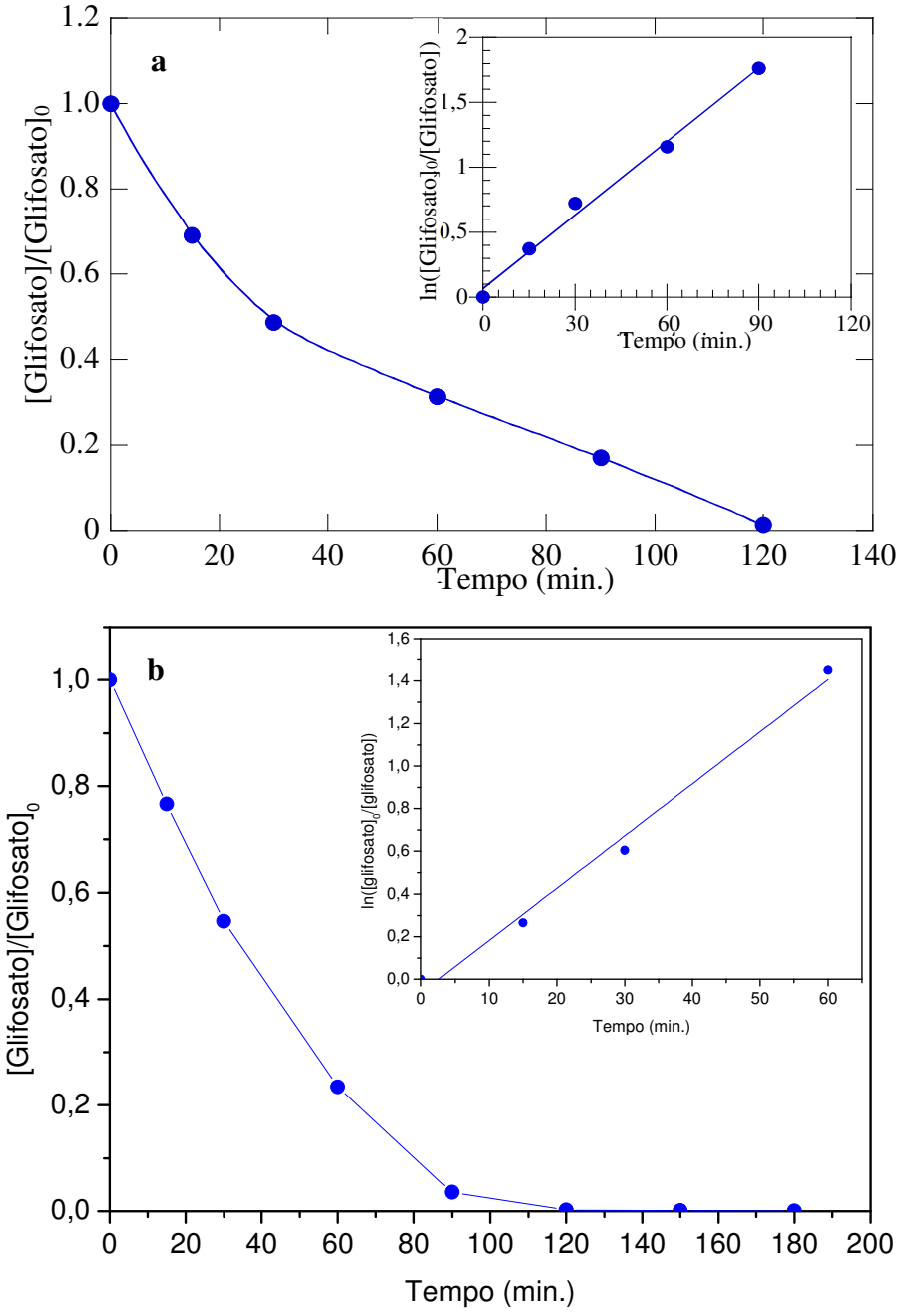


Figura 17: Decaimento da concentração de glifosato durante o tratamento eletroquímico de 100 mg L^{-1} de soluções de COT de glifosato com NaCl 0,15 M a pH 3,0 e j = 10 mA.cm^{-2} (a) padrão e (b) comercial. O painel de inserção mostra a análise cinética considerando um decaimento de pseudo-primeira ordem para a oxidação do glifosato.

A análise por LC-MS das amostras tratadas permitiu a identificação do AMPA. O AMPA tem toxicidade comparável ao glifosato e é conhecido como um dos principais produtos de degradação (VAN BRUGGEN *et al.*, 2018). A Figura 18 mostra o perfil de evolução do AMPA durante o tratamento de oxidação eletroquímica. A formação e acumulação contínuas de AMPA durante a eletrólise evidenciam uma via preferencial de degradação. A concentração máxima de 0,18 $mg.L^{-1}$ foi quantificada aos 90 min de tratamento no glifosato padrão, sendo completamente removida aos 150 min, coincidindo com a remoção completa do glifosato da solução. E máximo de 0,7 $mg.L^{-1}$ para o comercial em 120 min e removida até 0,1 $mg.L^{-1}$ em 150 min permanecendo constante até os 180 min. A concentração do AMPA no glifosato padrão foi em menor quantidade que a gerada no glifosato comercial, provavelmente, devido ao fato que no padrão não há outros compostos competindo na degradação, portanto, na medida que vai sendo gerado já pode ser degradado. Já os compostos presentes na formulação comercial podem atrapalhar a degradação do AMPA aumentando o acúmulo deste em solução.

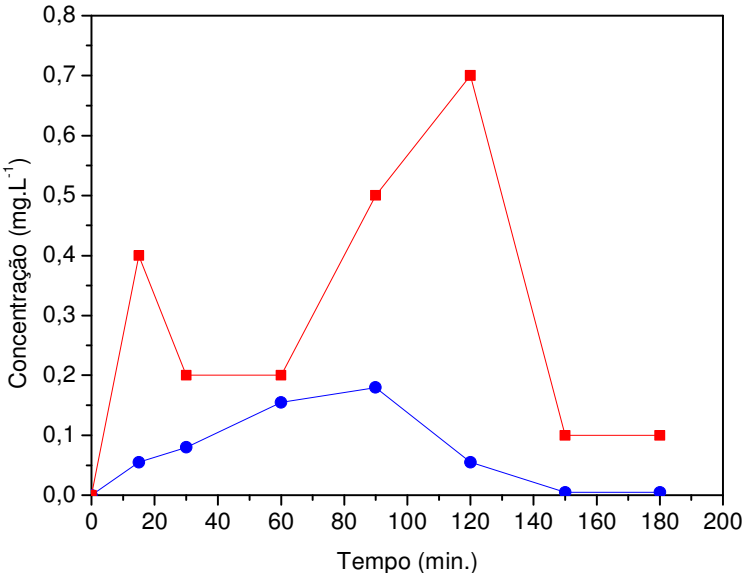


Figura 18: Curvas geração do AMPA em função do tempo utilizando o ânodo de DSA®, (●) glifosato padrão e (■) glifosato comercial.

Identificação dos ácidos carboxílicos

Para degradação do glifosato até a total mineralização, foram realizadas também curvas analíticas dos ácidos carboxílicos. As curvas analíticas e o cromatograma estão no Apêndice II.

Ao analisar no CLAE as amostras da degradação do glifosato comercial foi verificado a formação do ácido oxálico e para o glifosato padrão foram identificados 2 ácidos, o ácido oxálico e o ácido fórmico, os quais estão apresentados na Figura 19.

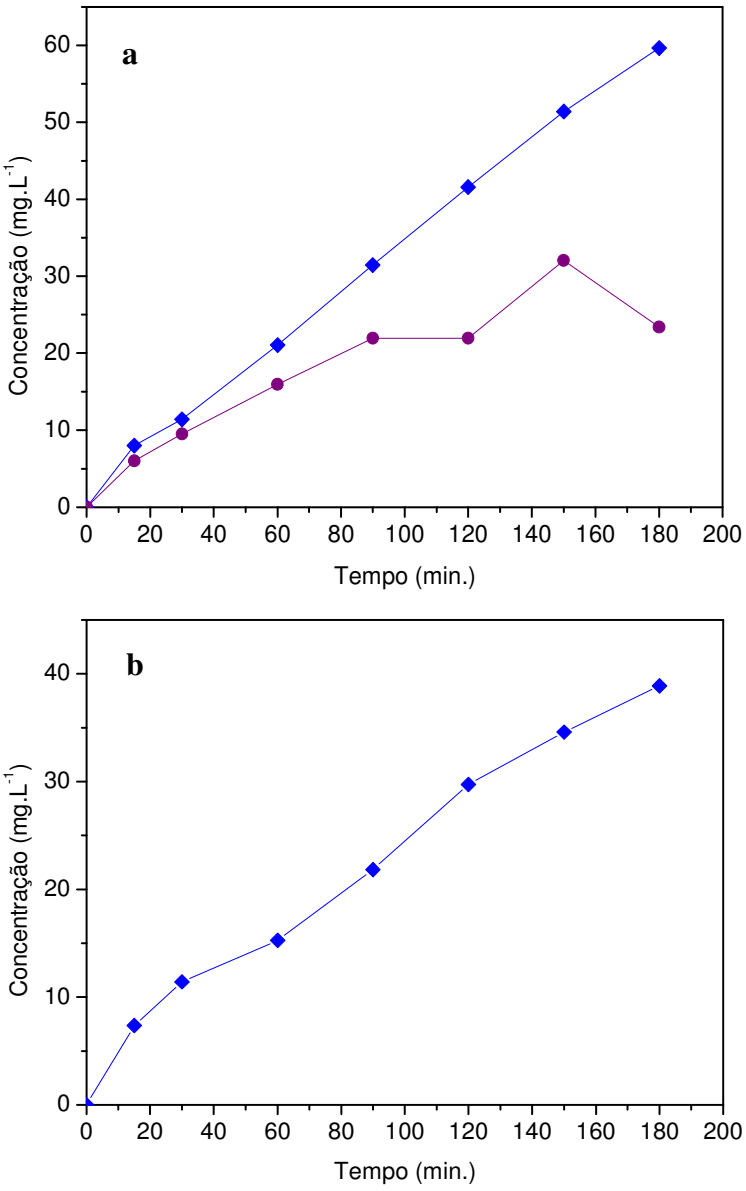


Figura 19: Curvas de geração dos ácidos carboxílicos em função do tempo utilizando o DSA® (a) para o glifosato padrão e (b) para o glifosato comercial. (♦) ácido oxálico e (●) ácido fórmico.

A degradação do glifosato padrão exibiu o acúmulo de ácido oxálico e ácido fórmico como produtos finais do tratamento de oxidação eletroquímica, como mostrado na Figura 19(a). Entretanto, o ácido acético também foi identificado sob o limite de quantificação. A concentração final dessas espécies em solução após 180 min de tratamento com oxidação eletroquímica foi de 59,65 $mg.L^{-1}$ (15,9 $mg.L^{-1}$ de COT) de ácido oxálico e 23,4 $mg.L^{-1}$ (6,1 $mg.L^{-1}$ de COT) de ácido fórmico, respectivamente.

Um balanço de massa rápido revelou que o COT remanescente em solução de 23,14 $mg.L^{-1}$ corresponde principalmente à soma da carga orgânica associada a ambos os ácidos (22 mg L^{-}

^{1} de COT). Estes resultados sugerem a alta eficiência do tratamento com oxidação eletroquímica na remoção completa do pesticida glifosato recalcitrante, resultando em produtos finais altamente biodegradáveis e inócuos.

A degradação do glifosato comercial formou apenas um ácido carboxílico, dentro dos ácidos estudados. A medida que a molécula do glifosato comercial era degradada, ácido oxálico foi gerado, alcançando uma concentração de 38,9 mg.L^{-1} (10,36 mg L^{-1} de COT) em 180 minutos.

Lan *et al*., (2016) estudaram a degradação do glifosato por processo eletroquímico. Eles identificaram ácido acético e ácido oxálico e concluíram que o aumento da concentração desses ácidos durante a degradação do glifosato também provou a clivagem da ligação do glifosato de C-P e C-N e subsequentemente a geração dos ácidos alifáticos.

Íons inorgânicos liberados

Para a mineralização da molécula do glifosato, além de CO_2 e H_2O, são liberados também alguns íons inorgânicos. Para avaliar a liberação de íons inorgânicos como NH_4^+, NO_3^- e PO_4^{3-} esperados da degradação do glifosato com grupos funcionais contendo N e P, essas espécies foram quantificadas por cromatografia iônica. A Figura 20 mostra que P é produzido como fosfato. Assim, acumula-se fosfato, atingindo a concentração máxima de 261 mg.L^{-1} após 150 min de eletrólise, coincidente com o tempo de remoção completa do glifosato (Figura 20). Este resultado demonstra a completa clivagem da ligação C-P durante o tratamento eletroquímico. Acúmulo de amônia ou nitrato não foi observado, o que é consistente com a redução total de nitrogênio observada. Este comportamento pode ser explicado pela cloraminação de amônia por espécies ativas de cloro, o que resulta em sua completa evolução como gás N_2, de acordo com a Equação (41) (GARCIA-SEGURA *et al*., 2018(b); DE VIDALES *et al*., 2016).

$$3HClO + 2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2O + 3HCl \quad (41)$$

Na Figura 20 (b) houve também a geração de 2,759 mg L^{-1} de nitrato (NO_3^-), um íon gerado na oxidação do glifosato e ainda 22,758 mg L^{-1} de hipoclorito (ClO^-) e 1,261 mg L^{-1} de sulfato (SO_4^{2-}), sendo este último provavelmente provindo dos inertes contidos na formulação comercial.

Altas concentrações de fosfato causam a proliferação de algas levando a uma queda na concentração de oxigênio dissolvido na água, o que causa a morte de organismos aquáticos e peixes. O valor máximo permitido de eliminação de fosfato contido nos efluentes de águas

residuais é de 1-2 mg P L^{-1} (EPA, 2018), então seria necessário um pós-tratamento para reduzir o teor de P como tratamento pós-oxidação eletroquímica.

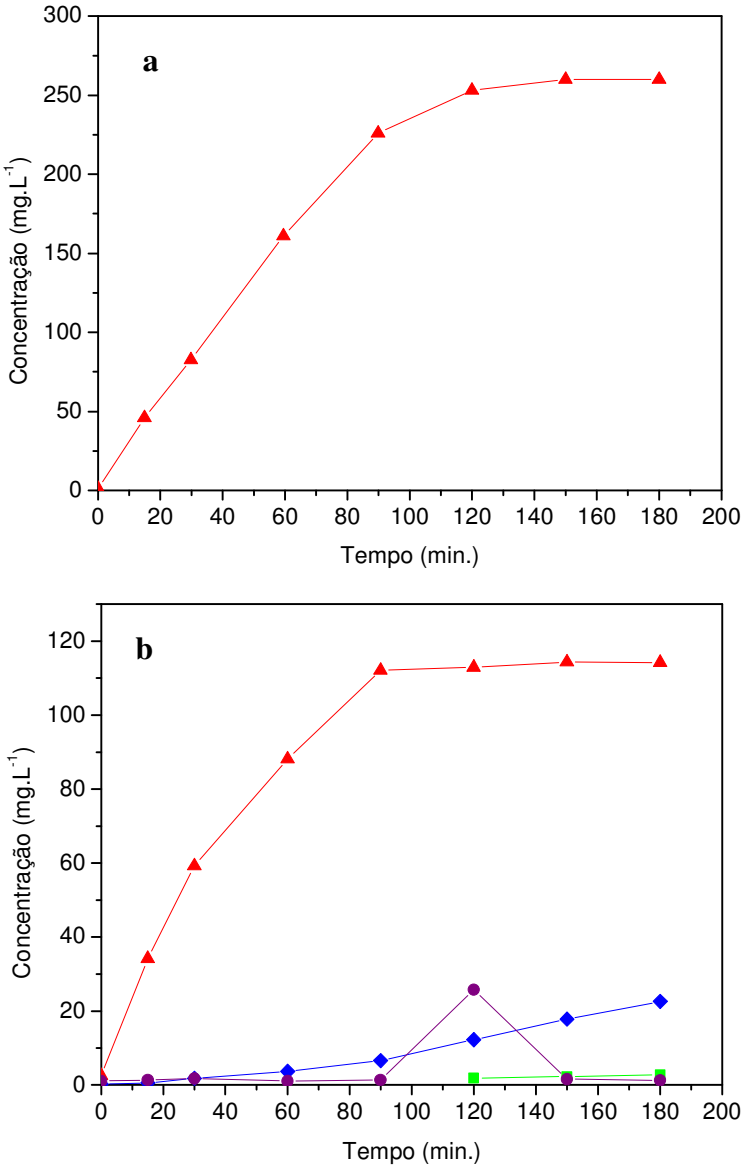


Figura 20: Íons inorgânicos gerados na solução durante o processo eletroquímico utilizando o DSA®. (a) padrão e (b) comercial. (♦) Hipoclorito, (■) Nitrato, (▲) Fosfato e (●) Sulfato.

Proposta de Mecanismo de Reação

Com base nos intermediários detectados e na identificação de alguns subprodutos gerados, pela razão [m/z], a sequência de reações na Figura 21 é a proposta para a oxidação do glifosato. Nestas sequências, o •OH formado na reação é considerado como principal oxidante de produtos orgânicos, embora a reação paralela de alguns deles como o Cl_2 também seja possível. O processo é iniciado pelo ataque do •OH na ligação do glifosato de C-P e C-N gerando os subprodutos como o AMPA e a sarcosina (LAN *et al*., 2016). Estes compostos são

oxidados para as espécies finais, ácidos oxálico e fórmico, que são diretamente transformados em CO_2 (GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2011).

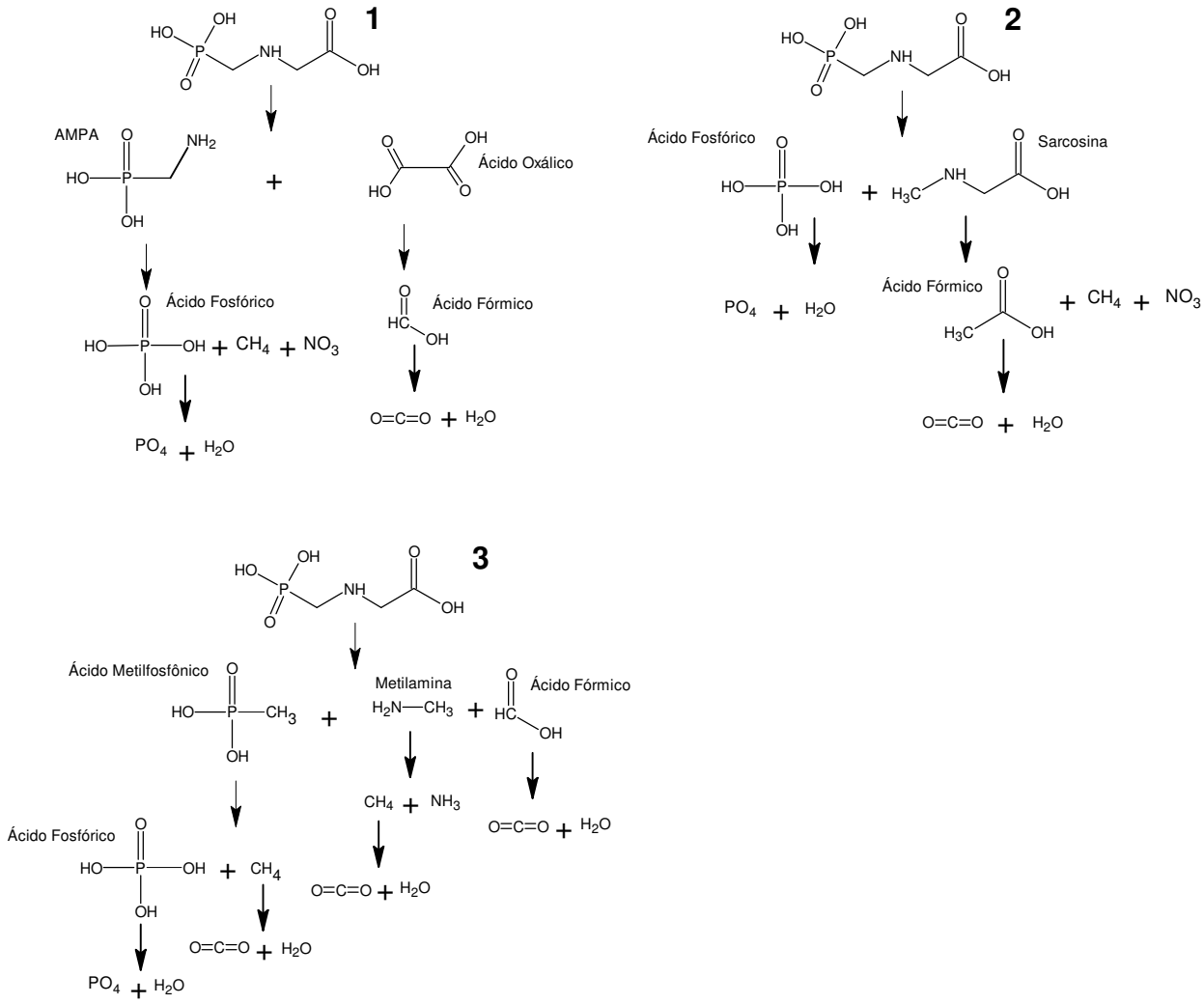


Figura 21: Proposta de mecanismos de reações para a degradação eletroquímica do glifosato.

Com base nesses dados apresentados foi confeccionado o primeiro artigo, intitulado como "**Relevance of adjuvants and additives of pesticide commercial formulation on the removal performance of glyphosate by electrochemically driven processes**" submetido no Journal of Cleaner Production, apresentado no Apêndice III.

5.2 Estudo da Oxidação Eletroquímica – Utilizando o ânodo DDB

Efeito da variação da concentração do NaCl

A comparação da utilização do eletrodo de DDB para remoção de COT do glifosato padrão e comercial, em função do tempo, para concentrações de NaCl entre 0,025 e 0,15 M é apresentada na Figura 22.

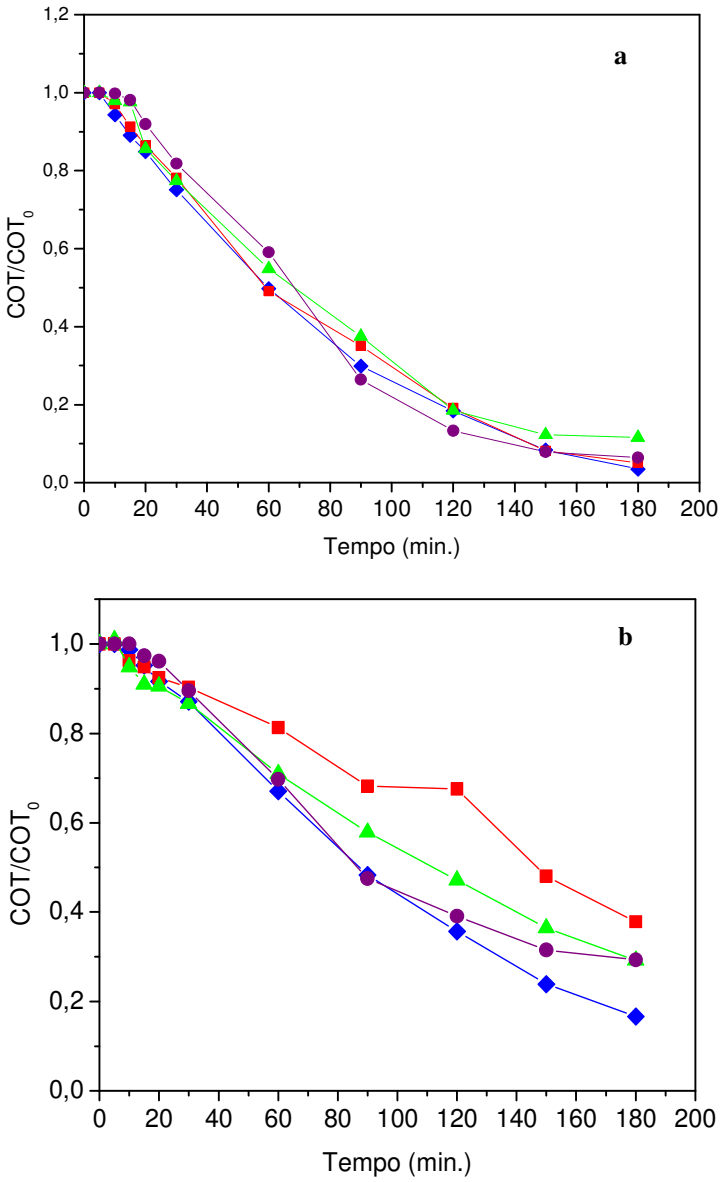


Figura 22: Efeito da variação da concentração do NaCl no processo de OE, [COT_0]= 100 mg.L^{-1}à pH 3 e 10 mA.cm^{-2}.(♦) 0,025 M, (■) 0,050 M, (▲) 0,075 M e (●) 0,15 M para o DDB. a) Glifosato padrão e b) Glifosato comercial.

Os percentuais de remoção de COT para o glifosato padrão foi de 97 %, 95 %, 88 % e 93 %, respectivamente, e a remoção do COT não aumentou em concentrações elevadas de NaCl. Comportamento semelhante, foi observado para o comercial que obteve uma mineralização de

83 %, 62 %, 71 % e 70 %, respectivamente. As diferenças observadas na mineralização entre o herbicida puro e comercial são devidas à presença de surfactante no último.

Neste caso, não houve uma maior eficiência com o aumento da concentração do eletrólito suporte. Como o eletrodo de DDB é um anodo não ativo, apresenta fraca interação com •OH e alto potencial de evolução de oxigênio, favoreceu a reação direta desse radical com os orgânicos (GARCIA-SEGURA *et al*., 2015; MOREIRA *et al.,* 2017).

Comparado esses resultados com os resultados obtidos com o DSA® (Figura 13), utilizando os mesmos parâmetros, nota-se que o ânodo não ativo, DDB, mostrou-se muito superior em poder oxidativo que o ânodo ativo, DSA®, pois apresentou elevadas eficiências de tratamento, independente da concentração de cloreto de sódio utilizada.

Influência do pH inicial na especiação e na mineralização do glifosato

O pH da solução é um fator importante para o tratamento de águas residuais. Na oxidação eletroquímica, há muitos relatos sobre a influência do pH da solução, mas os resultados são diversos devido a diferentes estruturas orgânicas e materiais de eletrodo (PANIZZA e CERISOLA, 2004). O glifosato mostra uma estrutura zwiteriônica dependendo do pH aplicado (MORILLO *et al*., 1994).

Os resultados apresentados da Figura 23 mostram a influência do pH no intervalo de 3-9 na taxa de mineralização utilizando o NaCl.

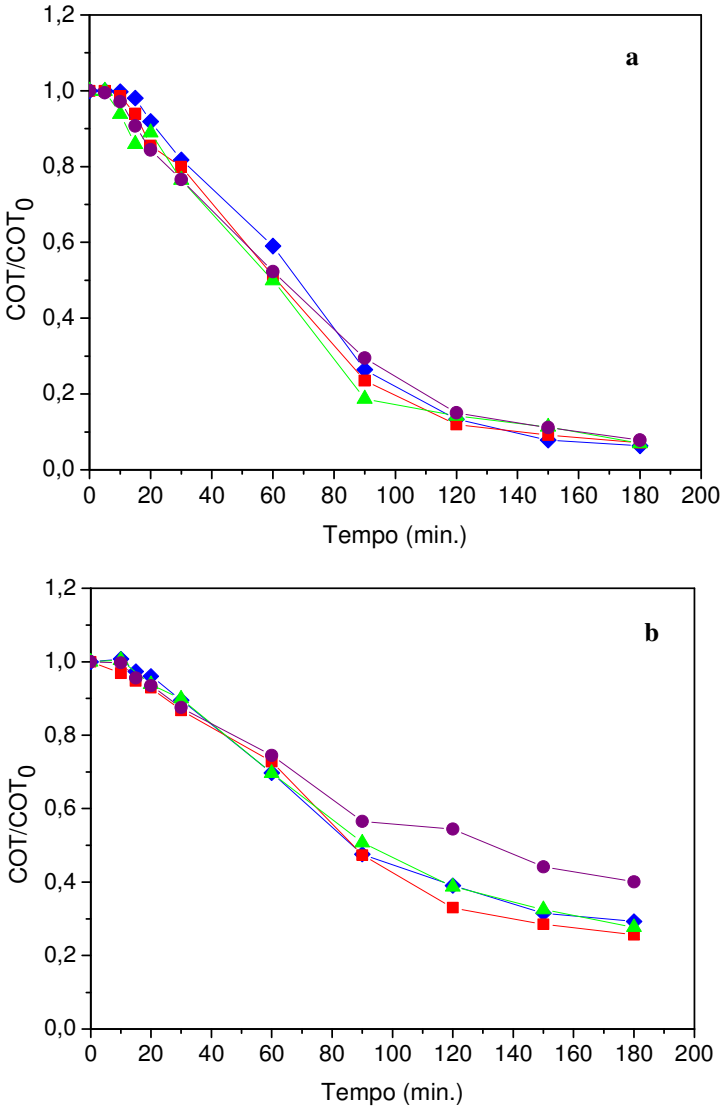


Figura 23: Efeito do pH na mineralização da solução do glifosato utilizando o ânodo de DDB, [COT_0]= 100 mg.L^{-1} utilizando [NaCl] = 0,15 M e j= 10 mA.cm^{-2}. (♦) pH 3, (■) pH 5, (▲) pH 7 e (●) pH 9. (a) glifosato padrão e (b) glifosato comercial.

Na Figura 23 (a) mostra que a variação do pH não teve significância pois todos tiveram uma remoção de aproximadamente 93%. Um comportamento similar ao encontrado por Lan *et al.*, 2013, que estudaram a remoção de glifosato padrão na água por processos de oxidação e mostraram que o pH teve um efeito insignificante no processo eletroquímico individual. Já na Figura 23 (b) pode-se constatar que o meio alcalino diminuiu a eficiência da eletrólise. Enquanto que em meio ácido e neutro a mineralização foi de aproximadamente 70%, em pH 9 as mesmas condições eletrolíticas atingiram 60% de degradação após 180 min de eletrólise. Resultados semelhantes foram encontrados por Ammar *et al.*, 2016 que estudaram a oxidação eletroquímica do metronidazol com ânodo de DDB e NaCl como eletrólito suporte e obtiveram a DQO como análise de resposta. Eles observaram que a remoção da DQO é mais rápida em

meio ácido do que básico. A maior eficiência (91% de remoção de DQO após 240 min) foi observada em pH 3, onde a oxidação eletroquímica foi favorecida. No entanto, em pH 9, apenas 62% da DQO foi removida durante 240 min de eletrólise. A maior eficiência da oxidação em solução ácida está de acordo com a caracterização eletroquímica do DDB relatada por Enache *et al*., 2009, mostrando a produção de maiores quantidades de oxidantes ($^{\bullet}OH$) a partir da água em condições ácidas.

Efeito da densidade de corrente

A densidade de corrente é um fator importante que afeta a cinética de eletrólise e economia do processo e é uma variável que influencia o funcionamento da quantidade de radicais hidroxil gerados pelo PEOAs (FLORENZA *et al*., 2014). Para verificar a influência da densidade de corrente variou-se *j* (10, 20, 30 e 40 $mA.cm^{-2}$) e foram fixadas: $[COT_0]$= 100 $mg.L^{-1}$, pH = 3. Os resultados da mineralização do glifosato, devido ao processo de oxidação eletroquímica variando da densidade de corrente utilizando o eletrólito suporte NaCl são apresentados na Figura 24.

Para o tratamento realizado com o glifosato padrão (Figura 24 (a)) o aumento da densidade de corrente elevou a porcentagem de mineralização para 99,24% com o DDB para a densidade de 40 $mA.cm^{-2}$. Praticamente todas as densidades de corrente conseguiram a mineralização do composto aos 180 min, o que diferencia é que quanto maior a densidade de corrente, maior foi a velocidade de reação, pois houve uma maior quantidade de $M(^{\bullet}OH)$ reativo na solução.

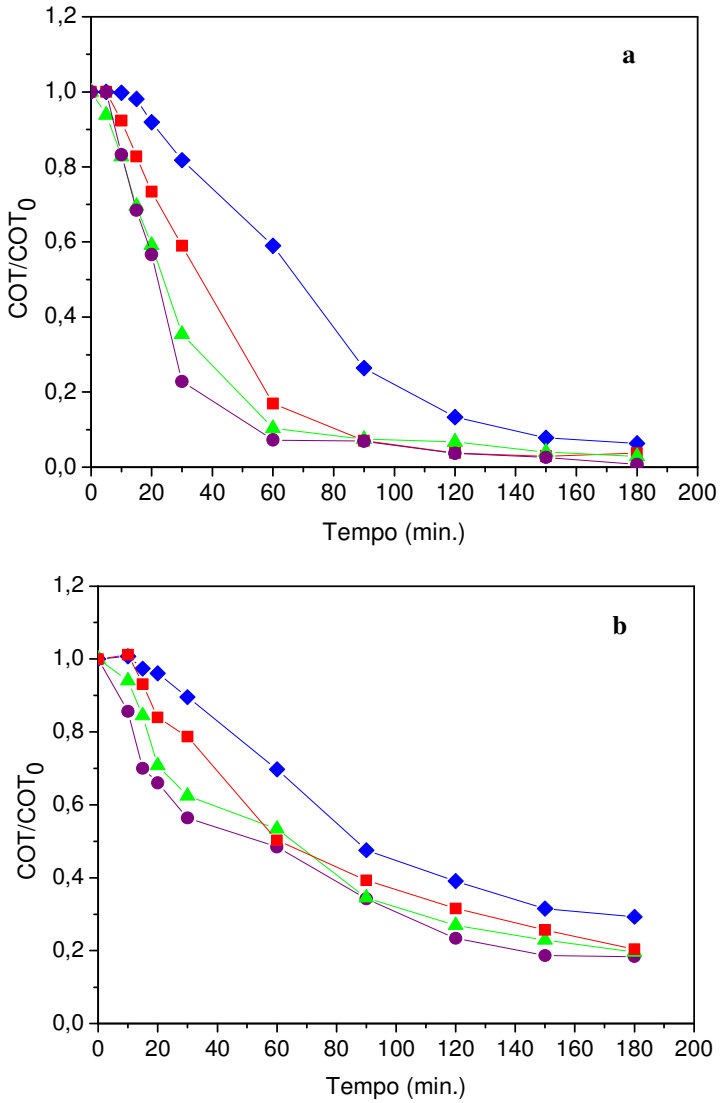


Figura 24: Efeito da densidade de corrente (j) no processo de OE utilizando o ânodo de DDB à pH 3 e 0,15 M de NaCl, (a) glifosato padrão e (b) glifosato comercial. (♦)10 mA.cm^{-2}, (■)20 mA.cm^{-2}, (▲) 30 mA.cm^{-2} e (●) 40 mA.cm^{-2}.

Com base na Figura 24 (b), os resultados experimentais mostraram que o mais elevado grau de mineralização foi de 86,33% utilizando a densidade de corrente de 30 e 40 mA.cm^{-2} e o glifosato comercial. Durante a eletrólise, ânodos DDB promovem a produção de radicais hidroxil fracamente adsorvido (Equação 2, pág. 13), não seletivo e que mineralizam completamente poluentes orgânicos.

Parâmetros energéticos para otimizar as condições operacionais

Quando o COT é medido, a eficiência de corrente de mineralização (ECM) num dado momento *t* (em h) pode ser estimada a partir da Equação (31, pág. 33).

A Figura 25 indica a remoção de COT e os valores calculados de eficiência de corrente de mineralização (ECM) e consumo energético (CE) para o glifosato padrão.

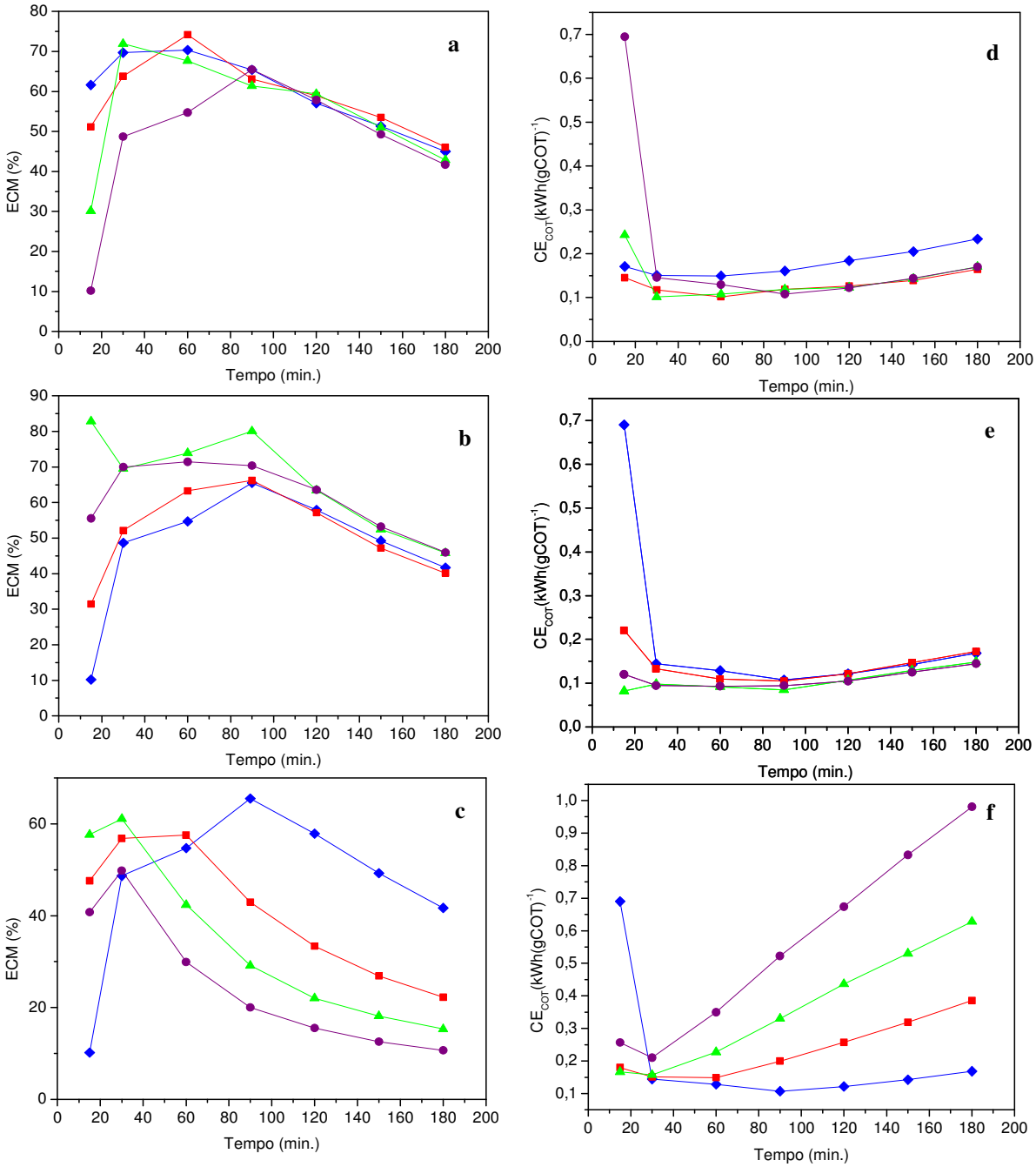


Figura 25: (a-c) Eficiência de corrente de mineralização e (d-f) consumo de energia para o tratamento eletroquímico de 100 mg L^{-1} de COT do glifosato sob diferentes condições experimentais: (a, d) Tratamento eletroquímico em pH = 3,0, j = 10 mA cm^{-2} sob diferentes concentrações de NaCl [(♦) 0,025 M, (■) 0,050 M, (▲) 0,075 M e (●) 0,15 M]; (b, e) tratamento eletroquímico a j = 10 mA cm^{-2} com NaCl 0,15 M sob diferentes pH [(♦) 3,0, (■) 5,0, (▲) 7,0 e (●) 9,0]; (c, f) Tratamento eletroquímico em pH = 3,0 com NaCl 0,15 M sob diferentes j [(♦) 10 mA cm^{-2}, (■) 20 mA cm^{-2}, (▲) 30 mA cm^{-2} e (●) 40 mA cm^{-2}].

Os valores de ECM mostrados na Figura 25 (a) e 25 (b) aumentaram até 60 e 90 min, respectivamente, logo após decaíram até os 180 min. Isto sugere a formação inicial de intermediários que são rapidamente degradados, permanecendo ainda na solução espécies muito recalcitrantes que são lentamente removidas por radicais hidroxil. A Figura 25 (c) destaca a queda na eficiência com o crescimento da densidade de corrente aplicada, como esperado pelo aumento concomitante na taxa de reações parasitárias. Assim, consumos de energia foram obtidos da Equação (33, pág. 34) para todos estes parâmetros, como apresentado na Figura 25 (d,e,f). Esses valores mais elevados do CE em 15 min foi devido ao baixo ΔCOT no início desses experimentos, como o CE é inversamente proporcional ao ΔCOT, resulta em um valor mais alto do CE. O valor mais alto de CE aos 180 min foi obtido com o menor valor de ECM, atingindo um valor final de 0,98 $kWh(gCOT)^{-1}$ a 40 $mA.cm^{-2}$.

Identificação e geração de intermediários orgânicos e inorgânicos

Os produtos de degradação foram identificados e quantificados pelo LC/MS de 100 $mg.L^{-1}$ de COT, 10 $mA.cm^{-2}$, pH 3 e [NaCl]= 0,05 M. O decaimento do glifosato durante o tratamento está plotado na Figura 26. A remoção completa do pesticida foi obtida após 60 min de eletrólise para o comercial e 90 min para o padrão, comprovando o potencial de aplicabilidade desse processo como tratamento de remediação.

Uma análise mais aprofundada do decaimento da concentração revelou que a degradação do glifosato padrão pelo tratamento oxidativo eletroquímico obedeceu a uma cinética de pseudo-primeira ordem com uma constante de velocidade aparente (k_1) de 5,68 x 10^{-5} s^{-1} (R^2 = 0,990), ver painel de inserção Figura 26 (a). A análise do decaimento da concentração revelou que a degradação do glifosato comercial obedeceu a uma cinética de pseudo-primeira ordem com uma constante de velocidade aparente (k_1) de 1,1 x 10^{-4} s^{-1} (R^2 = 0,990), ver painel de inserção Figura 26 (b).

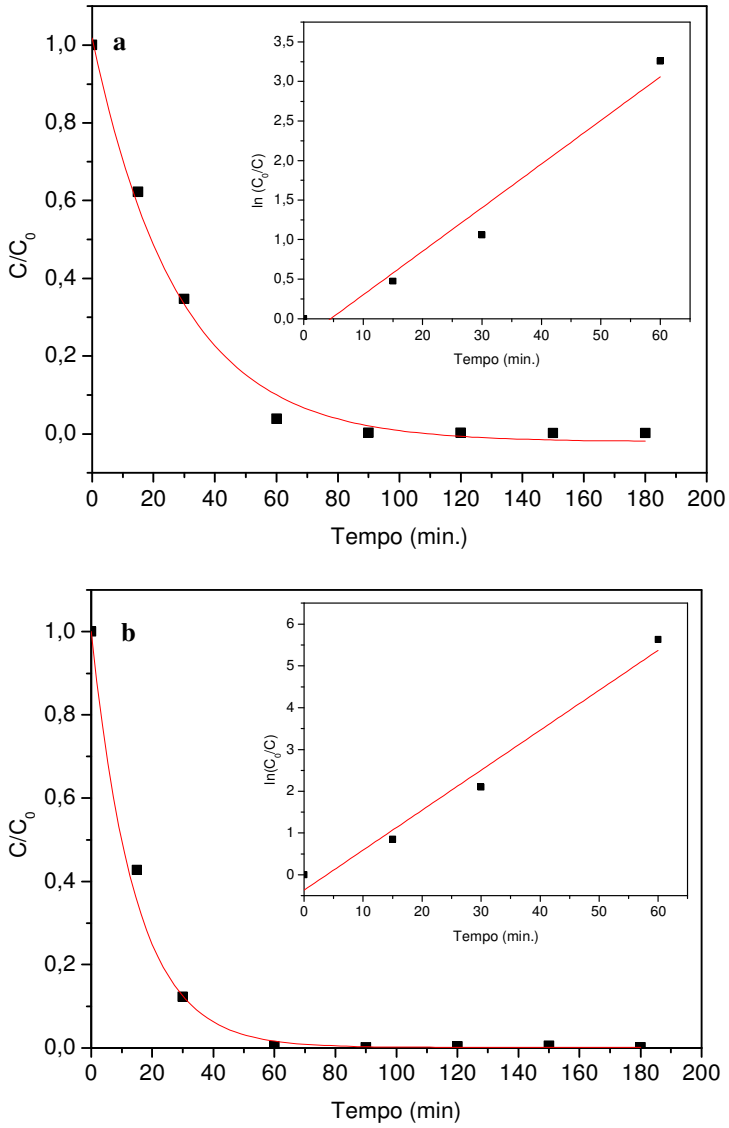


Figura 26: Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem para a reação de degradação do glifosato padrão (a) e do comercial (b) nos processos eletroquímicos. (condições experimentais: $[Gli_{padrão}]$= 100 mg.L^{-1} de COT, *j*= 10 mA.cm^{-2}, pH= 3,0 e [NaCl]= 0,05 M).

Foi realizada também a análise quantitativa do AMPA, por curva analítica utilizando solução padrão pelo CLAE. A Figura 27 mostra as curvas de concentração por tempo da formação/degradação do AMPA.

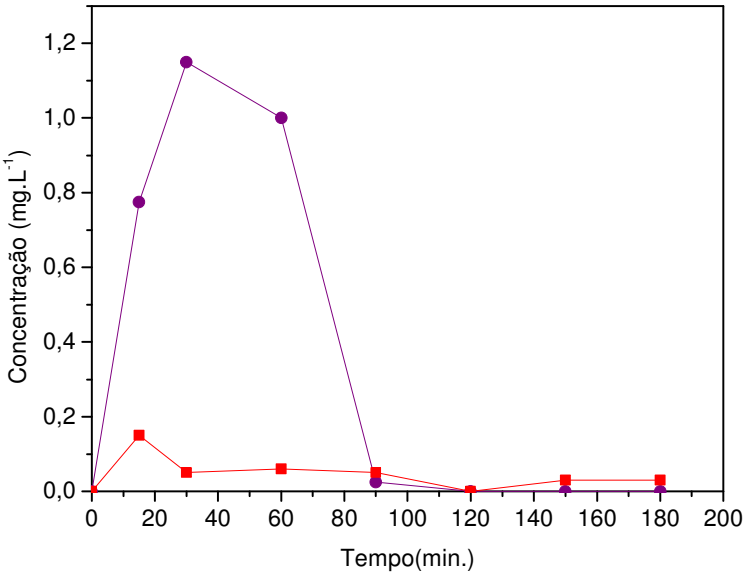


Figura 27: Curvas geração do AMPA em função do tempo utilizando o ânodo de DDB, (●) para o glifosato padrão e (■) para o comercial.

A Figura 27 mostra que ao começar a degradar o glifosato, há uma quebra da molécula no nitrogênio pelo radical hidroxil e há a formação do seu principal subproduto, o AMPA. Para o glifosato padrão a quantificação máxima foi de 1,15 $mg.L^{-1}$ em 30 min e logo em seguida começa a ter a sua degradação, também pelo radical $OH^{\bullet}$. Já para o glifosato comercial houve uma pequena geração do AMPA e manteve-se praticamente constante em toda reação. Não foi encontrado na literatura estudos realizados com o ânodo de DDB na oxidação do glifosato com proposta de identificação do AMPA e dos outros subprodutos, existe apenas com o ânodo de DSA®.

Quantificação dos ácidos carboxílicos

Os cromatogramas obtidos pelo LC exibiram o acúmulo de ácido oxálico como produto final do tratamento, mostrado na Figura 28.

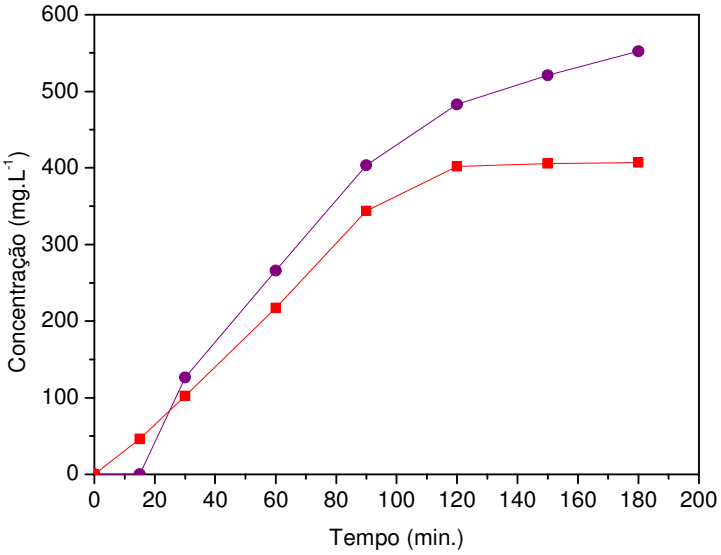


Figura 28: Curvas de geração do ácido oxálico em função do tempo utilizando o DDB (●) para o glifosato padrão e (■) para o glifosato comercial.

A degradação do glifosato comercial formou apenas um ácido carboxílico, dentro dos ácidos estudados. A medida que a molécula do glifosato foi quebrada foi gerando o ácido oxálico chegando a uma concentração de 406 $mg.L^{-1}$ em 180 minutos. Para a molécula do glifosato padrão a degradação da molécula gerou 552 $mg.L^{-1}$ do ácido oxálico.

Lan *et al*., 2016 estudaram a degradação do glifosato por processo eletroquímico. Eles identificaram ácido acético e ácido oxálico e concluíram que o aumento da concentração desses ácidos durante a degradação do glifosato também provou a clivagem da ligação do glifosato de C-P e C-N e subsequentemente a geração dos ácidos alifáticos.

Íons inorgânicos liberados

Para a mineralização da molécula do glifosato, além de CO_2 e H_2O, é liberado também alguns íons inorgânicos. O glifosato apresenta um grupo fosfato, que é colocado no final da molécula e, portanto, indica que seria possível separá-lo facilmente. Na literatura, um mecanismo para a degradação do glifosato por eletrólise tem sido proposto, mostrando a formação de fosfato como produto final (AQUINO NETO e DE ANDRADE, 2009(b)). A concentração de nitrato (NO_3^-) no processo eletroquímico para o glifosato padrão (Figura 29 (a)) aumentou com o tempo de reação chegando a uma concentração de 170 $mg.L^{-1}$ em 180 min. No geral, a concentração de nitrato é maior durante a eletrólise em meio de cloreto em baixas densidades de corrente. Esse fato está relacionado à maior produção eletroquímica de

espécies oxidantes, que atacam o poluente orgânico, favorecendo a liberação de nitrogênio. Houve também uma pequena geração de hipoclorito devido ao eletrólito suporte utilizado.

A Figura 29 (b) mostra a evolução dos ânions durante a eletrólise do glifosato. A concentração de fosfato aumenta até atingir valores finais de aproximadamente 123,55 mg.L^{-1}. Esse comportamento pode estar relacionado à quebra rápida da ligação P-C. Houve também a geração de 30,26 mg L^{-1} de nitrato (NO_3^-), um íon gerado na oxidação do glifosato e além dele formou 544,25 mg L^{-1} de hipoclorito (ClO^-) e 1,96 mg L^{-1} de sulfato (SO_4^{2-}), esse provavelmente provindo dos inertes contidos na formulação comercial.

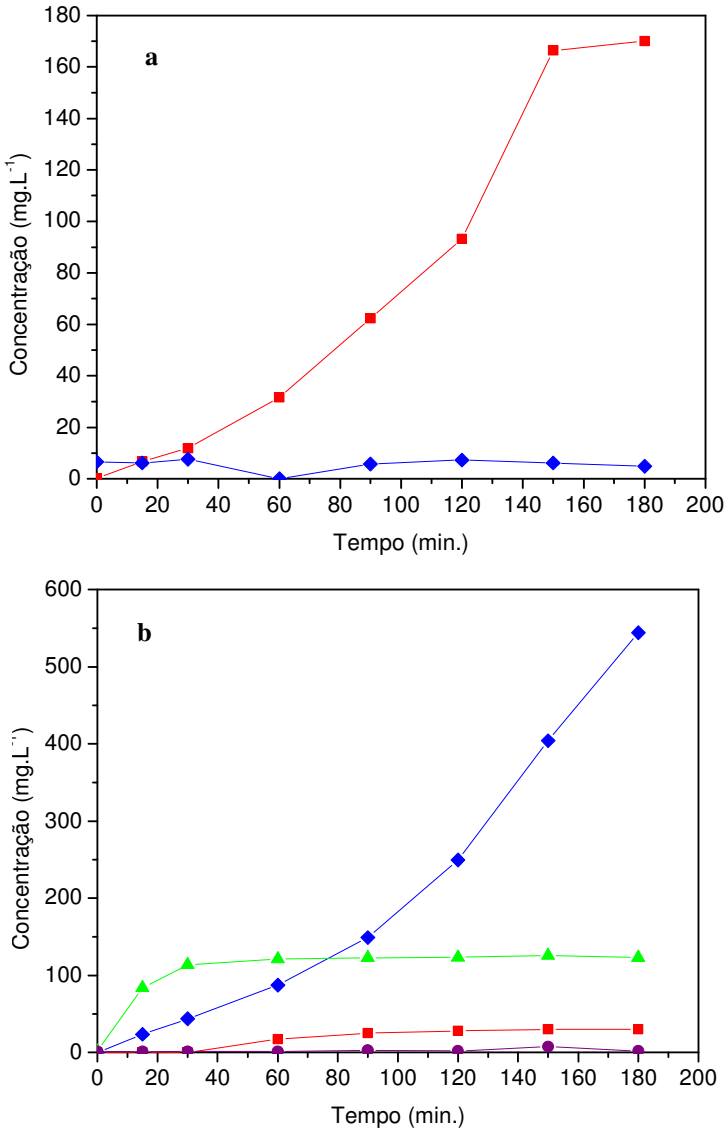


Figura 29: Íons inorgânicos gerados na solução durante o processo eletroquímico utilizando o DDB. (a) padrão e (b) comercial. (♦) Hipoclorito, (■) Nitrato, (▲) Fosfato e (●) Sulfato.

Proposta de Mecanismo de Reação

No processo de oxidação do glifosato, as ligações C-P e C-N tenderam a quebrar primeiro, levando à geração do AMPA, sarcosina (LAN *et al*., 2016) e ácido 1-amino-etilfosfônico. O AMPA pode ser ainda mais oxidado em ácido fosfórico e NO_3 e logo em seguida a PO_4 e H_2O. A sarcosina pode ser oxidada em ácido fórmico e NO_3. A oxidação contínua do ácido 1-amino-etilfosfônico produziu o AMPA que foi oxidado nos intermediários ácido fosfórico e NO_3 e em seguida o fosfato e água. Portanto, o radical hidroxil gerado no processo eletroquímico pode ser responsável por uma diferente via de degradação do glifosato no processo eletroquímico. Os caminhos de degradação do glifosato nos processos de oxidação foram comparativamente ilustrados na Figura 30. Para o glifosato comercial tem-se as propostas 2 e 3, já para o padrão as propostas 1, 2 e 3.

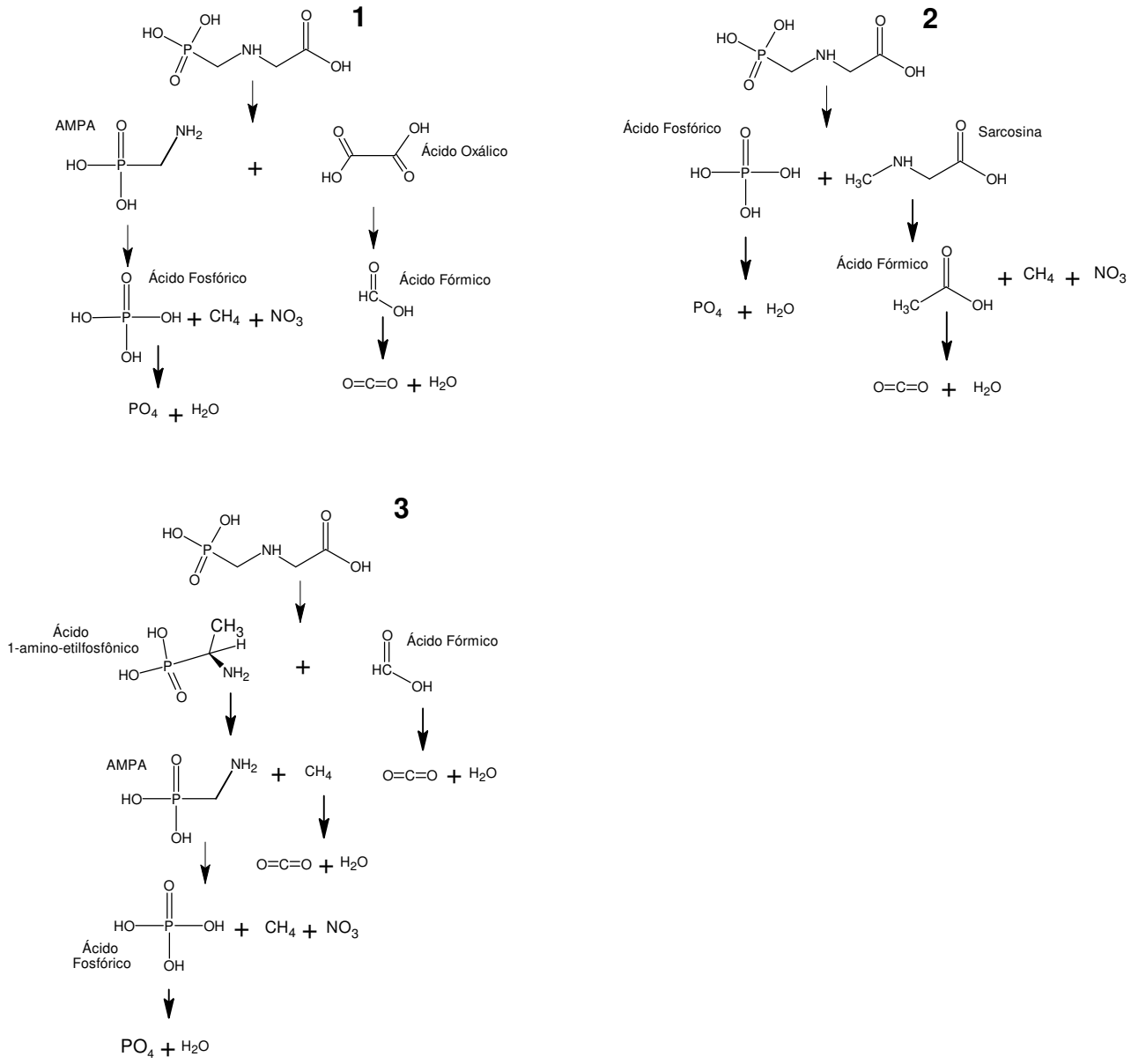


Figura 30: Proposta do mecanismo de reação para a degradação eletroquímica do glifosato utilizando o DDB.

Efeito da variação da concentração do Na_2SO_4

Após o estudo do DDB com o eletrólito suporte NaCl, foi realizado o estudo com o Na_2SO_4. A Figura 31 mostra os resultados da influência desse eletrólito na mineralização do glifosato.

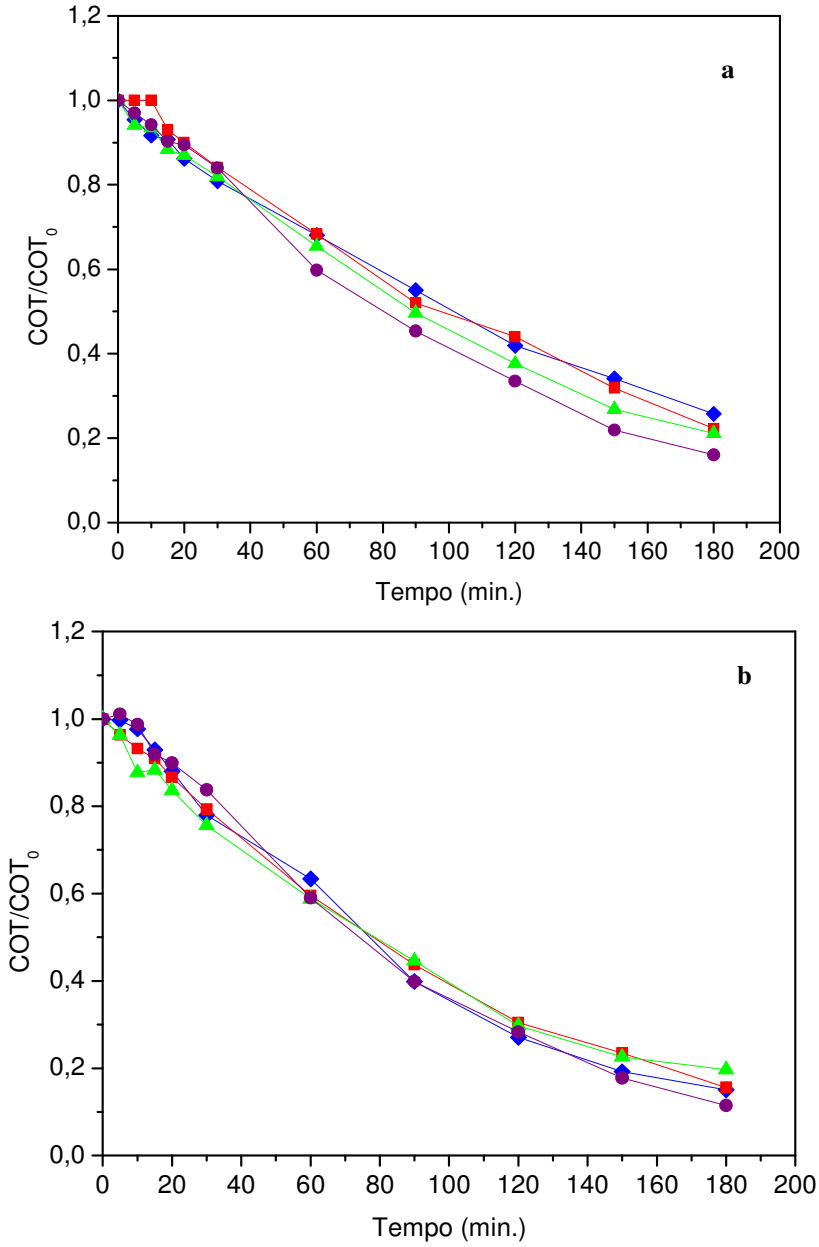


Figura 31: Efeito da variação da concentração do Na_2SO_4 no processo de OE, [COT_0]= 100 mg.L^{-1}à pH 3 e 10 mA.cm^{-2}.(♦) 0,025 M, (■) 0,050 M, (▲) 0,075 M e (●) 0,15 M para o DDB. a) Glifosato padrão e b) Glifosato comercial.

Observou-se que o ânodo DDB na presença do Na_2SO_4 proporcionou bons resultados, mas não obteve diferenças relevantes quanto a variação da concentração do Na_2SO_4. Essa variação da concentração teve uma remoção de 83,97 % para o padrão e 88,55% do COT para o comercial, o que significa a oxidação quase que completa dos poluentes orgânicos contidos no glifosato e todos os seus subprodutos através das espécies oxidantes eletrogeradas (Equações

(16) e (20)). Cañnizares *et al*. 2004 relataram que os peroxodissulfatos são oxidantes poderosos que ajudam a atacar a matéria orgânica.

Efeito da variação da densidade de corrente

Devido a grande influência da densidade de corrente na oxidação eletroquímica do glifosato, foi verificado também a influência desse parâmetro utilizando o eletrólito suporte Na_2SO_4. Os resultados estão apresentados na Figura 32.

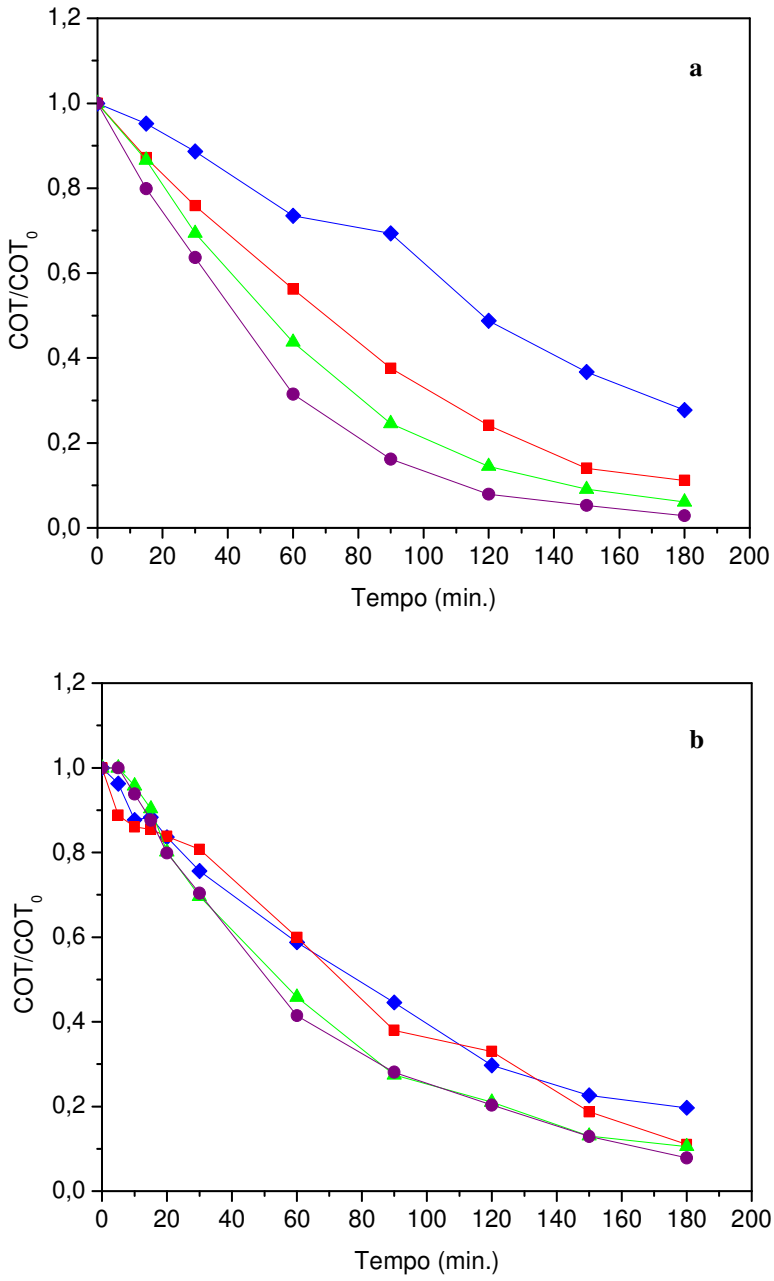


Figura 32: Efeito da variação da densidade de corrente no processo de OE, [COT_0]= 100 $mg.L^{-1}$à pH 3 e [Na_2SO_4]=0,050 M .(♦) 10 $mA.cm^{-2}$, (■) 20 $mA.cm^{-2}$, (▲) 30 $mA.cm^{-2}$ e (●) 40 $mA.cm^{-2}$ para o DDB. a) Glifosato padrão e b) Glifosato comercial.

Os resultados apresentados na Figura 32 mostram uma cinética de mineralização mais rápida para o aumento dos valores de *j* aplicados ao tratar soluções de glifosato puro com abatimentos de COT de 72% para 10,0 $mA.cm^{-2}$, 88% para 20,0 $mA.cm^{-2}$, 94% para 30,0 $mA.cm^{-2}$ e 97% para 40,0 $mA.cm^{-2}$, respectivamente. Essa tendência é explicada pelo maior acúmulo de oxidantes eletrogerados quando aumentados *j* aplicados. No entanto, diferenças pouco notáveis são observadas no tratamento do glifosato comercial de 100 $mg.L^{-1}$ de COT. Como observado, há uma diminuição no COT, mas em maiores *j*, diferenças pouco significativas são notáveis, todos removeram aproximadamente 90%. Resultados semelhantes ao deste trabalho foram mostrados por Ramirez *et al*., 2013, Garcia *et al*., 2014, Daghrir *et al.,* 2014 e Rabaaoui *et al.,*2013, todos afirmaram que o processo de descontaminação tornou-se mais rápido com o aumento da densidade de corrente para degradação dos compostos estudados com a utilização do DDB.

Como o eletrodo de DDB é um anodo não ativo, apresenta fraca interação com •OH e alto potencial de evolução de oxigênio, favorecendo a reação direta desse radical com os orgânicos (GARCIA-SEGURA *et al*., 2015; MOREIRA *et al.,* 2017). Além disso, ao usar um ânodo de DDB em soluções aquosas contendo SO_4^{2-} pode ser obtido um processo de oxidação indireta (SALES-SOLANO *et al*., 2015), no qual o •OH muito reativo produzido na superfície do DDB pode reagir também com o eletrólito.

Conclusões parciais – ânodo DDB

Em busca de meios eficazes de degradação do herbicida glifosato, este estudo mostrou que o glifosato padrão e comercial podem ser completamente degradados e quase totalmente mineralizados por oxidação eletroquímica utilizando o ânodo de DDB. A avaliação do efeito do suporte eletrólito mostra que as espécies ativas do cloreto ajudaram na oxidação do composto, mas influência na variação da concentração, sem necessidade de altas concentrações, por isso definiu-se utilizar 0,05 M. O aumento da densidade de corrente aplicada acelera a taxa de degradação, mas a aplicação de grandes densidades de corrente implica em maiores requerimentos de energia que aumentam desnecessariamente o custo operacional do tratamento, por isso decidiu-se utilizar j = 10 mA cm^{-2}. Para o glifosato padrão o melhor suporte eletrólito foi o NaCl, já para o comercial o melhor foi o Na_2SO_4. Como os próximos processos a serem estudados serão com o glifosato comercial, as condições ótimas estudadas de tratamento foram definidas como 0,05 M de Na_2SO_4 a pH 3,0, pois este é o pH ideal para o processo EF.

5.3 Estudo comparativo dos PEOAs

Nesta etapa do estudo de comparação entre os processos eletroquímicos: OE, OE/Eletro-Fenton, OE/Fotoeletro-Fenton Assistido e OE/Fotoeletro-Fenton Solar, faz-se necessário utilizar um catodo de difusão de gás de carbono-politetrafluoretileno para gerar H_2O_2 a partir da redução de O_2. E, consequentemente determinar a geração do H_2O_2 para as diferentes densidades de corrente de trabalho.

A fim de verificar o efeito sinérgico entre os processos, primeiro foi realizado a oxidação eletroquímica do glifosato utilizando o ânodo do DDB de 4,18 cm² e o cátodo inoxidável de 22,62 cm². Os resultados estão na Figura 33.

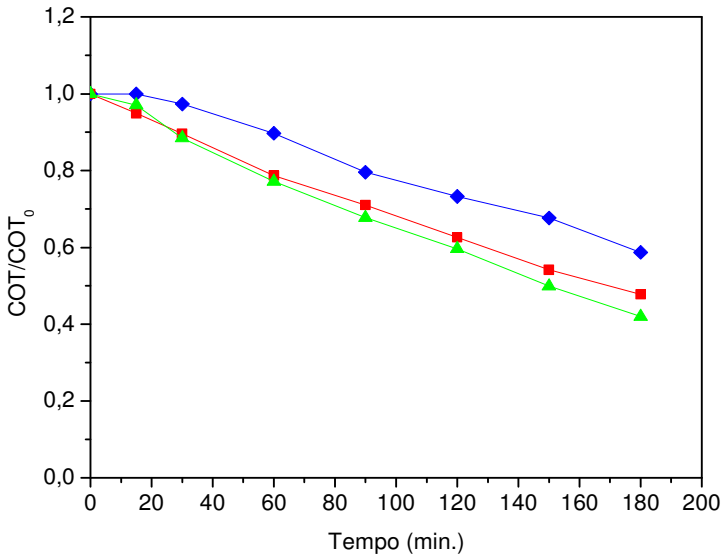


Figura 33: Efeito da densidade de corrente na mineralização do glifosato comercial utilizando o processo de OE com o DDB e o aço inoxidável com [Na_2SO_4]=0,05 M e pH 3. (♦) 10 mA.cm^{-2}, (■) 20 mA.cm^{-2}, (▲) 30 mA.cm^{-2}.

A Figura 33 mostra que quanto maior a densidade corrente utilizada maior foi a mineralização do glifosato, mas comparando a densidade de 20 e 30 mA.cm^{-2}, nota-se que não houve uma diferença significativa e menos de 6% de diferença. Por isso, foi escolhido a densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} para dar continuidade aos estudos comparativos dos processos.

5.3.1 Geração de peróxido de hidrogênio

Nos estudos contendo a eletrogeração do H_2O_2 foi utilizado o ânodo do DDB de 4,18 cm² e o cátodo um eletrodo de difusão de gás de carbono-politetrafluoretileno (PTFE).

Para construção da curva analítica do H_2O_2 foram realizadas leituras da absorbância no Espectrofotômetro UV-Vis. Foram preparadas soluções em triplicatas contendo 0,5 mL de cada alíquota de H_2O_2, 4,0 mL da solução padrão de oxisulfato de titânio ($TiOSO_4$) – 20 mM e completou-se um balão volumétrico de 10,0 mL com água ultrapura. O comprimento de onda utilizado para a leitura foi 408 nm. Após o cálculo das médias, os registros encontrados foram plotados na Figura 34.

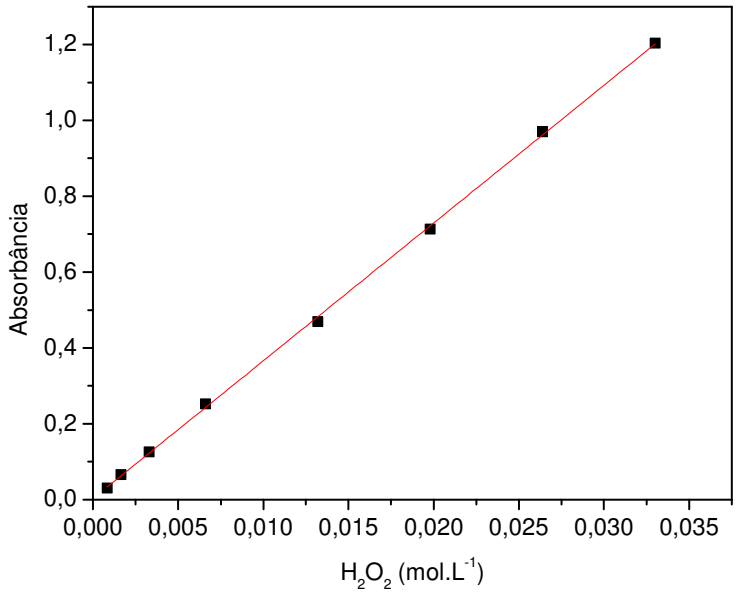


Figura 34: Gráfico da absorbância vs. a concentração do H_2O_2.

A equação do modelo linear encontrada foi Abs = 36,33 [H_2O_2] + 0,0028 e o valor do coeficiente de regressão linear foi de R^2=0,9997. Em seguida, foi realizado experimentos apenas com uma solução salina (água ultrapura e [Na_2SO_4] = 0,05 M) para a construção das curvas de geração eletroquímica de peróxido de hidrogênio.

A concentração de H_2O_2 eletrogerado foi medida durante a aplicação de diferentes densidades de corrente no intervalo de 60 minutos, pois após esse tempo a geração tende a ficar constante. A cinética de geração do H_2O_2 revelou que a formação obedeceu a um ajuste não linear com uma constante k= 0,9695 min^{-1} (R^2 = 0,9695) para a densidade de 10 $mA.cm^{-2}$, k= 0,0162 min^{-1} (R^2= 0,9877) para 20 $mA.cm^{-2}$ e k= 0,0241 min^{-1} (R^2 = 0,9958) para 30 $mA.cm^{-2}$, ver Apêndice IV.

A Figura 35 mostra a concentração de H_2O_2 eletrogerado comparado com a concentração de H_2O_2 obtido no trabalho de Bañuelos *et al*., 2016.

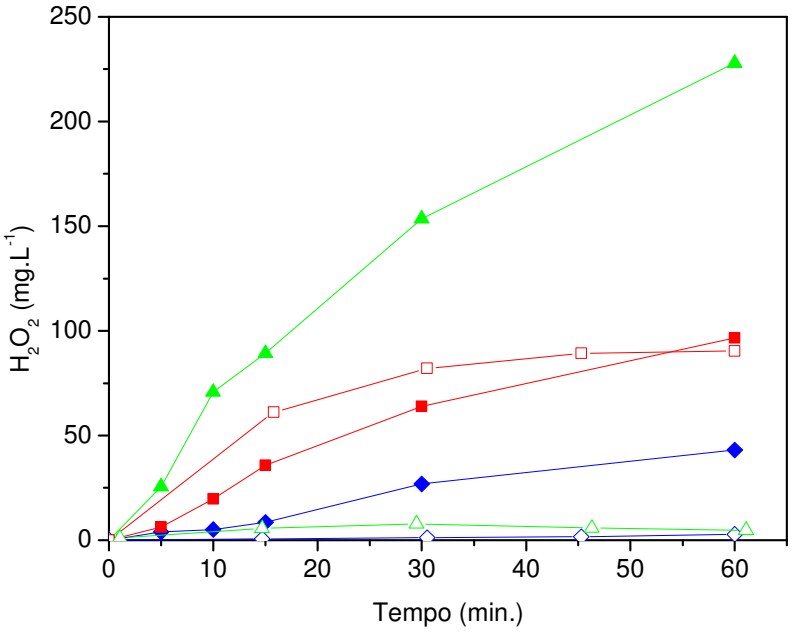


Figura 35: Comparação do efeito da densidade de corrente na eletrogeração de peróxido de hidrogênio utilizando o DDB e o eletrodo de difusão de ar variando a densidade de corrente em (♦) 10 mA.cm^{-2}, (■) 20 mA.cm^{-2}, (▲) 30 mA.cm^{-2} neste trabalho e (◊) 11,7 mA.cm^{-2}, (□) 21,7 mA.cm^{-2}, (△) 33,3 mA.cm^{-2} no trabalho de Bañuelos *et al*., 2016.

A Figura 35 mostra que nos resultados obtidos neste trabalho ao aumentar a densidade de corrente, a taxa de geração de H_2O_2 aumentou principalmente devido a uma maior carga passada para a célula (PANIZZA e CERISOLA, 2008). A densidade de corrente aplicada de 30 mA.cm^{-2}, induziu maior grau de oxidação do eletrodo e aumentou significativamente a eletrogeração de H_2O_2 (KHATAEE *et al*., 2017). A concentração de H_2O_2 acumulada na solução é aproximadamente proporcional à eficiência aplicada de corrente. Foi observado que as concentrações de H_2O_2 para 10, 20 e 30 mA.cm^{-2} foram de 43,10; 96,60 e 227,95 mg L^{-1}, respectivamente. Pode ser visto que o aumento da densidade de corrente no tecido de carbono aumenta a produção de H_2O_2.

Já Bañuelos *et al*., 2016 estudaram a influência da densidade de corrente aplicada no acúmulo de H_2O_2 usando o cátodo de difusão de ar e o DDB em uma faixa entre 11,6 e 33,3 mA cm^{-2}, que são valores comuns para os processos EF e FEF. Uma concentração constante de 2,69 mg L^{-1} foi obtida para 11,6 mA cm^{-2} em 60 min, aumentando até 90,4 mg L^{-1} a 21,7 mA cm^{-2}. Isso significa que, na densidade de 21,7 mA cm^{-2}, a reação (23, pág. 21) foi efetivamente acelerada, aumentando assim a produção de H_2O_2. O aumento posterior para 33,3 mA cm^{-2}, no entanto, causou uma grande inibição no acúmulo de H_2O_2, resultando em um conteúdo final de

4,75 mg L^{-1} em 60 min. Isto sugere que nesta alta corrente, a redução competitiva de H^+ para H_2 gasoso e / ou a redução adicional de dois elétrons de H_2O_2 para OH^- predomina (SIRÉS *et al*., 2014) diminuindo assim a taxa de reação (23). Após estes resultados, as experiências subsequentes foram realizadas utilizando uma densidade de corrente de 21,7 mA cm^{-2}.

5.3.2 Processo OE/Eletro-Fenton

Para realização do estudo utilizando o processo OE/Eletro-Fenton, faz necessário acrescentar o catalisador da reação Fe^{+2} e verificar qual seria a concentração deste catalisador diante das nossas condições de trabalho para uma melhor resposta de desempenho. É necessário otimizar a dose de íons ferrosos para favorecer a geração do radical $^{\bullet}OH$ e não induzir a precipitação do hidróxido férrico, $Fe(OH)_3$.

A Figura 36 apresenta a influência da dose de íons ferrosos (Fe^{2+}) na remoção de COT com o tempo durante o tratamento eletro-Fenton (COT_0 = 100 mg L^{-1}) usando o EDG e o DDB sob condições galvanostáticas (densidade de corrente 20 mA.cm^{-2}) em pH 3. A razão $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ utilizada neste trabalho foi 2,84, 5,68 e 28,40 para 0,1, 0,5 e 1,0 mM do íon ferroso, respectivamente. Pode-se observar que a remoção do COT varia com a dose de íons ferrosos (Fe^{2+}). No final do processo de tratamento, a eficiência de remoção de COT com íons Fe^{2+} de 1,0 mM foi menor que a obtida com o íon Fe^{2+} 0,5 mM e 0,1 mM. Resultados semelhantes a esse foi encontrado por Bensalah *et al*., (2013). Eles estudaram a mineralização de efluentes de processamento fotográfico pelo processo eletro-Fenton e variaram a concentração de íons ferrosos em 0,32, 0,65 e 1,31 mM. Eles observaram que a melhor concentração estudada foi a de 100 mg.L^{-1}.

Isso pode ser explicado pela inibição dos radicais hidroxil com Fe^{2+} para doses de Fe^{2+} > 0,5 mM de Fe^{2+}, que pode ser o ideal para essas condições do tratamento pelo processo eletro-Fenton. Além disso, quando altas doses de Fe^{2+} são adicionadas, os íons férricos precipitam como $Fe(OH)_3$, que coagula os poluentes orgânicos, diminuindo a eficiência do processo Bensalah *et al*., (2013).

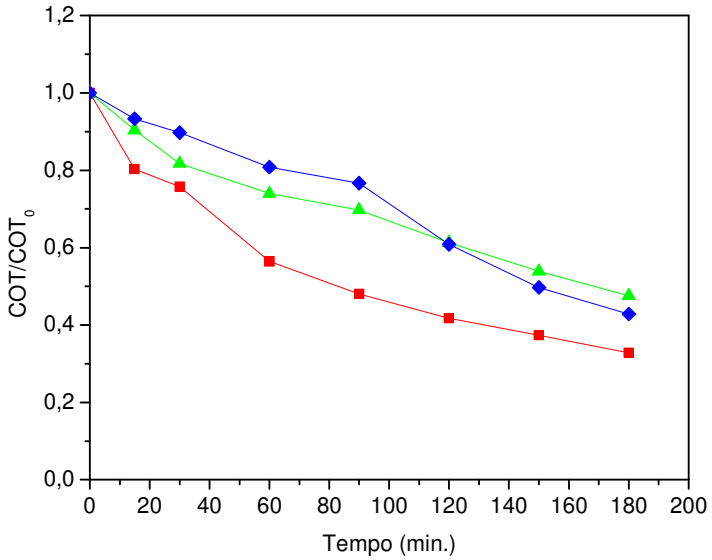


Figura 36: Efeito da concentração do íon ferroso na mineralização do glifosato comercial utilizando o DDB e o eletrodo de difusão de ar pelo processo eletro-Fenton com [Na_2SO_4]=0,05 M, *j* = 20 mA.cm² e pH 3. (♦) [Fe^{2+}]= 0,1 mM, (■) [Fe^{2+}]= 0,5 mM, (▲) [Fe^{2+}]= 1,0 mM.

Após escolha da densidade corrente e concentração do íon ferroso foi analisado o efeito sinérgico dos processos de oxidação eletroquímica, eletro-Fenton, foto eletro-Fenton assistido (9 W) e foto eletro-Fenton solar (Figura 37).

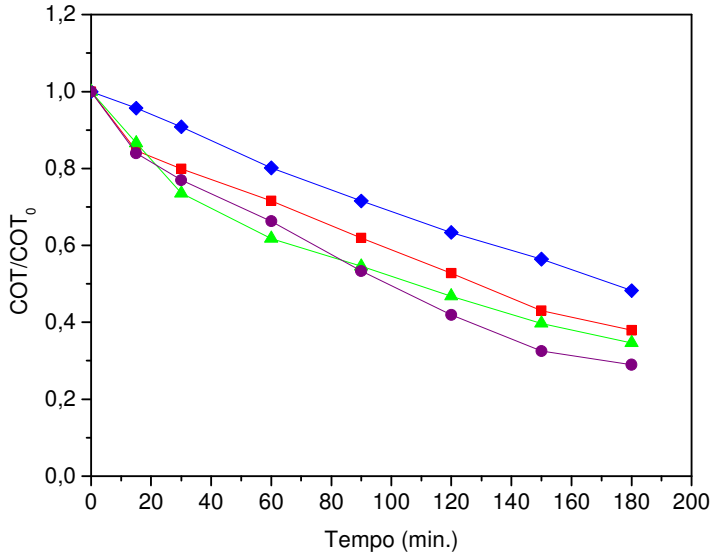


Figura 37: Efeito sinérgico na mineralização do glifosato comercial utilizando o DDB e o eletrodo de difusão de ar pelo processo eletroFenton com [Na_2SO_4]=0,05 M, *j*= 20 mA.cm^{-2} e pH 3. (♦) Oxidação eletroquímica, (■) Eletro-Fenton: [Fe^{2+}]= 0,5 mM, (▲) Fotoeletro-Fenton assistido: [Fe^{2+}]= 0,5 mM, luz= 9W e (●) Fotoeletro-Fenton solar: [Fe^{2+}]= 0,5 mM e luz solar.

Estes resultados evidenciam um pequeno aumento no poder de oxidação relativo dos PEOA na ordem OE < EF < FEF < FEFS. O tratamento com OE permitiu apenas 51,78% de

mineralização em 180 min. Sua capacidade de mineralização relativamente mais lenta pode ser explicada pela remoção de matéria orgânica principalmente com DDB (•OH) formado pela reação (2, pág. 13). Em contraste, a solução de glifosato foi mais rapidamente degradada por EF atingindo 62,06% de mineralização como resultado da destruição paralela mais rápida de compostos orgânicos com •OH gerado a partir da reação de Fenton (24, pág. 22). A ação sinérgica da irradiação UVA no FEF aumentou a redução do COT da solução do herbicida, permitindo atingir uma mineralização de 65,33% de remoção de COT. O maior poder de oxidação do FEF pode então ser associado à ação adicional da reação (27, pág. 23) e a fotólise de alguns intermediários, como os ácidos carboxílicos da reação (28, pág. 23) (BORRÀS *et al*., 2013). Ação semelhante acontece com a radiação UV provinda do sol atingindo uma mineralização de 71,03%.

Capítulo 6

6. CONCLUSÕES

O tratamento eletroquímico de soluções contendo glifosato demonstrou a capacidade dessas tecnologias emergentes para obter a remoção completa do glifosato e quase completa mineralização.

A oxidação eletroquímica do glifosato no ânodo DSA® apresentou baixa eficiência de degradação com o eletrólito suporte Na_2SO_4, mas a substituição deste eletrólito por NaCl – 0,15M aumentou a eficiência do processo, alcançando um teor de mineralização de 61,98% para o comercial e 91,43 % para o padrão quando 40 $mA.cm^{-2}$ foi aplicado.

A avaliação do efeito do eletrólito de suporte destaca o papel chave das espécies de cloro ativo eletrogerado no ânodo DSA® expandido $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$. A identificação e quantificação de subprodutos permitiu definir um caminho de mineralização, bem como a realização de balanços de massa. A carga orgânica remanescente nas soluções após 180 min de eletrólise está associada a ácidos carboxílicos biodegradáveis. A mineralização do glifosato resulta na produção de fosfato e gás nitrogênio a partir de P e N contendo grupos funcionais oxidados por espécies ativas de cloro. Assim, esses resultados sugerem potencial aplicabilidade para mitigar o destino do glifosato e o impacto ambiental.

A concentração inicial de NaCl como eletrólito de suporte impacta diretamente na eficiência da corrente de mineralização, pois esse parâmetro está estreitamente relacionado à produção in situ de espécies oxidantes de cloro ativo. Além disso, tem sido observado um efeito perceptível no consumo de energia que deve estar relacionado tanto a uma melhor mineralização quanto a uma menor resistividade da solução em concentrações mais altas de eletrólito de suporte. Espécies oxidantes mais fortes estão mais presentes em pH ácido (Cl_2, HClO) do que em condições alcalinas (ClO^-), remoções mais lentas foram observadas em pH mais alto devido à distribuição por especiação de espécies ativas de cloro.

Por outro lado, um dos efeitos sobre a eficiência da corrente de mineralização e consumo de energia foi observado para a densidade de corrente aplicada. O aumento na densidade de corrente aplicada acelera a taxa de degradação, mas diminui a eficiência devido à aceleração concomitante de reações parasíticas, como a reação de evolução de oxigênio. Além disso, a

aplicação de grandes densidades de corrente implica em maiores requerimentos de energia que aumentam desnecessariamente o custo operacional do tratamento.

O efeito prejudicial de adjuvantes e aditivos em formulações comerciais de pesticidas na redução da carga orgânica sob condições idênticas de tratamento. Portanto, os efeitos da matriz devem ser considerados ao avaliar o desempenho do tratamento eletroquímico, uma vez que outras espécies podem consumir oxidantes estendendo o tempo de tratamento necessário.

Os processos executados com o DDB apresentaram melhor eficiência quando executados com Na_2SO_4, sendo que o melhor resultado deste eletrólito suporte foi a pH 3 e 40 $mA.cm^{-2}$, chegando a remover 92,15 % para o comercial e 97,15 % para o padrão.

O aumento da densidade de corrente aplicada acelera a taxa de degradação, mas a aplicação de grandes densidades de corrente implica em maiores requerimentos de energia que aumentam desnecessariamente o custo operacional do tratamento. A cinética foi de pseudo primeira ordem para os experimentos realizados. A ordem de degradação foi 40 $mA.cm^{-2}$> 30 $mA.cm^{-2}$ > 20 $mA.cm^{-2}$ > 10 $mA.cm^{-2}$ para ambos os eletrodos.

O pH não foi uma variável tão significativa quando utilizado o NaCl. Entretanto quando utilizado o Na_2SO_4 é uma variável que pode ter sua significância, pois em pH básico não houve uma boa eficiência.

A concentração do eletrólito suporte NaCl também influenciou no processo, pois quanto maior a concentração, maior a mineralização do herbicida. Já com o Na_2SO_4 não houve efeito expressivo, já que os valores da mineralização foram próximos, mesmo com concentrações diferentes para ambos eletrodos.

O ânodo não ativo, DDB, mostrou-se muito superior em poder oxidativo que o ânodo ativo, DSA®, pois apresentou elevadas eficiências de tratamento, chegando a uma mineralização de quase 100%.

As condições de trabalho da densidade de corrente, pH e eletrólito suporte foram encontradas, sendo elas 10 $mA.cm^{-2}$, pH 3 e [Na_2SO_4] 0,05M, respectivamente. Para analisar os efeitos dos processos seguintes e minimizar o custo com os insumos para realização da reação, foram escolhidas essas concentrações.

A eletrólise do glifosato comercial leva a reações competitivas entre a eletrólise do herbicida, do surfactante e do eletrólito de suporte. Portanto, a remoção deste tipo de herbicida comercial é menos eficiente que a remoção do glifosato puro.

A produção de H_2O_2 foi avaliada quantitativamente, mostrando que quanto maior a densidade de corrente utilizada, maior a geração, chegando a produzir cerca de 228 $mg.L^{-1}$ com a densidade de corrente de 30 $mA.cm^{-2}$.

Foi observado que os PEOAs com uma célula de difusão de DDB/O_2 são capazes de mineralizar eficientemente soluções de glifosato a pH 3,0. A mineralização com 71 % de decaimento do COT foi alcançada pelo FEFS devido à combinação de DDB (•OH) e •OH como oxidantes com a ação fotolítica da luz solar. Este PEOA é mais potente que EF por causa da geração de mais oxidante •OH da reação fotolítica e da fotólise de intermediários sob irradiação UVA. O menor poder de oxidação foi obtido usando OE devido à menor taxa de produção de DDB (•OH).

A vantagem de usar o sistema de processos combinados que mineralizaram 71 % de COT em relação a oxidação eletroquímica que mineralizou 88 % de COT, ambos com densidade de 20 $mA.cm^{-2}$, é o consumo energético, pois o potencial da OE com o ânodo de DDB de 10,5 cm^2 foi maior do que no FEFS utilizando o ânodo de 4,18 cm^2, o que resulta no aumento do CE.

Capítulo 7

7. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Neste capítulo serão apresentadas atividades científicas referentes ao tema deste trabalho que foram realizadas durante o doutorado, bem como algumas atividades paralelas que fizeram parte da minha formação.

Durantes esses quatro anos foram realizados:

Composição do projeto de pesquisa intitulado "Aplicação de processos eletroquímicos para o tratamento de água oleosa extraída da semente da mangaba" do Laboratório de Tratamentos de Resíduos e Efluentes (LTRE) no Instituto de Tecnologia e Pesquisa em um período de março de 2015 a fevereiro de 2016.

Orientação de dois alunos de iniciação científica, Éverton Marinheiro Souza e Naranajda Marques Cavalcante, no qual pude compartilhar os conhecimentos adiquiridos da eletroquímica, como também, a aprendizagem de técnicas e métodos científicos / laboratoriais.

Como também, participações em eventos:

- Em 2014 foi apresentado trabalho na 16ª Semana de Pesquisa da Unit, Sempesq.
- Em 2015 na 17ª Sempesq; III Encontro de Eletroquímica de Sergipe, Enelse e VIII Encontro sobre aplicações ambientais dos processos oxidativos avançados & II Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados, EPOA & CIPOA.
- Em 2016 no IX Encontro de Recursos Hídricos em Sergipe, ENREHSE; na 18ª Sempesq e no 12th Annual LC/MS/MS Workshop On Environmental Applications And Food Safety.
- Em 2017 no XXI Simpósio Nacional de Bioprocessos & XII Simpósio de Hidrólise Enzimática de Biomassas, SINAFERM & SHEB.
- Em 2018 no XXIII Congresso da Sociedade Iboamericano de eletroquímica, Sibae.

Em paralelo participei de alguns projetos de pesquisa, dos quais renderam alguns trabalhos:

<u>Aprovados:</u>

- Patente intitulada "Reator fotoeletroquímico com direção de fluxo helicoidal", INPI, 2017.

- Artigo “Degradation of pesticide mixture by electro-Fenton in filter-press”, Journal of Water Process Engineering, 2018.
- Artigo “Characterization of a tubular electrochemical reactor for the degradation of the commercial diuron herbicide”, Environmental Technology, 2018.

Submetidos:

- Artigo “Aqueous two-phase system based on tetrahydrofuran and glycerol: a improve of atrazine detection water sample”, Separation Science and Technology.
- Artigo “Treatment of effluent contaminated with glyphosate using sequenced processes – ozonization/photo-Fenton”, Ozone: Science & Engineering.

Em construção:

- Artigo: “Uso de eletrodo quimicamente modificado em reator tipo filtro-prensa para degradação de pesticidas por processos eletroquímicos oxidativos avançados”.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

AGLADZE, G.R.; TSURTSUMIA, G.S.; JUNG, B.-I.; KIM J.-S. and GORELISHVILI, G. Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells. Journal of Applied Electrochemistry, 37:375–383, 2007.

ALCAIDE, F.; BRILLAS, E. AND CABOT, P.-L. An Impedance Study of the O2/HO2 À System in Equilibrium on a Gas Diffusion Electrode. Journal of The Electrochemical Society, 150, E52-E58, 2003.

ALCAIDE, F.; BRILLAS, E. AND CABOT, P.-L. Oxygen Reduction on Uncatalyzed Carbon-PTFE Gas Diffusion Cathode in Alkaline Medium. Journal of The Electrochemical Society, 149, E64-E70, 2002.

ALCOCER, S.;PICOS, A.; URIBE, A. R.; PÉREZ, T.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Comparative study for degradation of industrial dyes by electrochemical advanced oxidation processes with BDD anode in a laboratory stirred tank reactor. Chemosphere. Volume 205, Pages 682-689, 2018.

ALMEIDA, L.C.; GARCIA-SEGURA, S.; ARIAS, C.; BOCCHI, N.; BRILLAS, E. Electrochemical mineralization of the azo dye Acid Red 29 (Chromotrope 2R) by photoelectro-Fenton process, Chemosphere 89, 751-758, 2012.

ALVAREZ-GALLEGOS, A. AND 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 44, 853±861, 1998. ALVES, J. F. Aplicação do Reagente de Fenton no Tratamento de Líquidos Lixiviados de Aterros Sanitários. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2004.

AMARANTE JÚNIOR., O. P. e SANTOS T. C. R.; "Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: Breve revisão, Quím. Nova, v.25, No. 3, p. 420-428, 2002.

AMMAR, S.; ABDELHEDI, R.; FLOX, C.; ARIAS, C.; BRILLAS, Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation. E. *En*V*iron. Chem. Lett. 4*, 229-233, 2006.

AMMAR, H. B.; BRAHIM, M. B.; ABDELHÉDI, R.; SAMET, Y. Green electrochemical process for metronidazole degradation at BDD anode in aqueous solutions via direct and indirect oxidation. Separation and Purification Technology 157, 9–16, 2016.

ANGLADA, Á.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I.; MANTZAVINOS, D.; DIAMADOPOULOS, E.; Boron-doped Diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products; Water Research, v. 45, p. 828 – 838, 2010.

ANVISA - Relatório Mercado de Agrotóxicos ANVISA- UFPR, 2012.

AQUINO, J.M., ROCHA-FILHO, R.C., RUOTOLO, L.A.M., BOCCHI, N., BIAGGIO, S.R. Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β-PbO_2 and DSA® anodes. Chem. Eng. J. 251, 138-145, 2014.

AQUINO NETO, S. e DE ANDRADE, A.R. Electrochemical degradation of glyphosate formulations ate DSA® anodes in chloride médium: an AOX formation study. J Appl Electrochem. 39:1863-1870, 2009(a).

AQUINO NETO, S. e DE ANDRADE, A.R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA^R compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. Electrochimica Acta 54, 2039–2045, 2009(b).

ARDIZZONE, S. e TRASATTI, S. Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry**.** Advances in Colloid and Interface Science**.** Volume 64, Pages 173-251, 1996.

ASSALIN, M. R.; DE MORAES, S. G.; QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI. V. L.; DURAN; N. Studies on degradation of glyphosate by several oxidative chemical processes: Ozonation, photolysis and heterogeneous photocatalysis. Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes, v. 45, n. 1, p. 89-94, 2010.

AWFA, D.; ATEIA, M.; FUJII, M.; JOHNSON, M. S.; YOSHIMURA, C. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO_2 composites: A critical review of recent literature. Water Research. Volume 142, Pages 26-45, 2018.

BALCI B., OTURAN M. A., OTURAN N. e SIRE I. Decontamination of Aqueous Glyphosate, (Aminomethyl) phosphonic acid, and glufosinate solutions by electroFentonlike process with Mn2+ as the catalyst. Journal Agricultural Food Chemistry, v. 57, n. p. 4888 - 4894, 2009.

BANUELOS, J. A.; GARCIA-RODRIGUEZ, O.; EL-GHENYMY A.; RODRIGUEZ-VALADEZ, F. J.; GODINEZ, L. A.; BRILLAS, E. Advanced Oxidation Treatment of Malachite Green Dye Using a Low Cost Carbon-Felt Air-Diffusion Cathode. Journal of Environmental Chemical Engineering. Volume 4, Issue 2, Pages 2066-2075, 2016.

BARD, A. J.; PARSONS, R.; JORDAN, J. Standard Potentials in Aqueous Solutions, MarcelDekker Inc, 1985.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO J. A.; AND RODRIGUEZ, J. J. Review An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. J Chem Technol Biotechnol 83:1323–1338, 2008.

BENSALAH, N.; BEDOUI, A.; CHELLAM, S.; ABDEL-WAHAB, A. Electro-Fenton Treatment of Photographic Processing Wastewater. Clean Soil Air Water.Volume41, Issue7, Pages 635-644, 2013.

BOYE, B.; BRILLAS, E.; MARSELLI, B.; MICHAUD, P.-A.; COMNINELLIS, C.; FARNIA, G.; SANDONA, G. Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode. Electrochimica Acta. vol. 51, num. 14, p. 2872-2880, 2006.

BOYE, B.; DIENG, M. M.; BRILLAS, E. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. Journal of Electroanalytical Chemistry 557, 135_/146, 2003.

BRILLAS, E., BAÑOS, M.A., CAMPOS, S., ARIAS, C., CABOT, P.L., GARRIDO, J.A., RODRÍGUEZ, R.M. Catalytic effect of Fe2+, Cu2+ and UVA light on the electrochemical degradation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode. New J. Chem. 28, 314–322, 2004.

BRILLAS, E., BAÑOS, M.A., GARRIDO, J.A. Mineralization of herbicide 3, 6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton. Electrochim. Acta 48, 1697–1705, 2003.

BRILLAS, E.; BAÑOS, M. A.; SKOUMAL, M. Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and borondoped diamond anodes. Chemosphere, v. 68, p. 199-209, 2007.

BRILLAS, E., GARCIA-SEGURA, S., SKOUMAL, M., ARIAS, C. Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes, Chemosphere 79, 605–612, 2010.

BRILLAS, E.; BAÑOS, M. A.; SKOUMAL, M. Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and borondoped diamond anodes. Chemosphere, v. 68, p. 199-209, 2007.

BRILLAS, E.; BASTIDA, R. M. AND LLOSA, E. Electrochemical Destruction of Aniline and 4-Chloroaniline for Wastewater Treatment Using a Carbon-PTFE 02-Fed Cathode. J. Electrochem. Soc. 142, 1733, 1995.

BRILLAS, E. E MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. Applied Catalysis B: Environmental 166–167, 603–643, 2015.

BRILLAS, E.; SIRES, I.; ARIAS, C.; CABOT, P.L.; CENTELLAS, F.; RODRIGUEZ, R.M.; GARRIDO, J.A. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. Chemosphere, vol. 58, p. 399-406, 2005.

BRILLAS, E., SIRÉS, I., OTURAN, M.A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. Chem. Rev. 109, 6570-6631, 2009.

BRITO, C.d.N.; SILVA, D.R. da; GARCIA-SEGURA, S.; MOURA, D.C. de; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Indirect Electrochemical Oxidation of Reactive Blue 19 Dye as a Model Organic Substrate: Role of Anode Material and Oxidants Electrochemically Generated J. Electrochem. Soc. 163, E62–E69, 2016.

BRODEUR, J. C.; MALPEL, S.; ANGLESIO, A. B.; CRISTOS, D.; D'ANDREA, M. F.; POLISERPI, M. B. Toxicities of glyphosate- and cypermethrin-based pesticides are antagonic in the tenspotted livebearer fish (Cnesterodon decemmaculatus). Chemosphere 155, 429 e 435, 2016.

CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K. R. Avaliação de risco crônico na ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. Revista de saúde pública, São Paulo, v. 34, n.5, p. 529-537, 2000.

CAMACHO, A., MEJÍA, D. The health consequences of aerial spraying illicit crops: the case of Colombia. J. Health Econ. 54, 147–160, 2017.

CARNEIRO, R. T.; TAKETA, T. B.; GOMES NETO, R. J.; OLIVEIRA, J. L.; CAMPOS, E. V.; DE MORAES, M. A.; DA SILVA, C. M.; BEPPU, M. M.; FRACETO, L. F. Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. J Environ Manage.15;151:353-60, 2015.

CAVALCANTI, E. B.; GARCIA -SEGURA, S.; CENTELLAS, F.; BRILLAS, E. Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: Degradation kinetics and oxidation products. water research 47, 1803 e 1815, 2013.

CENGIZ, M. F.; BAŞLAR, M.; BASANÇELEBI, O.; KILIÇLI, M. Reduction of pesticide residues from tomatoes by low intensity electrical current and ultrasound applications. Food Chemistry. Volume 267, Pages 60-66, 2018.

CHAMBERLAIN, K., EVANS, A.A., BROMILOW, R.H. 1-Octanol/Water partition Coefficient (K_{ow}) and pK, for ionisable pesticides measured by a pH-metric method. Pestic. Sci. 47, 265-271, 1996.

CHEN, F.-X.; ZHOU, C.-R.; LI, G.-P.; PENG, F.-F. Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301. Arabian Journal of Chemistry. Volume 9, Pages S1665-S1669, 2016.

CHEN, L.; LEI, C.; LI, Z.; YANG, B.; ZHANG, X.; LEI, L. Electrochemical activation of sulfate by BDD anode in basic medium for efficient removal of organic pollutants. Chemosphere. Volume 210, Pages 516-523, 2018.

CHEN, Y., WU, F., LIN, Y., DENG, N., BAZHIN, N., GLEBOV, E. Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system. Journal of Hazardous Materials 148, 360– 365, 2007.

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. Water Research. Volume 34, Issue 2, Pages 366-377, 2000.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. Electrochimica Acta, v. 39, n. 11–12, p. 1857- 1862, 1994.

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, Resolução n° 357, de 18 de março de 2005. Brasília, DF, 2005.

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011. Brasília, DF, 2011.

COTEIRO, R. D.; DE ANDRADE, A. R. Electrochemical oxidation of 4- chlorophenol and its by-products using Ti/Ru0.3M0.7O2 (M = Ti or Sn) anodes: preparation route versus degradation efficiency. J. Appl. Electrochem.37, 691-698, 2007.

COX C. Glyphosate (Round up). Journal of Pesticide Reform/Fall, v. 18, n. 3, p. 10 - 15, 1998.

CRUZ-GONZÁLEZ, K.; TORRES-LÓPEZ, O.; GARCÍA-LEÓN, A.; BRILLAS, E.; HERNÁNDEZ- RAMÍREZ, A.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M. Optimization of electro-Fenton/BDD process for decolorization of a model azo dye wastewater by means of response surface methodology, Desalination 286, 63-68, 2012.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; TSHIBANGU, J. Efficient treatment of domestic wastewater by electrochemical oxidation process using bored doped diamond anode. Separation and Purification Technology 131, 79–83, 2014.

DAVIS, J., BAYGENTS, J.C., FARRELL, J. Understanding persulfate production at boron doped diamond film anodes. Electrochim. Acta 150, 68-74, 2014.

DBIRA, S.; BENSALAH, N.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M.A.; BEDOUI. A. The electrolytic treatment of synthetic urine using DSA electrodes. J. Electroanal. Chem. 744, 62-68, 2015.

DE VIDALES, M.J.M., MILLÁN, M., SÁEZ, C., CAÑIZARES, P., RODRIGO, M.A. WHAT happens to inorganic nitrogen species during conductive diamond electrochemical oxidation of real wastewater? Electrochem. Commun. 67, 65-68, 2016.

DEBORDE, M. and VON GUNTEN. U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—kinetics and mechanisms: a critical review, Water Res. 42, 13–51, 2008.

DEFARGE, N.; VENDÔMOIS, J. S. DE; SÉRALINI,G.E. Toxicity of formulants and heavy metals in glyphosate-based herbicides and other pesticides. Toxicology Reports 5, 156–163, 2018.

DIRANY, A.; SIRÉS, I.; OTURAN, N.; ÖZCAN, A.; OTURAN, M.A. Electrochemical treatment of the antibiotic sulfachloropyridazine: kinetics, reaction pathways, and toxicity evolution. Environ. Sci. Technol. 46, 4074-4082, 2012.

DO, J. and CHEN, C. *In Situ* Oxidative Degradation of Formaldehyde with Electrogenerated Hydrogen Peroxide. J. Electrochem. Soc. 140, 1632-1637, 1993.

DO, J. and CHEN, C.. Kinetics of in situ degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide. Ind. Eng. Chem. Res. 33, 387-394, 1994 (a).

DO, J. and CHEN, C.. *In situ* oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites. Journal of Applied Electrochemistry. Volume 24, Issue 9, pp 936–942, 1994 (b).

ECHAVIA, G. R. M.; MATZUSAWA, F.; NEGISHI, N. Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO2 immobilized on silica gel. Chemosphere 76, 595–600, 2009.

EISENBERG, G. Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15 (5), 327-328, 1943.

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, Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 2014.

ENACHE, T. A.; CHIORCEA-PAQUIM, A.; FATIBELLO-FILHO, O.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode. Electrochemistry Communications 11, 1342–1345, 2009.

EPA (Environmental Protection Agency), 2018. Wisconsin Pollutant Discharge Elimination System - EFFLUENT STANDARDS AND LIMITATIONS FOR PHOSPHORUS, Chapter NR 217 https://docs.legis.wisconsin.gov/code/admin_code/nr/200/217.

FAJARDO, A.S.; MARTINS, R.C.; SILVA, D.R.; QUINTA-FERREIRA, R.M.; MARTÍNEZ-HUITLE. C.A. Electrochemical abatement of amaranth dye solutions using individual or an assembling of flow cells with Ti/Pt and Ti/Pt-SnSb anodes. Sep. Purif. Technol. 179, 194-203, 2017(a).

FAJARDO, A.S.; SECA, H.F.; MARTINS, R.C.; CORCEIRO, V.N.; FREITAS, I. F.; QUINTA-FERREIRA, M.E.; QUINTA-FERREIRA, R.M. Electrochemical oxidation of phenolic wastewaters using a batch-stirred reactor with NaCl electrolyte and Ti/RuO_2 anodes. J. Electroanal. Chem. 785,180-189, 2017(b).

FAO. Control of water pollution from agriculture. Rome, 1996, 101 p. (FAO. Irrigation and Drainage Paper, 55).

FARHAT, A., KELLER, J., TAIT, S., RADJENOVIC, J. Removal of persistent organic contaminants by electrochemically activated sulfate. Environ. Sci. Technol. 49, 14326-14333, 2015.

FARHAT, A., KELLER, J., TAIT, S., RADJENOVIC, J. Assessment of the impact of chloride on the formation of chlorinated by-products in the presence and absence of electrochemically activated sulfate. Chem. Eng. J. 330, 1265-1271, 2017.

FENG, Y. J.; Li, X. Y. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. Water Res. *37*, 2399-2407, 2003.

FLORENZA, X.; SOLANO, A.M.S.; CENTELLAS, F.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S. Degradation of the azo dye Acid Red 1 by anodic oxidation and indirect electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. Relationship between decolorization, mineralization and products, Electrochim. Acta 142, 276-288, 2014.

FLOX, C.; ARIAS, C.; BRILLAS, E.; SAVALL, A.; GROENEN-SERRANO, K. Electrochemical incineration of cresols: A comparative study between PbO2 and boron-doped diamond anodes. Chemosphere 74, 1340–1347, 2009.

FLOX, C.; CABOT, P.L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J.A.; RODRIGUEZ, R.M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium

using a flow reactor with a boron-doped diamond anode Chemosphere, vol. 64, num. 6, p. 892-902, 2006.

FLOX, C.; GARRIDO, J.A.; RODRÍGUEZ, R.M.; CABOT, P.L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Mineralization of herbicide mecoprop by photoelectro-Fenton with UVA and solar light. Catal. Today 129, 29–36, 2007.

FLOX, C., GARRIDO, J. A., RODRIGUEZ, R. M., CENTELLAS, F., CABOT, P., ARIAS, C., BRILLAS, E. Degradation of 4,6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. Electrochimica Acta 50, 3685–3692, 2005.

FORTES, C., MASTROENI, S., SEGATTO, M.M., HOHMANN, C., MILIGI, L., BAKOS, L., BONAMIGO, R. Occupational exposure to pesticides with occupational sun exposure increases the risk for cutaneous melanoma. J. Occup. Environ. Med. 58, 370–375, 2016.

FOTI, G., GANDINI, D. AND COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. Curr. Top. Electrochem., 5, 71-91, 1997.

FOTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C.; PERRET, A.; HAENNI, W. Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO2 and synthetic diamond anodes. Electrochem. Solid State 2, 228-230, 1999.

FRYDA, M.; MATTHE´E, T.; MULCAHY, S.; HAMPEL, A.; SCHAFER, L.; TROSTER, I. Fabrication and application of Diachem® electrodes. Diamond Relat. Mater. *12*, 1950-1956, 2003.

FUJISHIMA, A.; EINAGA, Y.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Diamond Electrochemistry; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2005.

GANIYU, S. O.; SANTOS, E. V. DOS; COSTA, E. C.T. DE A.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) as alternative treatment techniques for carwash wastewater reclamation. Chemosphere. Volume 211, Pages 998-1006, 2018.

GARCÍA, O., ISARAIN-CHÁVEZ, E., EL-GHENYMY, A., BRILLAS, E., PERALTAHERNÁNDEZ, 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 728, 1–9, 2014.

GARCÍA-ESPIÑEIRA, M.; TEJEDA-BENITEZ, L., OLIVERO-VERBEL, J. Toxicity of atrazine- and glyphosate-based formulations on Caenorhabditis elegans. Ecotoxicology and Environmental Safety 156, 216–222, 2018.

GARCIA-SEGURA, S., LANZARINI-LOPES, M., HRISTOVSKI, K., WESTERHOFF, P., Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications. Appl. Catal. B: Environ. 236, 546-568, 2018(b).

GARCIA-SEGURA, S., OCON, J.D., CHONG, M.N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents – A review. Process Safe. Environ. 113, 48-67, 2018 (a).

GARCIA-SEGURA, S. and BRILLAS, E. Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. water research 45, 2975 e 2984, 2011.

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

GARCIA-SEGURA, S.; EL-GHENYMY, A.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R:M.; ARIAS, C.; GARRIDO, J.A.; CABOT, P.L.; BRILLAS, E. Comparative degradation of the diazo dye Direct Yellow 4 by electro- Fenton, photoelectro-Fenton and photo-assisted electro-Fenton, J. Electroanal. Chem. 681, 36-43, 2012.

GARCIA-SEGURA, S., KELLER, J., BRILLAS, E., RADJENOVIC, J. Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment. J. Hazard. Mater. 283, 551-557, 2015.

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. Volume 198, Pages 268-279, 2016.

GIONGO, V.; CUNHA, T. J. F.; MELO, R. F.de. Sistema solo na perspectiva da contaminação. In: BRITO, L. T. de L.; MELO, R. F. de; GIONGO, V. (Ed.). Impactos ambientais causados pela agricultura no Semiárido brasileiro. Petrolina: Embrapa Semiárido, cap. 4, p. 101, 2010.

GUINEA, E.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; GARRIDO, J. A.; RODRIGUEZ, R. M.; CENTELLAS, F.; BRILLAS E. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. Water Research 42, 499 – 511, 2008.

GYENGE, E.L. AND OLOMAN, C.W. Electrosynthesis of hydrogen peroxide in acidic solutions by mediated oxygen reduction in a three-phase (aqueous/organic/gaseous)

system Part II: Experiments in flow-by fixed-bed electrochemical cells with three-phase flow. Journal of Applied Electrochemistry. Volume 33, Issue 8, pp 665-674, 2003.

GYENGE, E. L. AND C. OLOMAN. The Surfactant-Promoted Electroreduction of Oxygen to Hydrogen Peroxide. Journal of The Electrochemical Society, 152 (3) D42-D53, 2005.

HAMZA, M.; ABDELHEDI, R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes. Journal of Electroanalytical Chemistry 627, 41–50, 2009.

HAN, J.; MOON,H.;HONG, Y.; YANG, S.; JEONG, W.;LEE, K.; CHUNG, H.. Determination of glyphosate and its metabolite in emergency room in Korea Forensic Science International. Volume 265, 41–46, 2016.

HANSEN, L. R. and ROSLEV, P. Behavioral responses of juvenile *Daphnia magna* after exposure to Glyphosate and Glyphosate-Copper Complexes. Aquat Toxicol. 179:36-43, 2016.

HARRINGTON, T. AND PLETCHER, D. The Removal of Low Levels of Organics from Aqueous Solutions Using Fe (II) and Hydrogen Peroxide Formed In Situ at Gas Diffusion Electrodes. Journal of The Electrochemical Society, 146 (8) 2983-2989, 1999.

HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente, 2000.

HU, Y.S., ZHAO, Y.Q., SOROHAN B. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. Desalination 271, 150–156, 2011.

HUO, R.; YANG, X.-L.; LIU, Y.-Q.; XU, Y.-H. Visible-light photocatalytic degradation of glyphosate over $BiVO_4$ prepared by different co-precipitation methods**.** Materials Research Bulletin**.** Volume 88, Pages 56-61, 2017.

HUSTON, P. L. and PIGNATELLO, J. J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. Wat. Res. Vol. 33, No. 5, pp. 1238±1246, 1999.

INCE, N. H.; TEZCANLI, G. Treatability of textile dye-bath efluents by advanced oxidation: preparation for reuse. Water Science Techonology, v. 40, n. 1, p. 183- 190, 1999.

IWAKI, M.; SATO, S.; TAKAHASHI, K.; SAKAIRI, H. Electrical conductivity of nitrogen and argon implanted diamond. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Volumes 209–210, Pages 1129-1133, 1983.

JAYASUMANA, C., GUNATILAKE, S., SENANAYAKE, P. Glyphosate, hard water, and nephrotoxic metals: are they the culprits behind the epidemic of chronic kidney disease

of unknown etiology in Sri Lanka? Int. J. Environ. Res. Public Health 11, 2125–2147, 2014.

JULIO, M.; NEVES, E. F. A.; TROFINO, J. C.; BERNARDO, L. Emprego do Reagente de Fenton como Agente Coagulante na Remoção de Substâncias Húmicas de Água por Meio da Flotação por Ar Dissolvido e Filtração. Engenharia Sanitária Ambiental, 11(3):260-268, 2006.

KHATAEE, A.; SAJJADI, S.; POURAN, S. R.; HASANZADEH, A.; JOO S. W. A comparative study on electrogeneration of hydrogen peroxide through oxygen reduction over various plasma-treated graphite electrodes. Electrochimica Acta. Volume 244, Pages 38-46, 2017.

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,Volume 105, 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 MnO2 oxidation process. Separation and Purification Technology 117, 30–34, 2013.

LATIMER, W. M. Oxidation potentials, Prentice-Hall Inc., 2, 1952.

LE, T. X. H.; BECHELANY, M.; LACOUR, S.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A.; CRETIN, M. High removal efficiency of dye pollutants by electron-Fenton process using a graphene based cathode. CARBON 94, 1003–1011, 2015.

LI, X.-Y.; CUI, Y.-H.; FENG, Y.-J.; XIE, Z.-M.; GU, J.-D. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. Water Res. *39*, 1972-1981, 2005.

LLANOS, J., COTILLAS, S., CAÑIZARES, P., RODRIGO, M.A. Novel electrodyalisis-electrochlorination integrated processes for the reclamation of treated wastewaters. Sep. Purif. Technol. 132, 362-369, 2014.

MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C. and MALDONADO, M. I. Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides, application to pesticide container recycling. Appl. Catal. B. ENviron. 25, 31-38, 2000.

MALPASS, G.R.P.; MIWA, D.W.; MACHADO, S.A.S.; OLIVI, P.; MOTHEO, A.J. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes. J. Hazard. Mater. 137, 565-572, 2006.

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

MARSELLI, B., GARCÍA-GOMEZ, J., MICHAUD, P.A., RODRIGO, M.A., COMNINELLIS, CH. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. J. Electrochem. Soc. 150, D79- D83, 2003.

MARTIN, H. B.; ARGOITIA, A.; LANDAU, U.; ANDERSON, A. B.; ANGUS, J. C. Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron_Doped Diamond Electrodes J. Electrochem. Soc. 143, L133-L136, 1996.

MARTÍNEZ-HUITLE,C. A.; QUIROZ, M. A.; COMNINELLIS, C.; FERRO, S.; DE BATTISTI, A. Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO_2, Pb/PbO_2 and Si/BDD electrodes. Electrochimica Acta. Volume 50, Issue 4, Pages 949-956, 2004.

MARTINEZ-HUITLE, C.A., BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review, Applied Catalysis B: Environmental 87, 105–145, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. and FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes.Chem. Soc. Rev. 35, 1324-1340, 2006.

MENSINK, H.; JANSSEN, P.Glyphosate World Health Organization, Geneva, 1994.

MESNAGE, R., DEFARGE, N., SPIROUX DE VENDÔMOIS, J., SÉRALINI, G.E. Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits. Food Chem. Toxicol. 84, 133–153, 2015b.

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. Appl. Catal. B: Environ. 202, 217-261, 2017.

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, Appl. Catal. B: Environ. 142- 143, 877-890, 2013.

MORILLO, E.; MAQUEDA, C.; BEJARANO, M.; MADRID, L. e UNDABEYTIA, T.; "Cu(II)-Glyphosate system: a study by anodic stripping voltammetry and the influence on Cu adsorption by montmorillonite", Chemosphere, v. 28, No. 12, p. 2185-2196, 1994.

MOSTAFA, E., REINSBERG, P., GARCIA-SEGURA, S., BALTRUSCHAT, H. Chlorine species evolution during electrochlorination on boron-doped diamond anodes: In-situ electrogeneration of Cl_2, Cl_2O and ClO_2. Electrochim. Acta 281, 831-840, 2018.

MYERS, J.P., ANTONIOU, M.N., BLUMBERG, B., CARROLL, L., COLBORN, T., EVERETT, L.G., HANSEN, M., LANDRIGAN, P.J., LANPHEAR, B.P., MESNAGE, R., VANDENBERG, L.N., VOM SAAL, F.S., WELSHONS, W.V., BENBROOK, C.M. Concerns over use of glyphosate-based herbicides and risks associated with exposures: a consensus statement. Environ. health a Glob. access Sci. source 15, 19, 2016.

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: Physicochem. Eng. Aspects 435, 154– 169, 2013.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. Journal of Harzadous Materials, 28, p.33-50, 2003.

NIDHEESH P.V. ; R. GANDHIMATHI. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. Desalination, Volume 299, Pages 1–15, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. Química Nova, v.30 n.2, 2007.

ORBECI, C.; UNTEA, I.; NECHIFOR, G.; SEGNEANU, A. E.; CRACIUN, M. E. Effect of a modified photo-Fenton procedure on the oxidative degradation of antibiotics in aqueous solutions. Separation and Purification Technology, v.22, p.290–296, 2014.

OTURAN, M.A., OTURAN, N., LAHITTE, C., TREVIN, S. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. Journal of Electroanalytical Chemistry 507, 96–102, 2001.

PACHECO, M. J., MORÃO, A., LOPES, A., CIRÍACO, L., GONÇALVES. I. Degradation of phenols using boron-doped diamond electrodes: A method for quantifying the extent of combustion. Electrochim. Acta v. 53, p.629, 2007.

PANDIYAN, R.; DELEGAN, N.; DIRANY, A.; DROGUI, P.; EL KHAKANI, M. A. Correlation of sp2 carbon bonds content in magnetron-sputtered amorphous carbon films to their electrochemical H_2O_2 production for water decontamination applications. CARBON 94, 988–995, 2015.

PANIZZA, M. E CERISOLA, G. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants Chem. Rev. 109, 6541–6569, 2009.

PANIZZA, M. E CERISOLA, G. Electrochemical generation of H_2O_2 in low ionic strength media on gas diffusion cathode fed with air. Electrochimica Acta 54, 876–878, 2008.

PANIZZA, M., BARBUCCI, A., RICOTTI, R., CERISOLA, G. Electrochemical degradation of methylene blue, Separation Science and Technology 54, 382–387, 2007.

PANIZZA,M. e CERISOLA, G. Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol. Part 2. Bulk electrolysis experiments, Electrochim. Acta 49, 3221–3226, 2004.

PARROT, F.; BEDRY, M. D. R.; GARRIGUES, J.C.F. Glyphosate Herbicide Poisoning: Use of a Routine Aminoacid Analyzer Appears to be a Rapid Method for Determining Glyphosate and Its Metabolite in Biological Fluids. Clinical Toxicology 33(6):695-698, 1995.

PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M., MEAS-VONG, Y., RODRÍGUEZ, F.J., CHAPMAN, T.W., MALDONADO, M.I., GODÍNEZ, L.A. In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the Fenton reagent: a potentially important new water treatment technology. Water Res. 40, 1754–1762, 2006.

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-PbO_2 anode. Electrochim. Acta 179, 588-598, 2015.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; GARCIA-HORTAL, J. A.; DOMÈNECHC, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. Applied Catalysis B: Environmental 36, 63–74, 2002.

PIPI, A. R.F.; DE ANDRADE, A. R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Total removal of alachlor from water by electrochemical processes. Separation and Purification Technology 132, 674–683, 2014.PLESKOV, Y. V. Electrochemistry of Diamond: A Review. Russ. J. Electrochem. 38, 1275-1291, 2002.

PLESKOV, Y. V. Synthetic diamond in electrochemistry. Russ. J. Electrochem. 68, 381-392, 1999.

POURAN, S. R.; ABDUL AZIZ, A.R.; DAUD, W. M. A. W. Review on the advances in photo-Fenton oxidation system for 4 recalcitrant wastewaters. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 21, 53-69,2015.

POZZO, A. DA,; PALMA, L. DI,; MERLI, C. and PETRUCCI, E. An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic

production of hydrogen peroxide. Journal of Applied Electrochemistry. 35:413–419, 2005.

PRATA, F., "Comportamento do Glifosato no Solo e Deslocamento Miscível de Atrazina", Tese de Doutorado, Piracicaba-SP, 2002.

PULGARIN, C.; ADLER, N.; PERINGER, P.; COMNINELLIS, C. Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. Water Res. 28, 887-893, 1994.

PUPO, M. M. S.; COSTA, L. S. DA; FIGUEIREDO, A. C.; SILVA, R. S. DA; CUNHA, F. G. C.; EGUILUZ, K. I. B. AND SALAZAR-BANDA, G. R. Photoelectrocatalytic Degradation of Indanthrene Blue Dye using Ti/Ru-Based Electrodes Prepared by a Modified Pechini Method. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 24, No. 3, 459-472, 2013.

QIANG, Z.; CHANG, J.; HUANG, C. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. Water Research 36, 85–94, 2002.

RABAAOUI, N.; MOUSSAOUI, Y.; ALLAGUI, M. S.; AHMED, B.; ELALOUI, E. Anodic oxidation of nitrobenzene on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation. Separation and Purification Technology 107, 318–323, 2013.

RADJENOVIC, J., FLEXER, V., DONOSE, B.C., SEDLAK, D.L., KELLER, J. Removal of the X-ray contrast media diatrizoate by electrochemical reduction and oxidation. Environ. Sci. Technol. 47, 13686-13694, 2013.

RADJENOVIC, J., PETROVIC, M. Removal of sulfamethoxazole by electrochemically activated sulfate: Implications of chloride addition. J. Hazard. Mater. 333, 242-249, 2017.

RAMESHAM, R.; ROSE, M. F. Electrochemical characterization of doped and undoped CVD diamond deposited by microwave plasma. Diamond Relat. Mater. *6*, 1726, 1997.

RAMIREZ, C., SALDANA, A., HERNANDEZ, B., ACERO, R., GUERRA, R. GARCIASEGURA, S., BRILLAS, E., PERALTA-HERNANDEZ, J. M.. Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD Technology. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 19, 571–579, 2013.

RAMOS, C. S. F. P. Análise e Optimização do Desempenho Ambiental da Área Fabril da FISIPE, Instituto Superior Técnico, 2009.

RAO, T. N.; FUJISHIMA, Recent advances in electrochemistry of diamond A. Diamond Relat. Mater. *9*, 384-389, 2000.

ROSALES, E.; IGLESIAS, O; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Decolourisation of dyes under electro-Fenton process using Fe alginate gel beads. Journal of Hazardous Materials. Volumes 213–214, Pages 369–377,2012.

ROSIN, A. P. Comparação da Eficiência dos Métodos de Fenton e Ozonização no Tratamento de Sedimento Estuarino Contaminado por Petróleo Cru. Dissertação de Mestrado, Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, Santa Catarina, Brasil, 2007.

RUBÍ-JUÁREZ, H.; COTILLAS, S.; SÁEZ, C.; CANIZARES, P.; BARRERA-DÍAZA, C.; RODRIGO, M. A. Removal of herbicide glyphosate by conductive-diamond electrochemical oxidation. Applied Catalysis B: Environmental 188, 305–312, 2016(a).

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 167, 127–135, 2016 (b).

RUIZ, E.J.; ARIAS, C.; BRILLAS, E.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M. Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. Chemosphere 82, 495–501, 2011.

SALES-SOLANO, A. M., GARCIA-SEGURA, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; BRILLAS, E. Degradation of acidic aqueous solutions of the diazo dye Congo Red by photo- assisted electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. Appl. Catal. B Environ. 168–169, 559–571, 2015.

SERRANO, K., MICHAUD, P.A., COMNINELLIS, C., SAVALL, A. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes. Electrochim. Acta 48, 431-436, 2002.

SHIFU, C. e YUNZHANG, LIU. Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO2 photocatalyst. Chemosphere 67, 1010–1017, 2007.

SILVA, L. M.; SANTOS, G. DE O. S.; PUPO, M. M. DE S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Influence of heating rate on the physical and electrochemical properties of mixed metal oxides anodes synthesized by thermal decomposition method applying an ionic liquid. Journal of Electroanalytical Chemistry. Volume 813,Pages 127-133, 2018.

SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes C. Electrochim. Acta, *42*, 2009-2012, 1997.

SIRÉS, I., BRILLAS, E. Review: Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review Environ. Int. 40, 212, 2012.

SIRES, I.; CABOT, P.L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J.A.; RODRIGUEZ, R.M.; ARIAS, C.; Brillas, E. Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation. Electrochimica Acta, vol. 52, p. 75-85, 2006.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M.; RODRIGO, M.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review, Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 8336-8367, 2014.

SKOUMAL, M.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, FR.; GARRIDO, J. A.; RODRIGUEZ, R. M.; BRILLAS, E. Mineralization of the biocide chloroxylenol by electrochemical advanced oxidation processes. Chemosphere 71, 1718–1729, 2008.

SKOUMAL, M., RODRÍGUEZ, R.M., CABOT, P.L., CENTELLAS, F., GARRIDO, J.A., ARIAS, C., BRILLAS, E. Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous médium using platinum and boron-doped diamond anodes. Electrochim. Acta 54, 2077–2085, 2009.

SOLANO, A.M.S.; GARCIA-SEGURA, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; BRILLAS, E. Degradation of acidic aqueous solutions of the diazo dye Congo Red by photo-assisted electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry, Appl. Catal. B: Environ. 168, 559-571, 2015 (a).

SWAIN, G. M. The use of CVD diamond thin films in electrochemical systems. AdV. Mater. *5*, 388-392,1994.

SWAIN, G. M.; ANDERSON, A. B.; ANGUS, Applications of Diamond Thin Films in Electrochemistry. J. C. MRS Bull. *23*, 56, 1998.

SWANSON, N.L., LEU, A., ABRAHAMSON, J., WALLET, B. Genetically engineered crops, glyphosate and the deterioration of health in the United States of America. J. Org. Syst. 9, 6–37, 2014.

TEIXEIRA, S. C. G. and CANELA, M. C. Degradação do pesticida padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. Quim. Nova, Vol. 30, No. 8, 1830-1834, 2007.

THIAM, A.; SALAZAR, R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Electrochemical advanced oxidation of carbofuran in aqueous sulfate and/or chloride media using a flow cell with a RuO_2-based anode and an air-diffusion cathode at pre-pilot scale. Chem. Eng. J. 335, 133-144, 2018.

THIAM, A.; SIRÉS, I.; GARRIDO, J.A.; RODRÍGUEZ, R.M.; BRILLAS, E. Effect of anions on electrochemical degradation of azo dye Carmoisine (Acid Red 14) using a BDD anode and air-diffusion cathode. Sep. Purif. Technol. 140, 43-52, 2015.

TORSTENSSON L. e STARK J. Persistence of glyphosate in forest soils. In Weeds and weed control., In: 20th Swedish Weed Conference, Uppsala - Sweden, 1979.

TRASATTI, S. Progress in the understanding of the mechanism of chlorine evolution at oxide electrodes, Electrochimica Acta, 32, p. 369–382, 1987.

TROSTER, I.; SCHAFER, L.; FRYDA, M.; MATTHEE, T. Electrochemical advanced oxidation process using DiaChem®electrodes. *Water Sci. Technol. 49*, 207-212, 2004.

VAN BRUGGEN, A.H.C.; HE, M.M.; SHIN, K.; MAI, V.; JEONG, K.C.; FINCKH, M. R.; MORRIS, J.G. JR. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. Science of the Total Environment 616–617, 255–268, 2018.

VATANPOUR, V.; DANESHVAR, N.; RASOULIFARD, M.H. Electro-Fenton degradation of synthetic dye mixture: influence of intermediates, J. Environ. Eng. Manage. 19, 277-282, 2009.

WANG, A., QU, J., LIU, H., RU, J. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by photoelectro-Fenton process using an activated carbon fiber cathode. Appl. Catal. B-Environ. 84, 393–399, 2008.

WEISS, E.; GROENEN-SERRANO, K. & SAVALL, A. Electrochemical mineralization of sodium dodecylbenzenesulfonate at boron doped diamond anodes. Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 37, No. 11, 1337-1344, ISSN 1572-8838, 2007.

WHO, 2005. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2004. World Health Organization, Geneva, Switzerland.

XIAO, G. AND WEN, R. Comparative adsorption of glyphosate from aqueous solution by 2-aminopyridine modified polystyrene resin, D301 resin and 330 resin: Influencing factors, salinity resistance and mechanism. Fluid Phase Equilibria. Volume 411, Pages 1-6, 2016.

YAHYA, M.S.; OTURAN, N.; KACEMI, K. E.; KARBANE, M. E.; ARAVINDAKUMAR, C.T.; OTURAN, M.A. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-Fenton process: Kinetics and oxidation products, Chemosphere 117, 447-454, 2014.

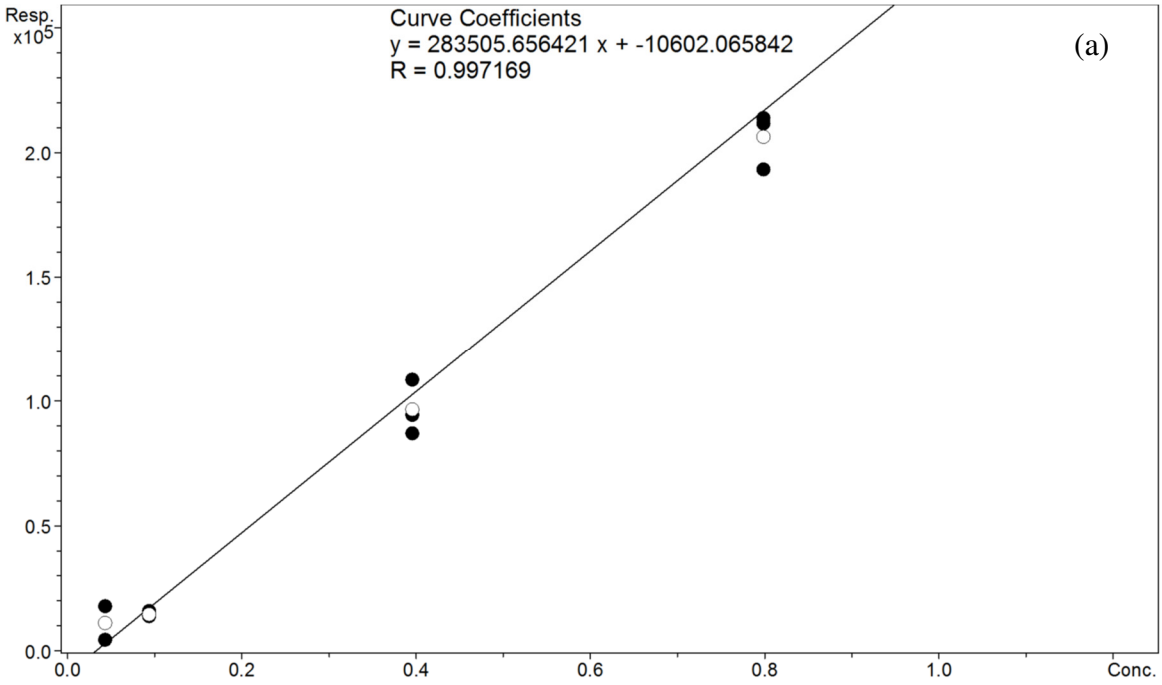
YANG, J.; YANG, Y.; LI, A.; WANG, Z.; WANG, H.; YU, D.; HU, P.; QIAN, M.; LIN, J.; GUO, L. Sustainable treatment of dye wastewater for high-performance rechargeable battery cathodes. Energy Storage Materials. Available online 3 July 2018.

ZHAO, H.; SUN, Y.; XU, L.; NI. J. Removal of Acid Orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: Removal mechanisms and dye degradation pathway. Chemosphere 78, 46–51, 2010.

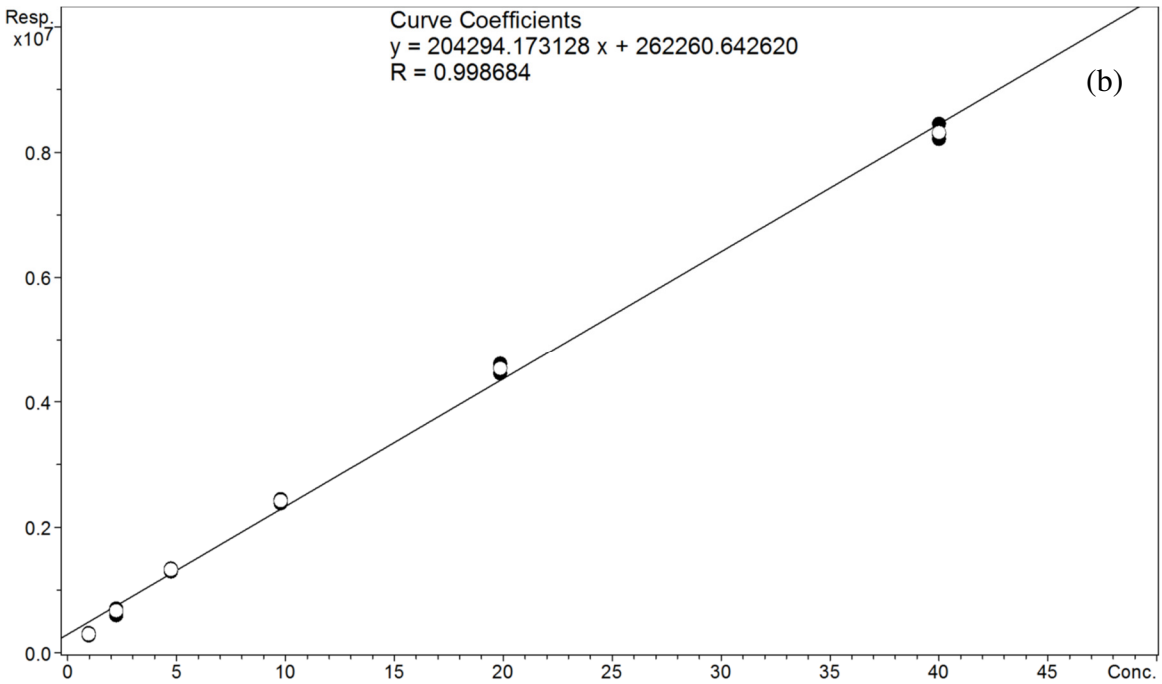
ZHOU, L.; HU, Z.; ZHANG, C.; BI, Z.; JIN, T.; ZHOU, M. Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode. Separation and Purification Technology 111, 131–136, 2013.

ZOU, J.; PENG, X.; LI, M.; XIONG, Y.; WANG, B.; DONG, F.; WANG, B. Electrochemical oxidation of COD from real textile wastewaters: Kinetic study and energy consumption. Chemosphere 171, 332e338, 2017.

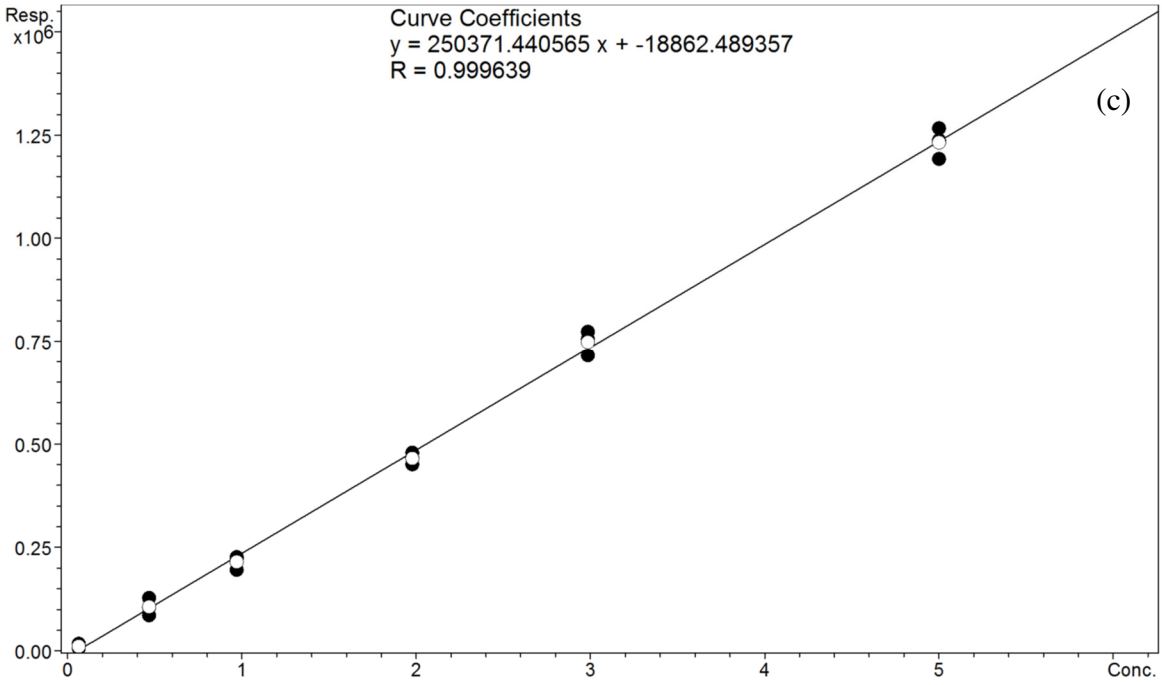
Apêndice I



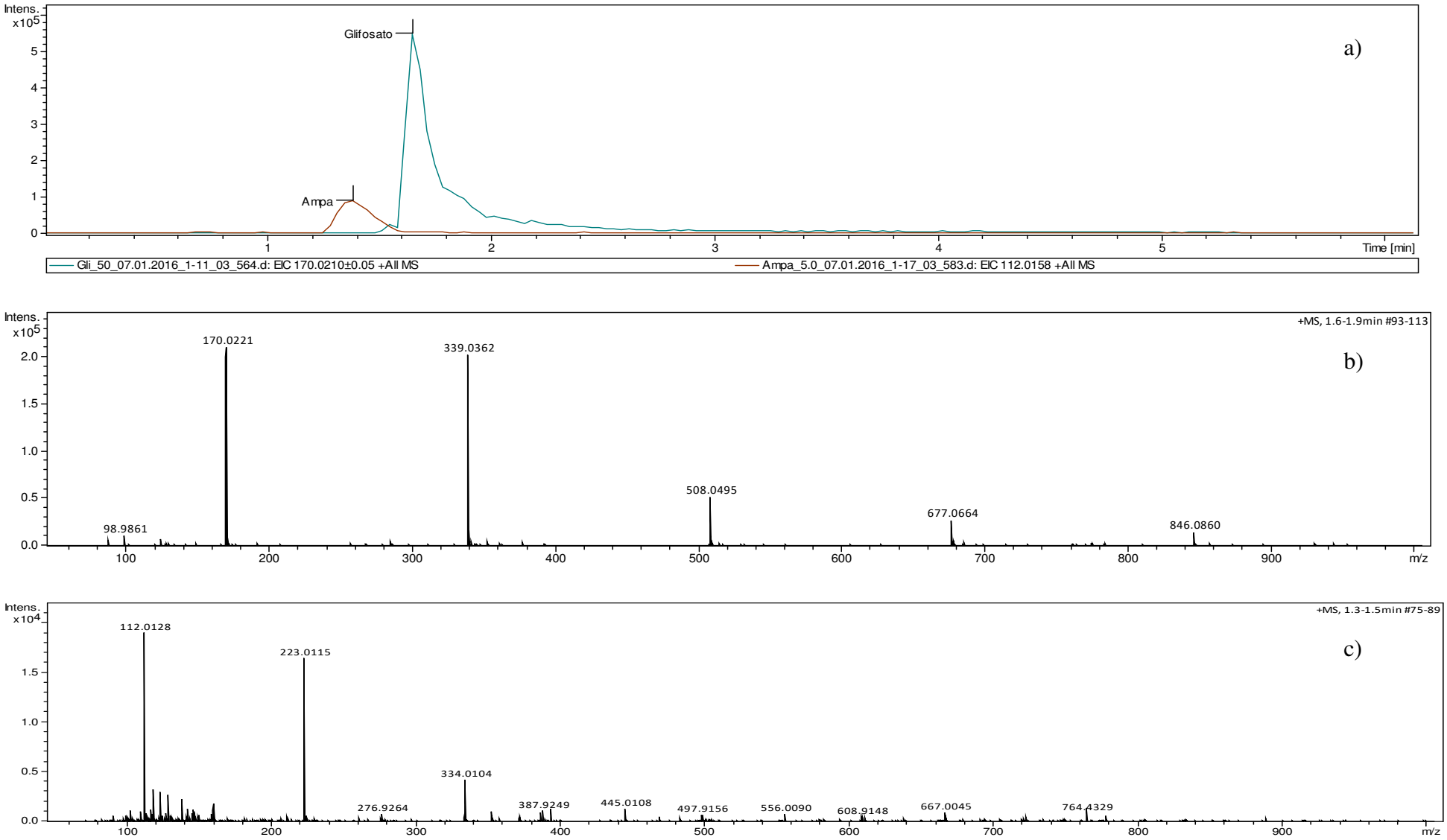
APÊNDICE I (a): Curva analítica da área pela concentração (baixa) do padrão do glifosato no HPLC.



APÊNDICE I (a): Curva analítica da área pela concentração (alta) do padrão do glifosato no HPLC.

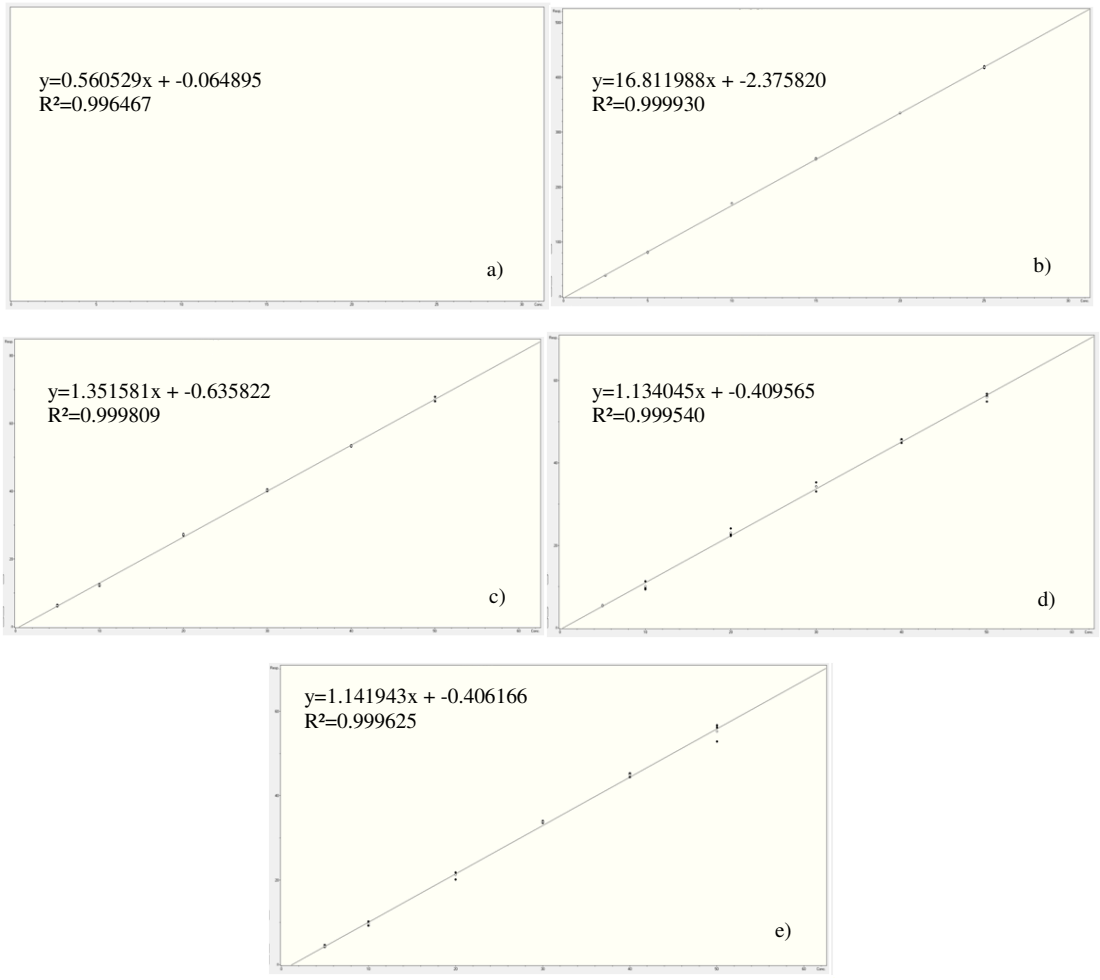


APÊNDICE I (a): Curva analítica da área pela concentração do padrão do AMPA no HPLC.

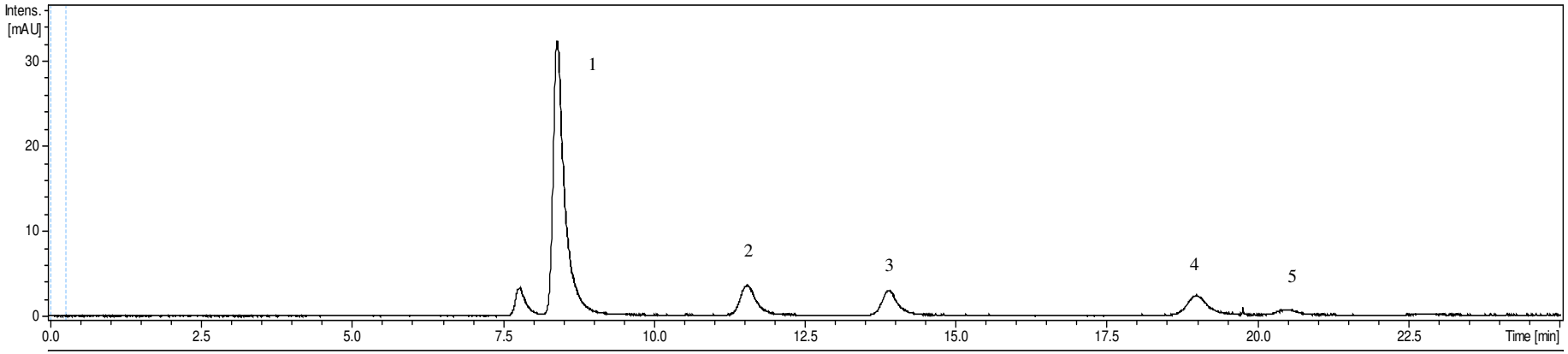


APÊNDICE I (b):: Cromatograma do íon extraído do glifosato padrão na concentração de 50 mg.L^{-1} (T_R= 1,6 min) e seu principal subproduto AMPA na concentração de 5 mg.L^{-1} (T_R= 1,4 min) (a). Espectro de massa do glifosato (m/z= 170.0221) (b), Espectro de massa do AMPA (m/z= 112,0128) (c).

Apêndice II



APÊNDICE II (a): Curvas analíticas da área pela concentração dos padrões dos ácidos carboxílicos no CLAE: a) Acetato, b) Oxalato, c) Citrato, d) Malonato e e) Formiato.



APÊNDICE II (b): Cromatograma dos padrões dos ácidos carboxílicos. (1) Oxalato (Tr=8,4 min.), (2) Cítrico (Tr= 11,5 min.), (3) Malonato (Tr= 13,9 min.), (4) Formiato (Tr= 18,9 min.) e (5) Acetato (Tr= 20,5 min.).

Apêndice III

Relevance of adjuvants and additives of pesticide commercial formulation on the removal performance of glyphosate by electrochemically driven processes

Nayara Silva Lima[a], Éverton Marinheiro Souza[a], Nádia Hortense Torres[a], Rosângela Bergamasco[c], Maria Nogueira Marques[a,b], Sergi Garcia-Segura[d,*], Odélsia Leonor Sanchez de Alsina[a,b], Eliane Bezerra Cavalcanti[a,b,*].

[a] *Universidade Tiradentes, Graduate Program in Process Engineering, Av. Murilo Dantas 300, Farolândia. CEP: 49032-490, Aracaju – SE, Brazil*

[b] *Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) , Av. Murilo Dantas 300, Farolândia. CEP: 49032-490, Aracaju – SE, Brazil*

[c] *Universidade Estadual de Maringá, Department of Chemical Engineering, Av. Colombo, 5790 - Jd. University CEP 87020-900, Maringá – PR, Brazil*

[d] *Nanosystems Engineering Research Center for Nanotechnology-Enabled Water Treatment, School of Sustainable Engineering and the Built Environment, Arizona State University, Tempe, Arizona 85287-3005, United States*

Article submitted to be published in ***Journal of Cleaner Production***

Corresponding author

*****Eliane Bezerra Cavalcanti, e-mail: ebcavalcanti@gmail.com
*Sergi Garcia-Segura, e-mail: Sergio.Garcia.Segura@asu.edu

Abstract

Glyphosate is a broad-spectrum systemic herbicide widely used in crops. Contamination of groundwater and superficial water sources by glyphosate may suppose an environmental risk due to its chronic toxicity. In this frame, development of water treatment technologies to remove glyphosate is of high relevance. The objective of this work was to evaluate capabilities of electrochemical oxidation (ECO) as emergent environmental friendly technology. The effect of variation of current density (j), pH and initial concentration of supporting electrolyte was studied when employing DSA® expanded anodes of Ti / $Ru_{0.36}Ti_{0.64}O_2$. Special attention was given to the influence of pH due to the characteristic speciation of glyphosate that may influence ECO performance. Almost complete mineralization (> 90%) of pure glyphosate was attained after 3 h of ECO treatment with 0.15 M NaCl at 40 mA cm^{-2} and pH 3.0. Meanwhile, solely 60 % of mineralization was achieved under identical conditions when treating commercial glyphosate pesticide products. Degradation by-products and yielded ionic species were identified by chromatography and chromatography mass spectrometry. A reaction sequence for glyphosate ECO mineralization was proposed.

Keywords: herbicide, persistent organic pollutants, electrochemical advanced oxidation processes, mineralization.

1. Introduction

Increasing world population came along with several engineering challenges identified by the environmental and sustainable development goals of the United Nations (UN, 2018). The use of fertilizers and pesticides to enhance crops production was a game changer in achieving food security. Pesticides are hazardous chemicals associated to several health and environmental impacts such as toxicity or carcinogenicity (Nowell et al., 2018; Van Bruggen et al., 2018). Pesticides fate and transport results in water sources pollution. Therefore, novel management strategies within the water-energy-food nexus are required to provide holistic solutions to build inclusive and sustainable food systems.

N-(phosphonomethyl)glycine, mostly known as Glyphosate, is one of the most widely used herbicides because of its non-selectivity mechanism against all types of plants allowing controlling weeds (Carneiro et al., 2015). Glyphosate is the active ingredient in several commercial herbicide formulations (Mensik et al., 1994; Parrot et al., 1995). The half-life of commercial formulations is around 7-70 days (Neto et al., 2009) which may be worrisome when considering the toxicity in water and unknown chronic exposure effects (Brodeur et al., 2016; Hansen et al., 2016; García-Espiñeira et al., 2018).

In order to explore the possibility of pesticides degradation, several groups have focused their attention on advanced oxidation processes (AOPs) to mitigate pollution in aqueous media and soil (dos Santos et al., 2015; Clark et al., 2018). In this frame, electrochemical driven processes have emerged as alternative for *in-situ* generation of highly oxidants to completely mineralize organic recalcitrant pollutants (Moreira et al., 2017; Garcia-Segura et al., 2018a). Among electrochemical AOPs (EAOPs), the most promising technology for implementation is electrochemical oxidation (ECO) (Panizza et al., 2009; Radjenovic et al., 2015).

ECO processes rely on the electrogeneration of hydroxyl radical ($^{\bullet}OH$) from water oxidation reaction (1) using high oxygen evolution overpotential anodes (M) where it remains

adsorbed on the surface (Garcia-Segura et al., 2015; Radjenovic et al., 2015). The $^{\bullet}OH$ radical is the second strongest oxidant known after fluorine ($E^{o}(^{\bullet}OH/H_2O)$ = 2.80 V/SHE) (Boonrattanakij et al., 2018), which allows the non-selective oxidation of organics until their complete mineralization to CO_2, H_2O and inorganic ions (Llanos et al., 2014; Garcia-Segura et al., 2018a).

$$M + H_2O \rightarrow M(^{\bullet}OH) + H^+ + e^- \quad (1)$$

Boron-doped diamond (BDD) electrodes show the greatest performance on $^{\bullet}OH$ electrogeneration and organics mineralization when in comparison to other electrodic materials (Aquino et al., 2014; Sala et al., 2014; Jiang et al., 2018). The prohibitive cost of BDD electrodes undermines their actual implementation. Thus, alternative electrodic materials such as dimensional stable anodes (DSA®) formed by a metal support (often titanium) on which a mixture of transition metal oxides is deposited are attractive alternatives (Dosta et al., 2016; Fajardo et al., 2017a). The DSA® electrodes may be formed by electrocatalytically active oxides such as TiO_2, RuO_2, IrO_2 and Co_3O_4 or their mixtures (Santos et al., 2015; Fajardo et al., 2017b). Electrogenerated $^{\bullet}OH$ is strongly chemisorbed on the DSA® surface reducing its reactivity towards complete mineralization, although electrochemical conversion of recalcitrant pollutants enhances biodegradability of effluents (Garcia-Segura et al., 2017; Aboudalle et al., 2018). On top of that, DSA® electrodes are electrocatalytic for chlorine active species generation from chloride ion which is an ubiquitous ionic species in water effluents from reactions (2) to (4) (Moreira et al., 2017; Mostafa et al., 2018).

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad (2)$$

$$Cl_{2(aq.)} + OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O \quad (3)$$

$$HClO \leftrightharpoons ClO^- + H^+ \quad (4)$$

The objective of this work was to understand the matrix influence of commercial glyphosate formulations on the ECO treatment performance using a $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ anode.

The study also focused on the operational conditions optimization for herbicide degradation and mineralization by evaluating current density (*j*), pH, and supporting electrolyte effects. A plausible degradative pathway was also suggested from the identified intermediates by chromatographic techniques.

2. Material and Methods

2.1 Chemicals

Pure glyphosate (> 99% purity) and aminomethylphosphonic acid (AMPA) were purchased from Fluka. Commercial herbicide preparate Glyphosate 480 Agripec was acquired from Nufarm with an effective concentration of 480 g L^{-1} (48% m:v). Characteristic chemical structure of glyphosate is shown in Fig. 1. Solution pH was adjusted with sodium hydroxide and sulfuric acid or hydrochloric acid of analytical grade supplied by Synth. Sodium sulfate and sodium chloride supplied by Vetec were used as supporting electrolyte at concentrations ranging from 0.025 M up to 0.15 M. All solutions were prepared with high purity water obtained from an ultra-pure water system model Gehaka MS 2000 with resistivity >18.2 MΩ cm at 25 ºC. Chemicals used in analysis were either of HPLC or analytical grade supplied by Panreac and Sigma-Aldrich.

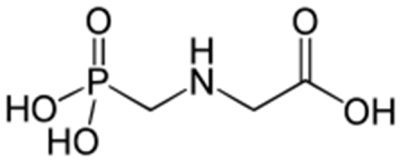


Figure 1: Chemical structure of glyphosate.

2.2 Electrolytic system

Experiments were conducted using a 0.1 L cylindrical glass cell as a constant volume batch reactor containing glyphosate solutions of 100 mg L^{-1} of total organic carbon content (TOC).

All experiments were performed under galvanostatic conditions with a potentiostat-galvanostat BIOLOGIC VMP3 under constant current densities (j) ranged from 10 mA cm^{-2} up to 40 mA cm^{-2}. The cell was equipped with a 14.76 cm^2 Ti/$Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ expanded DSA® anode (DeNora, Brazil), and a 22.62 cm^2 stainless steel 316 perforated plate. The interelectrode gap distance was kept at 1 cm.

2.3. Instruments and analytical procedures

The pH of the solutions was adjusted (to 3.0, 5.0, 7.0 or 9.0) and measured with a IONLAB pHB 500 pH-meter. Dissolved organic carbon was quantified and mineralization followed by TOC analysis with a TOC-L total organic carbon analyzer from Shimadzu. Reproducible TOC values with ±1% accuracy of were always obtained.

Glyphosate degradation during ECO treatment was followed by liquid chromatography mass spectrometry (LC-MS) using a high-performance liquid chromatograph Shimadzu – UFLC 20 A with diode array spectrophotometric detector model SPD-M20A coupled to a Bruker time-of-flight mass spectrometer MicrOTOF II.

The HPLC was fitted with a Shim-pack XR-ODS (100 mm x 2.0 mm, 2.2 μm) column at 30 ºC. Measurements were conducted injecting 10 μL aliquots samples. A mixture of water:acetonitrile (A:B) + 0.1% formic acid was used as mobile phase at a flow rate of 0.2 $mL.min^{-1}$. The chromatographic analyses were performed under gradient system were mobile phase composition was modified as follows: from 0 to 1 min 2% of B, from 1 to 3 min increase of B composition up to 98%, hold to 4 min, from 4 to 4.5 min decrease down to 2% of B and maintained to 6 min for stabilization. The MS operated in positive ionization mode with electrospray ionization source (ESI) with mass charge ratio (m/z) of 50 to 1000 Da in the mass detector, by applying an interface potential of 4.5 kV.

Carboxylic acids were identified and quantified by means of ion-exclusion chromatography using a Shimadzu – UFLC 20A coupled to a photodiode array detector SPD - M20A set at λ= 210 nm fitted with a Supelcogel™ H column (30 cm x 7.8 mm, 9 μm) and Supelguard C-610H pre-column (5 cm x 4, 6 mm, 9 μm). In the HPLC measurements, 20 μL aliquots were injected using 0.10% of phosphoric acid at a flow rate of 0.5 $mL.min^{-1}$ as mobile phase under isocratic mode.

Inorganic ions yielded during glyphosate mineralization were quantified by ionic chromatography coupled to a conductivity detector using a Metrohm's 930 Compact IC Flex ion chromatograph fitted with an analytical packing column Metrosep A SUPP 5 (150 x 4.0 mm, 5 μm) and pre-column Metrosep A SUPP 4/5 Guard. Mobile phase consisted of 3.2 mM sodium carbonate (Na_2CO_3) + 1.0 mM sodium bicarbonate ($NaHCO_3$), with a flow of 0.700 mL min^{-1} under isocratic mode to analyze sample aliquots of 20 μL.

3. Results and Discussion

3.1 Effect of supporting electrolyte on electrochemical performance

Electrolyte composition may affect pollutants mineralization rate during ECO treatments because of the electrogeneration of different oxidants (Thiam et al., 2015; Thiam et al., 2018). The different TOC abatement observed in Fig. 2 highlights the relevant effect of the supporting electrolyte on the ECO performance.

In presence of Na_2SO_4, preferential yield of oxygen reactive species from water oxidation reaction (1) is expected (Thiam et al., 2015; Mostafa et al., 2018). The low mineralization of glyphosate solutions of ca. 9.6 % is explained by the strong chemisorption of electrogenerated $M(^{\bullet}OH)$ on the $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ expanded DSA® anode (Panizza et al., 2009; Garcia-Segura et al., 2018a). The availability of higher oxidation states for the metal oxide anode above the standard potential for oxygen evolution reaction (E^o = 1.23 V vs SHE) leads to the

preferential formation of superoxides or chemisorbed active oxygen species on the metal oxide surface according to reaction (5) (Panizza et al., 2009; Santos et al., 2015). These superoxides are less reactive and only induce electrochemical conversion of organics into more biodegradable compounds, but do not conduct to complete electrochemical combustion (Cañizares et al., 2009; Dbira et al., 2015).

$$M(^{\bullet}OH) \rightarrow MO + H^{+} + e^{-} \quad (5)$$

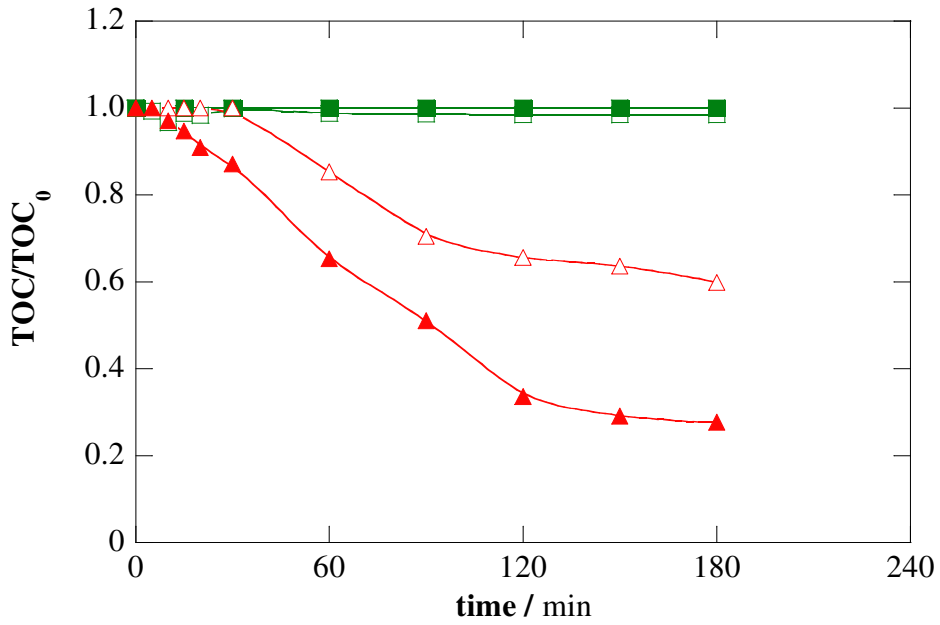


Figure 2: Mineralization attained during ECO treatment of 100 mg L^{-1} TOC solutions of (■, ▲) pure glyphosate and (□,△) commercial pesticide formulations at j = 10 mA cm^{-2} and pH 3.0 using different supporting electrolytes: (■,□) 0.15 M of Na_2SO_4, and (▲,△) 0.15 M of NaCl.

On the other hand, higher mineralization is attained when NaCl is used as supporting electrolyte (cf. Fig. 2). This notorious difference is explained by the electrogeneration of active chlorine species following reactions (2) to (4). Indeed, DSA® electrodes are acknowledged by their high electrocatalytic activity toward chlorine gas evolution (Pereira et al., 2015; Mostafa et al., 2018). Faster mineralization kinetics is observed since oxidation mediated by active chlorine species (Cl_2, HOCl/ClO^-) occurs in the bulk and then is not limited by mass transfer (Malpass et al., 2006; Moreira et al., 2017; Garcia-Segura et al., 2018a).

It is important to remark the different behavior observed for the treatment of pure glyphosate in comparison to the treatment of commercial pesticide formulation. While ECO treatment of pure glyphosate solutions of 100 mg L^{-1} of TOC mineralization percentages over 70 % is achieved, only discrete 40 % of mineralization is observed for commercial pesticide formulation solutions of 100 mg L^{-1} of TOC. This notorious difference may be explained by the different recalcitrant character of adjuvants and other additives that compete with glyphosate for the electrogenerated oxidants.

3.2 Effect of supporting electrolyte concentration on mineralization rate

The concentration of supporting electrolyte has a direct impact on the treated solution conductivity, which impacts the ECO process in terms of energy consumption (Moreira et al., 2017; Garcia-Segura et al., 2018a). However, there is an additional effect with direct impact on the ECO performance. Electrogeneration of active chlorine species competes directly with the formation of $M(^{\bullet}OH)$ and superoxides on the $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ expanded DSA® anode.

In this frame, the concentration of NaCl as supporting electrolyte defines the extent of each reaction and the amount of active chlorine species released under identical operational conditions (Malpass et al., 2006; Pereira et al., 2015; Thiam et al., 2015).

Fig. 5 illustrates the positive influence of increasing chloride content on the mineralization of glyphosate by ECO treatment. Crescent percentage of TOC removal of 18 %, 44 %, 60 %, and 77 % is attained after 180 min of electrolysis of solutions containing 0.025 M NaCl, 0.050 M NaCl, 0.075 M NaCl and 0.15 M NaCl, respectively. The greater mineralization rate observed when increasing supporting electrolyte concentration results from the greater mass transport of Cl^- ion from/towards the electrode enhancing Cl_2 and HClO formation according to reaction (2) and (3). The major extent of chlorine evolution reaction on the $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ results in the inhibition of competitive electrogeneration of superoxides as

heterogeneous oxidants from reaction (1) and (4), hence enhancing the ECO performance (Fajardo et al., 2017b (Panizza et al., 2009; Fajardo et al., 2017a).

Matrix effects are present on the treatment of glyphosate commercial pesticide formulations. Noticeable is the lower percentage of TOC removal attained and the slower mineralization kinetics. An activation period is clearly observed for low concentrations of NaCl, which suggest that initial degradation of organics additives present in the complex mixture compete with glyphosate for reactive oxygen species and active chlorine species. The plateaus observed at the initial electrolysis times at low supporting electrolyte concentration evidence that initial oxidation stages do not involve mineralization the *per se*, but just degradation and release of organic by-products that remain in solution.

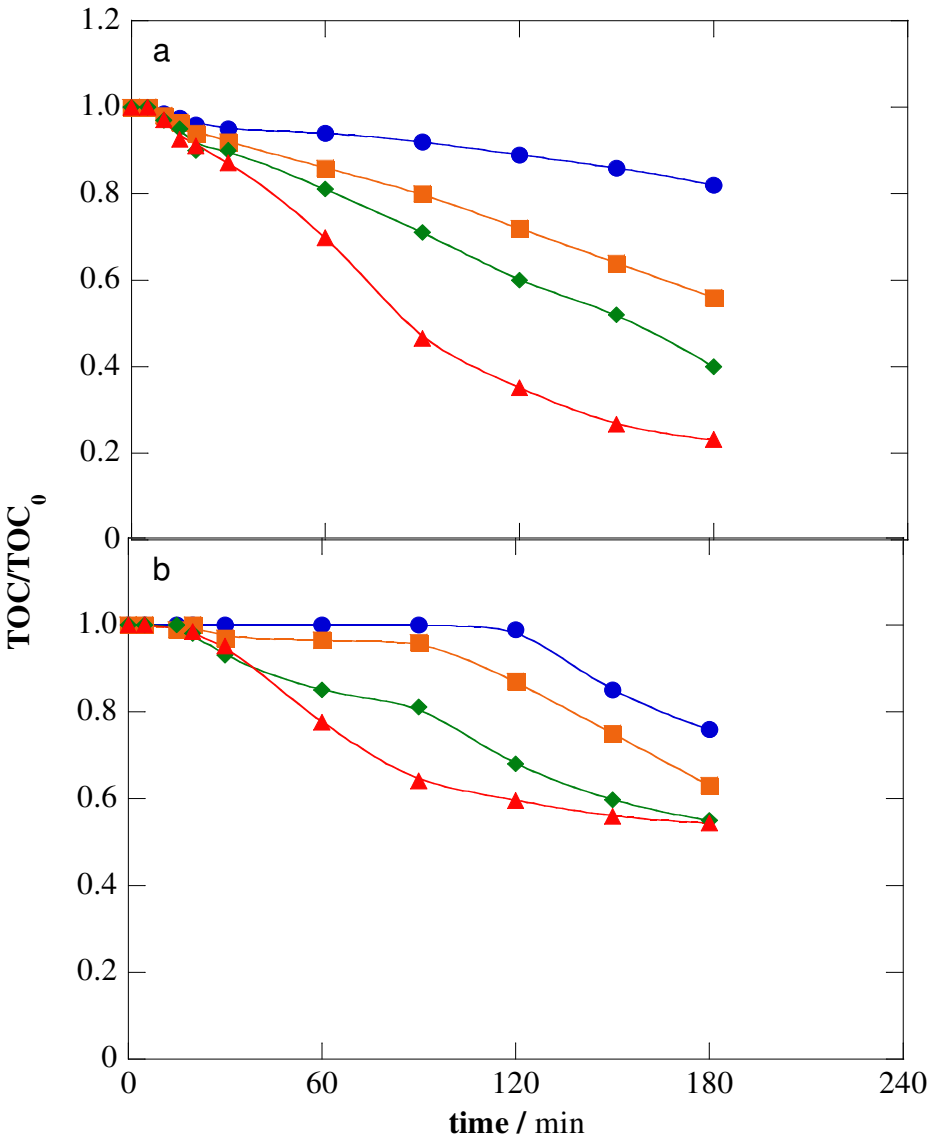


Figure 3: Normalized TOC abatement with electrolysis time for ECO treatment at *j*= 10 mA cm^{-2} of 100 mg L^{-1} of TOC solutions of (a) pure glyphosate and (b) commercial glyphosate formulation at pH 3.0 under different NaCl concentrations: (●) 0.025 M, (■) 0.050 M, (♦) 0.075 M and (▲) 0.15 M.

3.3 Influence of initial pH on glyphosate speciation and ECO mineralization

The pH of the solution is an important factor in wastewater treatment to define the boundary conditions of novel water treatment technologies. Glyphosate is an aminophosphonic acid that exists in different ionic speciation as series of zwitterions depending on solution pH (Chamberlain et al., 1996), as depicted in Fig. 4.The different zwitterion forms of glyphosate may present different reactivity playing a key role on ECO degradative performance (Rubí-Juárez et al., 2016).

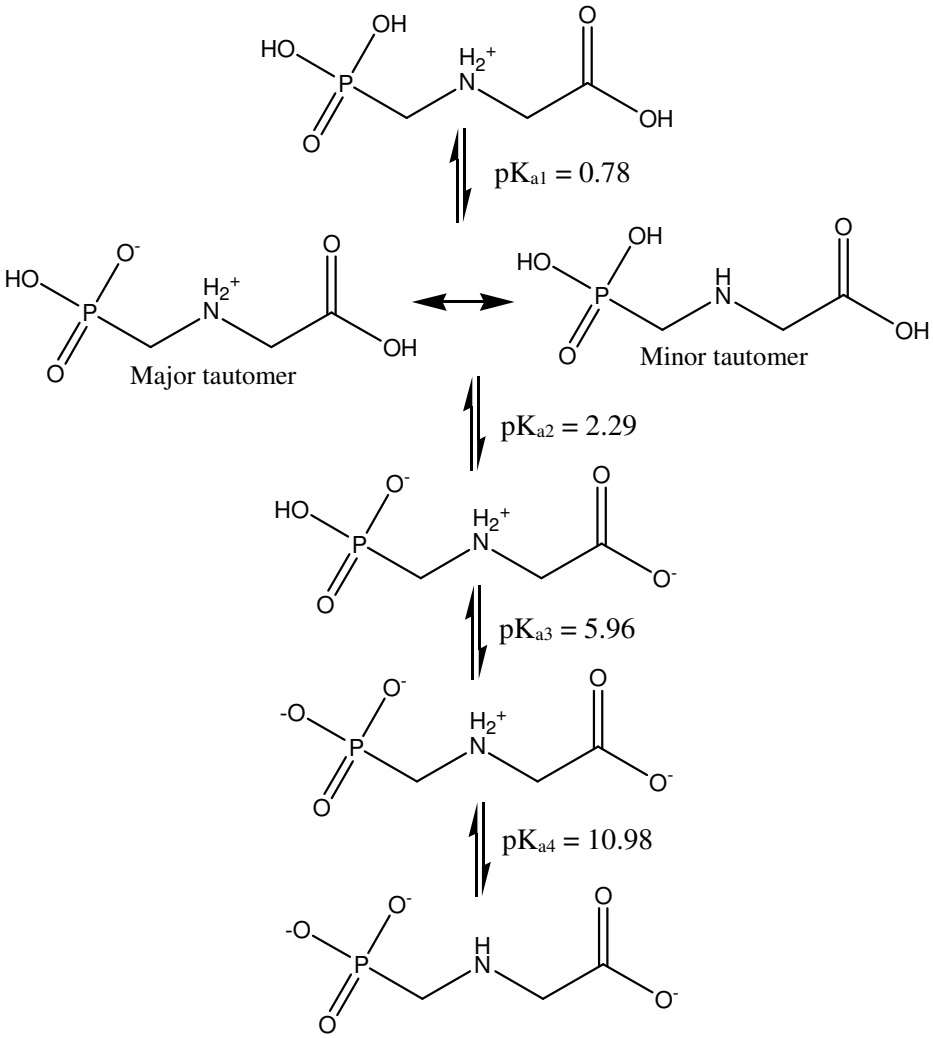


Figure 4: Speciation of glyphosate in function of the pH.

The results depicted in Fig. 5 show the influence of pH on the mineralization ratio achievable at identical times of electrolysis. Higher percentage of TOC abatement of 77 % is attained at pH 3.0 when compared to the discrete 62% of pH 9.0. Even though observed trends evidenced the wide range applicability of ECO treatment, better performances were appointed in acidic medium. Faster oxidation of organics by ECO treatment under acidic pH may be also explained by the pH-dependence on the distribution of active chlorine species and their oxidative capacity. Note that $Cl_{2(aq)}$ (E^o= 1.36 V/SHE) and HClO (E^o= 1.49 V/SHE), the predominant oxidant species in acidic media, have higher standard reduction potential and higher oxidative capacity than ClO^- (E°= 0.89 V/SHE) (Deborde and von Gunten, 2008; Garcia-Segura et al., 2015). However, this trend is not that notorious on the treatment of the complex matrix of commercial glyphosate formulations. This different behavior can be explained by the different speciation of adjuvants and additives in function of the pH that may affect their oxidability by active chlorine species, which has a direct effect on the mineralization performance of ECO treatment.

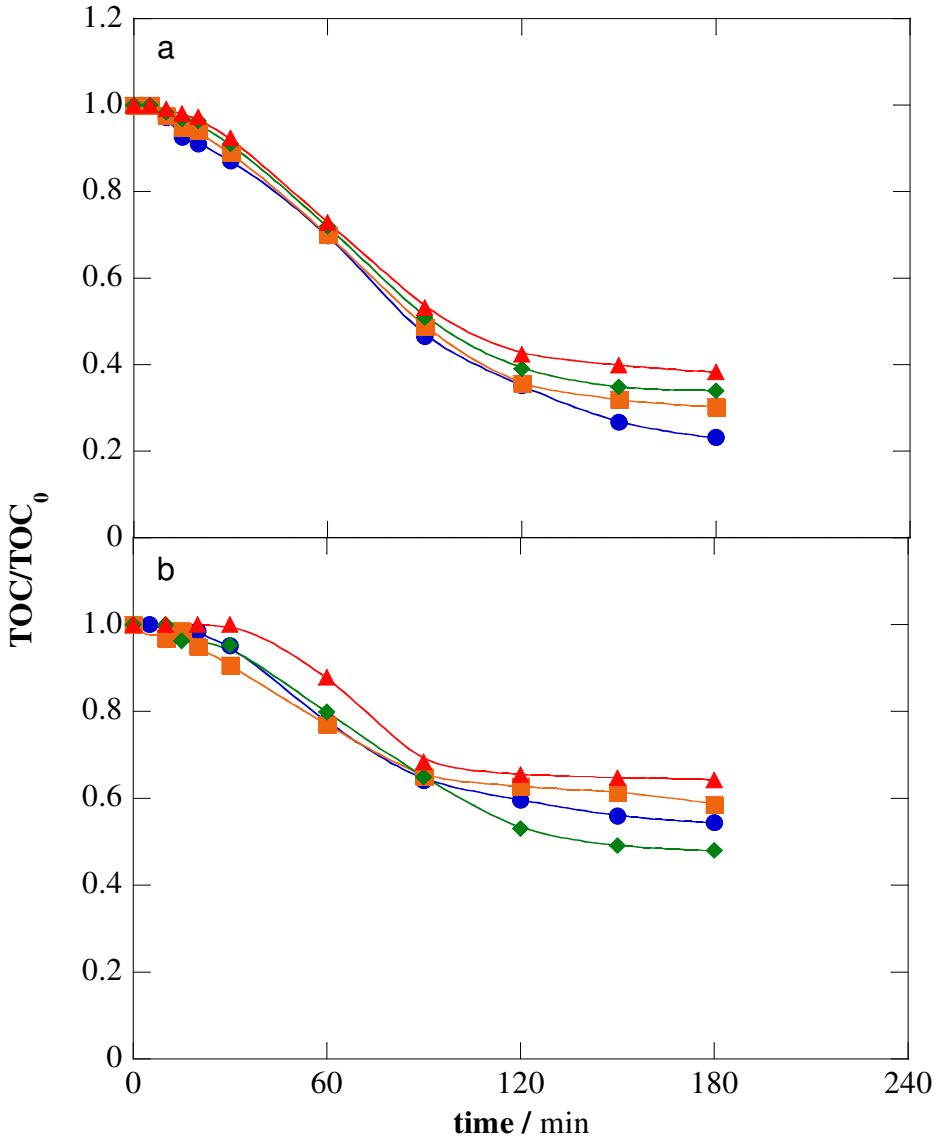


Figure 5: Effect of pH on the ECO treatment of (a) pure glyphosate and (b) commercial glyphosate formulation solutions of 100 mg L^{-1} of TOC with 0.15 M NaCl at of at *j*= 10 mA cm^{-2}. Tested pH conditions: (●) 3.0, (■) 5.0, (♦) 7.0 and (▲) 9.0.

3.4 Applied current density on treatment performance

The current density is an important factor in the electrolysis kinetics since defines the number of electrons delivered into the system (Dbira et al., 2015; Thiam et al., 2015). In order to evaluate the role of this parameter on glyphosate mineralization, solutions containing 100

mg L^{-1} of TOC with 0.15 M NaCl at pH 3.0 were treated by ECO at j between 10.0 mA cm^{-2} to 40 mA cm^{-2} using of Ti/$Ru_{0.36}Ti_{0.64}O_2$ anodes.

Results depicted in Fig. 6 show faster mineralization kinetics for increasing values of applied *j* when treating pure glyphosate solutions with total TOC abatements of 77 % for 10.0 mA cm^{-2}, 80 % for 20.0 mA cm^{-2}, 84 % for 30.0 mA cm^{-2} and 91 % for 40.0 mA cm^{-2}, respectively. This trend is explained by the major accumulation of electrogenerated oxidants (reactive oxygen species and active chlorine species) when increasing applied *j*. However, noticeable differences are observed on the treatment of commercial glyphosate formulations of 100 mg L^{-1} of TOC. As discussed above, it is clearly observed a diminution on the efficient removal of TOC under identical conditions of treatment, which must be associated to the different composition of organics in the water matrix. Even though major TOC removals were observed with increasing *j*, noteworthy was the identical removal attained at higher applied currents (cf. Fig. 6b). The identical mineralization kinetics for applied *j* above 30 mA cm^{-2} could be associated to the treatment process limitation by mass transfer, which results in the enhancement of parasitic reactions that consume delivered electrons in undesired processes which do not conduct to mineralization, thus reducing efficiency of ECO process (Llanos et al., 2014; Garcia-Segura et al., 2018a). These parasitic reactions primordially involve the oxidation of M($^{\bullet}$OH) to oxygen according to reaction (6) or the further oxidation of chlorine active species to non-active oxidizing species such as chlorate according to reaction (7) (Moreira et al., 2017; Mostafa et al., 2018).

$$M(\bullet OH) \rightarrow 2M + O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (6)$$

$$ClO^- + 2\ H_2O \rightarrow ClO_3^- + 3H^+ + 3e^- \quad (7)$$

An increase on the applied *j* only results on a completely unnecessary major energy consumption with lower ECO process efficiency, as it is discussed on the analysis of engineering figures of merit to define optimum operational conditions.

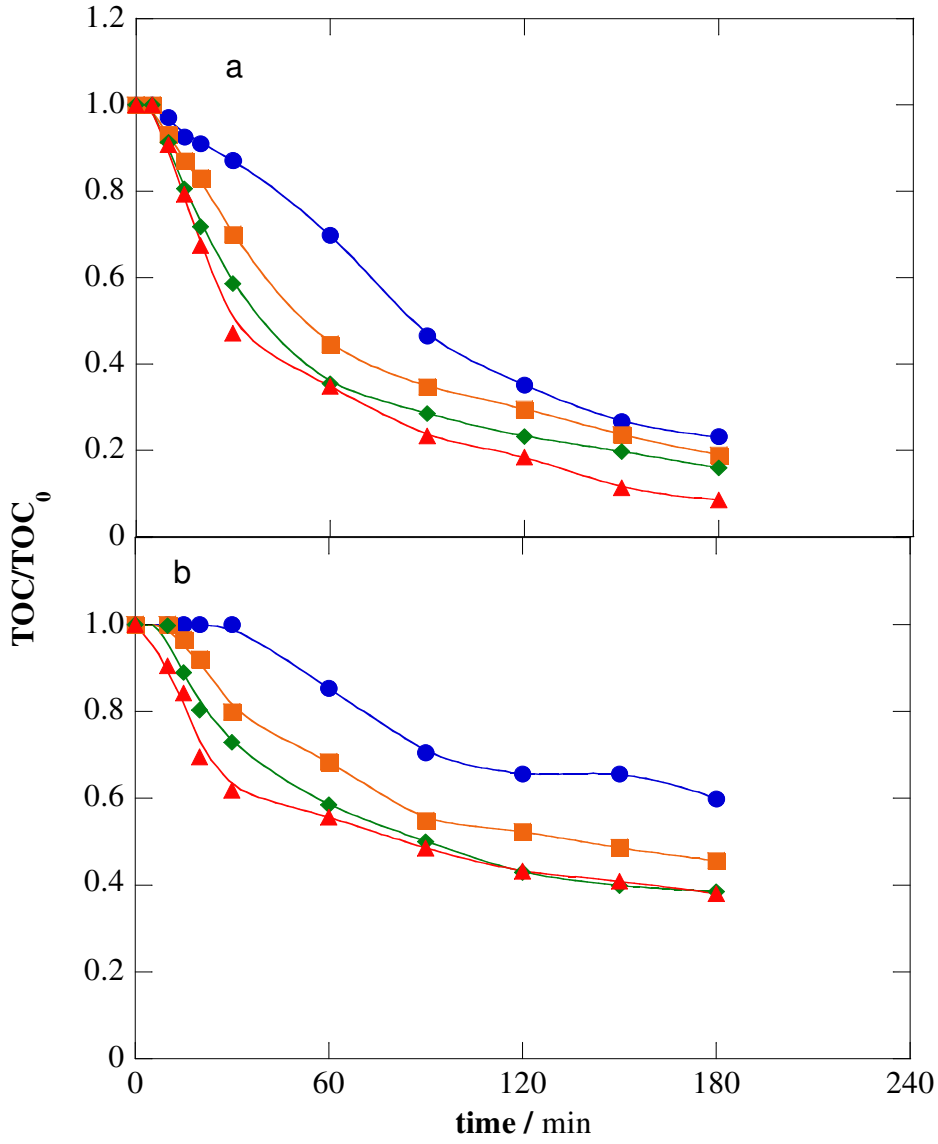


Figure 6: Effect of current density on the ECO treatment of (a) pure glyphosate and (b) commercial glyphosate formulation solutions of 100 mg L^{-1} of TOC with 0.15 M NaCl at pH 3.0. Applied *j*: (●) 10 mA cm^{-2}, (■) 20 mA cm^{-2}, (♦) 30 mA cm^{-2} and (▲) 40 mA cm^{-2}.

3.5 Engineering figures of merit to optimize operational conditions

Figures of merit are valuable tools to evaluate and characterize the performance of a technology in terms of efficiency and energy requirements, which are directly related to the operational cost. The efficiency of ECO process in terms of TOC abatement can be evaluated from the mineralization current efficiency (MCE). The MCE provides quantitative information on the efficient usage of electrons delivered in mineralization reactions that reduce the TOC

content. At a time (t) of treatment given in h, MCE can be calculated from equation (8) (Lanzarini-Lopes et al., 2017; Moreira et al., 2017)

$$\% \text{ MCE} = \frac{nFV_s\,\Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}}{4.32 \times 10^7\, mIt} \times 100 \quad (8)$$

where F is the Faraday constant (96487 mg C mol^{-1}), V_s is the solution volume (L), $\Delta(TOC)_{exp}$ is the experimental solution TOC decay (mg L^{-1}), 4.32 x 10^7 is a conversion factor for units (3600 s h^{-1} x 12,000 mol^{-1}), m is the number of carbon atoms of glyphosate (3), I is the applied current (A) and n is the the number of electrons consumed per glyphosate molecule complete mineralization according reaction (9).

$$C_3H_8NO_5P + 8H_2O \rightarrow 3CO_2 + NO_3^- + PO_4^{3-} + 24H^+ + 20e^- \quad (9)$$

Energy consumption (EC) is another figure of merit that provides information on the energy requirement to mineralize the TOC load according to expression (10) (Thiam et al., 2015; Garcia-Segura et al., 2018a):

$$\text{EC (kW h g}^{-1}\text{ of TOC)} = \frac{E_{cell}\,It}{V_s\,\Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}} \quad (10)$$

where E_{cell} is the average cell potential (V).

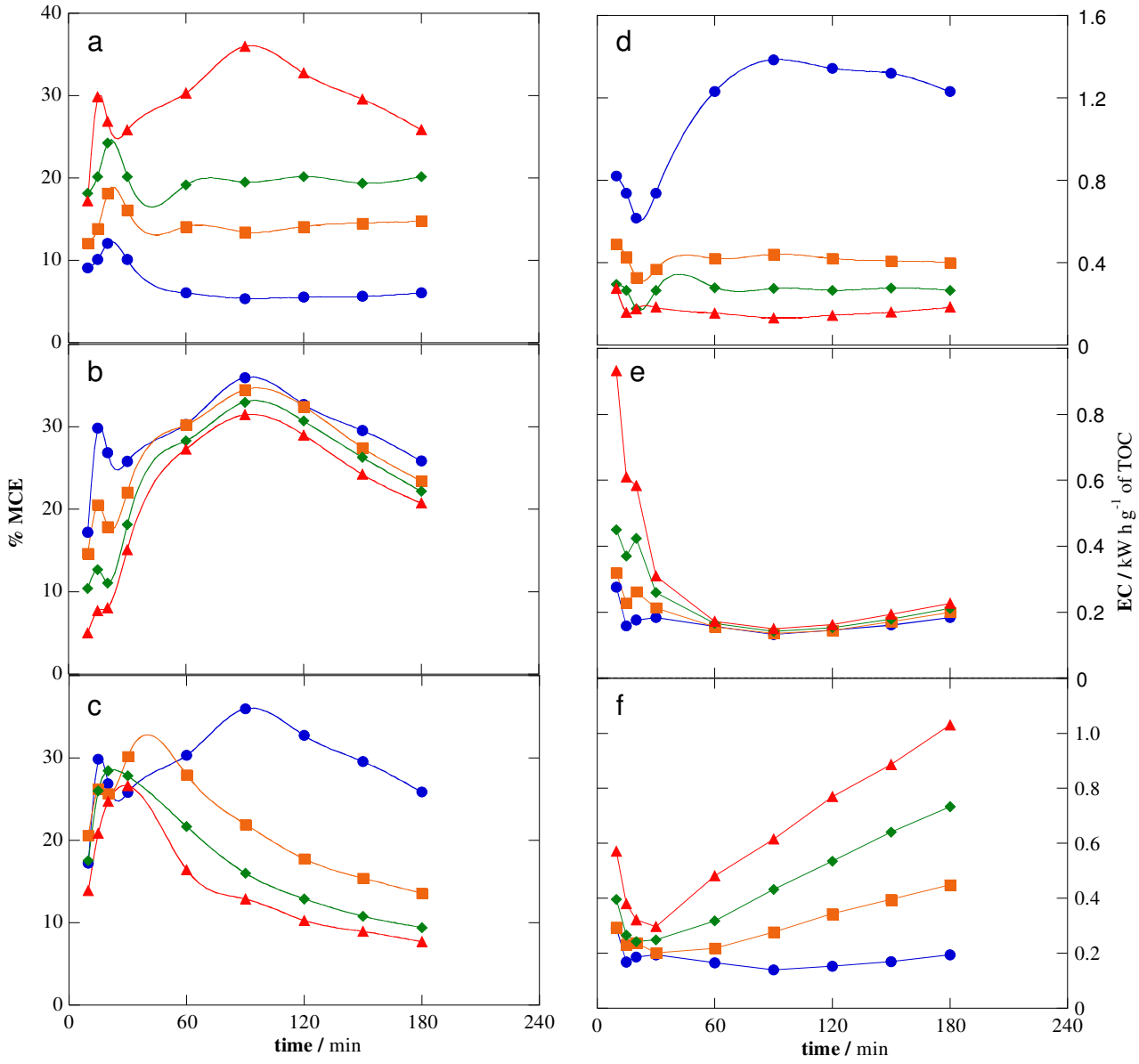


Figure 6: (a-c) Mineralization current efficiency and (d-f) energy consumption for the ECO treatment of 100 mg L-1 of TOC of glyphosate under different experimental conditions: (a,d) ECO treatment at pH = 3.0, j= 10 mA cm^{-2} under different NaCl concentrations [(●) 0.025 M, (■) 0.050 M, (♦) 0.075 M and (▲) 0.15 M]; (c,e) ECO treatment at j= 10 mA cm^{-2} with 0.15 M NaCl under different pH [(●) 3.0, (■) 5.0, (♦) 7.0 and (▲) 9.0]; (d,f) ECO treatment at pH = 3.0 with 0.15 M NaCl under different j [(●) 10 mA cm^{-2}, (■) 20 mA cm^{-2}, (♦) 30 mA cm^{-2} and (▲) 40 mA cm^{-2}].

Fig. 7 shows the calculated values for the mineralization current efficiency (MCE) and energy consumption (EC) for each experimental condition discussed above. The analysis of MCE trends highlight the presence of an activation stage at the beginning of ECO treatment with a concomitant increase of MCE associated to the electrogeneration and accumulation of active chlorine species in solution (Malpass et al., 2006; Pereira et al., 2015). It is also observed a decrease of efficiency after ca. 90 min of treatment that may be explained by the formation of species such as carboxylic acids that are hardly mineralized by ECO treatment (Moreira et al., 2017; Garcia-Segura et al., 2018a).

As discussed for the effect of initial NaCl concentration, the increase in supporting electrolyte concentration results in higher production of active chlorine species that justifies the higher MCE observed in crescent order 0.025 M > 0.050 M > 0.075 M > 0.15 M. Interestingly it is also observed a diminution of EC for increasing NaCl not only associated to the improved performance, but also to the lower ohmic resistance due to the solution conductivity increase (Thiam et al., 2015; Thiam et al., 2018). This effect impacts considerably on the associated EC of ECO treatment and operational cost.

In the case of the pH, lower differences were observed for long term electrolysis under j= 10 mA cm^{-2} and 0.15 M NaCl. However, notorious differences are observed at initial treatment stages due to the different oxidative capabilities of active chlorine species distribution in function of the pH as discussed above. Therefore, lower MCE and higher EC are observed at higher pH where the weakest oxidant ClO^- is the predominant species in solution (Deborde and von Gunten, 2008; Garcia-Segura et al., 2015).

The variation of applied *j* shows the most relevant impact in both figures of merit, MCE and EC. Noteworthy is the decrease in maximum MCE values from ~35 % at 10 mA cm^{-2} down to ~12 % at 40 mA cm^{-2} at identical treatment times. This result evidences the enhancement of parasitic reactions, such as oxygen evolution, that reduce the overall

performance (Aquino et al., 2014; Fajardo et al., 2017a). Indeed, the reduction on ECO process efficiency impacts directly on the operational cost. It is observed that energy requirements dramatically increase from ~0.2 kW h g^{-1} of TOC at 10 mA cm^{-2} up to ~1.0 kW h g^{-1} of TOC at 40 mA cm^{-2}.

The thorough analysis of figures of merit suggests that the optimum ECO treatment conditions in order to maximize MCE and minimize cost defined by EC are 0.15 M of NaCl at pH 3.0 under j= 10 mA cm^{-2}. Therefore, the understanding of degradation mechanisms and glyphosate removal kinetics are discussed for the treatment of pure glyphosate solutions under optimized experimental conditions.

3.6. Identification and evolution of organic and inorganic intermediates

Generated by-products from glyphosate oxidation were identified and quantified during the ECO treatment of 100 mg L^{-1} solutions of pure glyphosate with 0.15 M NaCl at pH 3.0 and applied j = 10 mA cm^{-2} using $Ti/Ru_{0.36}Ti_{0.64}O_2$ anodes, in order to understand the evolution profile of organic and inorganic intermediates as well as to elucidate the degradative pathway.

The decay of glyphosate during ECO treatment is plotted in Fig. 7. Complete pesticide removal was attained after 150 min of electrolysis proving the potential applicability of this electrochemically driven process as remediation treatment. Further analysis of the concentration decay revealed that glyphosate degradation by ECO treatment obeyed a pseudo-first order kinetics with an apparent rate constant (k_1) of 3.1 x 10^{-4} s^{-1} (R^2= 0.992), see inset panel Fig. 7. This behavior suggests that glyphosate reacts with a pseudo-constant concentration of oxidant species constinuously electrogenerated in solution.

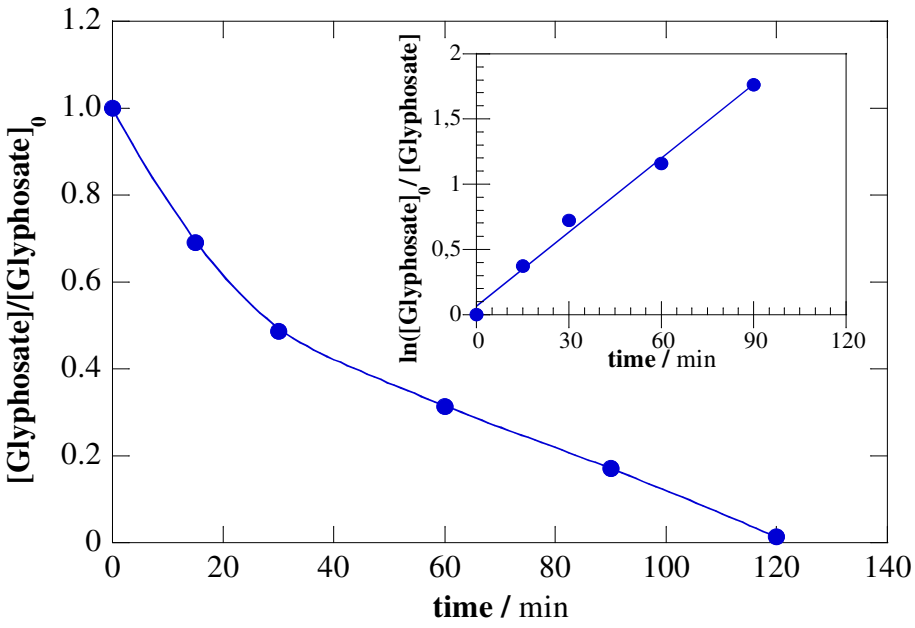


Figure 7: Decay of the concentration of glyphosate during the ECO treatment of 100 mg L^{-1} of TOC solutions of glyphosate with 0.15 M NaCl at pH 3.0 and j = 10 mA cm^{-2}. the inset panel shows the kinetic analysis considering a pseudo-first-order decay for glyphosate oxidation.

Further analysis of glyphosate degradation kinetics allows estimating the electrical energy per order (E_{EO}), a valuable figure of merit for future comparison with other advanced oxidation processes in terms of cost-efficiency. The E_{EO} is a figure of merit that measures the electric energy required to reduce pollutant concentration by one order of magnitude in a unit volume calculated from Eq. (11) for batch operation mode (Bolton et al., 2001; Lanzarini-Lopes et al., 2017):

$$E_{EO}\ (\text{kWh m}^{-3}\ \text{order}^{-1}) = \frac{6.39 \times 10^{-4}\ E_{cell}\ I}{V_s\ k_1} \qquad (6)$$

where 6.39×10^{-4} is a conversion factor (1 h / 3600 s / 0.4343) and k_1 is the pseudo-first order rate constant (s^{-1}).

The optimized ECO treatment presents an E_{EO} value of 10.25 kWh m^{-3} $order^{-1}$. Note that this E_{EO} value agree with E_{EO} requirements of the lower range reported previously for different

anodic materials, which range from 10 to 2300 kWh m^{-3} $order^{-1}$ (Vahid and Khataee, 2013; Lanzarini-Lopes et al., 2017; Escudero et al., 2017).

The LC-MS analysis of treated samples allowed identifying AMPA, methylphosphonic acid, methylamine, and sarcosine. However, the majoritary intermediate among them was AMPA. AMPA has comparable toxicity to glyphosate and it is known as one of the primary degradation products of it (Van Bruggen et al., 2018). Fig. 8 shows the evolution profile of AMPA during ECO treatment. The continuous formation and accumulation of AMPA during electrolysis evidences a preferential degradative pathway. Maximum concentration of 0.18 mg L^{-1} was quantified at 90 min of treatment, being completely removed at 150 min, coincident with glyphosate complete removal from solution.

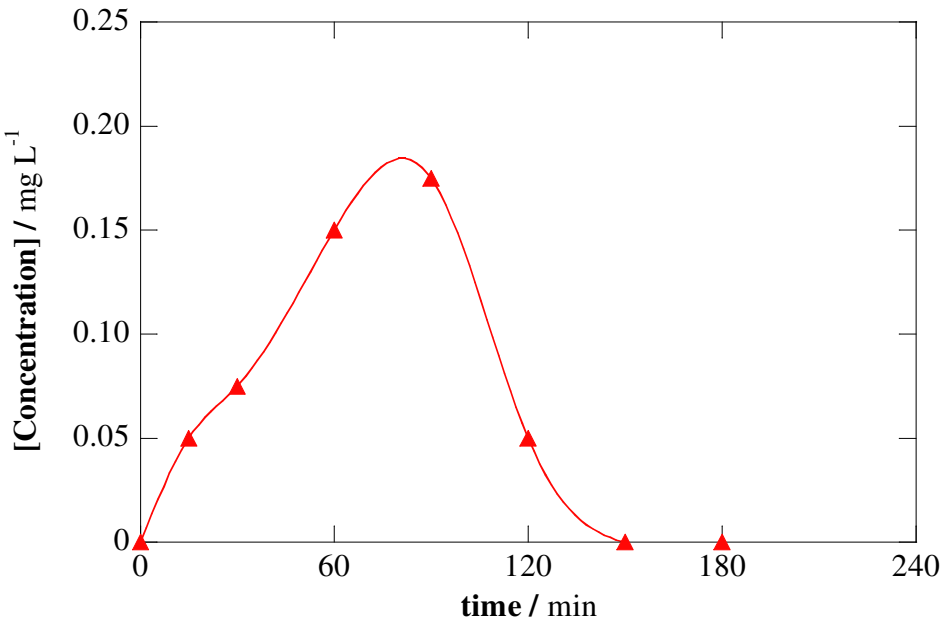


Figure 8: Evolution profile of the intermediate AMPA.

Ion-exclusion chromatograms exhibited the accumulation of oxalic acid and formic acid as final products from ECO treatment as shown in Fig. 9a. Meanwhile, acetic acid was also identified under limit of quantification. The final concentration of these species in solution after 180 min of ECO treatment was 59.65 mg L^{-1} (15.9 mg L^{-1} of TOC) of oxalic acid and 23.4 mg L^{-1} (6.1 mg L^{-1} of TOC) of formic acid, respectively. A quick mass balance revealed that

remaining TOC in solution of 23.14 mg L^{-1} mainly corresponds to the sum of the organic load associated to both acids (22 mg L^{-1} of TOC). These results suggest the high efficiency of ECO treatment on the complete removal of recalcitrant glyphosate pesticide yielding as final products highly biodegradable and innocuous species.

To assess the release of inorganic ions like NH_4^+, NO_3^- and PO_4^{3-} expected from the degradation of glyphosate with functional groups containing N and P (cf. Fig. 1), these species were quantified by ionic chromatography. Fig. 9b shows that P is yielded as phosphate. Thus, phosphate is accumulated reaching maximum concentration of 261 mg L^{-1} after 150 min of electrolysis, which is coincident with the time of complete removal of glyphosate (cf. Fig. 7). This result demonstrates the complete cleavage of the C-P bond during ECO treatment. Accumulation of ammonia or nitrate was not observed, which is consistent with the total nitrogen abatement observed. This behavior may be explained by the chloramination of ammonia by active chlorine species which results in its complete evolution as N_2 gas according reaction (12) (Garcia-Segura et al., 2018b; De Vidales et al., 2016).

$$3\ HOCl + 2\ NH_3 \rightarrow N_2 + 3\ H_2O + 3\ HCl \qquad (12)$$

High concentrations of phosphate cause the proliferation of algae leading to a drop in the concentration of dissolved oxygen in the water, which causes the death of aquatic organisms and fish. The maximum allowable disposal value of phosphate contained in wastewater effluents is 1-2 mg P L^{-1} (EPA, 2018), thus a post-treatment to reduce P-content would be required as ECO post-treatment.

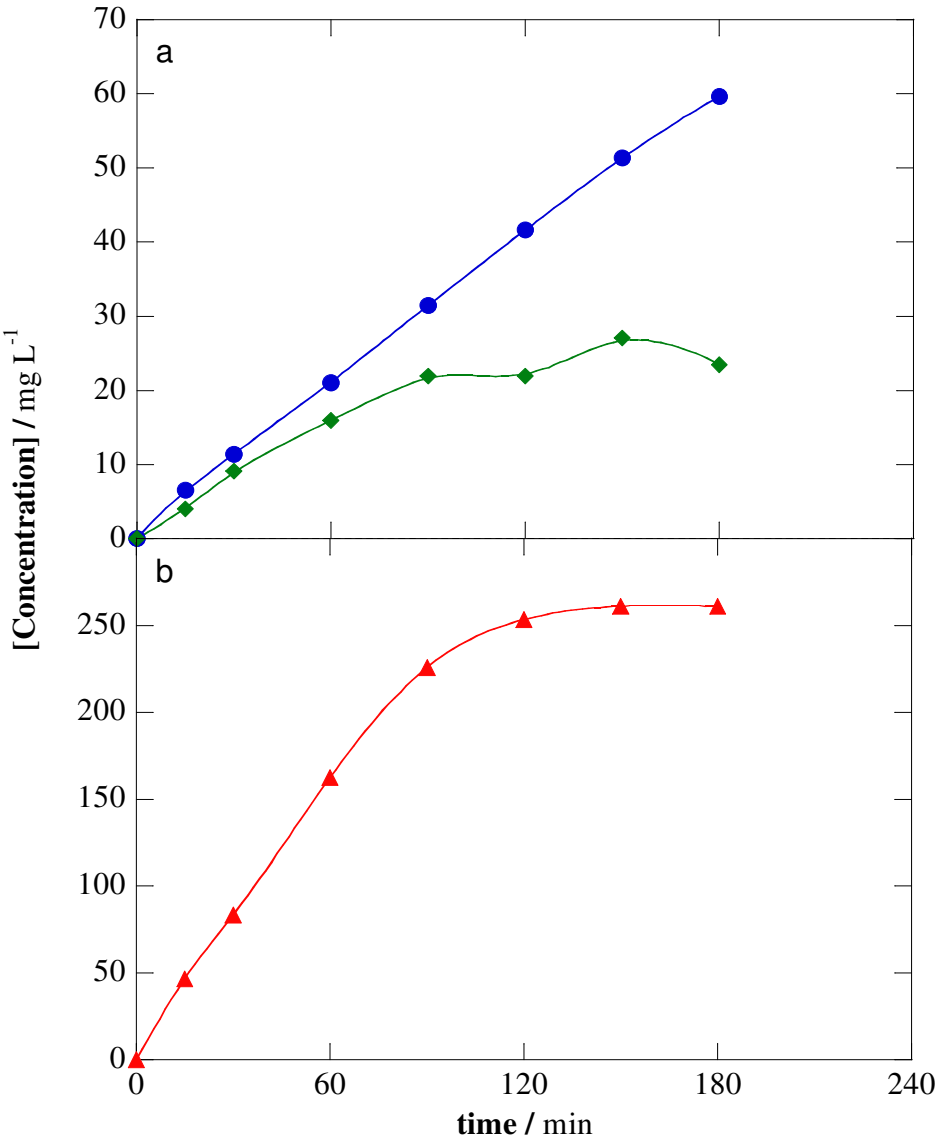


Figure 9: Time-course of the concentration of (●) oxalic acid, (♦) formic acid, and (▲) phosphate during glyphosate solution treatment by ECO.

3.7 Proposed mineralization reaction sequence of glyphosate

A complete reaction sequence is presented in Fig. 10 based on the identified intermediates and products. Three possible degradative pathways are suggested, although chromatographic analyses appoint to the preferential release of AMPA and oxalic acid from the C-N bond cleavage as initial step. Degradation of AMPA results in the release of methylamine

and/or methylphosphonic acid, while further oxidation yields N-inorganic species and phosphate. A secondary pathway involves phosphate release due to the cleavage of the C-P bond as initial step, yielding sarcosine as organic by-product. Subsequently, the mineralization of sarcosine leads to the formation of oxalic acid, acetic acid, formic acid and N-inorganic species. Complete oxidation of recalcitrant carboxylic acids to CO_2 results in the complete mineralization of glyphosate (Moreira et al., 2017; Garcia-Segura et al., 2018a).

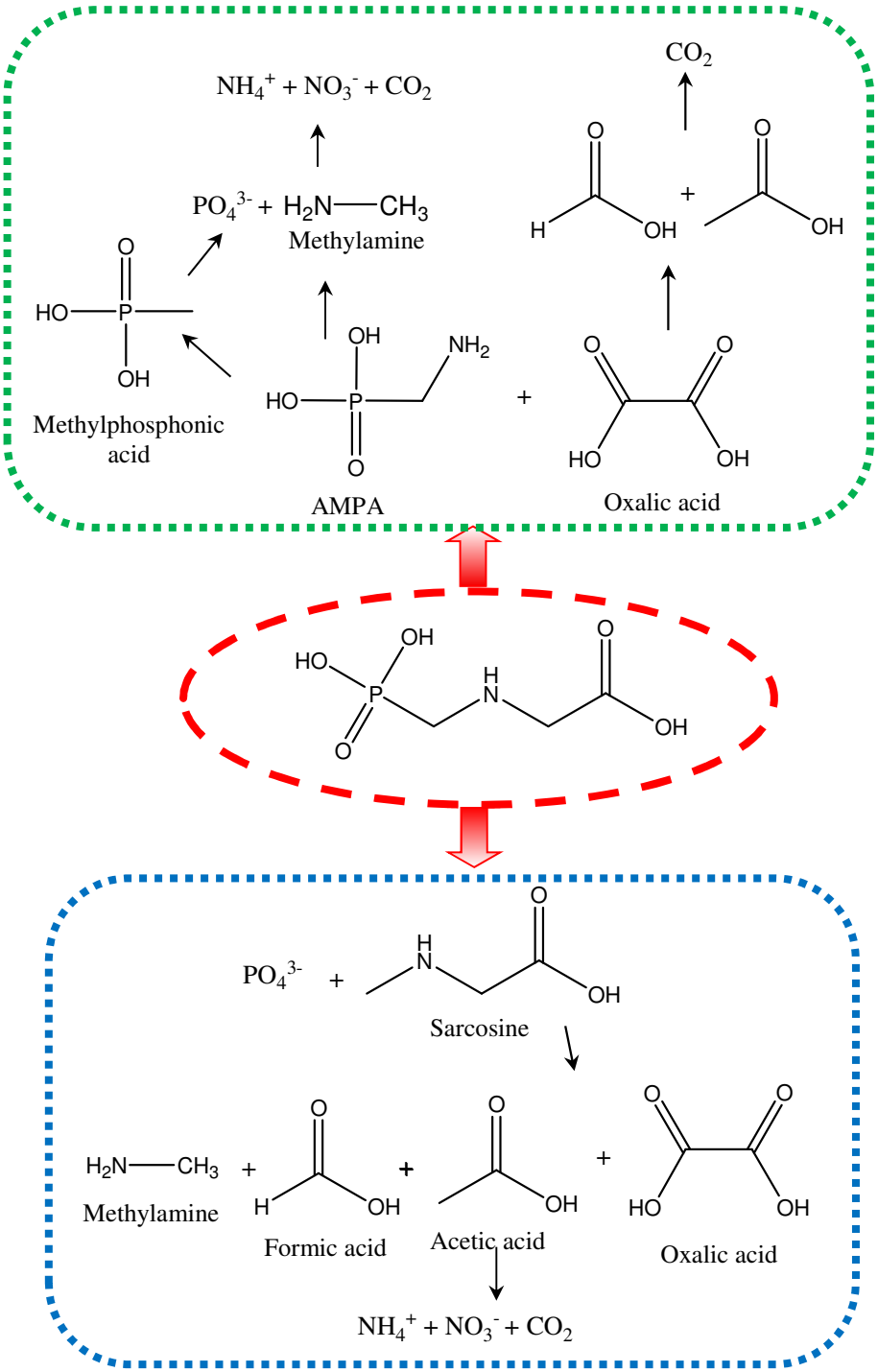


Figure 10: Proposed reaction sequence for glyphosate mineralization by ECO process with $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ anodes.

Conclusions

Electrochemical treatment of solutions containing glyphosate demonstrated the capability of these emerging technologies to attain complete removal of glyphosate and almost

complete mineralization. Evaluation of the effect of supporting electrolyte highlights the key role of electrogenerated active chlorine species on the $Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O_2$ expanded DSA® anode. Identification and quantification of by-products allowed defining a mineralization pathway as well as conducting mass balances. Remaining organic load in solutions after 180 min of electrolysis is associated to biodegradable carboxylic acids. Mineralization of glyphosate results in the yield of phosphate and nitrogen gas from P and N containing functional groups oxidation by active chlorine species. Thus, these results suggest potential applicability to mitigate glyphosate fate and environmental impact. Initial concentration of NaCl as supporting electrolyte impacts directly mineralization current efficiency because this parameter is tightly related to the production in situ if oxidant active chlorine species. Furthermore, it has been observed a noticeable effect on energy consumption that must be related to both, improved mineralization and lower solution resistivity at higher concentrations of supporting electrolyte. Since stronger oxidant species are present in acidic pH (Cl_2, HClO) than at alkaline conditions (ClO^-), slower removals were observed at higher pH due to the speciation distribution of active chlorine species. On the other hand, one of the most notorious effects on mineralization current efficiency and energy consumption was observed for applied current density. Increase on applied current density accelerates degradation rate but diminishes efficiency due to the concomitant acceleration of parasitic reactions, such as oxygen evolution reaction. Moreover, application of major current densities implies higher energy requirements that increase unnecessarily the treatment operational cost. Noteworthy is the detrimental effect of adjuvants and additives on commercial pesticide formulations on the abatement of organic load under identical treatment conditions. Therefore, matrix effects must be considered when evaluating electrochemical treatment performance since other species may consume oxidants extending treatment time requirement. In this frame future research such address the need of understanding of competitive organic species in solution. Optimum treatment conditions were

defined as 0.15 M of NaCl at pH 3.0 under j= 10 mA cm^{-2} for the treatment of glyphosate synthetic solutions, which resulted in low electrical energy per order requirement of 10.25 kWh m^{-3} $order^{-1}$ to degrade glyphosate.

Acknowledgements

This work was financed by FINEP (Financier of Studies and Projects) under project Nº 01.14.0021.00. The authors would like to acknowledge also the scholarships granted by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) Nº 550036/2014-8 and from Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC/SE).

References

Aboudalle, A., Fourcade, F., Assadi, A.A., Domergue, L., Djelal, H., Lendormi, T., Taha, S., Amrane, A., 2018. Reactive oxygen and iron species monitoring to investigate the electro-Fenton performances. Impact of the electrochemical process on the biodegradability of metronidazole and its by-products. Chemosphere 199, 486-494.

Aquino, J.M., Rocha-Filho, R.C., Ruotolo, L.A.M., Bocchi, N., Biaggio, S.R., 2014. Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β-PbO2 and DSA® anodes. Chem. Eng. J. 251, 138-145.

Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A., 2001. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. Pure Appl. Chem. 73, 627-637.

Boonrattanakij, N., Sakul, W., Garcia-Segura, S., Lu, M.-C., 2018. Implementation of fluidized-bed Fenton as pre-treatment to reduce chemical oxygen demand of wastewater from screw manufacture: Influence of reagents feeding mode. Sep. Purif. Technol. 202, 275-280.

Brodeur, J.C., Malpel, S., Anglesio, A.B., Cristos, D., D'Andrea, M.F., Poliserpi, M.B., 2016. Toxicities of glyphosate- and cypermethrin-based pesticides are antagonic in the tenspotted livebearer fish (Cnesterodon decemmaculatus). Chemosphere 155, 429-435.

Cañizares, P., Saez, C., Sánchez-Carretero, A., Rodrigo, M.A., 2009. Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology. J. Appl. Electrochem. 39, 2143-2149.

Carneiro, R.T.A., Taketa, T.B., Neto, R.J.G., Oliveira, J.L., Campos, E.V., de Moraes, M.A., da Silva, C.M., Beppu, M.M., Fraceto, L.F., 2015. Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes, J. Environ. Manage. 151, 353-360.

Chamberlain, K., Evans, A.A., Bromilow, R.H., 1996. 1-Octanol/Water partition Coefficient (K_{ow}) and pK, for ionisable pesticides measured by a pH-metric method. Pestic. Sci. 47, 265-271.

Clark, K.K., Mezyk, S.P., Abbott-Hearn, A., Kiddle, J.J., 2018. Kinetic Studies of the AOP Radical-Based Oxidative and Reductive Destruction of Pesticides and Model Compounds in Water, Chemosphere 197, 193-199.

Dbira, S., Bensalah, N., Cañizares, P., Rodrigo, M.A., Bedoui, A., 2015. The electrolytic treatment of synthetic urine using DSA electrodes. J. Electroanal. Chem. 744, 62-68.

De Vidales, M.J.M., Millán, M., Sáez, C., Cañizares, P., Rodrigo, M.A., 2016. What happens to inorganic nitrogen species during conductive diamond electrochemical oxidation of real wastewater? Electrochem. Commun. 67, 65-68.

Deborde, M., von Gunten, U., 2008. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—kinetics and mechanisms: a critical review, Water Res. 42, 13–51.

dos Santos, E.V., Sáez, C., Martínez-Huitle, C.A., Cañizares, P., Rodrigo, M.A., 2015. Combined soil washing and CDEO for the removal of atrazine from soils, J. Hazard. Mater. 30, 129-134.

Dosta, S., Robotti, M., Garcia-Segura, S., Brillas, E., Cano, I.G., Guilemany, J.M., 2016. Influence of atmospheric plasma spraying on the solar photoelectro-catalytic properties of TiO_2 coatings. Appl. Catal. B: Environ. 189, 151-159.

EPA (Environmental Protection Agency), 2018. Wisconsin Pollutant Discharge Elimination System - EFFLUENT STANDARDS AND LIMITATIONS FOR PHOSPHORUS, Chapter NR 217 https://docs.legis.wisconsin.gov/code/admin_code/nr/200/217

Escudero, C.J., Iglesias, O., Dominguez, S., Rivero, M.J., Ortiz, I., 2017. Performance of electrochemical oxidation and photocatalysis in terms of kinetics and energy consumption. New insights into the p-cresol degradation. J. Environ. Manage. 195, 117-124.

Fajardo, A.S., Martins, R.C., Silva, D.R., Quinta-Ferreira, R.M., Martínez-Huitle, C.A., 2017a. Electrochemical abatement of amaranth dye solutions using individual or an assembling of flow cells with Ti/Pt and Ti/Pt-SnSb anodes. Sep. Purif. Technol. 179, 194-203.

Fajardo, A.S., Seca, H.F., Martins, R.C., Corceiro, V.N., Freitas, I.F., Quinta-Ferreira, M.E., Quinta-Ferreira, R.M., 2017b. Electrochemical oxidation of phenolic wastewaters using a batch-stirred reactor with NaCl electrolyte and Ti/RuO_2 anodes. J. Electroanal. Chem. 785, 180-189.

García-Espiñeira, M., Tejeda-Benitez, M.L., Olivero-Verbel, J., 2018. Toxicity of atrazine- and glyphosate-based formulations on Caenorhabditis elegans, Ecotox. Environ. Safe. 156, 216-222.

Garcia-Segura, S., Keller, J., Brillas, E., Radjenovic, J., 2015. Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment. J. Hazard. Mater. 283, 551-557.

Garcia-Segura, S., Anotai, J., Singhadech, S., Lu, M.-C., 2017. Enhancement of biodegradability of o-toluidine effluents by electro-assisted photo-Fenton treatment. Process Safe. Environ. 106, 60-67.

Garcia-Segura, S., Ocon, J.D., Chong, M.N., 2018a. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents – A review. Process Safe. Environ. 113, 48-67.

Garcia-Segura, S., Lanzarini-Lopes, M., Hristovski, K., Westerhoff, P., 2018b. Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications. Appl. Catal. B: Environ. 236, 546-568.

Hansen, L.R., Roslev, P., 2016. Behavioral responses of juvenile Daphnia magna after exposure to glyphosate and glyphosate-copper complexes. Aquat. Toxicol. 179, 36-43.

Jiang, N., Zhao, Q., Xue, Y., Xu, W., Ye. Z., 2018. Removal of dinitrotoluene solfonate from explosive wastewater by electrochemical method using Ti/IrO2 as electrode. J. Clean. Prod. 188, 732-740.

Lanzarini-Lopes, M., Garcia-Segura, S., Hristovski, K., Westerhoff, P., 2017. Electrical energy per order and current efficiency for electrochemical oxidation of p-chlorobenzoic acid with boron-doped diamond anode. Chemosphere 188, 304-311.

Llanos, J., Cotillas, S., Cañizares, P., Rodrigo, M.A., 2014. Novel electrodyalisis-electrochlorination integrated processes for the reclamation of treated wastewaters. Sep. Purif. Technol. 132, 362-369.

Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Machado, S.A.S., Olivi, P., Motheo, A.J., 2006. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes. J. Hazard. Mater. 137, 565-572.

Mensik, H., Janssen, P., 1994. Environmental Health Criteria 159: Glyphosate. World Health Organization, Geneva.

Moreira, F.C., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P., 2017. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. Appl. Catal. B: Environ. 202, 217-261.

Mostafa, E., Reinsberg, P., Garcia-Segura, S., Baltruschat, H., 2018. Chlorine species evolution during electrochlorination on boron-doped diamond anodes: In-situ electrogeneration of Cl_2, Cl_2O and ClO_2. Electrochim. Acta 281, 831-840.

Neto, S.A., de Andrade, A.R., 2009. Electrochemical degradation of glyphosate formulations at DSA® anodes in chloride medium: An AOX formation study, J. Appl. Electrochem. 39, 1863-1870.

Nowell, L.H., Moran, P.W., Schmidt, T.S., Norman, J.E., Nakagaki, N., Shoda, M.E., Mahler, B.J., Van Metre, P.C., Stone, W.W., Sandstrom, M.W., Hladik, M.L., 2018. Complex mixtures of dissolved pesticides show potential aquatic toxicity in a synoptic study of Midwestern U.S. streams. Sci. Total Environ. 613-614, 1469-1488.

Panizza, M., Cerisola, G., 2009. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. Chem. Rev. 109, 6541-6569.

Parrot, F., Bedry, R., Faarel-Garrigues, J.C., 1995. Glyphosate herbicide poisoning: Use of a routine aminoaxid analyzer appears to be a rapid method for determining glyphosate and its metabolite in biological fluids. Clin. Toxicol. 33, 695-698.

Pereira, G.F., Rocha-Filho, R.C., Bocchi, N., Biaggio, S.R., 2015. Electrochemical degradation of the herbicide picloram using a filter-press flow reactor with a boron-doped diamond or β-PbO_2 anode. Electrochim. Acta 179, 588-598

Radjenovic, J., Sedlak, D.L., 2015. Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water. Environ. Sci. Technol. 49, 11292-11302.

Rubí-Juárez, H., S. Cotillas, C. Sáez, P. Cañizares, C. Barrera-Díaz, M.A. Rodrigo. Use of conductive diamond photo-electrochemical oxidation for the removal of pesticide glyphosate. Sep. Purif. Technol. 167 (2016) 127-135.

Sala, M., Gutiérrez-Bouzán, M.C., 2014. Electrochemical treatment of industrial wastewater and efluente reuse at laboratory and semi-industrial scale. J. Clean. Prod. 65, 458-464.

Santos, T.E.S., Silva, R.S., Eguiluz, K.I.B., Salazar-Banda, G.R., 2015. Development of Ti/$(RuO_2)_{0.8}(MO_2)_{0.2}$ (M=Ce, Sn or Ir) anodes for atrazine electro-oxidation. Influence of the synthesis method. Mater. Lett. 146, 4-8.

Thiam, A., Sirés, I., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Brillas, E., 2015. Effect of anions on electrochemical degradation of azo dye Carmoisine (Acid Red 14) using a BDD anode and air-diffusion cathode. Sep. Purif. Technol. 140, 43-52.

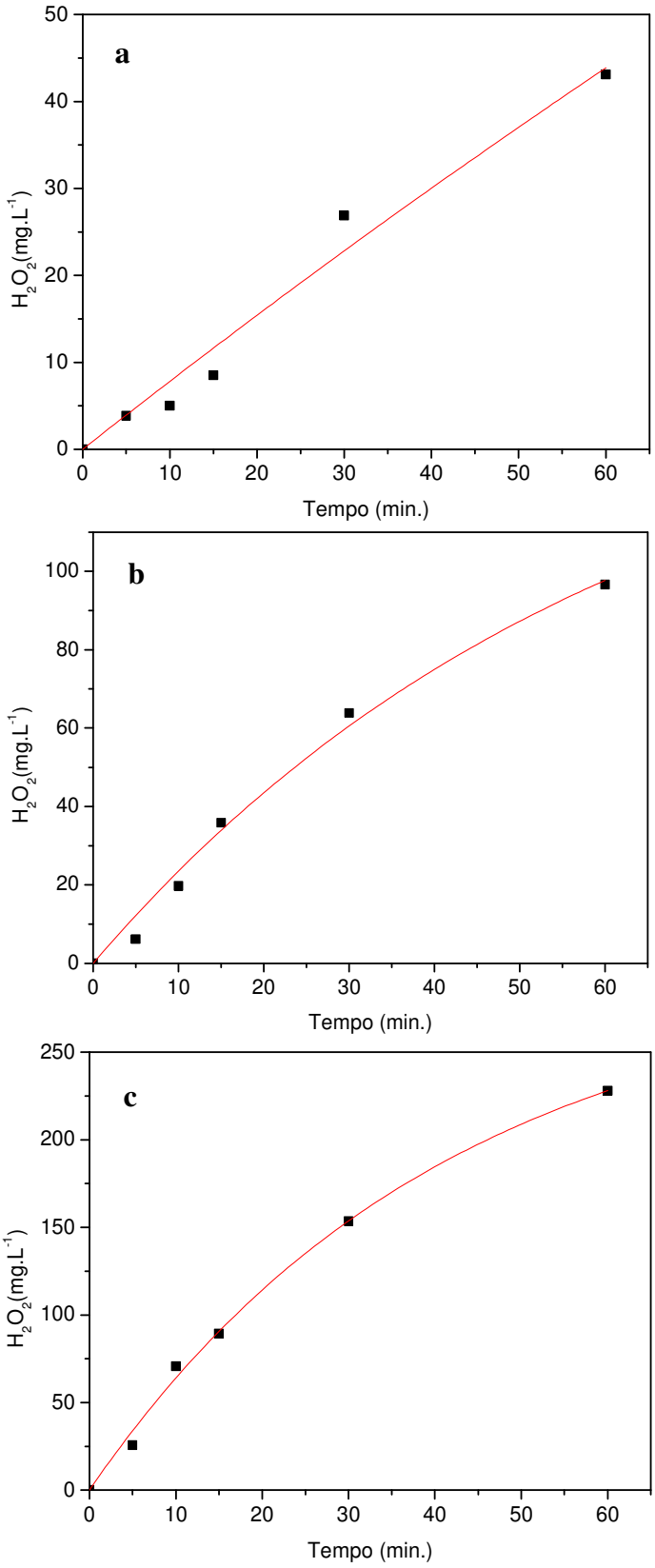
Thiam, A., Salazar, R., Brillas, E., Sirés, I., 2018. Electrochemical advanced oxidation of carbofuran in aqueous sulfate and/or chloride media using a flow cell with a RuO_2-based anode and an air-diffusion cathode at pre-pilot scale. Chem. Eng. J. 335, 133-144.

United Nations (UN), 2018. Sustainable Development Knowledge Platform, https://sustainabledevelopment.un.org/?menu=1300

Vahid, B., Khataee, A., 2013. Photoassisted electrochemical recirculation system with boron-doped diamond anode and carbon nanotubes containing cathode for degradation of a model azo dye. Electrochim. Acta 88, 614-620.

Van Bruggen, A.H.C., He, M.M., Shin, K., Mai, V., Jeong, K.C., Finckh, M.R., Morris, J.G., 2018. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. Sci. Total Environ. 616-617, 255-268.

Apêndice IV



Apêndice IV: Ajuste cinético da formação do peróxido de hidrogênio a pH 3 e [Na_2SO_4]= 0,05 M. (a) 10 mA.cm^{-2}, (b) 20 mA.cm^{-2} e (c) 30 mA.cm^{-2}.

Anexo I

Nufarm

Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico

GLIFOSATO 480 AGRIPEC

1. IDENTIFICAÇÃO

- Nome do Produto: GLIFOSATO 480 AGRIPEC.

- Principais usos recomendados: herbicida não seletivo de ação sistêmica derivado da Glicina.

- Fornecedor: NUFARM INDÚSTRIA QUÍMICA E FARMACÊUTICA S/A
  Avenida Parque Sul, 2138 – I
  Distrito Industrial. CEP: 61939 –
  000 – Maracanaú – CE
  CNPJ: 07.467.822/0001-26

- Telefone de emergência: 0800 0141 149

2. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

- Perigos mais importantes: o produto pode ser tóxico ao homem e ao meio ambiente se não utilizado conforme as recomendações.

- Efeitos do Produto:

  Efeitos adversos à saúde humana: o produto pode ser nocivo se ingerido e em contato com a pele. Provoca irritação ocular.

  Efeitos Ambientais: o produto é muito tóxico para os organismos aquáticos.

  Perigos físicos e químicos: o produto não é inflamável.

- Principais Sintomas: a ingestão do produto pode causar hipersalivação, vômito, náuseas, diarreia e desconforto abdominal. O contato direto com a pele pode causar vermelhidão e irritação no local de contato. O contato com os olhos pode gerar desconforto, lacrimejamento, vermelhidão e dor.

- Classificação de perigo do produto:

Sistema de classificação de perigo de acordo com o Sistema Globalmente Harmonizado para a Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos. Norma ABNT-NBR 14725 – Parte 2:2009.

Toxicidade aguda - Oral: Categoria 5.

Toxicidade aguda - Dérmica: Categoria 5.

Toxicidade aguda - Inalação: Não classificado.

Corrosão/irritação à pele: Não classificado.

Lesões oculares graves/irritação ocular: Categoria 2B.

Sensibilização respiratória: Classificação impossível.

Sensibilização à pele: Não classificado.

Mutagenicidade em células germinativas: Não classificado.

Carcinogenicidade: Não classificado.

Toxicidade à reprodução: Não classificado.

Toxicidade para órgãos-alvo específicos – Exposição única: Classificação impossível.

Toxicidade para órgãos-alvo específicos – Exposição única repetida: Classificação impossível.

Perigo por Aspiração: Classificação impossível.

Perigoso ao ambiente aquático - Agudo: Categoria 1.

Perigoso ao ambiente aquático - Crônico:
Classificação impossível. Líquidos inflamáveis: Não classificado.

- Elementos apropriados da rotulagem:

Pictograma	

Palavra de advertência	Atenção

Frases de perigo:

H303 – Pode ser nocivo se ingerido.

H313 – Pode ser nocivo em contato com a pele. H320 - Provoca irritação ocular.

Nome químico	**Nº CAS**	**Concentração (g/L)**	**Fórmula Molecular**	**Sinônimos**	**Classificacão de perigo**
Sal de Isopropilamina de N-(fosfonometil) glicina	1071-83-6	480 g/L	$C_3H_8NO_5P$	Glifosato	Toxicidade aguda – Oral: Categoria 4. Toxicidade aguda – Dérmica: Categoria 5. Toxicidade aguda – Inalação: Categoria 4. Corrosão/Irritação à pele: Categoria 3. Lesões oculares graves/Irritação ocular: Categoria 2A. Perigoso ao ambiente aquático - Agudo: Categoria 3.
Neutral izante	ND	130 – 160 g/L	ND	ND	Toxicidade aguda – Oral: Categoria 3. Toxicidade aguda – Dérmica: Categoria 4. Toxicidade aguda – Inalação: Categoria 3. Corrosão/Irritação à pele: Categoria 1A. Lesões oculares graves/Irritação ocular: Categoria 1. Perigoso ao ambiente aquático - Agudo: Categoria 2. Líquidos inflamáveis: Categoria 1.

H400 – Muito tóxico para os organismos aquáticos.

Frases de precaução:

P273 - Evite a liberação para o meio ambiente.

P280 - Use luvas de proteção/roupa de proteção/proteção ocular/proteção facial.

P391 – Recolha o material derramado.

P305 + P351 + P338 – EM CASO DE CONTATO COM OS OLHOS: Enxágue cuidadosamente com água durante vários minutos. No caso de uso de lentes de contato, remova-as, se for fácil. Continue enxaguando.

3. COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS INGREDIENTES

- Natureza Química: Este produto químico é uma mistura.

- Ingredientes ou impurezas que contribuam para o perigo:

Sistema de classificação de perigo de acordo com o Sistema Globalmente Harmonizado para a Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos. Norma ABNT-NBR 14725 – Parte 2:2009.

4. MEDIDAS DE PRIMEIROS SOCORROS

- Medidas de Primeiros Socorros: levar o acidentado para um local arejado. Retirar as roupas contaminadas. Lavar as partes do corpo atingidas com água em abundância e sabão. Se o acidentado estiver inconsciente e não respirar mais, praticar respiração artificial ou oxigenação. Encaminhar ao serviço médico mais próximo levando esta ficha.

- Inalação: remover a pessoa para local arejado. Se não estiver respirando, faça respiração artificial. Se respirar com dificuldade, consultar um médico imediatamente.

- Contato com a pele: lavar imediatamente a área afetada com água em abundância e sabão. Remover as roupas contaminadas. Ocorrendo efeitos/sintomas, consultar um médico. Lavar as roupas contaminadas antes de reutilizá-las e descartar os sapatos contaminados.

- Contato com os olhos: lavá-los imediatamente com água em abundância. Consultar um médico.

- Ingestão: não provocar vômito, caso ocorra vômito espontâneo este não deve ser evitado, deitar o paciente de lado para evitar que aspire resíduos. Procurar um médico imediatamente. ATENÇÃO: nunca dê algo por via oral para uma pessoa inconsciente.

- Quais ações devem ser evitadas: não aplicar respiração boca a boca caso o paciente tenha ingerido o produto. Utilizar um intermediário (tipo Ambu®) para realizar o procedimento.

- Proteção para os prestadores de primeiros socorros: evitar contato cutâneo e inalatório com o produto durante o processo.

- Notas para o médico: não há antídoto específico. Em caso de ingestão recente de grandes quantidades, procedimentos de esvaziamento gástrico tais como lavagem gástrica poderão ser realizados. O carvão ativado deverá ser administrado para diminuir a absorção gastrintestinal dos ativos devendo ser ministrados associado à laxantes salinos. O tratamento sintomático deverá compreender, sobretudo medidas de suporte como correção de distúrbios hidroeletrolíticos e metabólicos, além de assistência respiratória. Monitoramento das funções hepática e renal deverá ser mantido. Em caso de contato ocular, proceder à lavagem com soro fisiológico e encaminhamento para avaliação oftalmológica.

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

- Meios de extinção apropriados: espuma, CO_2, pó químico e jato de água.

- Meio de extinção não recomendados: evitar o uso de jatos de água diretamente sobre o produto.

- Perigos específicos e métodos especiais de combate a incêndio: o produto não é inflamável. Evacue a área e combata o fogo a uma distância segura. Utilize diques para conter a água usada no combate. Posicionar-se de costas para o vento. Usar água em forma de neblina para resfriar equipamentos expostos nas proximidades do fogo.

- Proteção das pessoas envolvidas no combate a incêndio: equipamento de respiração autônoma e roupas apropriadas para combate a incêndio.

- Perigos específicos da combustão do produto químico: a queima produz monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos nitrosos e outras substâncias orgânicas não identificáveis.

6. MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

- Precauções pessoais: utilizar macacão impermeável, óculos protetores, botas de borracha e luvas de borracha nitrílica ou PVC. A proteção respiratória deverá ser realizada dependendo das concentrações presentes no ambiente ou da extensão do derramamento/vazamento, para tanto, deverá se optar por máscaras semifaciais ou faciais inteiras com filtro substituível ou ainda, respiradores de adução de ar (ex.: máscaras autônomas).

  Remoção de fontes de ignição: interromper a energia elétrica e desligar fontes geradoras de faíscas. Retirar do local todo material que possa causar princípio de incêndio (ex.: óleo diesel).

  Controle de poeira: não aplicável por tratar-se de um líquido.

  Prevenção da inalação e do contato com a pele, mucosas e olhos: utilizar roupas e acessórios descritos acima, no Item Precauções Pessoais.

- Precauções para o meio ambiente: evitar a contaminação dos cursos d'água vedando a entrada de galerias de águas pluviais (boca de lobo). Evitar que resíduos do produto derramado atinjam coleções de água.

- Métodos para limpeza: eliminar toda fonte de fogo ou calor. Afastar os curiosos e sinalizar o perigo para o trânsito. Evitar o contato com a pele e roupas. **Piso pavimentado:** absorva o produto com serragem ou areia, recolha o material com auxílio de uma pá e coloque em recipiente lacrado e identificado devidamente. **Solo:** retire as camadas de terra contaminada até atingir o solo não contaminado, recolha esse material e coloque em um recipiente lacrado e devidamente identificado. Contate a empresa registrante. **Corpos d'água:** interrompa imediatamente a captação para o consumo humano ou animal, contate o órgão ambiental mais próximo e o centro de emergência da empresa, visto que as medidas a serem adotadas dependem das proporções do acidente, das características do corpo hídrico em questão e da quantidade do produto envolvido. O produto derramado não deverá

mais ser utilizado. Consulte o registrante através do telefone para a sua devolução e destinação final.

- Prevenção de perigos secundários: evitar que o produto contamine riachos, lagos, fontes de água, poços, esgotos pluviais e efluentes.

7. MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

- Manuseio:

  - Medidas técnicas: Consulte o rótulo e bula antes de manusear o produto. **Uso exclusivamente agrícola.**

    Prevenção da exposição do trabalhador: utilizar EPI conforme descrito no Item 8. Não comer, beber ou fumar durante o manuseio do produto. Ao abrir a embalagem fazê-lo de modo a evitar vazamento. Não utilizar equipamentos de proteção individual e de aplicação danificados e /ou defeituosos. Não desentupir bicos, orifícios, tubulações e válvulas com a boca. Não manipular e/ou carregar embalagens danificadas. Pessoas desprotegidas não devem entrar na área tratada antes de transcorridas 48 horas, caso necessite entrar na área tratada antes deste período, utilizar equipamentos de proteção individual.

    Precauções para manuseio seguro: utilizar EPI conforme descrito no Item 8. Não aplicar o produto nas horas mais quentes do dia, contra ou na presença de ventos fortes de modo a evitar a sua deriva. Manter pessoas, principalmente crianças e animais domésticos longe do local de trabalho. Não entrar em contato direto com o produto. Evitar derrames ou contaminação do equipamento de aplicação, durante o seu abastecimento.

- Orientações para manuseio seguro: manusear o produto com exaustão local apropriada ou em área bem ventilada, se em ambientes abertos manuseá-lo a favor do vento. Aplicar somente as doses recomendadas pelo fabricante. No caso de sintomas de intoxicação, interromper imediatamente o trabalho e proceder conforme descrito no Item 4 desta ficha.

- Medidas de higiene:

Apropriadas: Lavar as roupas contaminadas separadamente, evitando contato com outros utensílios de uso pessoal. Lavar as mãos antes de comer ou fumar. Não manuseie este material perto de alimentos, rações ou água potável.

Inapropriadas: não lavar vestimentas contaminadas juntamente com outras peças de roupas ou utensílios de uso pessoal.

- Armazenamento

  - Medidas técnicas

    Apropriadas: Manter o produto e as eventuais sobras em suas embalagens originais adequadamente fechadas.

    Inapropriadas: evitar exposição direta a luz solar.

  - Condições de armazenamento

    Adequadas: manter o recipiente adequadamente fechado, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Armazená-lo em local, devidamente identificado, exclusivo para produtos tóxicos. Trancar o local evitando o acesso de pessoas não autorizadas e crianças. A construção deve ser de alvenaria ou de material não comburente.O local deve ser ventilado, coberto e ter piso impermeável. Colocar placa de advertência com os dizeres: CUIDADO VENENO.

    A evitar: locais úmidos e com fontes de calor. Não armazenar a solução herbicida em recipientes de ferro galvanizado, ferro ou aço comum.

    Produtos e materiais incompatíveis: não armazenar junto com alimentos, bebidas, inclusive os destinados para animais.

  - Materiais seguros para embalagens

    Recomendadas: produto já embalado em embalagem apropriada.

    Inadequados: não retirar o produto de sua embalagem original.

8. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

- Medidas de controle de engenharia: quando aplicável utilizar ventiladores, circuladores de ar, exaustores; providenciar uma ventilação adequada ao local de trabalho.

- Parâmetros de controle específicos:

Limites de exposição ocupacional:

Nome químico	Limite de Exposição	Tipo	Efeito	Referências
Glifosato	Não estabelecido	TLV-TWA	---	ACGIH 2013
		REL-TWA	---	NIOSH
		PEL-TWA	---	OSHA
Neutralizante	5 ppm	TLV-TWA	Irritante ao TRS; danos aos olhos.	ACGIH 2013
	10 ppm	TLV-STEL		
	Não estabelecido	REL-TWA	---	NIOSH
	5 ppm	PEL-TWA	---	OSHA

Indicadores biológicos:

Nome comum	Limite Biológico	Tipo	Notas	Referências
Glifosato	Não estabelecido	BEI	---	ACGIH 2013
Neutralizante	Não estabelecido	BEI	---	ACGIH 2013

- Equipamentos de proteção individual:

Proteção respiratória: utilizar máscaras combinadas, com filtro químico e filtro mecânico, (ORGAN P2 – EPICON ou classe P2 – 5n11- 3M), ou máscara de borracha ou silicone com filtro para pesticidas.

Proteção para as mãos: utilizar luvas de borracha nitrílica, PVC ou outro material impermeável.

Proteção para os olhos: utilizar óculos de segurança para produtos químicos.

Proteção para a pele e corpo: utilizar macacão de mangas compridas impermeáveis ou hidro repelentes e botas de PVC, chapéu impermeável de abas largas.

Precauções Especiais: manter os EPI's devidamente limpos e em condições adequadas de uso, realizando periodicamente inspeções e possíveis manutenções e/ou substituições de equipamentos danificados.

1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

- Estado físico: líquido.
- Cor: amarelado.
- Odor: característico.

pH: 5,14.

- Ponto de fusão/ponto de congelamento: 189^0 C.
- Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição: não disponível.
- Ponto de fulgor: > 96 °C (vaso fechado).
- Inflamabilidade: não disponível.
- Taxa de evaporação: não disponível.
- Limites de explosividade superior /inferior: não disponível.
- Pressão de vapor: não disponível.
- Densidade: 1,1590 g/cm³. Solubilidade: miscível em água.
- Coeficiente de partição n-octanol/água: não disponível. Temperatura de auto-ignição: não disponível.
- Temperatura de decomposição: não disponível. Viscosidade: 18 mPa.s
- Corrosividade: o produto apresentou taxa de corrosão inferior a 0,4750 mm/ano nas espécies usadas.

9. ESTABILIDADE E REATIVIDADE

- Estabilidade química: produto é estável à temperatura ambiente e ao ar, sob condições normais de uso e armazenagem.

- Reatividade: não há dados disponíveis sobre a reatividade do produto.

- Possibilidade de reações perigosas: não há dados disponíveis.

- Condições a serem evitadas: não armazenar a “calda” pronta em recipiente de ferro galvanizado, ferro ou aço comum.

- Materiais ou substâncias incompatíveis: não há dados disponíveis.

- Produtos perigosos de decomposição: a queima produz monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos nitrosos e outras substâncias orgânicas não identificáveis.

10. INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

- Toxicidade aguda:

  DL_{50} Oral em ratos: > 2000 mg/kg

  DL_{50} Dérmica em ratos: > 4000 mg/kg

  CL_{50} Inalatória: 5,19 mg/L.

- Efeitos Locais:

  Irritabilidade cutânea: o produto é considerado não irritante.

  Irritabilidade ocular: produto é considerado irritante leve para os olhos.

  Sensibilização à pele: não sensibilizante para a pele de cobaias.

  Sensibilização respiratória: não há dados disponíveis.

- Toxicidade crônica:

Mutagenicidade em células germinativas: o produto é considerado não mutagênico.

Carcinogenicidade: o produto é considerado não carcinogênico.

Toxicidade à reprodução: o produto não apresenta potencial teratogênico ou embriofetotóxico.

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - Exposição única:

Glifosato: não foram encontrados sinais de toxicidade após a exposição única à substância.

Neutralizante: a substância é irritante às vias respiratórias.

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - Exposição repetida:

Glifosato: em estudos de 90 dias conduzidos com ratos e camundongos, administrando a substância via dieta (9 710mg/kg/dia), não foram observados efeitos até doses de 50 000 mg/Kg.

Neutralizante: não há dados disponíveis.

- Perigo de aspiração: não há dados disponíveis.

- Principais Sintomas: a ingestão do produto pode causar hipersalivação, vômito, náuseas, diarreia e desconforto abdominal. O contato direto com a pele pode causar vermelhidão e irritação no local de contato. O contato com os olhos pode gerar desconforto, lacrimejamento, vermelhidão e dor.

11. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS

- Efeitos Ambientais, comportamentais e impactos do produto:
  - Persistência/Degradabilidade: o produto apresenta curta persistência.
  - Ecotoxicidade:

Toxicidade para peixes: CL_{50} (96hs):15,8 µl/L.
Toxicidade para minhocas: CL_{50} (14 dias): 8800 mg/kg Toxicidade para algas: CE_{50} (96 hs): 0,1613 ppm Toxicidade para abelhas: DL_{50} (24 hs): > 100 µg/abelha

- Mobilidade no solo: o produto possui baixa mobilidade.

- Bioacumulação: não há dados disponíveis.

12. CONSIDERAÇÕES SOBRE DESTINAÇÃO FINAL

- Métodos de tratamento e disposição:

Produto: a desativação do produto pode ser feita por neutralização química através de uma reação ácido-base, a qual consiste na exposição do Glifosato a materiais cáusticos (de natureza fortemente básica), tal como o hidróxido de sódio (NaOH) ou pode-se desativar o produto através de incineração em fornos destinados para este tipo de operação, equipados com câmaras de lavagem de gases efluentes e aprovados por órgão competente.

Restos de produtos: manter as eventuais sobras dos produtos e ou com validade vencida em suas embalagens originais adequadamente fechadas.

Embalagem usada: não reutilizar as embalagens. As embalagens vazias deverão ser submetidas à tríplice lavagem e armazenadas em local seguro para posterior devolução no estabelecimento comercial onde foi adquirida dentro do prazo de um ano. A água de lavagem resultante deverá ser acrescentada à preparação para pulverização. Não queime nem enterre as embalagens. Observe Legislação Estadual e Municipal específicas. Consulte o Órgão Estadual ou Municipal de meio ambiente.

13. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

- Regulamentações nacionais e internacionais:

TRANSPORTE TERRESTRE: Resolução ANTT 420 de 12/02/04 do Ministério dos Transportes.

Número ONU: 3082

Nome apropriado para embarque: **SUBSTÂNCIA QUE APRESENTA RISCO PARA O MEIO AMBIENTE, LÍQUIDA, N.E**. (glifosato)

Classe de risco: 9 Número de risco: 90 Grupo de embalagem: III

TRANSPORTE MARÍTIMO: IMDG (International Maritime Dangerous Goods Code)

UN number: 3082

Name and description: **ENVIRONMENTALLY HAZARDOUS SUBSTANCE, LIQUID, N. O. S. (glifosate).**
Class risk: 9
Number risk: 90
Packing group: III

14. INFORMAÇÕES SOBRE REGULAMENTAÇÕES

Regulamentações:

ABNT NBR - 14725
Resolução 420 – ANTT
IMDG CODE
Registrado no Ministério de Agricultura e do Abastecimento sob n° 04095

15. OUTRAS INFORMAÇÕES

"Esta Ficha foi elaborada por TOXICLIN® Serviços Médicos, a partir de dados fornecidos pela Empresa registrante. As informações desta FISPQ representam os dados atuais e refletem com exatidão o nosso melhor conhecimento para o manuseio apropriado deste produto de acordo com as especificações constantes no rótulo e bula. Quaisquer outros usos do produto que não os recomendados, serão de responsabilidade do usuário".

Siglas:

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACGIH – *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*
BCF – Fator de bioacumulação
CAS – *Chemical Abstracts Service*
CE_{50} – Concentração efetiva 50%

CL_{50} – Concentração letal 50%
DL_{50} – Dose letal 50%
Koc – Coeficiente de partição normalizado pelo carbono orgânico

MT – Ministério dos Transportes

NBR – Norma Brasileira
NIOSH – *National Institute for Occupational Safety and Health*
OSHA – *Occupational Safety & Health Administration*
PEL – *Permissible Exposure Limit*
REL – *Recommended Exposure Limit*
TLV – *Threshold Limit Value*
TWA – *Time Weighted Average*

Legendas:

Classificação impossível – não há dados suficientes ou disponíveis para classificação do produto

Não classificado – produto não se enquadra na categoria de classificação GHS e, portanto, não apresenta perigo.

Bibliografia:

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 14725. Adoção do GHS, Parte 2: 2009.

THE CHEMICAL DATABASE. Disponível em: http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/. Acesso em 13 de julho de 2015.

CHEMICAL SAFETY INFORMATION FROM INTERGOVERNMENTAL ORGANIZATIONS – INCHEM. Disponível em: http://www.inchem.org/. Acesso em 13 de julho de 2015.

HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK – HSDB. Disponível em: http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB. Acesso em 13 de julho de 2015.

NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL AND SAFETY – NIOSH. International Chemical Safety Cards. Disponível em: www.cdc.gov/niosh/. Acesso em 13 de julho de 2015.

OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH ADMINISTRATION – OSHA. Disponível em: http://www.osha.gov/. Acesso em 13 de julho de 2015.

RESOLUÇÃO N° 420. Ministério dos Transportes. Agência Nacional de Transportes Terrestres, Resolução n° 420 de 12 de fevereiro de 2004.