

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**Controle Eletroquímico de Herbicida em
Soluções Aquosas: Estudo da Degradação do
Ácido 2,4-diclorofenoxiacético**

Autor: Carla Badellino
Orientador: Rodnei Bertazzoli

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Controle Eletroquímico de Herbicida em Soluções Aquosas: Estudo da Degradação do Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

Autor: Carla Badellino
Orientador: Rodnei Bertazzoli

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Engenharia de Materiais

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2006
S.P. – Brasil.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

B141c Badellino, Carla
 Controle eletroquímico de herbicida em soluções
 aquosas: estudo da degradação do ácido 2,4-
 diclorofenoxiacético / Carla Badellino. --Campinas, SP:
 [s.n.], 2006.

 Orientador: Rodnei Bertazzoli
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

 1. Reatores químicos. 2. Eletrodo de carbono. 3.
 Células eletrolíticas. 4. Água oxigenada. I. Bertazzoli,
 Rodnei. II. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

 Título em Inglês: Electrochemical control of aqueous solution pesticide:
 study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic
 acid

 Palavras-chave em Inglês: Hydrogen peroxide, 2,4-Dichlorophenoxyacetic
 acid, Electrochemical reactor, Fenton reagent,
 Advanced oxidative process

 Área de concentração: Engenharia de Materiais

 Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

 Banca examinadora: Maria Valnice Boldrin e José Roberto Guimarães

 Data da defesa: 28/07/2006

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADEMICO

Controle Eletroquímico de Herbicida em Soluções Aquosas: Estudo da Degradação do Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

Autor: Carla Badellino
Orientador: Rodnei Bertazzoli

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica – DEMA

Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin
Universidade Estadual Paulista – Araraquara – Instituto de Química - DQA

Prof. Dr. José Roberto Guimarães
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Civil – DSA

Campinas, 28 de julho de 2006

Agradecimentos

Agradeço em especial ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli pela orientação e discussão e também a Dra. Christiane de Arruda Rodrigues pelo apoio, incentivo e co-orientação. E a todos os integrantes do Laboratório de Engenharia Eletroquímica – FEM pela ajuda e bom convívio.

A todos os professores que contribuíram para minha formação e colegas do departamento, que ajudaram de forma direta e indireta o desenvolvimento do trabalho. Em especial a minha amiga Sofia que desenhou todos os planos técnicos do reator.

A CATI pelo fornecimento da amostra e do padrão do herbicida estudado.

Ao meu pai, minha mãe (*in memoriam*) e a Cecília pelas palavras de coragem e incentivo em todos os momentos da minha vida.

Resumo

BADELLINO, Carla, *Controle Eletroquímico de Pesticida em Soluções Aquosas: Estudo da Degradação do Ácido 2,4-diclorofenoxiacético*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006. Dissertação (Mestrado)

Neste trabalho foi investigada a desempenho do peróxido de hidrogênio eletrogerado a partir de redução do oxigênio na superfície de um catodo de carbono vítreo reticulado para a oxidação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

Inicialmente, foram feitas voltametrias cíclicas para verificar se o 2,4-D para verificar a existência de pares redox. O eletrólito suporte usado foi o K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, em meio saturado de N_2 . Após a verificação da ausência de reação redox para o 2,4-D, fez-se a otimização da eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Usando como catodo um eletrodo rotatório cilíndrico de carbono vítreo reticulado de 60 ppi e um anodo de platina, em meio de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, saturado com O_2 e 900 rpm, determinou-se que o melhor potencial para eletrogeração de H_2O_2 foi de $-1,6 \text{ V vs. ECS}$ a uma temperatura de 8°C .

Em etapa subsequente, verificou-se a degradação do herbicida 2,4-D em solução, na concentração de 100 mg L^{-1} por diferentes três processos: H_2O_2 eletrogerado, UV/ H_2O_2 , e fotoeletro-Fenton, este último realizado em pH 2,5. Para tanto foram feitas injeções no Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência, além de análise de Carbono Orgânico Total e Demanda Química de Oxigênio. Dos processos estudados, o mais vantajoso foi o catalisado

com radiação UV e sais de Fe^{2+} (Reagente de Fenton), com uma redução do COT de 69 % do valor inicial.

Dando continuidade os estudos, foi construído um reator em escala piloto do tipo filtro prensa com fluxo transversal para eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Composto por dois compartimentos anódicos e um catódico, separado por membranas catiônicas Nafion[®] N242, o reator foi otimizado em três diferentes parâmetros: o potencial de trabalho, a velocidade de vazão do fluido e a vazão de oxigênio.

Os valores ótimos encontrados para eletrogeração de H_2O_2 em eletrólito suporte de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ foram: potencial de $-1,6 \text{ V vs. Pt}$, velocidade do fluido de 500 L h^{-1} e vazão de oxigênio de 6 L s^{-1} .

Com o reator otimizado e acumulando cerca de 1100 mg L^{-1} de H_2O_2 em 5 horas de processo, foram feitos ensaios de degradação do 2,4-D em seis diferentes métodos: dois ensaios em meio básico com e sem incidência de radiação ultravioleta, e em seguida, mais quatro ensaios em meio ácido, também com e sem a incidência de radiação ultravioleta, na presença do reagente de Fenton, e por fim, um ensaio catalisado com radiação ultravioleta e na presença do reagente de Fenton.

Os ensaios em meio ácido e catalisado, mais uma vez se mostraram mais eficientes e a remoção do COT seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem. Mesmo não havendo muita variação no tempo de degradação o gráfico de $\ln[C(t)/C(0)]$ vs. tempo, mostra que o processo mais vantajoso é aquele catalisado com UV/Fenton, com uma constante de redução do COT uma ordem de grandeza maior do que para o processo apenas com incidência de radiação UV. Os valores foram, respectivamente, $9,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $1,75 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Palavras Chave

- Peróxido de Hidrogênio, Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), Reator Eletroquímico, Reagente de Fenton, Processos Oxidativos Avançados.

Abstract

BADELLINO, Carla. Electrochemical control of aqueous solution pesticide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006. Dissertação (Mestrado)

In this work, the performance of the H_2O_2 electrogeneration process from O_2 reduction on a reticulated vitreous carbon cathode was investigated. The process was also use for the oxidation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.

Firstly, cyclic voltammeteries were used for the identification of possible reduction reactions of the herbicide. The supporting electrolyte used was a $0,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$, pH 10, nitrogen saturated solution. Then, the optimization of hydrogen peroxide electrogeneration it was carried out. As a cathode, a reticulated vitreous carbon-rotating cylinder, shaped from a 60 ppi RCV plate was used. A platinum foil was used as anode and a saturated calomel electrode was used as reference. Supporting electrolyte was always K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, in an O_2 saturated solution. The experiments were run in a 150 mL electrode cell, with a water jacket to keeping temperature in the range from 8°C . The best potential to produce hydrogen peroxide in these conditions was $-1,6 \text{ V vs. SCE}$.

In following stage, the degradation of 2,4-D was investigated by tree different process: H_2O_2 electrogenerated, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and photo electro-Fenton being the last at pH 2,5. The degradation of 2,4-D was followed by HPLC, moreover TOC and COD analyses. The most efficient process was the catalyzed UV/Fe^{2+} process that presented a TOC reduction of 69 %.

In a sequence, a pilot scale reactor was mounted for hydrogen peroxide electrogeneration. The reactor is formed by two anolytes and one catholyte compartments, separated by a N424 Nafion[®] membrane. The reactor was optimized considering three different parameters: the applied potential, oxygen flow and the electrolyte flow.

Best operational parameters electrogeneration rate of hydrogen peroxide in a K₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹ electrolyte support were: - 1,6 V vs. Pt, 500 L h⁻¹ of electrolyte flow and 6 L s⁻¹ of oxygen flow.

Considering these results, the experiments for the degradation of 2,4-D were conducted with the optimized reactor. In this new series of experiments, six different processes were tested. In alkaline medium, the degradation occurred only with H₂O₂ and H₂O₂, catalyzed by UV radiation. Four processes were used in acidic medium: H₂O₂, H₂O₂ catalyzed by UV radiation, Fe²⁺ (electro Fenton process) and H₂O₂ with Fe²⁺ catalyzed by UV radiation (photo-electro Fenton process).

In catalyzed experiments in acidic medium, degradation rates were higher TOC decay presented a pseudo-first order kinetic. The differences between electro Fenton and photo-electro Fenton processes appeared only when TOC reduction was considered. A greater degree of organics combustion was observed for the last process, with 95 % of TOC was eliminated.

Key Words

- Hydrogen Peroxide, 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid, Electrochemical Reactor, Fenton Reagent, Advanced Oxidative Process.

Índice

Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tabelas.....	xii
Nomenclatura.....	xiii

Capítulo 1

Introdução.....	01
O Herbicida estudado.....	06

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica.....	08
----------------------------	----

Capítulo 3

Matérias e Métodos.....	17
3.1. Ensaio voltamétrico preliminar.....	17
3.2. Ensaio de Eletrogeração de Peróxido de Hidrogênio – Bancada.....	19
3.3. Ensaio de Degradação do 2,4-D.....	20

3.4. Testes Eletroquímicos para escolha de um Pseudo-eletrodo de Referência para uso no Reator Eletroquímico.....	23
3.5. Reator Eletroquímico – Escala Piloto.....	25

Capítulo 4

Resultados e Discussões.....	33
4.1. Estudos Voltamétricos Preliminares do Ácido 2,4-D sobre Carbono Vítreo Monolítico e Reticulado.....	34
4.2. Estudo da Redução de Oxigênio sobre Carbono Vítreo.....	37
4.3. Otimização do Potencial de Trabalho e Temperatura para Eletrogeração de Peróxido de Hidrogênio.....	41
4.4. Estudo de Degradação do Herbicida 2,4-D.....	43
4.4.1. Meio Básico – Fotólise do H_2O_2 Eletrogerado <i>in situ</i>	43
4.4.2. Meio Ácido – Processo Combinado H_2O_2 /UV/Fenton.....	50
4.5. Estudo cinético de degradação do 2,4-D.....	56
4.6. Testes eletroquímicos para a escolha de um pseudo-eletrodo de referência para utilização em reator eletroquímico.....	59
4.7. Otimização da Eletrogeração de Peróxido de Hidrogênio em Reator Eletroquímico - Escala Piloto.....	63
4.7.1. Seleção do Potencial de Trabalho.....	64
4.7.2. Estudo da Influência da Vazão de Oxigênio.....	69
4.7.3. Estudo da Influência da Velocidade do Fluido.....	71
4.7.4. Desempenho de Diferentes Gases na Eletrogeração de H_2O_2	74
4.8. Avaliação do peróxido de hidrogênio eletrogerado na degradação do herbicida ácido 2,4-D, em meio básico e ácido.....	75

4.8.1. Meio Básico.....	77
4.8.2. Meio Ácido.....	80
4.9. Identificação e Análise dos Subprodutos Gerados e Proposta de Mecanismo de Degradação.....	85

Capítulo 5

Conclusões.....	100
-----------------	-----

Referências Bibliográficas.....	102
--	------------

Lista de Figuras

Figura 2.1. Mecanismo de formação do radical hidroxila pela reação de Fenton catalisada pelo catecol.....	15
Figura 3.1. Representação esquemática de uma célula de dois compartimentos onde foram acomodados, além do eletrodo de trabalho do carbono vítreo monolítico, o eletrodo de referência de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina.....	18
Figura 3.2. Eletrodo cilíndrico de CVR de 60 ppi usado para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio.....	19
Figura 3.3. Curva de calibração do herbicida e respectiva regressão linear.....	21
Figuras 3.4a e 3.4b. Cromatogramas obtidos para o herbicida em solução de K_2SO_4 0,3 mol L^{-1} , nas concentrações de 100 e 5 mg L^{-1} , respectivamente.....	22
Figura 3.5. Visão expandida do reator eletroquímico.....	26
Figura 3.6. Imagem fotográfica do reator eletroquímico expandido empregado na eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Destaque: Foto ilustrativa da placa de aço-inoxidável, contendo o catodo de carbono vítreo reticulado de 80 ppi e do anodo de DSA [®]	28

Figura 3.7. Foto ilustrativa do reator fechado.....	29
Figura 3.8. Desenho ilustrativo da unidade experimental, destacando o reator eletroquímico (1), os reservatórios de PVC (2), as bombas (3) e os medidores de vazão (4). Observam-se também as válvulas reguladoras de vazão e do “by-pass”.....	30
Figura 4.1. Fórmula estrutural do 2,4-D.....	34
Figura 4.2. Voltamogramas obtidos sobre um eletrodo de disco rotatório de CVM. Meio de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, saturado com N_2 , com e sem a presença de 100 mg L^{-1} do herbicida 2,4-D. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	35
Figuras 4.3a e 4.3b. Voltametrias cíclicas sobre eletrodo de disco rotatório de CVM. Meio de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, saturado com N_2 , com e sem a presença de 100 mg L^{-1} do herbicida 2,4-D. Potenciais aplicados de $-1,5$ a $1,1 \text{ V vs. ECS}$ e $1,1$ a $-1,5 \text{ V vs. ECS}$, respectivamente. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	36
Figura 4.4. Curvas de potencial-corrente obtidas para redução do oxigênio em eletrodo rotatório de CVM em diferentes velocidades de rotação. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10.....	38
Figura 4.5. Curvas de potencial-corrente obtidas para redução do oxigênio em eletrodo rotatório de CVM em diferentes velocidades de rotação. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 10.....	39
Figura 4.6. Curvas de potencial-corrente obtidas para redução do oxigênio em eletrodo rotatório de CVR em diferentes velocidades de rotação. Velocidade de varredura de 200 mV s^{-1} . 130 mL de solução de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10.....	40

Figura 4.7. Perfil da eletrogeração de H ₂ O ₂ , em eletrodo de CVR, nos potenciais indicados no gráfico. Solução: 130 mL de K ₂ SO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ , pH 10, saturada com O ₂ . Temperatura da solução: 18 ± 1 °C.....	41
Figura 4.8. Influência da temperatura na eletrogeração de H ₂ O ₂ . Solução: 130 mL de K ₂ SO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ e 100 mg L ⁻¹ de 2,4-D, pH 10.....	42
Figura 4.9. Decaimento da concentração de 2,4-D vs. tempo, para os processos H ₂ O ₂ eletrogerado e combinado H ₂ O ₂ /UV. Solução: 130 mL de K ₂ SO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ e 100 mg L ⁻¹ de 2,4-D, pH 10.....	46
Figura 4.10. Cromatograma obtido no tempo zero de experimento. Solução: 130 mL de K ₂ SO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ e 100 mg L ⁻¹ de 2,4-D, pH 10.....	47
Figura 4.11. Cromatograma obtido após 150 minutos de experimento com a incidência de radiação UV. Solução: 130 mL de K ₂ SO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ e 100 mg L ⁻¹ de 2,4-D, pH 10.....	47
Figura 4.12. Cromatograma obtido após 180 minutos de experimento sem a incidência de radiação UV. Solução: 130 mL de K ₂ SO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ e 100 mg L ⁻¹ de 2,4-D, pH 10.....	48
Figura 4.13. Cromatograma obtido após 210 minutos de experimento. Solução: 130 mL de K ₂ SO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ e 100 mg L ⁻¹ de 2,4-D, pH 10.....	48
Figura 4.14. Concentração de H ₂ O ₂ vs. tempo para solução de K ₂ SO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ , pH 10 e saturada com O ₂ , nas condições descritas no gráfico.....	49
Figura 4.15. Decaimento normalizado da concentração de 2,4-D vs. tempo, em três diferentes métodos especificados no gráfico.....	52
Figura 4.16. Cromatograma obtido no tempo zero de experimento. Solução: 130 mL de K ₂ SO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ e 100 mg L ⁻¹ de 2,4-D, pH 2,5.....	53

Figura 4.17. Cromatograma obtido após 60 minutos de experimento em processo catalisado com UV/Fenton. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} de $FeSO_4$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5.....	53
Figura 4.18. Cromatograma obtido após 150 minutos de experimento em processo catalisado com UV/Fenton. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mol L^{-1} de $FeSO_4$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5.....	54
Figura 4.19. Cromatograma obtido após 120 minutos de experimento em processo não catalisado. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5.....	54
Figura 4.20. Cromatograma obtido após 180 minutos de experimento em processo não catalisado. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5.....	55
Figura 4.21. Concentração de H_2O_2 vs. tempo para solução de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5 e saturada com O_2 , com e sem a presença de 100 mg L^{-1} de 2,4-D, radiação UV e reagente de Fenton.....	55
Figura 4.22. Gráfico de $\ln[C(t)/C(0)]$ vs. tempo para os diferentes ensaios descritos no gráfico. Solução de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10 e 2,5, saturada com O_2 , 100 mg L^{-1} de 2,4-D, radiação UV e reagente de Fenton.....	57
Figura 4.23. Comportamento voltamétrico utilizando ECS e Pt/RuO ₂ como referência, em solução de K_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3), realizada em um intervalo de potencial de $\pm 100 \text{ mV}$ ao redor do potencial de circuito aberto. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	60
Figura 4.24. Comportamento voltamétrico utilizando ECS e Pt como referência, em solução de K_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3), realizada em um intervalo de potencial de $\pm 100 \text{ mV}$ ao redor do potencial de circuito aberto. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	61

Figura 4.25. Estabilidade do eletrodo de referência de Pt/RuO ₂ , em solução de K ₄ [Fe(CN) ₆] 0,01 mol L ⁻¹ + K ₃ [Fe(CN) ₆] 0,01 mol L ⁻¹ + K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ ; velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ . Eletrodo de trabalho de Pt, contra eletrodo de Pt.....	62
Figura 4.26. Estabilidade do eletrodo de referência de Pt, em solução de K ₄ [Fe(CN) ₆] 0,01 mol L ⁻¹ + K ₃ [Fe(CN) ₆] 0,01 mol L ⁻¹ + K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	63
Figura 4.27. Perfis (a) da eletrogeração de H ₂ O ₂ , em reator com eletrodo de CVR e (b) de corrente vs. tempo de eletrólise para valores de potenciais indicados no gráfico. 3,5 L de solução de K ₂ SO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ , pH 10, saturada com O ₂ . Temperatura da solução de 17 ± 1 °C. Velocidade linear do fluido: 300 L h ⁻¹	65
Figura 4.28. Comportamento da constante média de velocidade de formação do peróxido de hidrogênio (k _v) em função do potencial aplicado na eletrogeração de peróxido de hidrogênio sobre CVR. Solução: 3,5 L de K ₂ SO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ , pH 10, saturada com O ₂ . Temperatura da solução de 17 ± 1 °C. Velocidade linear do fluido: 300 L h ⁻¹	67
Figura 4.29. Gráfico da eficiência de corrente em função do potencial aplicado na eletrogeração de peróxido de hidrogênio sobre catodo de CVR em reator eletroquímico. Solução: 3,5 L de K ₂ SO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ , pH 10, saturada com O ₂ . Temperatura da solução de 17 ± 1 °C. Velocidade linear do fluido: 300 L h ⁻¹	68
Figura 4.30. Gráfico da concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado sobre CVR para as vazões de O ₂ indicadas. Solução: 3,5 L de K ₂ SO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ , pH 10, saturada com O ₂ . Temperatura da solução de 17 ± 1 °C. Velocidade linear do fluido: 300 L h ⁻¹	69
Figura 4.31. Gráfico do comportamento da constante média de velocidade de formação do peróxido de hidrogênio (k _v) vs. vazão de O ₂ . Solução: 3,5 L de K ₂ SO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ , pH 10, saturada com O ₂ . Temperatura da solução de 17 ± 1 °C. Velocidade linear do fluido: 300 L h ⁻¹	70

- Figura 4.32. Perfil da concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, saturada com O_2 . Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$72
- Figura 4.33. Gráfico do comportamento da constante média de velocidade de formação do peróxido de hidrogênio (k_v) vs. velocidade linear do fluido. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, saturada com O_2 . Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$73
- Figura 4.34. Gráficos a) do comportamento da eficiência de corrente e b) do consumo energético vs. vazão do fluido. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, saturada com O_2 . Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$74
- Figura 4.35. Gráfico da concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado sobre CVR para dois tipos de gases diferentes. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, vazão do fluido: 500 L h^{-1} , saturada com O_2 . Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$75
- Figura 4.36. Perfil da concentração de peróxido de hidrogênio residual eletrogerado vs. tempo, nos meios indicados no gráfico. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, potencial de $-1,6 \text{ V vs. Pt}$, vazão de fluido de 500 L h^{-1} , saturada com O_2 . Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$77
- Figura 4.37. Decaimento da concentração de 2,4-D vs. tempo, para processo combinado H_2O_2/UV e apenas com H_2O_2 . Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, vazão de fluido de 500 L h^{-1} , saturada com O_2 , potencial de $-1,6 \text{ V vs. Pt}$. Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$78
- Figura 4.38. Perfil de decaimento do DQO e do TOC vs. tempo para ensaio de 5 horas em meio básico com e sem incidência de radiação UV. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, vazão do fluido: 500 L h^{-1} , saturada com O_2 , potencial de $-1,6 \text{ V vs. Pt}$. Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$79

Figura 4.39. Decaimento da concentração de 2,4-D vs. tempo, para os processos descritos no gráfico. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5, saturada com O_2 , vazão do fluido: 500 L h^{-1} , potencial de $-1,6 \text{ V vs. Pt.}$ Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	80
Figura 4.40. Cromatograma obtido após 30 minutos de experimento com a incidência de radiação UV. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5.....	81
Figura 4.41. Cromatograma obtido após 30 minutos de experimento na presença de íons Ferro. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5.....	81
Figura 4.42. Cromatograma obtido após 15 minutos de experimento na presença de íons Ferro e incidência de radiação UV. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5.....	82
Figura 4.43. Perfil de decaimento da DQO vs. tempo para ensaio de 5 horas em meio ácido para os processos descritos no gráfico. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5, vazão do fluido: 500 L h^{-1} , saturada com O_2 , potencial de $-1,6 \text{ V vs. Pt.}$ Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	83
Figura 4.44. Perfil de decaimento do TOC vs. tempo para ensaio de 5 horas em meio ácido para os processos descritos no gráfico. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5, vazão do fluido: 500 L h^{-1} , saturada com O_2 , potencial de $-1,6 \text{ V vs. Pt.}$ Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	83
Figura 4.45. Gráfico de $\ln[C(t)/C(0)]$ vs. tempo para os diferentes ensaios descritos.....	84
Figura 4.46. Cromatograma dos íons totais (TIC) obtido para a alíquota retirada no tempo de 60 minutos.....	85
Figura 4.47. Espectro de massas do 2,4-D e sub-produtos de degradação.....	87

Figuras 4.48 (a-d). Esquema de fragmentação de massa.....	90
Figura 4.49 (a-c). Cromatogramas obtidos durante três diferentes tempos de eletrólise. 4.48d. Curvas de evolução da concentração normalizada dos derivados de 2,4-D.....	91
Figura 4.50. Gráfico da concentração normalizada vs. tempo para os sub-produtos de degradação do 2,4-D, para o processo combinado $H_2O_2/UV/Fe^{2+}$	92
Figura 4.51. Cromatogramas da evolução dos intermediários do 2,4-D nos tempos a) 0, b) 45, c) 90 e d) 180 minutos. Degradação via H_2O_2 , pH 2,5, em meio não-catalisado.....	94
Figura 4.52. Gráfico da concentração normalizada vs. tempo dos compostos intermediários do 2,4-D, para o processo não-catalisado H_2O_2 , pH 2,5.....	95
Figura 4.53. Gráfico da concentração normalizada vs. tempo dos compostos intermediários do 2,4-D, para o processo catalisado H_2O_2/UV , pH 2,5.....	96
Figura 5.54. Cromatogramas da evolução dos intermediários do 2,4-D nos tempos 0, 15 e 30 minutos. Degradação via H_2O_2/Fe^{2+} e $H_2O_2/UV/Fe^{2+}$, pH 2,5.....	97
Figura 4.55. Proposta de mecanismo da reação de degradação para o 2,4-D.....	98

Lista de Tabelas

Tabela 4.1. Tempo de eletrólise para remover 90 % da concentração de 2,4-D, e constante aparente de degradação (k).....58

Tabela 4.2. comportamento da eficiência de corrente, em %, e do consumo energético, kWh kg⁻¹, em função da vazão de O₂.....71

Nomenclatura

A – área do eletrodo (m^2)

A_e – área específica do eletrodo (m^2)

C – concentração (mg L^{-1})

C_0 – concentração inicial (mg L^{-1})

CE – consumo energético (kWh kg^{-1})

CG-EM – cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas

CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência

COT – carbono orgânico total

CVM – carbono vítreo monolítico

CVR – carbono vítreo reticulado

ddp – diferença de potencial

DSA[®] – anodo dimensionalmente estável (“Dimensionally Stable Anodes”)

DQO – demanda química de oxigênio

E – potencial (V)

EC – eficiência de corrente (%)

ECS – eletrodo de calomelano saturado

EDR – eletrodo de disco rotatório

EPH – eletrodo padrão de hidrogênio

i – corrente elétrica (μA)

I_L – corrente limite

k – constante aparente de oxidação (m s^{-1})
 k_v – constante média de velocidade da reação (mg L^{-1})
 m – massa (g)
min – minuto
 M_i – massa molar (g mol^{-1})
ppi – poros por polegada (in)
Pt – platina
 Q – carga elétrica (C)
rpm – rotações por minuto
 s – segundo
 t – tempo
TIC – cromatograma de íons totais
UV – ultra-violeta
 V – volume (mL)
 V_e – volume específico do eletrodo (m^3)
 ω – velocidade de rotação do EDR (s^{-1})

Capítulo 1

Introdução

A água, essencial ao surgimento e a manutenção da vida no planeta Terra, é indispensável para o desenvolvimento de grande maioria das atividades criadas pelo ser humano. Além de dar suporte à vida, a água pode ser usada para o transporte de pessoas e mercadorias, geração de energia, produção e processamento de alimentos, processos industriais diversos, recreação e paisagismo, além da assimilação de poluentes – sendo essa uma das aplicações menos nobres deste recurso tão essencial (Mierzwa e Hespanhol, 2005).

Por muito tempo, a principal preocupação que se tinha com a qualidade da água para abastecimento humano restringia-se a parâmetros estéticos e microbiológicos (EPA, 2000). Com o passar do tempo, principalmente após a Segunda Guerra Mundial, durante a qual foram sintetizadas inúmeras substâncias químicas até então inexistentes, principalmente compostos orgânicos sintéticos como os pesticidas, os problemas relacionados à poluição das águas ficaram mais complexos.

De maneira geral, como ocorre com todos os recursos naturais, a disponibilidade hídrica também é variável no tempo, no espaço e na demanda de consumo. Em muitos locais onde o recurso era abundante, acabou por tornar-se escasso. Segundo estimativas da Companhia de Saneamento Básico de São Paulo (SABESP), a partir de 2010 poderá não haver disponibilidade de água potável para o abastecimento da maioria dos grandes centros metropolitanos do país (Spitzer, 2005).

Quando há abundância do recurso hídrico e a poluição associada à água não oferece risco à população local ou simplesmente quando o efeito da contaminação é negligenciado, a água é convenientemente captada, distribuída, utilizada e descartada (Tundisi, 2000).

Contudo, como a quantidade de água existente no planeta é constante, a disponibilidade tende a diminuir com o passar do tempo, devido ao aumento da demanda de consumo. Desta forma com o do surgimento de sérios problemas ambientais devido ao não tratamento dos resíduos domésticos e industriais, ou o lançamento de contaminantes em corpos de água, o modelo vigente de utilização dos recursos hídricos passou a ser repensado e reestruturado.

Estudos conduzidos pela Agência Nacional de Águas (ANA) mostraram que a atividade humana que mais demanda água, de maneira global é a agricultura, seguida pelo abastecimento humano e industrial.

A contaminação ambiental causada pelo crescente e indiscriminado uso de agrotóxicos na agricultura, tanto no Brasil quanto em escala mundial, tem gerado grandes preocupações quanto ao lançamento inadequado desses compostos no ambiente.

Estatísticas mostram que houve um aumento de 276,2 % na evolução do consumo de agrotóxicos no país, ao passo que a área ocupada com lavouras agrícolas expandiu apenas 76 %, entre 1964 e 1991. Na década de 90, o valor anual de agrotóxicos comercializados atingiu a cifra de US\$ 2,5 bilhões representando um aumento de 163 % entre 1992 e 1998, colocando o Brasil em quinto lugar no mercado mundial de agrotóxicos (Programa de Defesa Ambiental Rural, 2001).

No que se refere à quantidade usada de cada classe de agrotóxicos, os herbicidas são os mais utilizados, com quase 60 % do total de insumos químicos, e com tendência de aumento devido à crescente adoção da prática do plantio direto na produção de grãos e à escassez de mão-de-obra no campo (Programa de Defesa Ambiental Rural, 2001).

O uso intensivo de insumos químicos tem um elevado potencial de impacto negativo no ecossistema devido ao desequilíbrio biológico, contaminação de águas superficiais e subterrâneas, efeitos nos organismos aquáticos, resíduos químicos nos solos, danos à saúde humana, dentre outros.

A contaminação pode ocorrer por diversas fontes, as quais pode-se destacar: o lançamento direto de restos de formulações dos galões; lavagem dos equipamentos de pulverização em águas de riachos, rios e lagoas; culturas feitas à margem das águas; lavagem e carregamento dos defensivos agrícolas pelas chuvas; respingos acidentais de formulações em lagoas, fontes, riachos e rios; aplicação direta dos defensivos nas águas para controlar larvas e mosquitos, caramujos e vegetação aquática excessiva, além de superdosagens necessárias para se alcançar o efeito desejado, já que a utilização de defensivos agrícolas é acompanhada por inúmeras perdas ocasionadas por lixiviação, degradações química, fotoquímica e biológica, absorção no solo e arraste pelo vento durante a pulverização (Mezzari, 2002).

Estudos recentes mostram que um dos maiores reservatórios subterrâneos de água do mundo, o Aquífero Guarani, que abrange trechos de oito estados brasileiros e de três países vizinhos, já dá indícios de contaminação por agrotóxicos (Jornal Folha de São Paulo, 2001)

O comportamento dos agrotóxicos no meio ambiente está diretamente relacionado às propriedades físico-químicas das formulações e dos ingredientes ativos, com a quantidade e frequência de uso, características do ambiente e condições meteorológicas. Isto significa que após a aplicação, os agrotóxicos nem sempre permanecem intactos, mas muitos são submetidos a uma série de transformações e movimentos que podem inclusive aumentar seu potencial de dano ambiental.

Mesmo que hoje se conheça mais sobre o comportamento dos agrotóxicos no meio ambiente, não se pode assegurar a proporção dos danos causados, pois se torna praticamente impossível acompanhar toda a dinâmica do agrotóxico original, das moléculas

originadas de sua degradação natural e seus efeitos biológicos nas mais diversificadas situações ecológicas.

Uma vez no ambiente, seus resíduos podem tornar-se um risco para todo agroecossistema, e os processos físicos, químicos e biológicos empregados atualmente no tratamento desses resíduos nem sempre são eficientes.

Neste sentido, a tecnologia eletroquímica pode oferecer um meio eficiente de técnicas por meio de reações redox para a destruição de compostos orgânicos tóxicos não biodegradáveis ou pouco biodegradáveis dissolvidos ou dispersos em água (Huang *et al.*, 1993; Elmaleh *et al.*, 2001; Bertazzoli *et al.*, 2002).

Levando-se em consideração o tratamento eletrolítico de soluções contendo espécies orgânicas, a redução ou a oxidação destes compostos nem sempre é possível por via direta, ou por troca de elétrons. Em geral, a modificação ou destruição de uma substância orgânica está vinculada à formação prévia de um oxidante na superfície do eletrodo. Ou ainda, através da formação de um intermediário para a troca de elétrons entre o poluente e o eletrodo (Wilson, 1994; Reisch, 1995).

A degradação de compostos orgânicos pode ser feita via eletrogeração simultânea de peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio possui características únicas quando a questão ambiental é levada em consideração, visto que seu produto de decomposição é a água. Como oxidante, sua aplicação abrange a oxidação seletiva e manufatura de compostos orgânicos, branqueamento de polpa na indústria de papel e, no tratamento de efluentes aquosos, é responsável pela mineralização de vários compostos orgânicos (Chemellec; Bockris e Srinivasan, 1969; Deleon e Pletcher, 1995).

Em processos eletrolíticos este agente oxidante forte pode ser produzido por uma reação catódica sob condições amenas de pH e densidade de corrente, usando o ar (barato e disponível) como fonte do principal reagente, água e eletricidade. Neste contexto, a

importância do peróxido de hidrogênio eletrogerado cresce à medida que este processo elimina os riscos e custos de armazenamento e transporte.

Em processos eletrolíticos, o peróxido de hidrogênio, cujo potencial padrão de formação é de 1,78 V (Legrini *et al.*, 1993), pode ser produzido por uma reação catódica empregando-se o oxigênio como principal reagente. A redução do oxigênio, em meio aquoso, para peróxido de hidrogênio ocorre pela troca de dois elétrons, segundo a **Equação 1.1** abaixo:



Contudo, se o oxigênio é reduzido em um processo de quatro elétrons, forma-se água como produto final, num potencial padrão de redução do oxigênio de 1,23 V vs. EPH:



Ou, mostrando as duas etapas consecutivas:



Em meio básico, a reação é descrita como:



As reações representadas pelas **Equações 1.1** e **1.5** são as etapas de interesse no processo de redução de oxigênio.

No entanto, a baixa solubilidade do oxigênio em soluções aquosas é um fator limitante fazendo com que a reação de redução seja controlada por difusão com baixos valores de corrente limite. Porém, esta dificuldade, pode ser contornada usando eletrodos tridimensionais que possuem altas áreas disponíveis para a reação e permitem velocidades mais altas de transferência de massa (Brillas *et al.*, 1995; Brillas *et al.*, 1996; Brillas *et al.*, 1997; Alvarez-Gallegos e Pletcher, 1998; Alvarez-Gallegos e Pletcher, 1999).

O Herbicida estudado

O 2,4-D, foi obtido pela primeira vez em 1941 por Pokorny pela reação do 2,4-diclorofenol com ácido monocloroacético na presença de hidróxido de sódio, em meio aquoso.

Possui o aspecto de um pó branco e odor levemente fenólico, pouco solúvel em água, dissolvendo-se, porém em solventes orgânicos e nas soluções básicas nas quais forma sais solúveis. Apresenta ponto de fusão de 138 °C, é estável ao calor, umidade, luz, álcalis e ácidos, e não é higroscópico (Almeida, 1962; Worthing e Hance, 1991).

Suas propriedades fito-hormônicas (hormônios naturais) foram descobertas em 1942, sendo verificado, posteriormente, tratar-se de um bom herbicida. Age por ação sistêmica afetando o crescimento das ervas daninhas de folhas largas.

O 2,4-D está entre os herbicidas mais utilizados do Brasil e encontra-se na classe 1 de toxicidade, ou seja, extremamente tóxico. Existem aproximadamente 1500 produtos registrados que contém o 2,4-D em sua composição (Trillas *et al.*, 1994) e cerca de 100 milhões de quilogramas do produto são usados por ano nos Estados Unidos, Europa e países em desenvolvimento (Oturán, 2000; Peller *et al.*, 2004).

A exposição humana ao 2,4-D pode ocorrer de diversas formas, pelo manuseio agrícola, produtos alimentícios contaminados (Kundu *et al.*, 2005) ou, até mesmo, o uso em jardins e gramados. O tempo de meia-vida deste herbicida varia de alguns dias a diversos meses dependendo de fatores como a concentração de oxigênio no meio, acidez do solo, intensidade da luz solar e temperatura da água (Trillas *et al.*, 1994).

Até o presente momento a eliminação do 2,4-D de soluções aquosas já foi investigada por diferentes processos, microbiológicos (Vroumsia *et al.*, 2005; Ledger *et al.*, 2006; Nagase *et al.*, 2006), sonoquímicos (Yasman, *et al.*, 2004; Yasman, *et al.*, 2006), químicos (Wang e Lemley, 2001), e fotoquímicos (Casado, *et al.*, 2005; Kwan, *et al.*, 2005; Paterlini, *et al.*, 2005). Todos esses processos possuem a mesma meta: a eliminação do 2,4-D empregando uma técnica eficiente e econômica.

Com esse mesmo objetivo este trabalho visa empregar o peróxido de hidrogênio eletrogerado *in situ* para degradação do herbicida ácido 2,4-D. Serão comparando diferentes processos de degradação, somente pelo peróxido de hidrogênio eletrogerado, com a incidência de radiação ultravioleta, com a adição do reagente de Fenton e, finalmente, o processo combinado UV/Fenton. Como diferencial será empregado um reator eletroquímico em escala piloto desenvolvido exclusivamente para este fim, com possível aplicação do processo em escala industrial.

Também será a degradação do ácido 2,4-D via injeções de alíquotas da solução processada no Cromatógrafo Gasoso Acoplado ao Espectrômetro de Massas e posterior proposta de mecanismo.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

A eletrogeração *in situ* de peróxido de hidrogênio a partir da redução do oxigênio começou a ser estudada no final da década de 70, sendo que o principal objetivo era a geração e o acúmulo de peróxido sem a preocupação com sua aplicação imediata. O uso mais acentuado só teve início em meados da década de 90, impulsionada pela crescente busca por tecnologias mais eficientes para o tratamento de efluentes aquosos industriais e água para consumo humano.

Em 1979, Oloman e Watkinson, desenvolveram o primeiro reator eletroquímico de leito particulado, com catodo de grafite separado do anodo por uma membrana porosa, para eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Os efeitos da densidade de corrente, pressão de oxigênio e vazão do fluido foram estudados neste reator, que trabalhou com uma solução de eletrólito de NaOH 2 mol L⁻¹, obtendo uma solução 0,8 mol L⁻¹ de peróxido com 60 % de eficiência, uma densidade de corrente de 120 mA cm⁻² e voltagem da célula de 1,8 V (Oloman, 1979).

As células de eletrogeração continuaram a ser investigadas e aperfeiçoadas com o uso de novos materiais para os eletrodos e diferentes formas de configuração de reatores. Davison *et al.* (1983) foram os primeiros a usar eletrodos de carbono vítreo reticulado como catodo para estudar a redução do oxigênio sobre sua superfície para eletrogeração de H₂O₂. Os resultados obtidos, numa solução 2 mol L⁻¹ de NaOH foram bastante

significativos para valores de potencial abaixo de - 0,7 V, com uma concentração de peróxido de hidrogênio maior do que a obtida pelo uso de eletrodos de grafite.

Os eletrodos de grafite, tridimensionais (De Leon e Pletcher, 1995; Alvarez-Gallegos e Pletcher, 1998; Alvarez-Gallegos e Pletcher, 1999; Elmaleh, *et al.*, 2001) ou planos (Do e Chen, 1993; Do e Chen 1994), e os eletrodos de difusão gasosa (Brillas *et al.*, 1995; Brillas *et al.*, 1996; Brillas *et al.*, 1997; Brillas *et al.*, 1998; Harrington e Pletcher; 1999; Brillas *et al.*, 2004a; Brillas *et al.*, 2004b; Da Pozzo *et al.*, 2005) estão sendo usados para redução do oxigênio a H₂O₂ em quantidades suficientes para o uso em tratamento de efluentes, em condições brandas de pH e densidade de corrente.

O H₂O₂ é um dos reagentes não-seletivos mais populares para a oxidação de poluentes orgânicos a dióxido de carbono. É considerado ambientalmente correto por não gerar resíduos químicos associados a outros oxidantes químicos (Da Pozzo *et al.*, 2005). Por esse motivo, em passado recente uma grande quantidade de artigos já demonstrava que a eletrogeração *in situ* de peróxido de hidrogênio pode ser um excelente meio para o tratamento de efluentes orgânicos.

Do e Chen (1994) estudaram a degradação do formaldeído via peróxido de hidrogênio eletrogerado *in situ* usando como material de catodo grafite e grafite modificado. Os resultados obtidos para o catodo modificado, foram de 99,6 e 98,3 % de degradação do formaldeído para cela de dois e um compartimento, respectivamente.

Em 1995 DeLeon e Pletcher removeram traços de formaldeído pela oxidação por peróxido de hidrogênio, usando para isso uma célula com catodo de carbono vítreo reticulado, onde ocorreu a redução do oxigênio.

Alvarez-Gallegos e Pletcher (1998) demonstraram que o peróxido de hidrogênio produzido pela redução do oxigênio na superfície de um catodo de carbono vítreo reticulado, em soluções aquosas de cloreto e sulfato, pH 2, pode alcançar uma eficiência de corrente de 40 - 70 %. Estes mesmos pesquisadores, em 1999, estudaram o uso do peróxido de hidrogênio eletrogerado para a remoção de diversos contaminantes orgânicos em

soluções aquosas ácidas, entre eles, o fenol, cresol, catecol, quinonas, hidroquinona, anilina, ácido oxálico e corantes alimentícios. A demanda química de oxigênio (DQO) foi reduzida de 50-500 mg L⁻¹ para menos de 10 mg L⁻¹, com uma eficiência de corrente acima de 50 %.

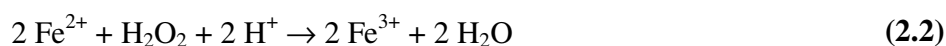
Pesquisas desenvolvidas por Ragnini (2001) demonstraram que o peróxido de hidrogênio eletrogerado *in situ*, em reator de fluxo transversal, foi eficiente no tratamento de solução do corante preto de remazol, em concentração inicial de 15 mg L⁻¹. Obteve-se uma remoção superior a 90 % da coloração após 240 minutos de tratamento, atingindo níveis de absorvância abaixo do padrão permitido para descarte.

Se por um lado o uso do peróxido de hidrogênio permite a obtenção de excelentes resultados, por outro a eficiência de oxidação pode ser significativamente aumentada com a combinação de radiação UV e/ou presença de sais metálicos, principalmente sais de Fe²⁺, sendo o sistema H₂O₂/Fe²⁺ é mais conhecido como reagente de Fenton (Da Pozzo *et al.*, 2005). Este poderoso oxidante, já largamente estudado, foi inicialmente descoberto por Haber e Weiss (Huang *et al.*, 1993) que propuseram a formação de espécies oxidantes, como o radical hidroxila.

A reação de Fenton é dada pela **Equação 2.1**:



Onde os produtos da reação são o íon férrico, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e o íon hidróxido. Neste caso o pH do meio tende a aumentar ocasionando a precipitação do ferro na forma de hidróxido de ferro III e diminuindo a eficiência do processo. Para evitar este problema a reação deve ser feita em meio ácido e a estequiometria esperada para mesma é dada pela **Equação 2.2**:

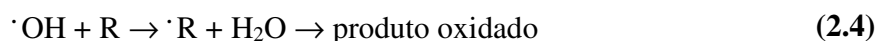


A equação acima indica que o reagente de Fenton é fortemente dependente do pH da solução (Huang *et al.*, 1993) e somente em meio extremamente ácido, o radical OH é predominantemente o oxidante reativo (Jeong e Yoon, 2005). O radical hidroxila gerado possui um potencial padrão de formação de 2,8 V, sendo o segundo na escala dos mais poderosos oxidantes conhecidos, ficando atrás apenas do flúor, com potencial de 2,87 V (Sptizer, 2005).

Na presença de compostos orgânicos a oxidação ocorre de três diferentes formas: pela adição do $\cdot\text{OH}$, como mostra a **Equação 2.3**:



Pela abstração do átomo de hidrogênio, descrita na **Equação 2.4**:



Ou pela combustão total, gerando CO_2 e H_2O , de acordo com a **Equação 2.5**:



Em todos os casos, o processo de oxidação é extremamente rápido, sendo que a constante de velocidade está na ordem de 10^7 - $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Huang *et al.*, 1993).

Entre os estudos mais recentes usando o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ tem-se as pesquisas de Xu e colaboradores (2004) que investigaram a degradação de solução aquosa de metil terc-butil éter (MTBE) pelo reagente de Fenton, em experimentos por batelada, em cubetas de 50 mL. As condições experimentais otimizadas foram: 15 mmol L^{-1} de H_2O_2 , 2 mmol L^{-1} de Fe^{2+} e 1 mmol L^{-1} de MTBE, pH 2,8 e temperatura ambiente. Entre os resultados obtidos houve uma redução de 99 % da concentração de MTBE, alcançada em 120 minutos de

ensaio. Também por Al Ananzeh e colaboradores (2006) o modelo cinético da degradação do MTBE pelo reagente de Fenton foi estudada.

No estudo de Torrades e colaboradores (2004) foi investigada a degradação de dois corantes reativos comerciais, o CI reativo Red 141 (homo-bireativo) e o CI reativo Red 238 (hetero-bireativo), usando o reagente de Fenton na ausência de luz, e na presença de radiação artificial e solar. Os principais parâmetros que governaram o sistema reativo, isto é, o tipo de irradiação, a temperatura, a concentração inicial de Fe^{2+} e de peróxido de hidrogênio, foram estudados em pH 3. A temperatura e o uso de luz promoveram uma melhora real na remoção da coloração, dos compostos aromáticos, do carbono orgânico total e da toxicidade aguda, e alterando a biodegradabilidade do resíduo. A principal vantagem deste estudo foi à possibilidade de se combinar um processo oxidativo avançado com o tratamento biológico. Outros pesquisadores, como Goodell e colaboradores (2004), Wang e colaboradores (2005) e Meric e colaboradores (2005) também estudaram a descoloração e degradação de corantes pelo reagente de Fenton.

Ainda em investigações sobre o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, Khan e colaboradores (2005) estudaram o uso do carbono orgânico dissolvido (COD) e da biodegradabilidade do carbono orgânico dissolvido (BCOD) para indicar a razão de mineralização e biodegradabilidade (BCOD/COD) de uma solução aquosa diluída de p-nitrofenol, de COD inicial de $8,5 \text{ mg L}^{-1}$, induzida pelo reagente de Fenton. Diversas taxas de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ e valores de pH foram estudados e concluiu-se que a melhor condição para máxima mineralização do p-nitrofenol foi de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ na proporção 10/10/1 e pH 4, enquanto a melhor condição para a máxima biodegradabilidade foi de 10/10/1 e pH 3, que aumentou de 8 para 80 %. Mais de 95 % do COD total foi removido em 10 minutos de reação.

A eletroquímica oferece ainda uma alternativa para degradação de compostos orgânicos por reação de Fenton, onde o peróxido de hidrogênio é eletroquimicamente gerado pela redução do oxigênio gasoso na superfície do catodo. O método é chamado

processo eletro-Fenton e é empregado para degradação de uma grande quantidade de compostos orgânicos.

Em comparação com o processo químico convencional, o eletro-Fenton apresenta a vantagem de permitir um melhor controle da produção de radicais hidroxila. Além disso, a produção contínua de peróxido de hidrogênio e a constante regeneração dos íons Ferro, permitem que a reação de Fenton ocorra continuamente, gerando uma alta concentração de radicais hidroxila.

A viabilidade de eletrogeração do reagente de Fenton foi estudada por Alvarez-Gallegos e Pletcher (1999) na remoção de compostos orgânicos como o fenol, cresol, catecol, quinona, hidroquinona, ácido oxálico e corantes, de soluções diluídas. Harrington e Pletcher, (1999) também estudaram a eficiência do processo eletro-Fenton na degradação de soluções contendo fenol, anilina, ácido acético, formaldeído e corantes azo. Obteve-se uma redução acima de 90 % na demanda química de oxigênio, com uma eficiência de corrente acima de 50 % e um consumo de energia satisfatório.

Os excelentes resultados apresentados pelo processo eletro-Fenton puderam ser melhorados pela incidência de radiação UV ou luz visível durante ou após a eletrólise. O método combinado é denominado fotoeletro-Fenton. O uso de luz causa um aumento da taxa de mineralização devido a dois efeitos. O primeiro deles devido a fotodecomposição de alguns intermediários e o segundo devido a uma produção adicional de radicais $\cdot\text{OH}$ pela reação foto-Fenton (Casado *et al.*, 2005).

Brillas e colaboradores (2003) realizaram estudos em que mineralizaram uma solução aquosa ácida do herbicida ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico nas concentrações de 230 e 115 mg L⁻¹, em meio de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, por dois diferentes processos, o eletro-Fenton e o fotoeletro-Fenton, usando um anodo de platina e um catodo de difusão de O₂. Enquanto o método eletro-fenton produziu uma mineralização de 60-70 %, o fotoeletro-Fenton permitiu uma rápida e completa mineralização do herbicida, mesmo em correntes

mais baixas, devido à ação da radiação UV, comprovando a elevada habilidade oxidativa do processo fotoeletro-Fenton.

No estudo de Irmak e colaboradores (2006) uma solução aquosa de 4-cloro-2-metilfenol (CMF), um composto tóxico gerado durante o processo de produção de herbicidas fenólicos, foi degradado por dois diferentes processos, o eletro-Fenton e o fotoeletro-Fenton. Durante os ensaios foram examinados os efeitos de diferentes proporções de íons ferro e 4-cloro-2-metilfenol e o uso de Mn^{2+} no lugar de Fe^{2+} . O melhor resultado foi obtido na proporção 2:4 (Fe^{2+} /CMF), porém a degradação do CMF se mostrou mais alta empregando o Mn^{2+} como catalisador. Uma rápida e completa quebra do anel aromático somente foi alcançada com o uso do sistema fotoeletro-Fenton, onde 41,7 % do carbono orgânico total foi reduzido em 300 minutos de ensaio e uma completa decoloração foi obtida com o consumo de somente 141,4 C de carga elétrica. Para o sistema eletro-Fenton, 280,7 C de carga elétrica foram consumidos durante 450 minutos de eletrólise para obtenção de uma degradação similar do composto orgânico, porém, com somente 14,9 % de remoção do carbono orgânico total e 89,3 % de decoloração.

Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos visando aumentar a eficiência - já elevada - do reagente de Fenton. Numa primeira etapa Rodríguez e colaboradores (2001) analisaram diferentes compostos usados para reduzir o Fe^{3+} e simultaneamente aumentar o potencial de oxidação do sistema H_2O_2/Fe^{3+} . Foram usados diferentes dihidroxibenzenos para promover a reação de Fenton e degradar polpa de celulose de efluente papeleiro.

Em pesquisa subsequente (2004), estes mesmos pesquisadores prosseguiram o estudo com os dihidroxibenzenos, principalmente o catecol e o ácido cafeico, para redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} . O sistema catecol/ Fe^{3+}/H_2O_2 foi usado com sucesso na degradação de diversos compostos orgânicos recalcitrantes, como os complexos de EDTA e do álcool 3,4-dihidroxibenzílico (Contreras *et al.*, 2006) e efluente de indústria têxtil, chegando a ser mais eficientes que o próprio Fe^{2+} , na reação de Fenton.

Na **Figura 2.1** é apresentado o mecanismo de formação do radical hidroxila pela reação de Fenton catalisada pelo catecol.

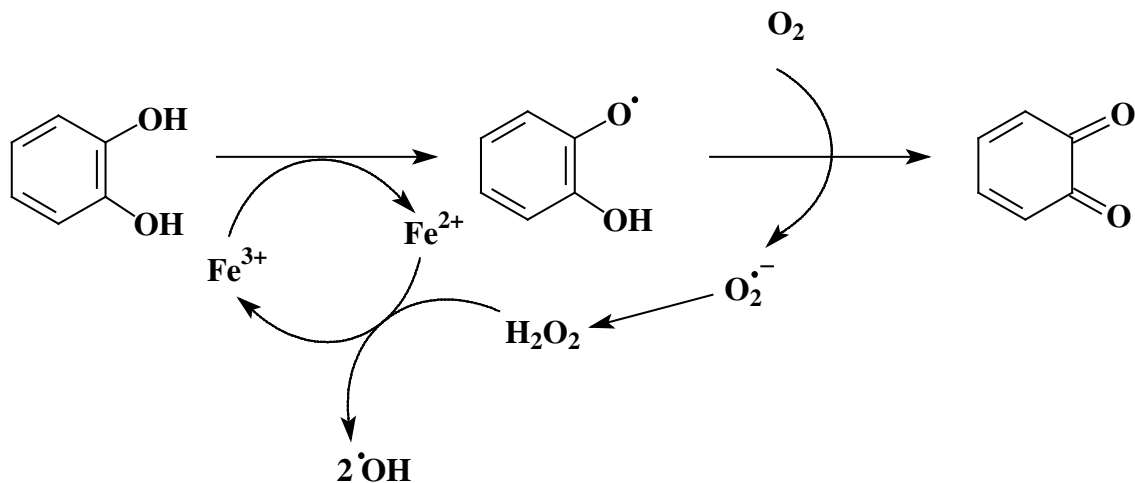


Figura 2.1. Mecanismo de formação do radical hidroxila pela reação de Fenton catalisada pelo catecol.

Além de tentar melhorar a eficiência da reação de Fenton na degradação de orgânicos, outros pesquisadores investigam a eletrossíntese de peróxido de hidrogênio em sistema trifásico. É o que vem estudando Gyenge e Oloman (2003a e 2003b). Estes dois pesquisadores investigaram o sistema formado pelas fases aquosa/orgânica/gasosa, usando 2-etil-9,10-antraquinona (EtAQ) como mediador. O principal objetivo deste trabalho era produzir soluções de peróxido de hidrogênio altamente concentradas para atender as necessidades do branqueamento da polpa de celulose da indústria de papel. A fase orgânica era composta pelo solvente tributilfosfato com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de perclorato tetrabutilamônio como eletrólito suporte, $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ do surfactante cloreto de tricaprilmetilamonio e $0,1\text{-}0,2 \text{ mol L}^{-1}$ do mediador. Numa primeira etapa as características físico-químicas da emulsão eletrolítica e dos aspectos cinéticos da reação foram estudados. Além disso, experimentos de eletrossíntese por batelada foram desenvolvidos empregando catodos de carbono vítreo reticulado operando com uma densidade de corrente superficial de $500\text{-}800 \text{ A m}^{-2}$. Durante 10 horas de eletrólise a concentração de peróxido de hidrogênio obtida variou na faixa de $0,53\text{ - }0,61 \text{ mol L}^{-1}$, em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 (pH 0,9) e 2 mol

L^{-1} de Na_2SO_4 (acidificada a pH 3), as correspondentes eficiências de corrente foram de 46 e 68 %. Num estudo comparativo, na ausência do íon amônio quaternário a concentração de H_2O_2 obtida foi quatro vezes menor do que na presença do íon em fase orgânica.

Numa segunda etapa avaliou-se a eletrogeração de peróxido de hidrogênio num mesmo sistema trifásico, porém agora usando um reator eletroquímico em fluxo, com anólito e católito separados. Dois tipos de material de eletrodo foram testados como catodo, o grafite e o carbono vítreo reticulado. Sob as mesmas condições, fase aquosa 1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 , fase orgânica de tributílfosfato com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ do mediador e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de perclorato de tetrabutílamônio (eletrólito suporte), além do surfactante, o catodo de carbono alcançou valores mais altos de eficiência de corrente e capacidade de transferência de massa quando comparado com o catodo de carbono vítreo reticulado. Estudos semelhantes, também conduzidos por Gyenge e Oloman (2005), deram prosseguimento as pesquisas com surfactantes catiônicos na promoção da eletroredução do oxigênio a peróxido de hidrogênio.

Capítulo 3

Material e Métodos

O estudo da eletrogeração de peróxido de hidrogênio e de sua aplicação na degradação do herbicida 2,4-D foi dividido em três etapas. Na primeira foram realizados ensaios de bancada onde se verificou o comportamento do herbicida na solução do eletrólito suporte, e a redução do oxigênio sobre a superfície de eletrodos de carbono vítreo monolítico e reticulado, com o objetivo de se determinar o melhor potencial de redução para este processo. Numa segunda etapa foi estudada a degradação do 2,4-D, em bancada, nos meios ácido e básico, com a incidência de radiação UV e na presença do reagente de Fenton. Finalmente, na terceira etapa, construiu-se um reator eletroquímico em escala piloto para eletrogeração de peróxido de hidrogênio, otimizou-se o mesmo e verificou-se o desempenho na degradação do 2,4-D.

3.1. Ensaio voltamétricos preliminares

Testes iniciais voltamétricos foram realizados a fim de estudar o comportamento do herbicida em solução de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (Ecibra), pH 10, sobre a superfície de um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo monolítico (área $\approx 0,12 \text{ cm}^2$). Estes experimentos foram feitos empregando um sistema potenciostato/galvanostato PGSTAT 20 da Autolab. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e não foram feitas purificações prévias. A determinação de pH foi feita empregando-se um eletrodo de vidro combinado, acoplado a um medidor de pH digital modelo Orion 720A.

Foi utilizada uma célula eletroquímica de dois compartimentos, de fundo hemisférico, separados por uma placa porosa de vidro sinterizado, conforme mostra a **Figura 3.1**, onde se colocou em um dos compartimentos o contra-eletródo de platina, e no outro o eletródo de trabalho de carbono vítreo monolítico (CVM), juntamente com o eletródo de referência de calomelano saturado imerso no próprio eletrólito, para evitar queda ôhmica. Para saturar o sistema com gás N_2 ou O_2 empregou-se um borbulhador sinterizado de 12 mm de diâmetro como dispersor.

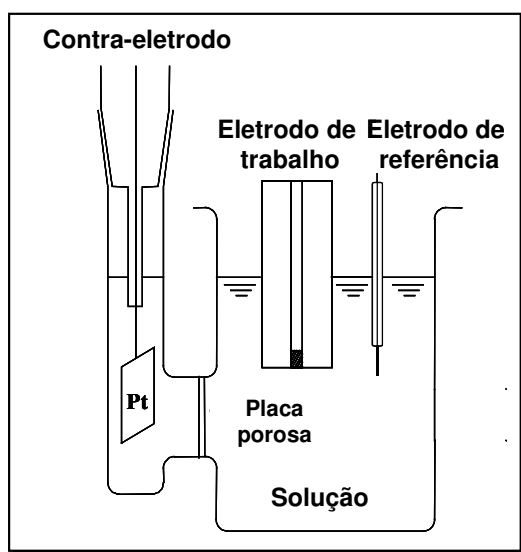


Figura 3.1. Representação esquemática de uma célula de dois compartimentos onde foram acomodados, além do eletródo de trabalho do carbono vítreo monolítico, o eletródo de referência de calomelano saturado e o contra-eletródo de platina.

Em etapa subsequente, utilizando-se o mesmo sistema já descrito, realizaram-se os testes com solução saturada de gás oxigênio, a fim de verificar o processo oxi-redutivo da solução com e sem herbicida na superfície do eletródo de carbono vítreo monolítico.

Os ensaios foram precedidos de um polimento da superfície do eletródo, em lixas de $6\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$, com a finalidade de homogeneizar a superfície do material e retirar qualquer traço de sujeira e imperfeição.

Numa próxima etapa, novos testes voltamétricos foram feitos, porém sobre a superfície do carbono vítreo reticulado (CVR). Para tal, foi construído um eletrodo cilíndrico de CVR, colado com material condutor (Grade PX Graphpoxy-Dylon) a um parafuso de aço inox. A porosidade do CVR utilizado foi de 60 ppi (poros por polegada linear) com 3,5 cm de altura e 1,1 cm de diâmetro. Esse eletrodo é mostrado na **Figura 3.2**.

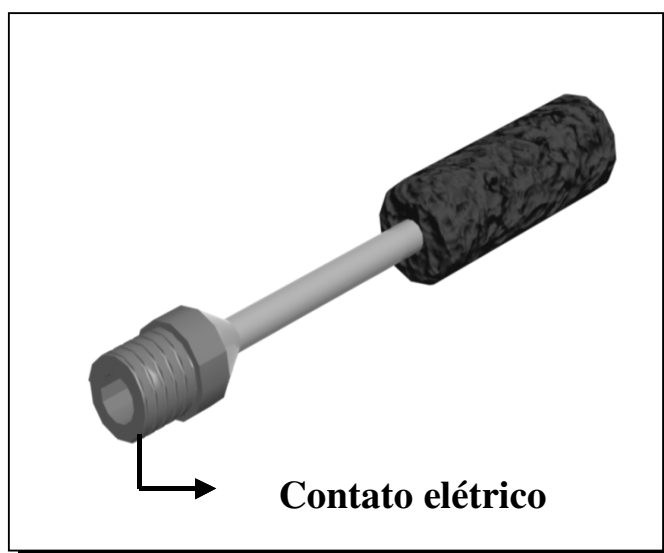


Figura 3.2. Eletrodo cilíndrico de CVR de 60 ppi usado para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

3.2. Ensaio de Eletrogeração de Peróxido de Hidrogênio - Bancada

Nesta fase utilizou-se uma célula de compartimento único, e não mais uma célula de dois compartimentos, um eletrodo de referência de calomelano saturado e um contra eletrodo de platina, com área anódica efetiva de $49,5 \text{ cm}^2$. Os ensaios foram feitos com solução de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 10, saturado de O_2 e temperatura ambiente. Os testes acima descritos foram precedidos por um tratamento eletroquímico do eletrodo de trabalho, com a finalidade de remover camadas passivantes e impurezas presentes na superfície do mesmo, melhorando assim a sua sensibilidade, reprodutibilidade voltamétrica e atividade catalítica. O tratamento eletroquímico consistia numa varredura cíclica, com 9 ciclos, numa faixa de potencial de $-0,8 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$ vs. ECS em uma solução de HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Foram feitos ensaios, a potencial constante, na faixa de -0,5 V a -1,9 V vs. ECS para estudar o comportamento de eletrogeração do peróxido em diferentes potencias e determinar um valor ótimo para eletrogeração do mesmo. E todas as eletrólises tiveram uma duração de 4 a 5 horas.

3.3. Ensaios de Degradação do 2,4-D

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio foi feita via de titulação potenciométrica de oxirredução utilizando um titulador automático da Metrohm modelo 702SM e solução padronizada de permanganato de potássio 0,002 mol L⁻¹.

Após determinado o melhor potencial, este foi aplicado em todos os experimentos posteriores, onde avaliou-se a degradação do herbicida presente na solução do eletrólito, com e sem a incidência de luz ultravioleta e presença de Fe²⁺.

A degradação do 2,4-D foi acompanhada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) da Shimadzu UV-VIS Detector VP, com coluna de fase reversa Supelcosil LC-18, 5 µm x 4,6 mm x 250 mm e fase móvel de H₂O/CH₃CN/CH₃COOH 52:46:2 em porcentagem, com uma vazão de fluxo da fase móvel de 1,2 mL min⁻¹.

Fez-se curva de calibração, como mostra a **Figura 3.3**, com o padrão do 2,4-D fornecido pela Coordenadoria de Assistência Técnica Integral (CATI) de Campinas.

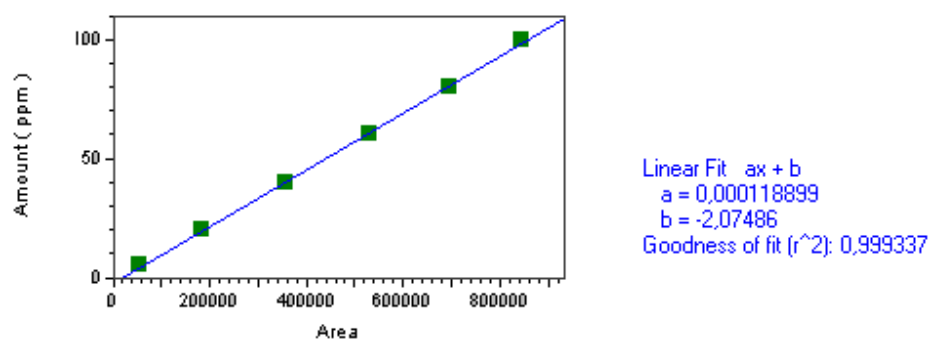
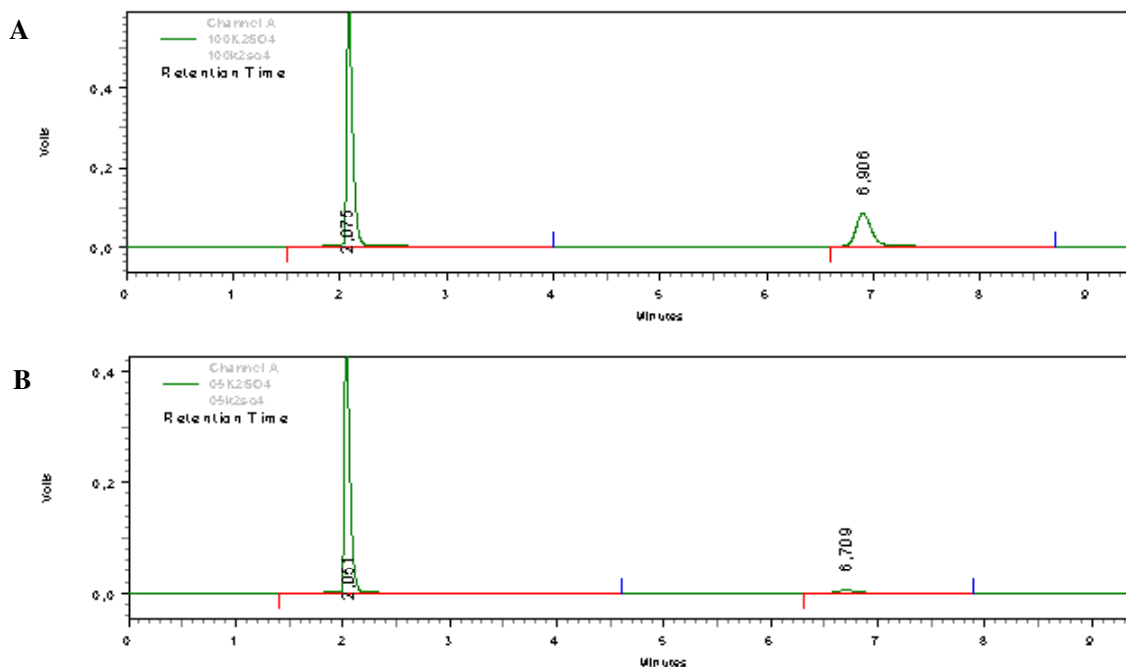


Figura 3.3. Curva de calibração do herbicida e respectiva regressão linear.

As **Figuras 3.4A** e **3.4B** apresentam dois cromatogramas obtidos pela injeção de soluções contendo 100 e 5 mg L⁻¹ do herbicida, respectivamente. O pico mais intenso, em tempo de retenção de aproximadamente 2 minutos, refere-se à solução salina de K₂SO₄. O outro pico presente, em tempo de retenção de aproximadamente 6,8 minutos, é do herbicida. Nota-se que a área relativa ao pico do herbicida diminui com a diminuição da concentração do mesmo.



Figuras 3.4A e 3.4B. Cromatogramas obtidos para o herbicida em solução de K_2SO_4 0,3 mol L^{-1} , nas concentrações de 100 e 5 mg L^{-1} , respectivamente.

Com a finalidade de se determinar quais os subprodutos gerados e propor um mecanismo de degradação, fez-se um experimento com 130 mL de K_2SO_4 e 300 mg L^{-1} de 2,4-D, em pH 10. Foram retiradas cinco alíquotas de 1 mL durante o experimento nos tempos de 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Estas alíquotas tiveram seu pH ajustado com HCl 50 % e extraídas da fase líquida com acetato de etila (Merck). A fase orgânica foi então injetada, para análise, em Cromatógrafo Gasoso Acoplado a Espectrômetro de Massas (CG-EM) – 5988A da HP. Foi utilizada uma coluna Inovax de polietilenoglicol com o seguinte programa de temperatura: 5 min a 35 $^{\circ}C$, 35 – 150 $^{\circ}C$ a 20 $^{\circ}C$ min^{-1} , 2 min a 150 $^{\circ}C$ e 150 – 250 $^{\circ}C$ a 30 $^{\circ}C$ min^{-1} , permanecendo nesta temperatura por 3 minutos.

Para comparação de métodos de degradação do herbicida foram feitos testes empregando H_2O_2 , H_2O_2/UV , $H_2O_2/UV/Fenton$ e $H_2O_2/Fenton$. Nos testes com a incidência de radiação UV, foi utilizada uma lâmpada germicida da Sankyo Denki G8T5 de 8 W, com

uma taxa de radiação de $31,1 \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$. Esta lâmpada foi encostada na parede externa do béquer de quartzo usado no ensaio.

Como reagente de Fenton foi adicionada uma solução 1 mmol L^{-1} de FeSO_4 (Reagen). Os testes feitos com a adição do reagente de Fenton foram feitos em meio ácido, pH 2,5, para evitar a precipitação de hidróxido de ferro.

Dois outros parâmetros foram avaliados durante os ensaios de degradação do 2,4-D, o Carbono Orgânico Total (COT) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO). Os valores de COT foram obtidos pelo equipamento TOC-5000A da Shimadzu. Ao passo que os ensaios de DQO foram feitos usando-se um espectrofotômetro DR/2010 da Hach, utilizando-se o método Hach 45600 de digestão em refluxo fechado.

Encerrado os ensaios em escala de bancada e antes de dar início aos testes em escala piloto, verificou-se a possibilidade da utilização de um pseudo-eletrodo de referência para monitorar a eletrogeração de H_2O_2 . Isto porque a dimensão do compartimento catódico do reator eletroquímico é muito estreita, tornando inviável o posicionamento de um eletrodo de calomelano saturado comercial no seu interior. Logo, optou-se em utilizar um outro tipo de referência que permitisse um posicionamento tão próximo quanto possível do eletrodo de trabalho, sem interferir nas condições hidrodinâmicas dos experimentos em escala piloto.

3.4. Testes Eletroquímicos para escolha de um Pseudo-eletrodo de Referência para uso no Reator Eletroquímico.

Os testes para a escolha de um pseudo-eletrodo de referência, por medidas de voltametria cíclica, foram realizados em uma célula de dois compartimentos. Em um deles foi colocado o eletrodo de trabalho, referência além de um borbulhador de gás para injetar N_2 no sistema. No outro compartimento o contra eletrodo. Todo esse sistema foi acoplado a um Autolab - PGSTAT 30 conectado a um microcomputador para aquisição e registro de dados.

Como eletrodos de trabalho, utilizou-se uma placa de platina, de aproximadamente 5,2 cm² de área, 99,7% de pureza (Vectra do Brasil), ECS e um fio de platina revestida com RuO₂. Como contra-eletródo, utilizou-se uma placa de platina, de aproximadamente 7,7 cm² de área, 99,7% de pureza (Vectra do Brasil). Os eletrodos de referência utilizados foram do tipo calomelano saturado (ECS), platina, de aproximadamente 5,2 cm² de área, 99,7% de pureza (Vectra do Brasil), na forma de placa, e um fio de platina revestida com RuO₂. Como pré-tratamento os eletrodos de platina foram desengraxados em acetona.

Como eletrólito, foram utilizadas soluções de K₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (Ecibra) em pH 3 ajustado com H₂SO₄ (Synth) e K₄[Fe(CN)₆] 0,01 mol L⁻¹ (Synth), K₃[Fe(CN)₆] 0,01 mol L⁻¹ (Synth) e K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (Ecibra).

Primeiramente foram feitas medidas em solução de K₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Saturou-se o eletrólito com N₂, por 20 min, medindo-se, em seguida, o potencial de circuito aberto (E_{ca}) do sistema. Após a obtenção E_{ca}, verificou-se seu comportamento voltamétrico, a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. As medidas foram realizadas em um intervalo de potencial de +/- 100 mV em torno do potencial de circuito aberto. Quando o eletrodo de Pt ou Pt/RuO₂ era utilizado como eletrodo de trabalho, o eletrodo ECS era utilizado como referência. Por outro lado, quando o eletrodo de Pt ou Pt/RuO₂ era utilizado como referência o ECS era utilizado como trabalho.

Nas medidas feitas em solução de K₄[Fe(CN)₆] 0,01 mol L⁻¹/K₃[Fe(CN)₆] 0,01 mol L⁻¹/K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, assim como da primeira vez, a solução foi saturada com N₂, por 20 min. Em seguida, por voltametria cíclica, a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, determinou-se os picos de oxirredução, do par redox Fe²⁺/Fe³⁺ utilizando-se a Pt ou a Pt/RuO₂ como eletrodo de referência e a Pt como eletrodo de trabalho. Por fim, por voltametria cíclica, a uma velocidade de varredura 50 mV s⁻¹ e 100 ciclos verificou-se a estabilidade do sistema utilizando-se a Pt ou a Pt/RuO₂ como eletrodo de referência e a Pt como eletrodo de trabalho. Os testes de estabilidade foram realizados num intervalo de potencial de -0,25 V a 0,25 V vs. Pt e de -0,5 V a 0,5 V vs. Pt/RuO₂.

3.5. Reator Eletroquímico – Escala Piloto

O reator eletroquímico em escala piloto foi construído na configuração de fluxo transversal, onde o sentido do fluxo do eletrólito é transversal ao fluxo de corrente. É composto por um conjunto de placas de polipropileno e mantas de borracha, intercaladas, na forma de um filtro prensa, com dimensões de 135 mm de largura e 310 mm de altura e espessura variável formando dois compartimentos anódicos e um catódico, separados por membranas catiônicas Nafion[®] N424, como mostrado na **Figura 3.5**.

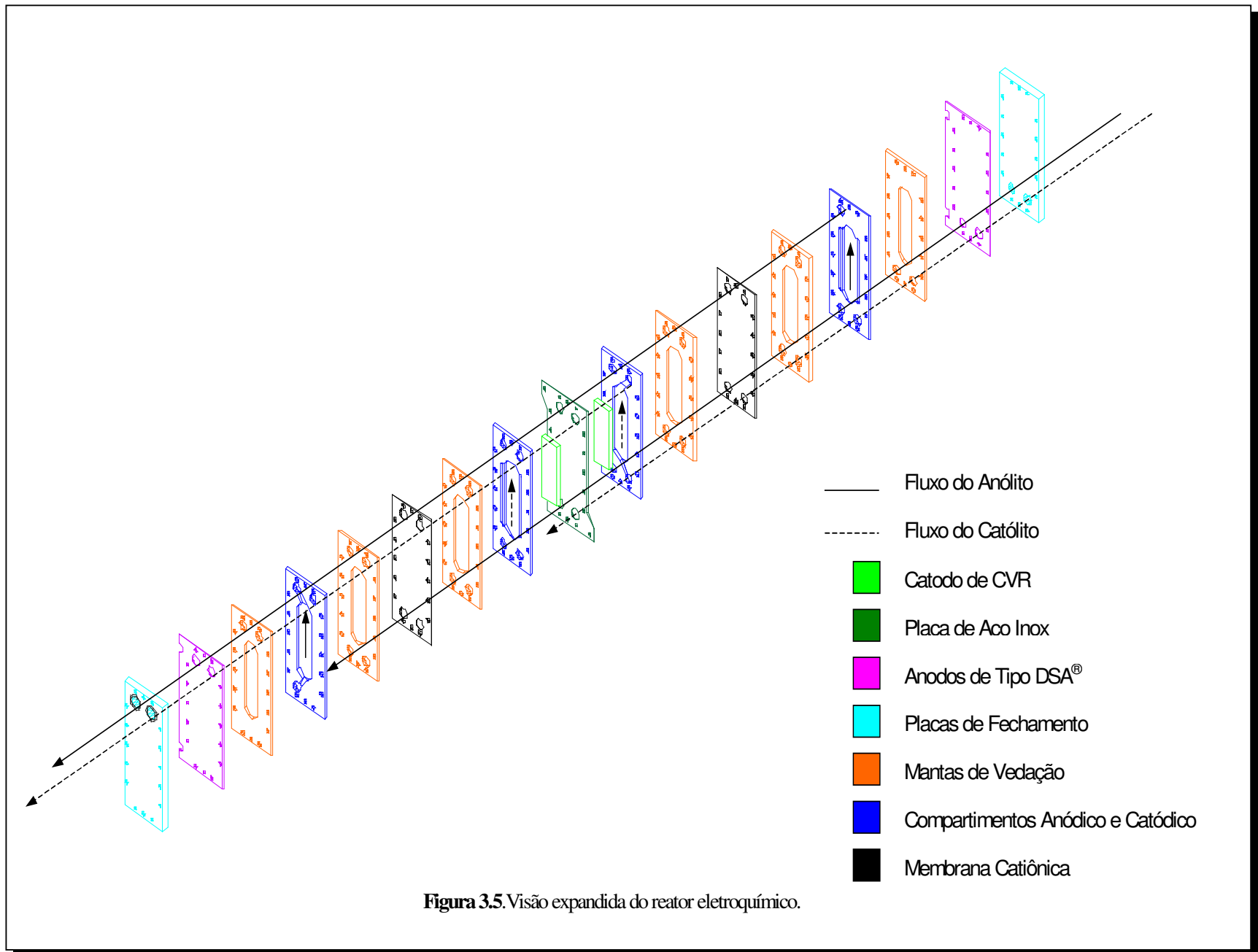


Figura 3.5. Visão expandida do reator eletroquímico.

O catodo formado por um bloco de CVR de 80 ppi com dimensões de 50 mm x 150 mm x 10 mm, que tem área específica ($A_e = 55,8 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$) e volume de $22,5 \text{ cm}^3$, está alojado na placa central. Este se destaca pela sua alta porosidade, alta área superficial específica e pela ação promotora de turbulência. Já os anodos de titânio revestido ($\text{Ti}/55\text{Ta}_2\text{O}_5 - 45\text{IrO}_2$), conhecidos como eletrodos DSA® (Dimensionally Stable Anodes), fornecidos pela De Nora do Brasil Ltda, com dimensões de 135 mm x 310 mm x 1,5 mm e área anódica ativa de 150 cm^2 , encontram-se situados nas extremidades do reator, seguidos pelas placas de fechamento, como mostrado na **Figura 3.5**.

Na **Figura 3.6** é ilustrada uma foto expandida do reator eletroquímico empregado na eletrogeração de peróxido de hidrogênio e na degradação do herbicida 2,4-D. No centro tem-se uma chapa de aço-inoxidável na qual o catodo de CVR está aderido com cola de cura térmica de grafite a base de resina epóxi, comercializada pela Dylon Ind. Inc. A escolha desta resina baseou-se em suas características físico-químicas, como baixa resistência elétrica, boa resistência mecânica, permitindo uma forte aderência entre os substratos, e por ser inerte quimicamente. Ladeando a placa central seguem as placas de polipropileno que compõem o compartimento catódico, as membranas catiônicas (inseridas numa moldura de PTFE), as placas do compartimento anódico, os anodos do tipo DSA® e por fim as placas de fechamento em acrílico.

Com o intuito de aumentar a eficiência do transporte de massa dentro do reator, foram introduzidos próximos à superfície do catodo promotores de turbulência confeccionados em material plástico. Isto porque a presença destes promotores de turbulência ocasiona, com a passagem do fluido pela malha expandida, a formação de redemoinhos. Este efeito gera um aumento na densidade de corrente do processo sob condições de fluxo laminar devido, provavelmente, a uma melhora do transporte de massa da espécie eletroativa a ser reduzida. Levando em consideração os resultados obtidos por Rodrigues (2001) numa avaliação sobre o emprego de promotores de turbulência junto a um catodo tridimensional no processo de eletrogeração de peróxido de hidrogênio, utilizou-se um promotor de turbulência de polipropileno com as seguintes propriedades geométricas

(diagonal menor - D_C , diagonal longa - D_L , abertura curta - A_C e abertura longa - A_L): $D_C = 0,80$ cm; $D_L = 0,85$ cm; $A_L = 0,63$ cm e $A_C = 0,58$ cm.

Além da ação promotora de turbulência da malha expandida situada entre o carbono vítreo reticulado e a membrana, ela também foi empregada para auxiliar na sustentação da membrana, para evitar atrito desta com a superfície irregular do catodo e o filme de óxido sobre a placa de titânio do anodo. Esta precaução permite um aumento da vida útil das membranas e conseqüentemente uma diminuição dos custos de manutenção do reator.

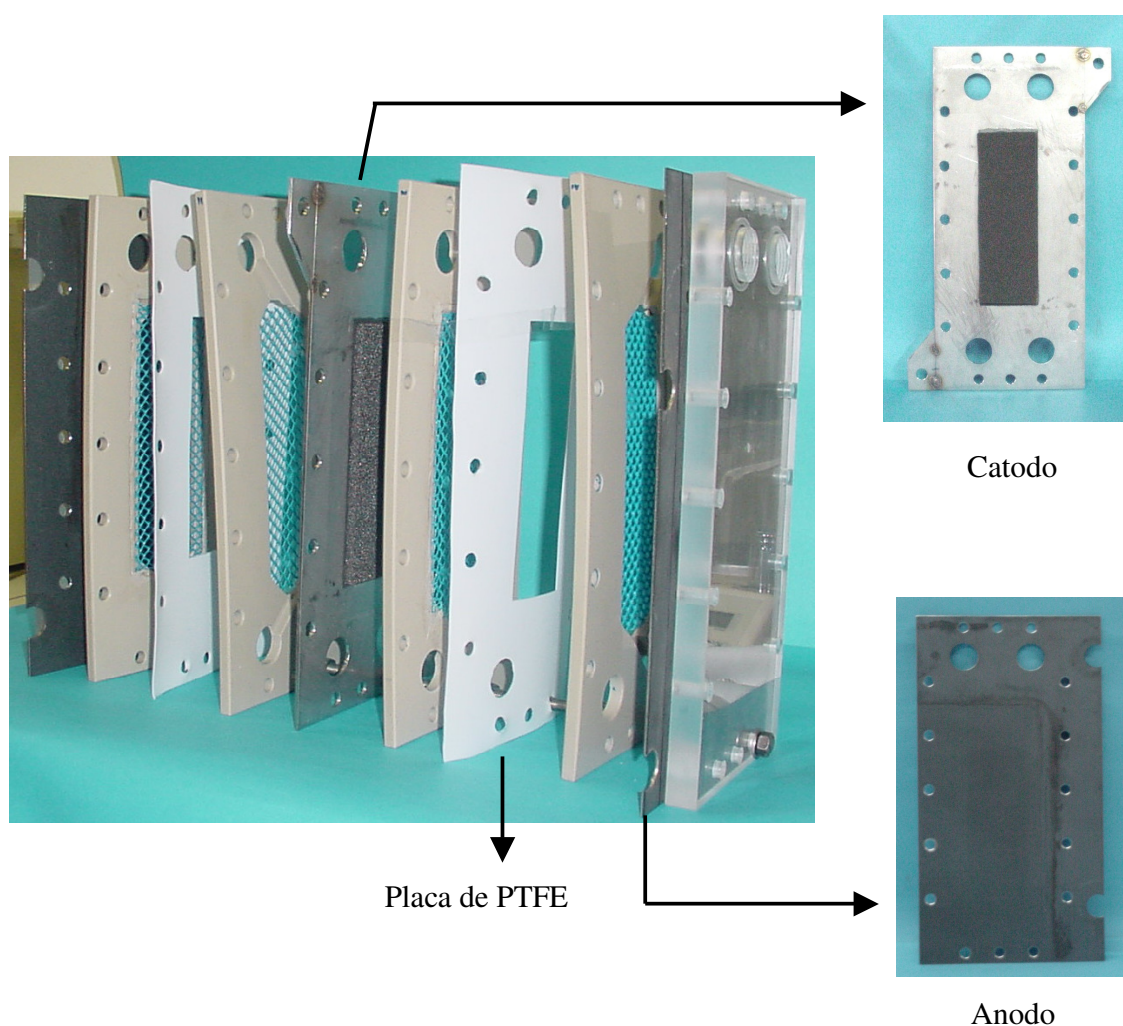


Figura 3.6. Imagem fotográfica do reator eletroquímico expandido empregado na eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Destaque: Foto ilustrativa da placa de aço-inoxidável, contendo o catodo de carbono vítreo reticulado de 80 ppi e do anodo de DSA[®].

A vedação do reator foi obtida empregando-se uma manta de borracha de 2 mm de espessura. Parafusos dispostos ao redor do reator permitiram o seu fechamento e garantiram uma boa vedação (ver **Figura 3.7**). A distância obtida entre os eletrodos foi de 13 mm de cada lado.

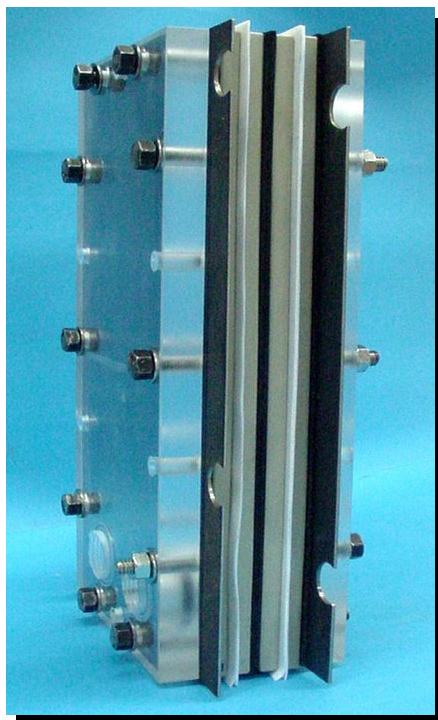


Figura 3.7. Foto ilustrativa do reator fechado.

O reator eletroquímico, ilustrado na **Figura 3.7**, foi acoplado a um sistema de recirculação. O sistema de recirculação é composto por duas bombas magnéticas, em polipropileno, de 1/6 h.p. cada, dois reservatórios de PVC de 5 litros cada, dois medidores de vazão do tipo “flow rate indicator” - Totalizer, quatro válvulas, sendo duas delas reguladoras das vazões impostas ao compartimento catódico e anódico, e as outras duas do sistema “by-pass”, como ilustrado na **Figura 3.8**, além das conexões hidráulicas interligando o sistema.

Preveno o aquecimento da solução durante o processamento, foram projetadas e confeccionadas duas serpentinas de aço-inox para a refrigeração do católito e anólito. Estas foram inseridas dentro dos reservatórios do sistema de recirculação ao qual o reator é acoplado. O sistema de refrigeração é composto por um banho ultratermostato da Nova Ética, por onde circula uma solução de refrigeração de monoetilenoglicol a 25 %.

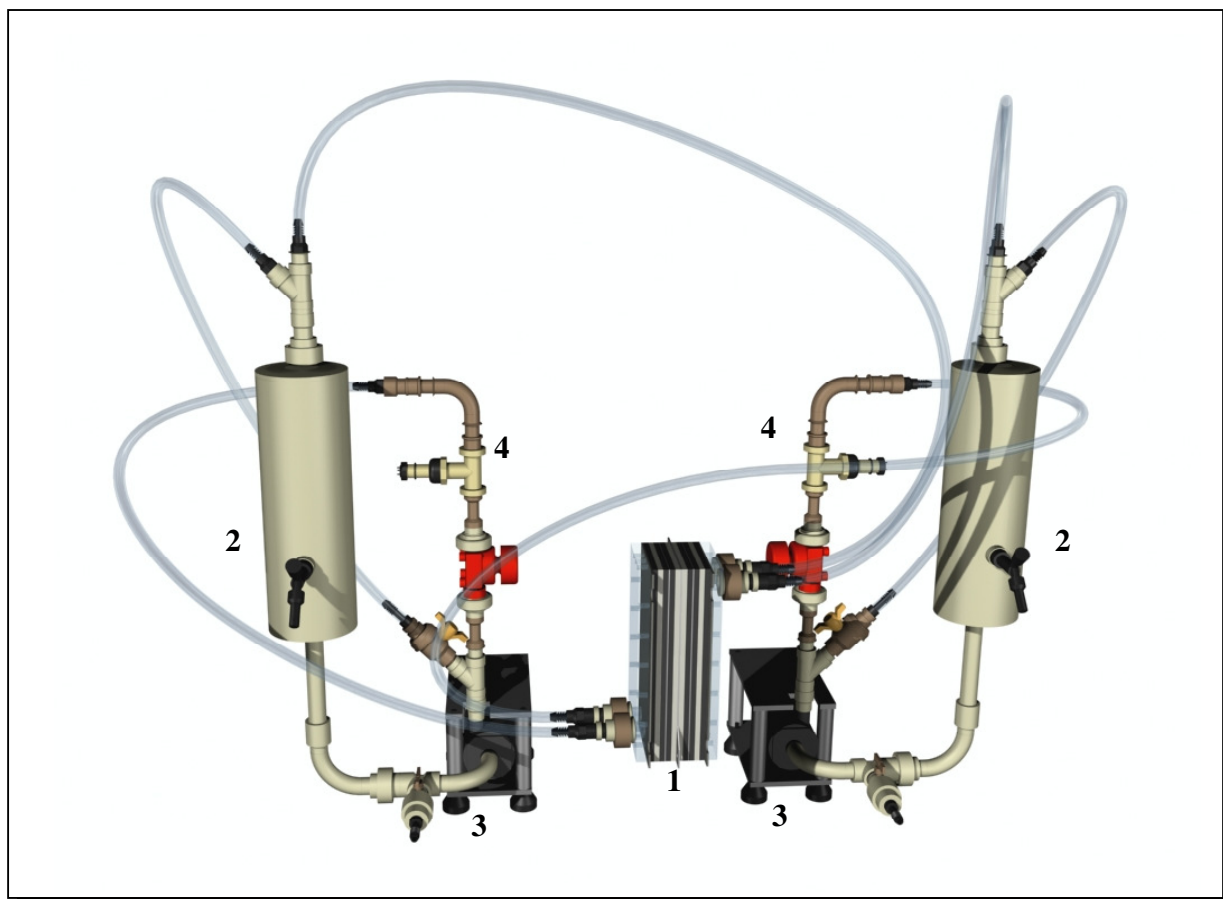


Figura 3.8. Desenho ilustrativo da unidade experimental, destacando o reator eletroquímico (1), os reservatórios de PVC (2), as bombas (3) e os medidores de vazão (4). Observam-se também as válvulas reguladoras de vazão e do “by-pass”.

Os reagentes utilizados durante os ensaios em escala piloto também foram de grau analítico, sem purificações prévias. Uma solução de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, foi usada em todos os experimentos, como anólito e católito, sendo a deste último saturada com oxigênio dissolvido. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada, e

apresentavam uma condutividade inicial de aproximadamente 50 mS cm^{-1} . Estas soluções eram preparadas no interior dos reservatórios plásticos e sua homogeneização feita pela circulação no sistema de “by-pass”. Em seguida, ajustava-se o pH com uma solução de NaOH diluída, para os ensaios básicos, ou H_2SO_4 , no caso de pH ácido, e borbulhava-se oxigênio no cátodo até atingir a saturação. A partir daí, então, iniciavam-se os experimentos voltamétricos ou a potencial constante. O volume do cátodo e ânodo utilizados nos ensaios foi de 3,5 L cada.

O oxigênio utilizado nos experimentos era comercial e seu borbulhamento na solução foi feito por um dispersor de isopor de formato cilíndrico, com 7 mm de diâmetro externo, situado na parte inferior do reservatório do cátodo. A vazão de gás era controlada por uma válvula agulha e medida por um rotâmetro. Esta vazão variou de 4 a 8 L min^{-1} dependendo do experimento.

O valor de pH da solução durante os ensaios foi monitorado empregando-se um eletrodo de vidro combinado conectado a um pH/ISE Orion, modelo 720A. As medidas de condutividade foram feitas com um condutivímetro portátil Orion, modelo 115, enquanto que o monitoramento da concentração de oxigênio dissolvido foi feito com o sensor de OD utilizado nos ensaios de bancada.

Ensaio voltamétricos e de eletrólise a potencial constante foram realizados empregando um sistema potenciostato/galvanostato PGSTAT20 da Autolab acoplado a um “booster” modelo BSTR10A. Como eletrodo de referência utilizou-se um fio de platina, com 15,0 cm de comprimento e 1,0 mm de diâmetro, posicionado bem próximo ao carbono vítreo reticulado. Um multímetro digital foi ligado em paralelo ao reator eletroquímico, com o intuito de medir a diferença de potencial entre as placas.

Antes de dar início aos estudos de degradação do herbicida 2,4-D em escala piloto, fez-se um estudo de otimização da eletrogeração de H_2O_2 no reator eletroquímico, em meio básico.

Os ensaios de eletrólise a potencial constante foram feitos entre - 1,4 V e - 1,7 V vs. Pt, durante um intervalo de tempo entre 4 e 5 horas, a fim de encontrar o melhor valor de potencial para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Determinado esse potencial, ele foi aplicado em todos os experimentos posteriores, onde foram avaliados os seguintes parâmetros: velocidade do fluido no interior do reator e vazão de oxigênio. Durante todos os ensaios, amostras dos reservatórios do ânodo e cátodo eram retiradas em tempos pré-determinados (intervalo de 30 minutos) e submetidas à análise de pH, condutividade e concentração de peróxido de hidrogênio. Monitorou-se também a diferença de potencial entre os eletrodos e a concentração de oxigênio dissolvido no cátodo. Todos os experimentos foram realizados a temperatura de aproximadamente 15 °C (± 2 °C).

Em seguida, sob condições otimizadas de operação do reator, ou seja, na melhor velocidade do fluido, na vazão de oxigênio mais eficiente e no melhor potencial para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, verificou-se a degradação do herbicida 2,4-D em meio básico e ácido, com e sem a incidência de radiação UV. O volume de solução foi de 3,5 L para cada reservatório e a concentração de herbicida adicionada ao cátodo foi de 100 mg L⁻¹. Além do monitoramento da quantidade de peróxido de hidrogênio, pH, condutividade, concentração de oxigênio dissolvido, condutividade e ddp da célula, mediu-se a concentração do herbicida 2,4-D e a quantidade de carbono orgânico total da solução durante o tratamento. Análises da demanda química de oxigênio também foram realizadas ao longo dos ensaios, utilizando um espectrofotômetro HACH, modelo DR/2010.

Nos experimentos com incidência de radiação UV utilizou-se a mesma lâmpada germicida dos ensaios em bancada, inserida em um tubo de quartzo, posicionado no interior do cátodo.

Foram feitos ensaios de degradação em meio básico e ácido, com e sem a incidência de radiação UV e na presença e ausência do reagente de Fenton.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho, dividido nas seguintes fases:

4.1. Estudo voltamétrico preliminar do 2,4-D sobre carbono vítreo monolítico (CVM) e reticulado (CVR);

4.2. Estudo da redução de oxigênio sobre carbono vítreo;

4.3. Otimização do potencial de trabalho e temperatura para eletrogeração de peróxido de hidrogênio, em escala de bancada;

4.4. Avaliação do peróxido de hidrogênio eletrogerado na degradação do herbicida ácido 2,4-D, em meio básico e ácido;

4.5. Estudo cinético de remoção do 2,4-D;

4.6. Testes eletroquímicos para a escolha de um pseudo-eletrodo de referência para utilização em reator eletroquímico;

4.7. Otimização da eletrogeração de peróxido de hidrogênio em reator eletroquímico - escala piloto;

4.8. Avaliação do peróxido de hidrogênio eletrogerado na degradação do herbicida ácido 2,4-D, em meio básico e ácido;

4.9. Identificação e análise dos subprodutos gerados e proposta de mecanismo de degradação.

4.1. Estudos Voltamétricos Preliminares do Ácido 2,4-D sobre Carbono Vítreo Monolítico e Reticulado

Com o objetivo de verificar uma possível redução do herbicida 2,4-D, cuja fórmula estrutural encontra-se na **Figura 4.1**, na superfície do eletrodo de carbono, realizaram-se voltametrias lineares em eletrodo de disco rotatório de Carbono Vítreo Reticulado (CVR) em solução de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 10, saturada com N_2 por um dispersor de vidro sinterizado fino, na presença e na ausência de 100 mg L^{-1} de 2,4-D na solução.

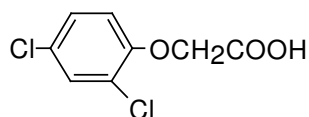


Figura 4.1. Fórmula estrutural do 2,4-D.

O potencial foi varrido de 0,0 a $-1,6 \text{ V vs. ECS}$, a uma velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} e rotação de 400 rpm. Uma vez saturada a solução, o borbulhamento de N_2 foi interrompido durante as voltametrias.

Na **Figura 4.2** estão apresentadas as curvas de potencial-corrente para a solução saturada com N_2 , com e sem o herbicida. Pode-se notar que as curvas apresentam o mesmo comportamento, ou seja, baixos valores de corrente, variando de 20 a $-25 \mu\text{A}$. Não foi possível observar ondas que pudessem caracterizar a redução do herbicida ao longo de toda a faixa de potencial varrida. Este comportamento já esperado para a solução sem o herbicida, garantiu a inexistência de qualquer processo de redução sobre a superfície do CVM.

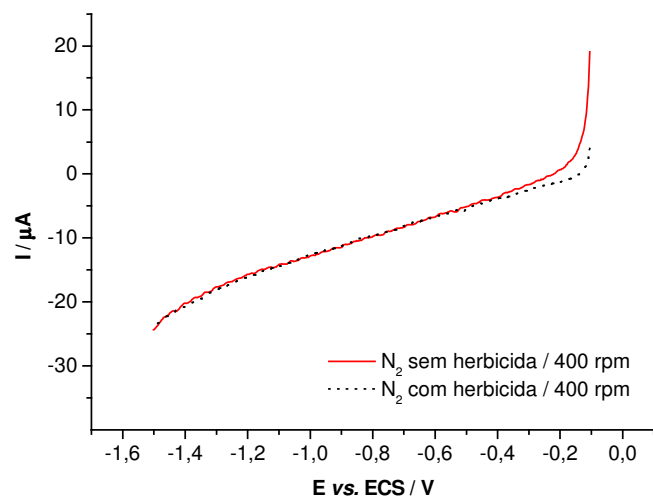
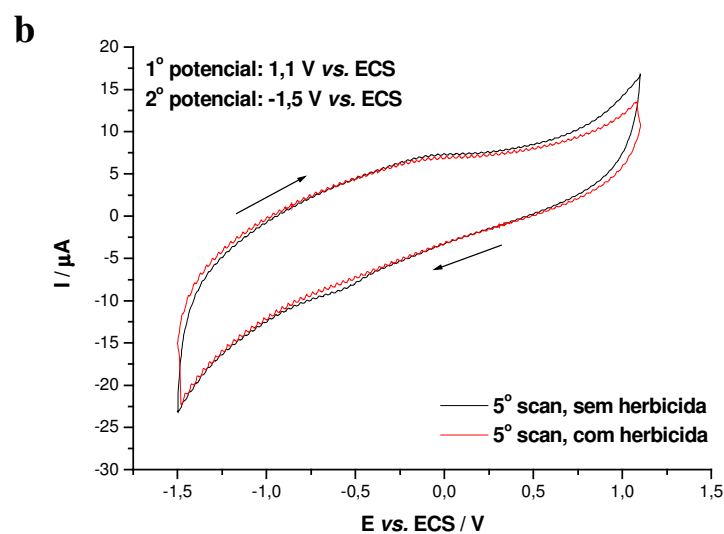
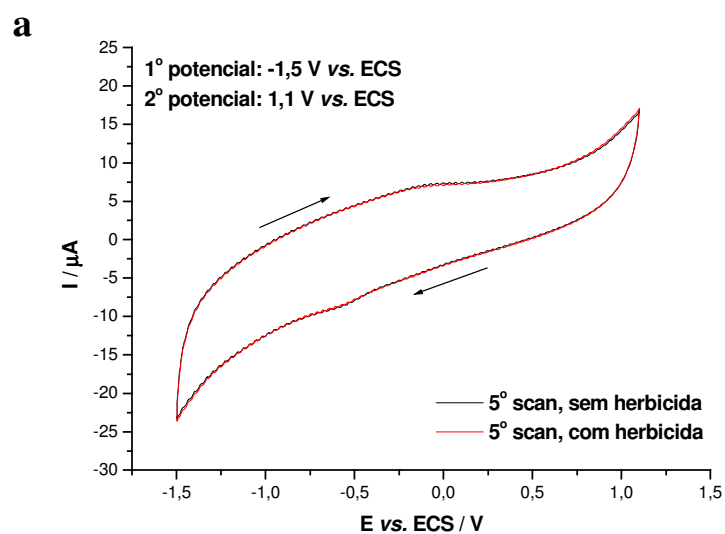


Figura 4.2. Voltamogramas obtidos sobre um eletrodo de disco rotatório de CVM. Meio de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, saturado com N_2 , com e sem a presença de 100 mg L^{-1} do herbicida 2,4-D. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Em etapa seguinte foram feitas voltametrias cíclicas com o meio saturado de N_2 em solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , em pH 10, na ausência e na presença de 100 mg L^{-1} do 2,4-D na solução.

O potencial varrido foi inicialmente de 1,1 a $-1,5 \text{ V vs. ECS}$, a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , em seguida o potencial foi invertido para $-1,5$ a $1,1 \text{ V vs. ECS}$. Uma vez saturada a solução, aproximadamente 20 minutos, o borbulhamento de N_2 foi interrompido durante as voltametrias. Nas **Figuras 4.3a** e **4.3b** são mostradas as voltametrias cíclicas obtidas, com e sem o herbicida.



Figuras 4.3a e 4.3b. Voltamtrias cíclicas sobre eletrodo de disco rotatório de CVM. Meio de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, saturado com N_2 , com e sem a presença de 100 mg L^{-1} do herbicida 2,4-D. Potenciais aplicados de -1,5 a 1,1 V vs. ECS e 1,1 a -1,5 V vs. ECS, respectivamente. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Pela análise dos voltamogramas das **Figuras 4.3a e 4.3b** observa-se que não há nenhum tipo de reação redox ocorrendo na superfície do eletrodo, tanto na presença quanto na ausência do herbicida, independentemente do processo de varredura ter sido realizado para potenciais menores e depois invertido.

4.2. Estudo da Redução de Oxigênio sobre Carbono Vítreo

Após a confirmação da ausência de qualquer tipo de reação do herbicida na superfície do carbono vítreo e com o objetivo de saber se este material é um substrato adequado para a redução do oxigênio, e qual a seletividade deste material em privilegiar a formação do peróxido de hidrogênio, verificou-se qual a distância, em volts, que separa a reação de produção do peróxido de hidrogênio e sua posterior redução para água.

Para essa verificação foram realizadas voltametrias lineares em eletrodo de disco rotatório de CVM e CVR em 130 mL de solução de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com e sem a adição do 2,4-D, em pH 10, saturado com O_2 . O potencial foi varrido de 0,0 a -1,6 V vs. ECS, a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Uma vez saturada a solução, o borbulhamento foi interrompido durante as voltametrias.

Na **Figura 4.4** são mostradas as curvas de potencial-corrente para várias velocidades de rotação do eletrodo de CVM. Nota-se que as curvas apresentam dois patamares relativos às reações de formação do peróxido a partir do oxigênio ($\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$) e de decomposição do peróxido gerando água ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$). Estas voltametrias mostram que se o potencial aplicado durante os ensaios for para valores muito negativos, todo peróxido gerado formará água.

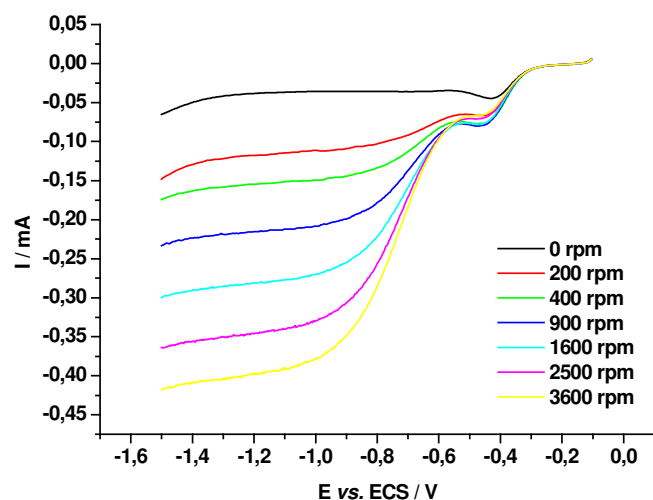


Figura 4.4. Curvas de potencial-corrente obtidas para redução do oxigênio em eletrodo rotatório de CVM em diferentes velocidades de rotação. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10.

Com o aumento da velocidade de rotação observa-se um aumento nos valores de corrente e a presença de patamares mais bem definidos, comportamento característico de um processo controlado por transporte de massa.

O mesmo teste foi feito utilizando-se a solução do eletrólito com 100 mg L^{-1} do herbicida, como é mostrado na **Figura 4.5**.

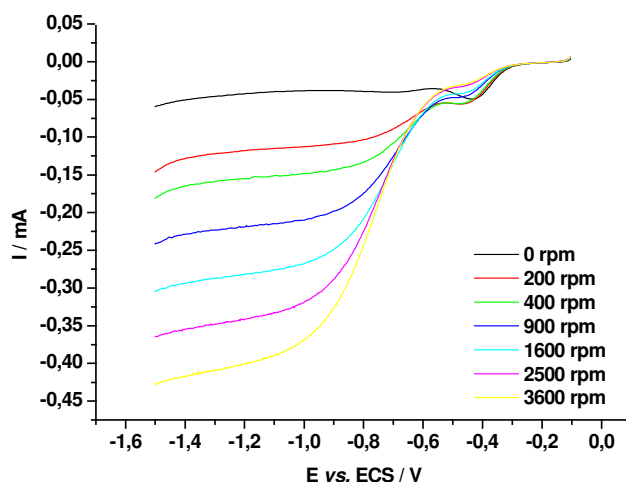


Figura 4.5. Curvas de potencial-corrente obtidas para redução do oxigênio em eletrodo rotatório de CVM em diferentes velocidades de rotação. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 10.

Comparando-se as **Figuras 4.4** e **4.5** observa-se que não há variação significativa nos valores de corrente obtidos para as curvas potencial-corrente na presença e ausência do herbicida 2,4-D, mostrando que a presença do herbicida não interfere no processo de redução do oxigênio na superfície do eletrodo. Além disso, a formação de patamares de corrente limite foi obtida numa mesma faixa de potencial nas duas condições avaliadas.

Ainda, analisando as **Figuras 4.4** e **4.5** observa-se que há limitação do processo de redução pela velocidade de difusão do oxigênio na solução. O aumento da velocidade de rotação, com a conseqüente redução na espessura da camada de difusão, melhora o transporte da espécie eletroativa para a superfície do eletrodo, aumentando a corrente limite. Por isso, quanto maior a velocidade de rotação do eletrodo, mais negativo é o valor de corrente que se obtém.

Em seguida foram realizadas voltametrias lineares utilizando-se o eletrodo de CVR de 60 ppi em velocidade de varredura de 200 mV s^{-1} , sob diferentes rotações do eletrodo, como apresentado na **Figura 4.6**. Embora os valores de corrente sobre o CVR sejam

maiores que os obtidos sobre o eletrodo de disco rotatório de CVM, os patamares de corrente não estão bem definidos, como observado em outros experimentos relatados na literatura (Rodrigues, 2001). Este efeito pode ser atribuído à limitação de penetração da corrente em eletrodos tridimensionais, devido a queda ôhmica em seu interior (Rodrigues, 2001). Observa-se também que o aumento da velocidade de rotação leva a valores mais altos de corrente, evidenciando desta forma uma reação controlada por transporte de massa.

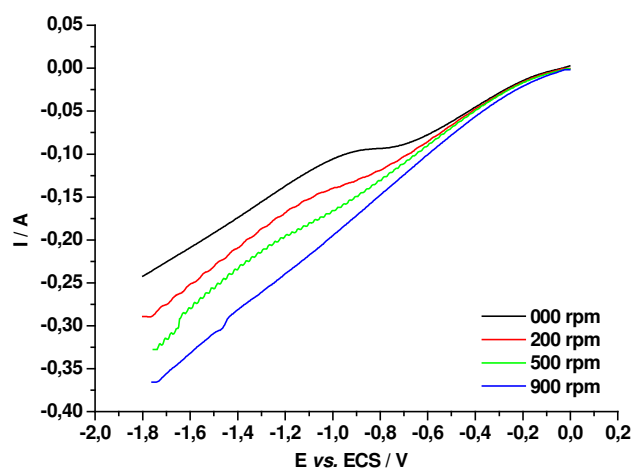


Figura 4.6. Curvas de potencial-corrente obtidas para redução do oxigênio em eletrodo rotatório de CVR em diferentes velocidades de rotação. Velocidade de varredura de 200 mV s^{-1} . 130 mL de solução de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10.

Como pode ser observado na **Figura 4.6**, é possível demarcar o primeiro patamar, embora mal definido, entre $-0,6$ e $-1,0 \text{ V vs. ECS}$. Ao passo que pela **Figura 4.4** este patamar está definido entre $-0,4$ e $-0,6 \text{ V vs. ECS}$. Portanto, sobre o CVR a geração de peróxido de hidrogênio estende-se até valores mais negativos.

4.3. Otimização do Potencial de Trabalho e Temperatura para Eletrogeração de Peróxido de Hidrogênio

Diante da ausência de uma clara definição de patamares de corrente para definir a melhor faixa de potencial a ser aplicado, acompanhou-se a eletrogeração de peróxido de hidrogênio a potencial constante com valores de potenciais variando de -0,5 V a -1,9 V vs. ECS. Os testes foram realizados a uma velocidade de rotação de 900 rpm, pois com valores acima deste o aumento de corrente não foi muito significativo. Há um maior turbilhonamento na solução, com a formação de vórtices que proporcionam uma diminuição da área de contato do eletrodo de CVR com a solução, prejudicando a eficiência do processo.

Na **Figura 4.7** são mostrados os perfis de concentração de H_2O_2 eletrogerado para os diferentes valores de potencial identificados no gráfico. Durante os ensaios experimentais a temperatura da solução foi mantida em aproximadamente $8\text{ }^\circ\text{C}$ e a saturação de O_2 mantida constante durante a eletrogeração de H_2O_2 .

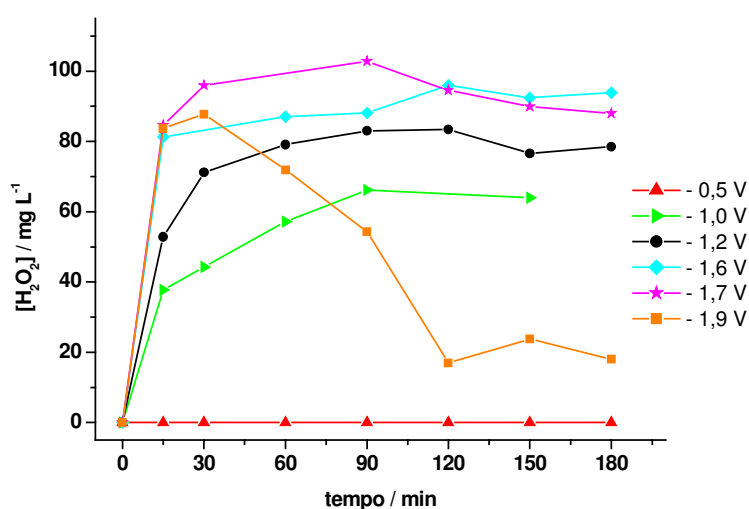


Figura 4.7. Perfil da eletrogeração de H_2O_2 , em eletrodo de CVR, nos potenciais indicados no gráfico. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3\text{ mol L}^{-1}$, pH 10, saturada com O_2 . Temperatura da solução: $18 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$.

Pela análise do gráfico, tem-se que à medida que é aplicado um potencial mais negativo, a concentração de peróxido de hidrogênio aumenta de forma gradual até um potencial de -1,6 V vs. ECS, a partir desse valor há um decréscimo na geração. Isto ocorre porque com o aumento do potencial tem-se um sobrepotencial maior para a geração do peróxido, mas, ao mesmo tempo, também para a geração da água, segundo reação mostrada na **Equação 1.2**.

Analisando os perfis das curvas, aquela referente a -1,6 V possui a tendência a estabilização para uma concentração de H₂O₂ superior as concentrações obtidas nos demais potenciais. Sendo assim, o melhor potencial a ser aplicado para eletrogeração do peróxido e hidrogênio é -1,6 V vs. ECS.

Determinado o melhor potencial e a melhor rotação para eletrogeração verificou-se a influência da temperatura do sistema na eficiência do processo. Na **Figura 4.8** são comparados os ensaios de eletrogeração realizados à temperatura de 8 ± 1 e 18 ± 1 °C.

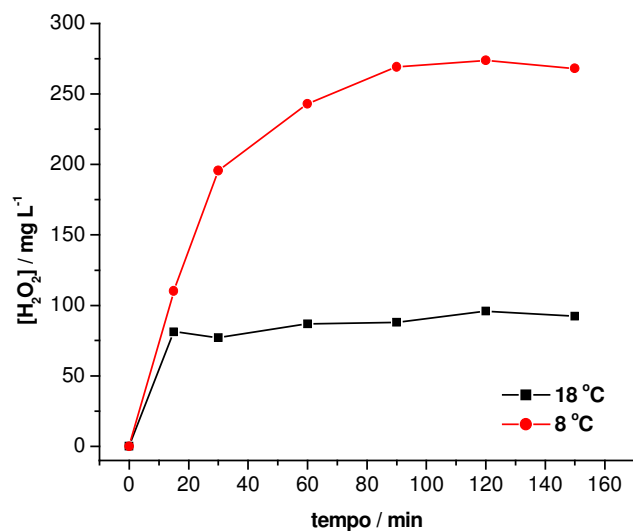


Figura 4.8. Influência da temperatura na eletrogeração de H₂O₂.
Solução: 130 mL de K₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹ e 100 mg L⁻¹ de 2,4-D, pH 10.

Verifica-se que com a diminuição de 10 °C na temperatura da solução há um aumento de aproximadamente 65% na quantidade de H₂O₂ eletrogerado. Isto se deve ao fato de que a velocidade de dissolução do O₂ da fase gasosa para a fase líquida está diretamente relacionada com a temperatura do meio. Quanto menor a temperatura da solução maior será a concentração de oxigênio dissolvido e conseqüentemente uma maior quantidade de H₂O₂ será produzida, como é observado na **Figura 4.8**.

Desta forma, pode-se concluir que a melhor temperatura para a realização dos ensaios de eletrogeração de H₂O₂ é de 8 ± 1 °C.

4.4. Estudo de Degradação do Herbicida 2,4-D

Determinados os parâmetros ótimos para eletrogeração do H₂O₂, rotação de 900 rpm, potencial de -1,6 V vs. ECS e temperatura da solução de 8 ± 1 °C. Iniciaram-se os ensaios de degradação do herbicida via H₂O₂ eletrogerado *in situ*, em meio básico e em meio ácido, em solução de K₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹ e 100 mg L⁻¹ de 2,4-D. Os experimentos tiveram duração de 5 horas, durante as quais o borbulhamento de O₂ e o resfriamento em banho de gelo mantiveram-se constantes.

4.4.1. Meio Básico - Fotólise do H₂O₂ Eletrogerado *in situ*

Um experimento inicial foi feito sob as condições ótimas encontradas com o intuito de acompanhar o processo de degradação do herbicida via H₂O₂ eletrogerado *in situ*. Para isso alíquotas foram injetadas no CLAE para monitoramento da concentração do herbicida e dos subprodutos gerados durante a degradação.

Os ensaios de degradação do 2,4-D, em meio básico, foram realizados com processo combinado H₂O₂/UV e apenas com H₂O₂ eletrogerado, para acompanhamento da eficiência dos dois processos.

De acordo com a literatura (Do e Chen, 1993; Sequeira, 1994), em meio básico, a reação envolvendo a redução de oxigênio para peróxido de hidrogênio ocorre segundo a reação apresentada pela **Equação 1.5**:



O peróxido de hidrogênio formado, quando dissociado forma o íon peróxido, HO_2^- , segundo a reação apresentada na **Equação 4.1**:



O ânion peróxido formado, embora menos reativo do que o radical hidroxila, OH^\cdot , pode reagir com compostos orgânicos, resultando na degradação parcial ou total. Ou mesmo reagir com o próprio H_2O_2 eletrogerado, formando o radical hidroxila OH^\cdot através da reação apresentada na **Equação 4.2**:



A oxidação de compostos orgânicos ocorre pelo ataque do ânion peróxido, HO_2^- , ou pelo radical hidroxila, $\cdot\text{OH}$. Contudo, nestas condições, a geração de $\cdot\text{OH}$ é mínima e concorre com a degradação do H_2O_2 para O_2 .

Todavia, na presença de luz ultravioleta dois radicais hidroxila são produzidos para cada quantum de radiação absorvida pela molécula de H_2O_2 , como mostra a reação apresentada na **Equação 4.3**:



Quanto mais básica for a condição do meio utilizada, maior será a taxa de fotólise (Legrini *et al.*, 1993). Porém a recombinação destes radicais também deve ser levada em consideração, pois se uma elevada concentração de radicais hidroxila for gerada ele se dimeriza formando novamente H₂O₂, segundo a equação apresentada na **Equação 4.4**:



Por outro lado, se houver um excesso de peróxido de hidrogênio, estes reagirão com o radical $\cdot\text{OH}$ produzindo radicais peróxidos que são menos reativos, segundo equação apresentada na **Equação 4.5**:



Nos ensaios realizados a concentração de peróxido aumenta gradativamente, desta forma estima-se que o efeito descrito na **Equação 4.5** seja mínimo.

Em seguida, sob as mesmas condições experimentais já mencionadas, verificou-se a degradação do herbicida 2,4-D, em meio básico, via H₂O₂ eletrogerado *in situ* e a incidência de radiação UV. Foi utilizada uma solução de K₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹ com 100 mg L⁻¹ de 2,4-D, em pH 10. O sistema foi montado em um béquer de quartzo e a incidência de radiação UV obtida por uma lâmpada germicida, no comprimento de onda de 254 nm, encostada na parede externa do béquer de quartzo.

Na **Figura 4.9** tem-se o decaimento da concentração de 2,4-D com processo combinado H₂O₂/UV e apenas com H₂O₂ eletrogerado.

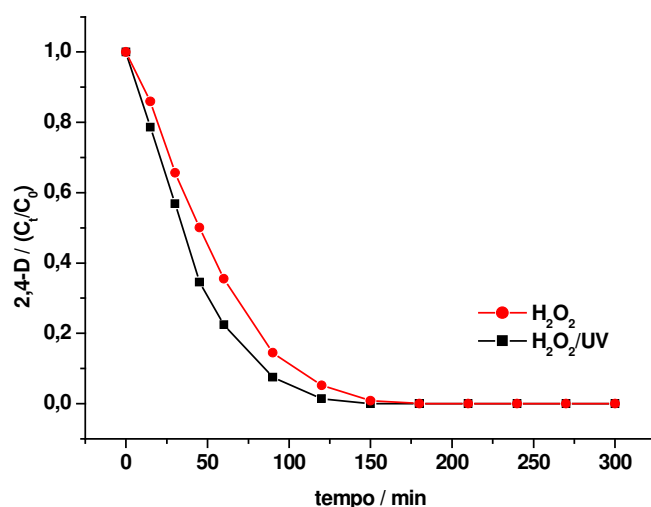


Figura 4.9. Decaimento da concentração de 2,4-D vs. tempo, para os processos H₂O₂ eletrogerado e combinado H₂O₂/UV. Solução: 130 mL de K₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹ e 100 mg L⁻¹ de 2,4-D, pH 10.

Pela análise da **Figura 4.9** pode-se observar que o processo de degradação, com a incidência de radiação UV é mais eficiente, provocando um decaimento mais acentuado da concentração.

No experimento realizado com incidência de radiação UV em aproximadamente 150 minutos a concentração do herbicida encontrava-se abaixo do limite de detecção do CLAE. Já no ensaio sem a incidência de radiação UV a concentração de herbicida abaixo do limite de detecção do CLAE só foi alcançada em 180 minutos. Em ambos os ensaios, após 210 minutos, nenhum subproduto foi detectado.

Nas **Figuras 4.10 a 4.13** são apresentados os cromatogramas obtidos para os experimentos com e sem a incidência de radiação UV, ao longo do tratamento.

Na **Figura 4.10** apresenta-se o cromatograma no tempo zero de experimento, onde se pode observar que apenas os picos do K₂SO₄ e do 2,4-D estão presentes, nos tempos de 2,0 e 7,2 minutos, respectivamente. O cromatograma obtido no tempo zero é representativo, tanto para o ensaio com a incidência de radiação quanto para o ensaio sem luz UV.

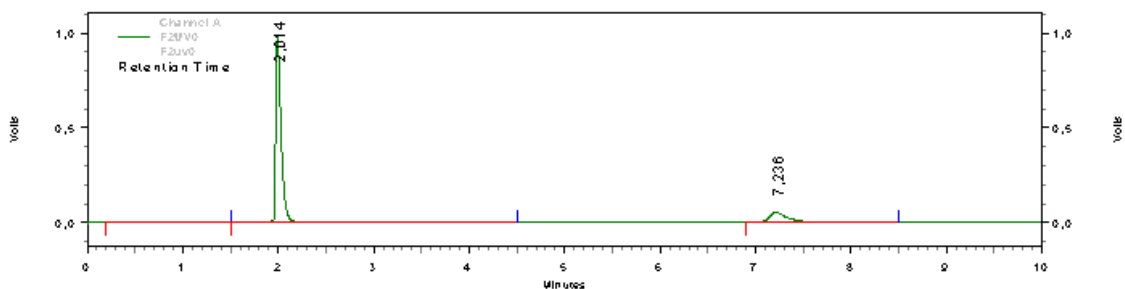


Figura 4.10. Cromatograma obtido no tempo zero de experimento. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 10.

O cromatograma apresentado na **Figura 4.11** foi obtido após 150 minutos de experimento com a incidência de radiação UV. Pela análise deste cromatograma pode-se observar que a concentração do 2,4-D está abaixo do limite de detecção do CLAE e não aparece mais no cromatograma. Dois subprodutos ainda estão presentes no meio reacional, nos tempos retenção de 4,0 e 5,8 minutos.

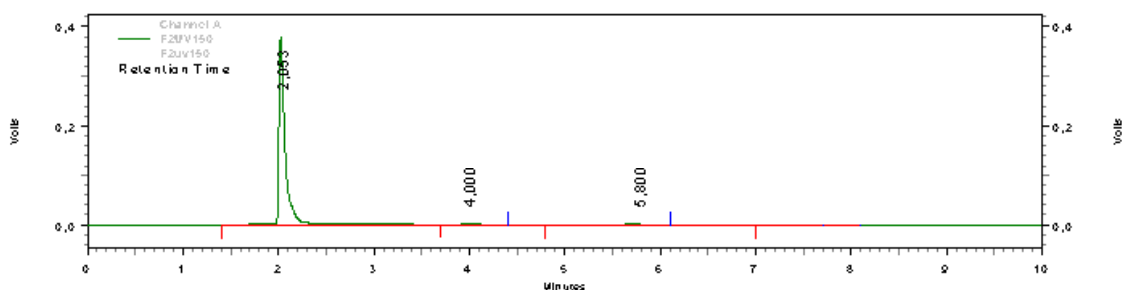


Figura 4.11. Cromatograma obtido após 150 minutos de experimento com a incidência de radiação UV. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 10.

Na **Figura 4.12** é apresentado o cromatograma obtido após 180 minutos de experimento sem a incidência de radiação UV. Pela análise deste cromatograma observa-se que não há mais a detecção do herbicida e que apenas um subproduto está presente, no tempo de retenção de 6,0 minutos.

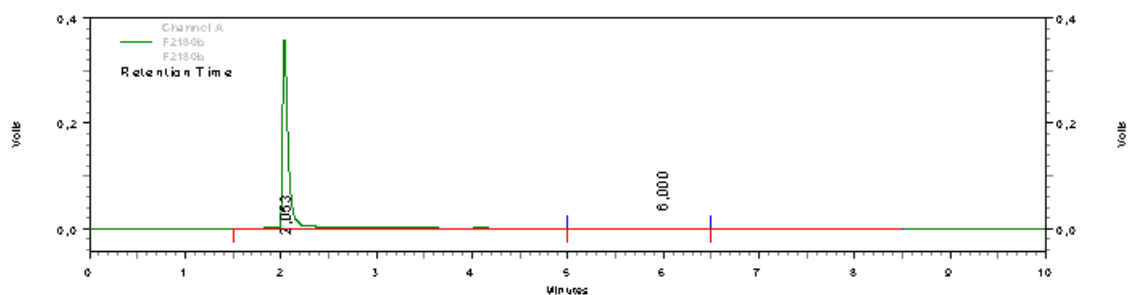


Figura 4.12. Cromatograma obtido após 180 minutos de experimento sem a incidência de radiação UV. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 10.

Pela análise da **Figura 4.13** observa-se que em 210 minutos de experimento, não detecta-se mais nenhum subproduto no meio reacional, tanto no ensaio com a incidência de radiação UV, quanto no ensaio sem a incidência da mesma, comprovando a degradação do herbicida.

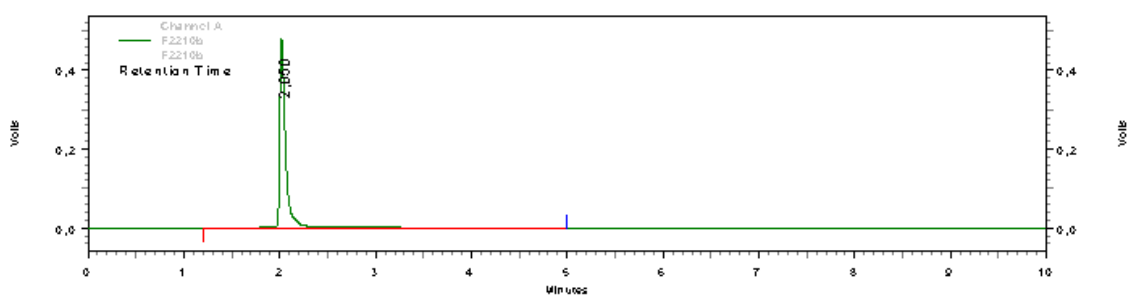


Figura 4.13. Cromatograma obtido após 210 minutos de experimento. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 10.

Durante todo o processo de degradação do herbicida a concentração de H_2O_2 eletrogerada foi monitorada via titulação potenciométrica.

Na **Figura 4.14** é apresentada a concentração de peróxido gerada durante testes realizados com e sem a presença do herbicida em meio de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, e no processo combinado UV/ H_2O_2 eletrogerado na presença do 2,4-D.

Na ausência do herbicida a concentração de H_2O_2 apresenta um comportamento crescente nos 90 minutos iniciais de experimento, atingindo um patamar de estabilização resultante do equilíbrio entre a reação de formação e decomposição do H_2O_2 . Já na presença do herbicida, com e sem radiação UV, essa estabilização não é observada, pois a medida que o peróxido de hidrogênio vai sendo gerado, ele é consumido pelas reações de degradação do 2,4-D e subprodutos formados. Com a mineralização dos compostos orgânicos, a concentração de H_2O_2 em solução volta a crescer, até possivelmente atingir uma concentração de estabilização. Esta tendência de crescimento é observada após 240 minutos de experimento para o ensaio na ausência de radiação UV e após 120 minutos para o processo combinado UV/ H_2O_2 eletrogerado.

No processo combinado, a concentração de H_2O_2 detectado mostrou-se bastante inferior à obtida para os demais experimentos. Este fato pode ser explicado pela reação apresentada na **Equação 4.4**, onde os radicais hidroxila são formados a partir do H_2O_2 eletrogerado.

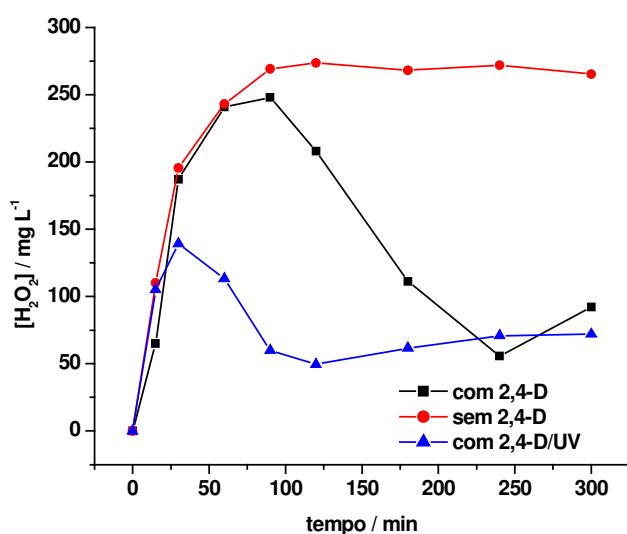


Figura 4.14. Concentração de H_2O_2 vs. tempo para solução de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10 e saturada com O_2 , nas condições descritas no gráfico.

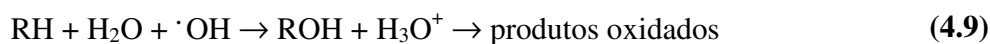
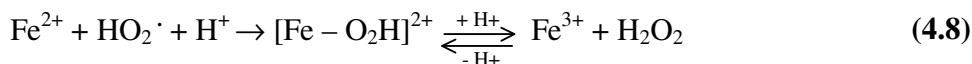
O processo de degradação do herbicida, em meio básico, também foi monitorado por medidas de concentração do Carbono Orgânico Total (COT) antes e depois da solução ter sido tratada com H_2O_2 eletrogerado, com e sem a incidência de radiação UV. Para o

tratamento com a incidência de radiação UV a redução foi de 22,70 %, com um valor inicial de COT de 54,7 mg L⁻¹ e um valor final de 42,3 mg L⁻¹. Já para o tratamento sem a incidência de radiação UV a redução foi um pouco mais baixa, de 21,77 %, com um valor inicial de COT de 47,4 mg L⁻¹ e um valor final de 37,0 mg L⁻¹. Estes resultados comprovam que o processo de degradação via H₂O₂ eletrogerado com a incidência de radiação UV é ligeiramente mais eficiente.

4.4.2. Meio Ácido – Processo Combinado H₂O₂/UV/Fenton

A degradação do herbicida foi realizada nas condições otimizadas de experimento, ou seja, potencial de -1,6 V vs. ECS, rotação do eletrodo de CVR de 900 rpm, borbulhamento constante de O₂ e banho de gelo para manter a temperatura do sistema a 8 °C, aumentando-se assim a concentração de O₂ dissolvido no meio. Foi utilizada uma solução de K₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹, com 100 mg L⁻¹ de 2,4-D e 1 mmol L⁻¹ de FeSO₄, em pH 2,5. O sistema foi montado em um béquer de quartzo, e uma lâmpada de UV, no comprimento de onda de 254 nm, foi colocada de forma a permanecer encostada ao béquer, tão próxima quanto possível.

Uma combinação de H₂O₂ com sais de Fe²⁺, conhecido como reagente de Fenton, também gera radicais hidroxila ([•]OH), que podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos. As reações envolvidas neste processo estão apresentadas nas **Equações 2.1 e 4.6 a 4.9**:



Das reações apresentadas acima, somente a primeira produz o reagente desejado, ao passo que as demais consomem o radical formado, reduzindo a eficiência do processo. Além disso, há o acúmulo de Fe^{3+} no sistema e a regeneração ineficiente do íon Fe^{2+} . Uma solução para este problema são os processos eletroquímicos, conhecidos como eletro-Fenton, ou os fotoquímicos, denominados foto-Fenton. Neste último processo, o Fe^{2+} é regenerado segundo a equação apresentada na **Equação 4.10**, gerando um radical $\cdot\text{OH}$, adicional, e dando continuidade ao ciclo.



Este método é mais eficiente que o processo Fenton, mas tem a desvantagem de se trabalhar somente em condições ácidas.

Na **Figura 4.15** é apresentada a curva de decaimento do herbicida 2,4-D em ensaios realizados de três diferentes formas, somente com H_2O_2 eletrogerado *in situ*, com H_2O_2 e incidência de radiação UV (pH básico) e finalmente, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fenton}$ (pH ácido). Pela análise do gráfico observa-se que o ensaio realizado com o processo foto-Fenton apresentou um decaimento bastante acentuado nos primeiros 15 minutos. Houve uma diminuição de 79,5 % na concentração do herbicida no processo foto-Fenton, contra 20,6 % de diminuição na concentração no processo realizado somente na presença do H_2O_2 eletrogerado.

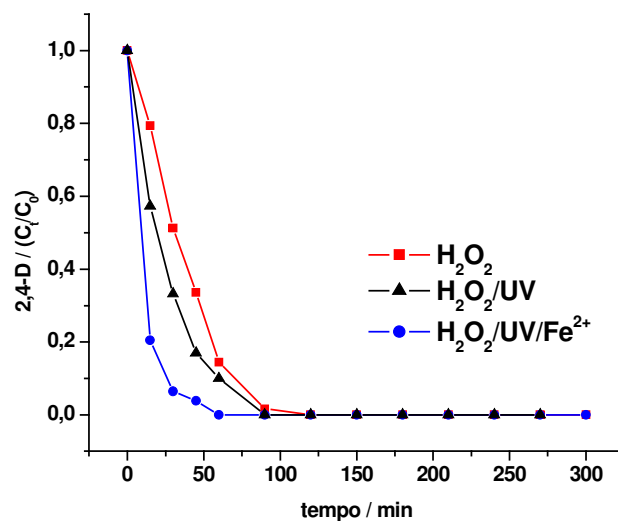


Figura 4.15. Decaimento normalizado da concentração de 2,4-D vs. tempo, em três diferentes métodos especificados no gráfico.

No experimento realizado com processo foto-Fenton em aproximadamente 60 minutos de tratamento a concentração do herbicida não foi mais detectada pelo cromatógrafo, e os subprodutos não foram mais detectados em 150 minutos de ensaio. Já no experimento realizado somente na presença do H_2O_2 eletrogerado a concentração de herbicida abaixo do limite de detecção do CLAE só foi alcançada em 120 minutos de ensaio, ou seja, foi necessário o dobro de tempo para a obtenção do mesmo resultado, e os subprodutos não foram mais detectados em 180 minutos.

Nas **Figuras 4.16 a 4.20** são apresentados os cromatogramas obtidos para os experimentos com a incidência de radiação UV/Fenton e somente com H_2O_2 eletrogerado.

Na **Figura 4.16** é apresentado o cromatograma no tempo zero de experimento onde se pode observar que apenas os picos do K_2SO_4 e do 2,4-D estão presentes, nos tempos de 1,9 e 7,4 minutos, respectivamente. O cromatograma no tempo zero é representativo, tanto para o ensaio com o processo catalisado com UV/Fenton quanto para o ensaio somente com H_2O_2 eletrogerado.

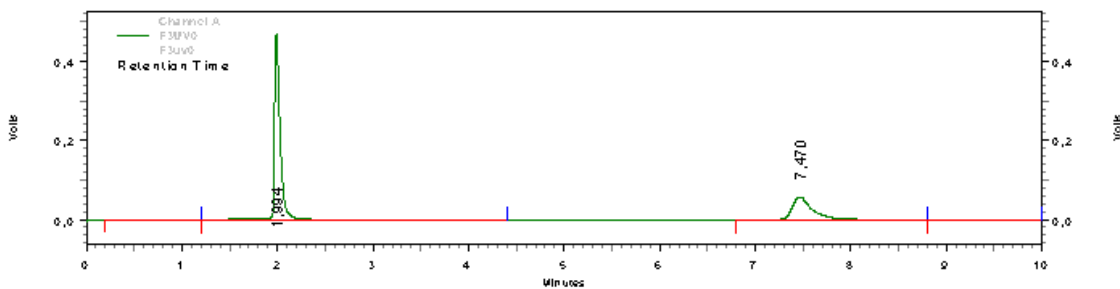


Figura 4.16. Cromatograma obtido no tempo zero de experimento. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5.

O cromatograma apresentado na **Figura 4.17** foi obtido após 60 minutos de experimento em processo catalisado com UV/Fenton. Pela análise deste cromatograma pode-se observar que a concentração do 2,4-D está abaixo do limite de detecção do CLAE e não aparece mais no cromatograma. Quatro subprodutos ainda estão presentes no meio reacional, nos tempos retenção de 3,1; 3,8; 5,7 e 8,7 minutos.

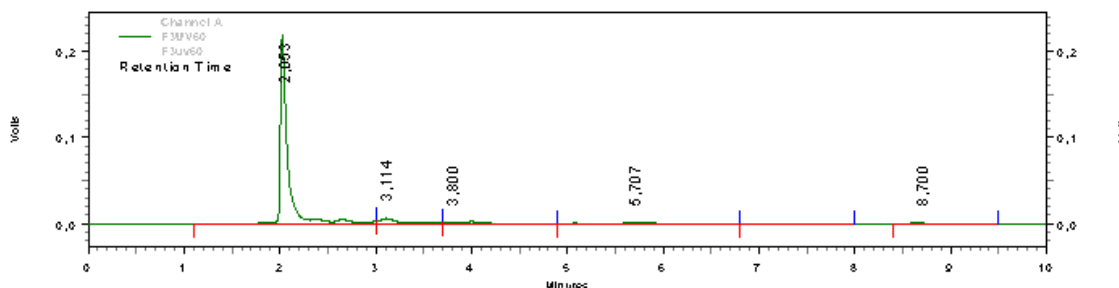


Figura 4.17. Cromatograma obtido após 60 minutos de experimento em processo catalisado com UV/Fenton. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mol L^{-1} de $FeSO_4$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5.

Na **Figura 4.18** é apresentado o cromatograma obtido após 120 minutos de experimento em processo catalisado com UV/ Fe^{2+} . Pela análise deste cromatograma observa-se que não há mais a detecção do herbicida e de subprodutos no meio reacional.

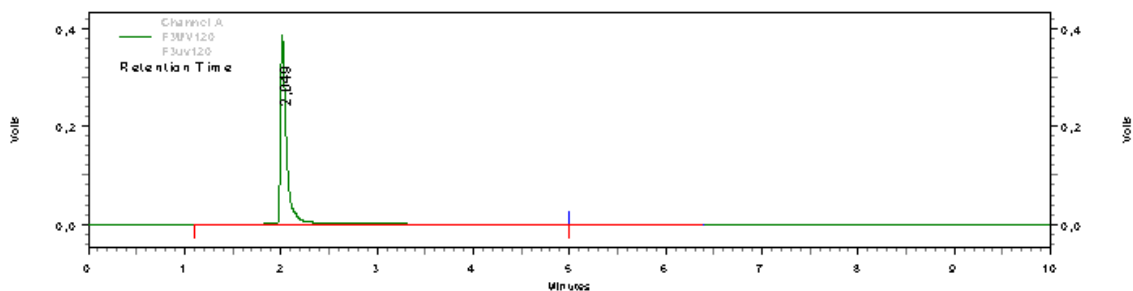


Figura 4.18. Cromatograma obtido após 120 minutos de experimento em processo catalisado com UV/Fenton. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mol L^{-1} de $FeSO_4$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5.

Nos ensaios realizados somente com H_2O_2 eletrogerado, a degradação do herbicida foi mais demorada. Na **Figura 4.19** é apresentado o cromatograma após 120 minutos de experimento onde a concentração de 2,4-D encontra-se abaixo do limite de detecção do CLAE. Apenas três subprodutos estão presentes no meio, nos tempos de retenção de 4,046, 5,8 e 8,9 minutos. Já na **Figura 4.20** é apresentado o cromatograma após 180 minutos de experimento onde mais nenhum subproduto é encontrado.

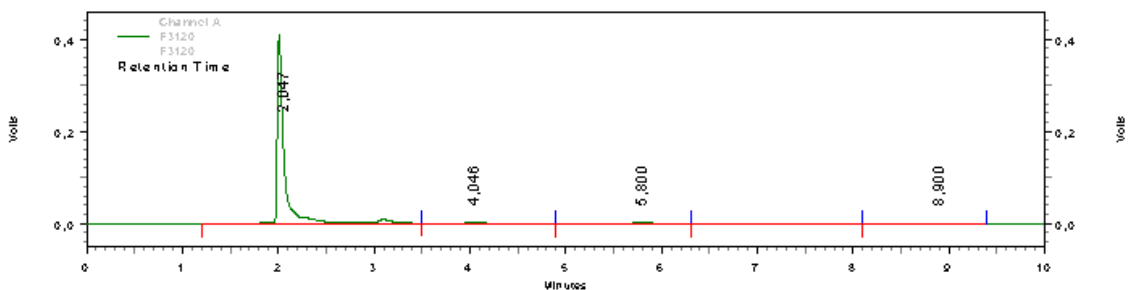


Figura 4.19. Cromatograma obtido após 120 minutos de experimento em processo não catalisado. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5.

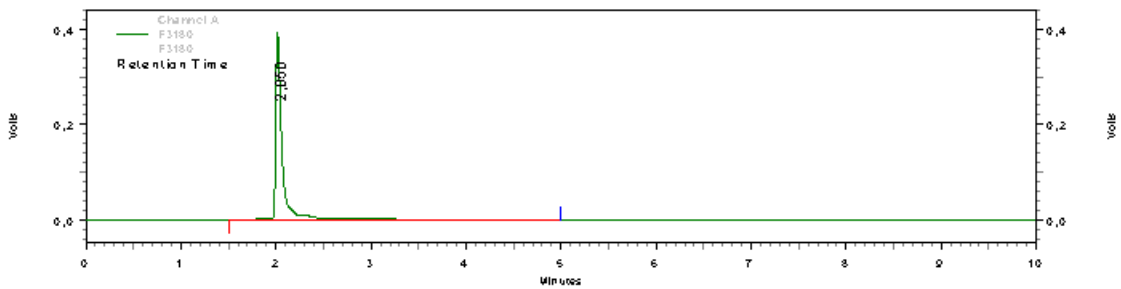


Figura 4.20. Cromatograma obtido após 180 minutos de experimento em processo não catalisado. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5.

Durante todo o processo de degradação do herbicida a concentração de H_2O_2 eletrogerada foi monitorada via titulação potenciométrica. Na **Figura 4.21** é apresentada a concentração de peróxido de hidrogênio gerada durante testes realizados com e sem a presença do herbicida em meio de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e em meio contendo o herbicida e o reagente de Fenton. Os ensaios foram realizados em pH 2,5, na temperatura de $8 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ e borbulhamento constante de O_2 .

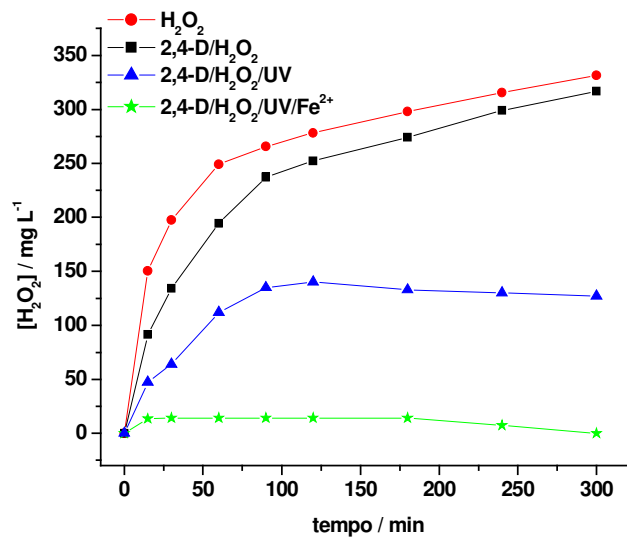


Figura 4.21. Concentração de H_2O_2 vs. tempo para solução de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5 e saturada com O_2 , com e sem a presença de 100 mg L^{-1} de 2,4-D, radiação UV e reagente de Fenton.

Analisando a **Figura 4.21** observa-se que na ausência do herbicida a concentração de H_2O_2 apresenta um comportamento sempre crescente, tendendo a estabilização a partir dos 210 minutos de ensaio. Já na presença do herbicida, houve apenas uma diminuição na

concentração do H_2O_2 eletrogerado no meio, sem a presença de um decaimento da sua concentração como ocorreu no ensaio em meio alcalino.

No processo catalisado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a concentração de peróxido aumenta até um certo valor e em seguida estabiliza num valor mais baixo do que aquele apresentado no processo não catalisado, já que de acordo com a **Equação 4.3**, na presença de radiação UV o peróxido é decomposto em dois radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). No processo combinado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fenton}$ a concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado foi bastante baixa. Segundo as **Equações 2.1 e 4.6 a 4.9** o peróxido formado é automaticamente degradado gerando radicais hidroxila, responsáveis pela degradação do herbicida.

O processo de degradação do herbicida, em meio ácido, também foi acompanhado por medidas de COT antes e depois da solução ter sido tratada com H_2O_2 eletrogerado. Para o tratamento combinado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fenton}$ a redução foi de 69,4 %, onde o valor inicial de COT foi de 62,8 mg L^{-1} e o valor final de 19,2 mg L^{-1} . Já para o tratamento apenas com H_2O_2 eletrogerado a redução foi um pouco mais baixa, de 56,9 %, com um valor inicial de COT de 60,2 mg L^{-1} e um valor final de 34,7 mg L^{-1} . Estes resultados comprovam que o processo de degradação via H_2O_2 eletrogerado combinado com UV/Fenton é mais eficiente, além de ser mais rápido.

4.5 Estudo Cinético de Degradação do 2,4-D

O efeito da incidência de radiação UV e adição de íons Fe^{2+} na oxidação do 2,4-D pode ser melhor comparado pela análise cinética das curvas de decaimento da concentração em função do tempo.

Os perfis de decaimento exponencial observado nas **Figuras 4.09 e 4.15** foram usados para o cálculo da constante aparente de degradação do 2,4-D e na **Figura 4.22** é apresentado o gráfico de $\ln[C(t)/C(0)]$ vs. tempo.

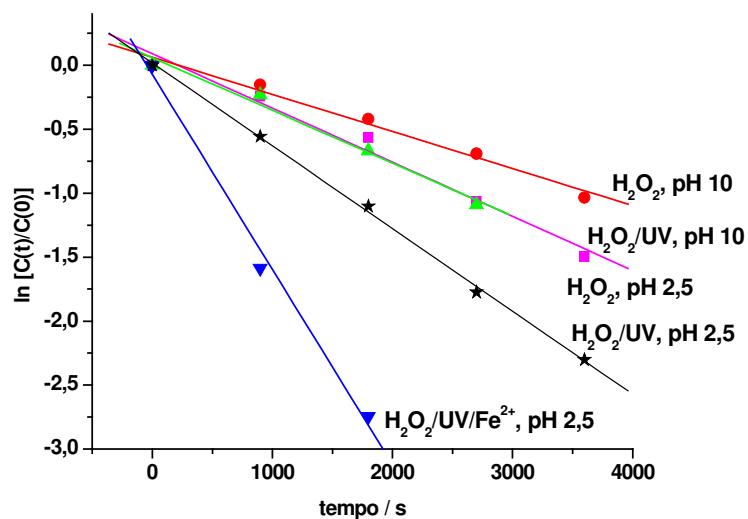


Figura 4.22. Gráfico de $\ln[C(t)/C(0)]$ vs. tempo para os diferentes ensaios descritos no gráfico. Solução de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10 e 2,5, saturada com O_2 , 100 mg L^{-1} de 2,4-D, radiação UV e reagente de Fenton.

As linhas obtidas na plotagem do gráfico confirmam uma reação de pseudo-primeira ordem para o decaimento da concentração do 2,4-D durante o tratamento. Esta relação linear resulta de uma equação diferencial de balanço de massa, que pode ser descrita como:

$$C(t) = C(0) \exp\left(-\frac{Ak}{V}t\right) \quad (4.11)$$

Sendo:

- $C(0)$ a concentração inicial de 2,4-D (mg L^{-1});
- A área ativa do eletrodo (m^2);
- V o volume da solução que está sendo processada (m^3);
- t o tempo de tratamento (s);
- k a constante aparente de oxidação do 2,4-D.

Para um eletrodo poroso, a área ativa (A) é obtida pelo produto $A_e \cdot V_e$, sendo A_e a área específica e V_e o volume do eletrodo. Para o eletrodo de CVR de 60 ppi usado neste

trabalho a área específica é de $3900 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (Bulletin Chemotronics, 1992). Considerando que a penetração de corrente neste tipo de eletrodo é de 1,5 mm conforme descrito na literatura (Lanza e Bertazzoli, 2000) e que as dimensões do eletrodo são 35 mm de comprimento e 11 mm de diâmetro, a área ativa do eletrodo durante os ensaios foi de 32 cm^2 .

O resultado obtido por (Ak/V) , presente na **Equação 4.13** nada mais é que o coeficiente angular das retas (K) obtidos pelo gráfico de $\ln[C(t)/C(0)]$ vs. tempo, apresentado na **Figura 4.22**.

Na **Tabela 1** são mostrados os valores de k obtidos e seus respectivos coeficientes de linearização (R).

Tabela 1. Tempo de eletrólise para reduzir em 90 % da concentração de 2,4-D, e constante aparente de degradação (k).

	pH 10		pH 2,5		
	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /UV	UV/Fenton
T_{90%} min	100	85	75	62	25
k x 10⁻⁵/ m s⁻¹	0,9 (R = 0,992)	1,3 (R = 0,991)	1,3 (R = 0,992)	2,1 (R = 0,999)	6,3 (R = 0,996)

4.6. Testes Eletroquímicos para a Escolha de um Pseudo-Eletrodo de Referência para Utilização em Reator Eletroquímico

Nesta seção serão apresentados resultados referentes à escolha de um eletrodo de referência alternativo ao de calomelano saturado para ser utilizado no reator eletroquímico.

Como relatado por Oliveira Brett e Brett (1996), os eletrodos de referência são aqueles que são usados para dar um valor de potencial ao qual outro potencial pode ser referido em termos de uma diferença de potencial – o potencial só pode ser registrado como diferença relativamente a um valor de referência escolhido. Assim, um bom eletrodo de referência necessita ter um potencial que seja estável com o tempo e temperatura e que não seja alterado por pequenas perturbações do sistema, isto é, pela passagem de uma pequena corrente. Vários são os eletrodos usados como referência, e, entre eles, podem ser citados os pseudo-referência, como, por exemplo, o fio de platina. Uma vantagem do uso do fio de Pt seria sua baixa resistência embora seu potencial possa variar 10 a 20 mV.

Na **Figura 4.23** é mostrado o perfil voltamétrico do sistema obtido em um intervalo de potencial de ± 100 mV em torno do potencial de circuito aberto, em solução de K_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3), a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , utilizando ECS e Pt/RuO₂ como referência.

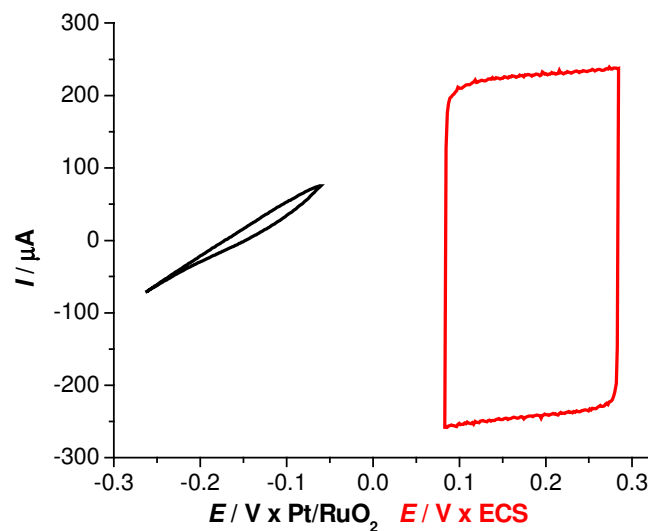


Figura 4.23. Comportamento voltamétrico utilizando ECS e Pt/RuO₂ como referência, em solução de K₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (pH 3), realizada em um intervalo de potencial de ± 100 mV ao redor do potencial de circuito aberto. Velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

Por outro lado, na **Figura 4.24** mostra-se o perfil voltamétrico do sistema obtido em um intervalo de potencial de ± 100 mV em torno do potencial de circuito aberto, em solução de K₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (pH 3), a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, utilizando ECS e Pt como referência.

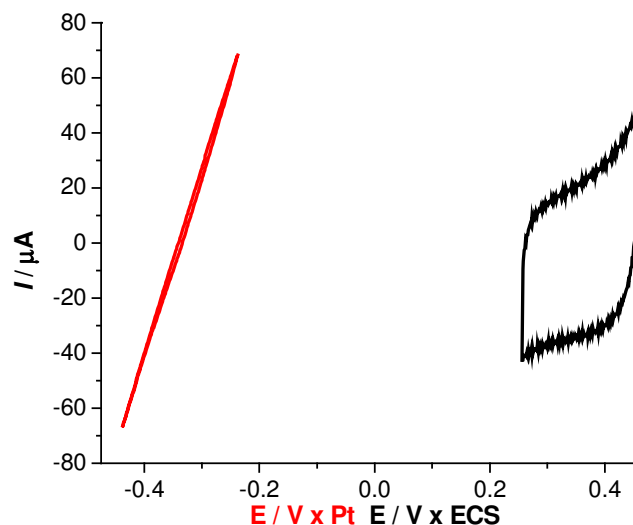


Figura 4.24. Comportamento voltamétrico utilizando ECS e Pt como referência, em solução de K_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3), realizada em um intervalo de potencial de $\pm 100 \text{ mV}$ ao redor do potencial de circuito aberto. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Os resultados apresentados nas **Figuras 4.23** e **4.24** mostraram que, após a varredura em pequena faixa de potencial, houve uma irreversibilidade do sistema quando se utilizou os eletrodos de Pt/RuO_2 e Pt como eletrodo de trabalho. Em princípio, essa característica não é desejável para que o material de eletrodo seja empregado como eletrodo de referência, mas ainda seria necessária a realização de experimentos de estabilidade do sistema para que maiores conclusões fossem feitas.

Nas **Figuras 4.25** e **4.26** são mostrados os testes de estabilidade dos eletrodos Pt/RuO_2 e Pt, realizados em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Os resultados apresentados nestas figuras mostraram que dentre os materiais de eletrodo testados, o eletrodo de Pt (**Figura 4.26**) foi o que apresentou as melhores características de pseudo-eletrodo de referência, uma vez que, mesmo depois de 100 ciclos, não foram observadas variações no potencial de oxirredução do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Por

outro lado, quando se utilizou o eletrodo de Pt/RuO₂ observou-se variações nos valores do potencial de oxirredução do par redox Fe²⁺/Fe³⁺ (**Figura 4.25**).

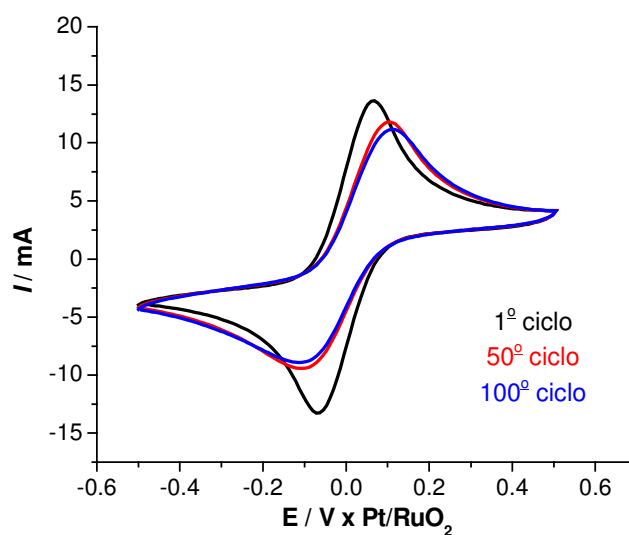


Figura 4.25. Estabilidade do eletrodo de referência de Pt/RuO₂, em solução de K₄[Fe(CN)₆] 0,01 mol L⁻¹ + K₃[Fe(CN)₆] 0,01 mol L⁻¹ + K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹; velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Eletrodo de trabalho de Pt, contra eletrodo de Pt.

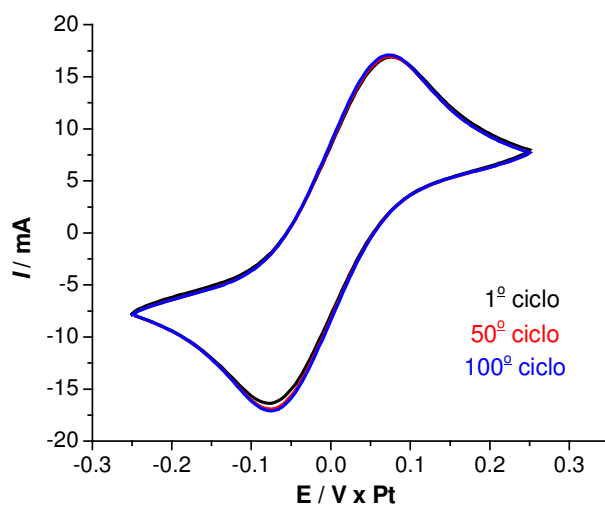


Figura 4.26. Estabilidade do eletrodo de referência de Pt, em solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + $K_3[Fe(CN)_6]$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Em função desses resultados, e tendo-se em vista a teoria sobre eletrodo de Alvarez-Gallegos e Pletcher (1999), neste trabalho o fio de Pt será utilizado como pseudo-referência.

4.7. Otimização da Eletrogeração de Peróxido de Hidrogênio em Reator Eletroquímico - Escala Piloto

O estudo de otimização da produção de peróxido de hidrogênio foi realizado no reator eletroquímico ilustrado nas **Figuras 3.6 e 3.7**, empregando uma solução de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 10, e borbulhamento constante de oxigênio. Diferentes parâmetros eletroquímicos e hidrodinâmicos foram avaliados, como potencial aplicado, velocidade do fluido no interior do reator, vazão de oxigênio no católito, e a comparação do uso deste último com ar sintético. Os resultados foram comparados a fim de se obter a melhor condição operacional para a produção de H_2O_2 .

4.7.1. Seleção do Potencial de Trabalho

Diante da ausência de uma clara definição de patamares de corrente, observado na **Figura 4.5**, para definir o melhor potencial a ser aplicado, acompanhou-se a eletrogeração de peróxido de hidrogênio a potencial constante com valores de potenciais variando de -1,4 V a -1,7 V *vs.* Pt. Os testes foram realizados a uma velocidade do fluido de $13,89 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$, correspondente a uma vazão do fluxo de 300 L h^{-1} .

Na **Figura 4.27** são apresentadas as curvas dos perfis de concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado e de corrente em função do tempo de eletrólise para os diferentes valores de potencial identificados no gráfico. Durante os ensaios a temperatura da solução foi mantida em $17 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e a saturação de O_2 mantida constante durante toda a eletrólise de H_2O_2 .

Pela análise do gráfico da **Figura 4.27 (a)**, observa-se que à medida que o potencial aumenta, a concentração de peróxido de hidrogênio aumenta de forma gradativa até um potencial de -1,6 V *vs.* Pt, a partir desse valor há um decréscimo na geração de H_2O_2 . Isto ocorre porque com o aumento do potencial tem-se um sobrepotencial maior para a geração do peróxido, mas, ao mesmo tempo, também para a geração da água, segundo reação mostrada na **Equação 1.3**. Analisando os perfis das curvas, aquela referente a -1,6 V possui a tendência à estabilização para uma concentração de H_2O_2 superior as concentrações obtidas nos demais potenciais. Sendo assim, o melhor potencial a ser aplicado para eletrogeração do peróxido de hidrogênio é -1,6 V *vs.* Pt.

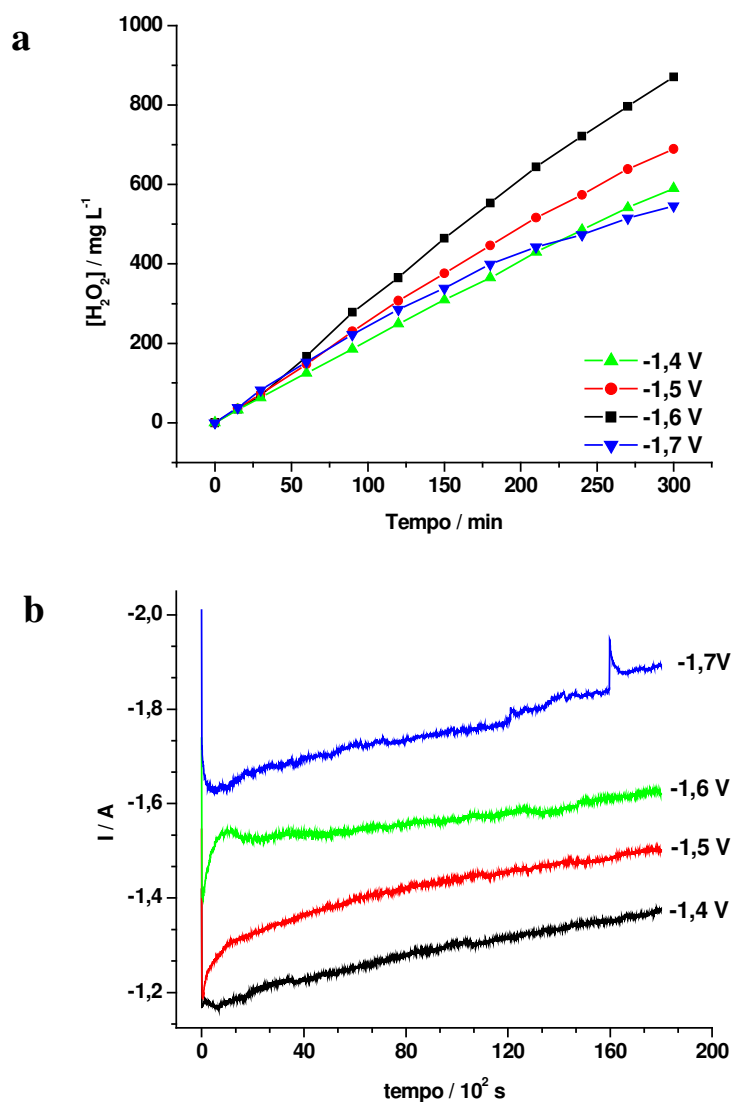


Figura 4.27. Perfis (a) da eletrogeração de H₂O₂, em reator com eletrodo de CVR e (b) de corrente vs. tempo de eletrólise para valores de potenciais indicados no gráfico. 3,5 L de solução de K₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹, pH 10, saturada com O₂. Temperatura da solução de 17 ± 1 °C. Velocidade linear do fluido: 300 L h⁻¹.

Observa-se também que o crescimento da concentração de peróxido de hidrogênio segue uma cinética definida, de ordem zero, para os potenciais de -1,4 V a -1,6 V vs. Pt, de onde é possível extrair uma constante média de velocidade para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (k_v). O balanço de massa é:

$$\frac{dC(t)}{dt} = k_v \quad (4.12)$$

de onde, integrando-se entre limites adequados, obtém-se:

$$k_v = \frac{C(t)}{t} \quad (4.13)$$

Estas equações não são aplicadas para o potencial de - 1,7 V vs. Pt, onde a geração de H₂O₂ segue um crescimento polinomial de ordem 2.

Nas **Figuras 4.28 e 4.29** são apresentadas as variações da constante média de velocidade de formação do peróxido de hidrogênio (k_v) e da eficiência de corrente, respectivamente. Um aumento significativo no valor do coeficiente cinético, em torno de 66,4 %, é observado ao variar o potencial de - 1,4 V para - 1,6 V vs. Pt, enquanto que para a eficiência de corrente esse aumento foi de 18 %. No entanto, nota-se na **Figura 4.28** que com um aumento de apenas 0,1 V no potencial aplicado em relação ao potencial de - 1,6 V vs. Pt há uma diminuição de aproximadamente 50 % na eficiência de corrente, provavelmente em virtude de um favorecimento à reação de geração de água. A eficiência catódica (EC) foi obtida pela razão entre a quantidade de carga utilizada para a produção de peróxido de hidrogênio e a carga total fornecida ao sistema durante um intervalo de tempo determinado, podendo ser calculada pela expressão:

$$EC = \frac{100nF\Delta m}{M_i I \Delta t} \quad (4.14)$$

Sendo:

- Δm a massa de peróxido de hidrogênio produzida (g) nos 3,5 litros de solução;
- I a corrente elétrica aplicada ao sistema (A);
- M_i a massa molar da espécie envolvida (34 g mol⁻¹, neste caso);
- Δt o tempo no qual a corrente é aplicada ao sistema (s);

- EC a eficiência de corrente (%).

O produto de $I \cdot \Delta t$ é a carga elétrica (C).

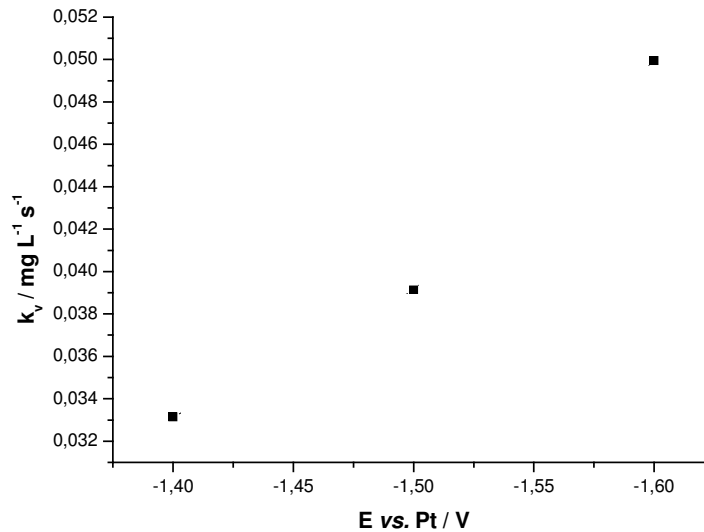


Figura 4.28. Comportamento da constante média de velocidade de formação do peróxido de hidrogênio (k_v) em função do potencial aplicado na eletrogeração de peróxido de hidrogênio sobre CVR. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, saturada com O_2 . Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Velocidade linear do fluido: 300 L h^{-1} .

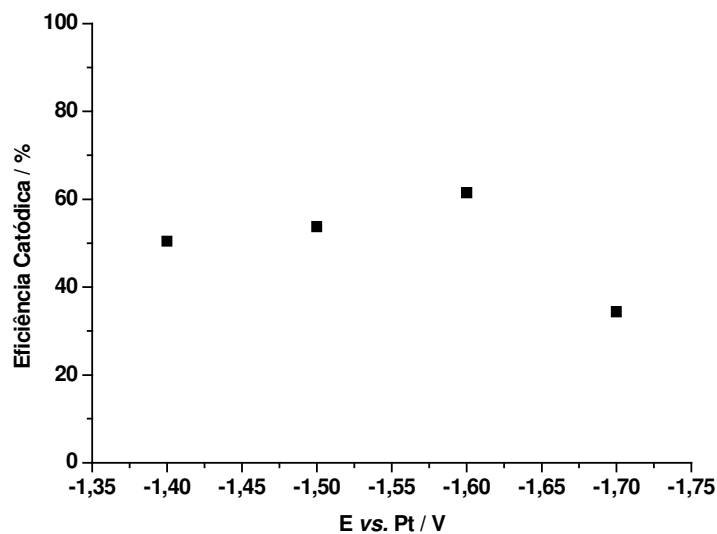


Figura 4.29. Gráfico da eficiência de corrente em função do potencial aplicado na eletrogeração de peróxido de hidrogênio sobre catodo de CVR em reator eletroquímico. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, saturada com O_2 . Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$. Velocidade linear do fluido: 300 L h^{-1} .

Levando em consideração os valores do coeficiente cinético e eficiência de corrente obtidos em função do potencial aplicado, selecionou-se o potencial de $-1,6 \text{ V vs. Pt}$ como potencial de trabalho para a realização dos demais ensaios experimentais. É importante ressaltar que embora o valor de potencial escolhido seja o mesmo utilizado nos ensaios de degradação do herbicida 2,4-D utilizado nos ensaios em escala de bancada, os eletrodos de referência são distintos. Enquanto em escala piloto optou-se em utilizar o pseudo-eletrodo de referência de Pt, em bancada trabalhou-se com um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), sendo o intervalo de potencial entre eles de aproximadamente de 600 mV .

4.7.2. Estudo da Influência da Vazão de Oxigênio

Estabelecido o melhor valor de potencial a ser aplicado (- 1,6 V vs. Pt), verificou-se a influência da vazão de O₂ na eletrogeração de peróxido de hidrogênio. As vazões utilizadas foram 4, 6 e 8 L min⁻¹ com borbulhamento constante.

Como pode ser observado na **Figura 4.30**, com o aumento da vazão há um aumento da eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Mesmo com uma geração de H₂O₂ maior para a vazão de 8 L min⁻¹ a quantidade de peróxido de hidrogênio em solução só aumentou 5,4 % após 5 horas de experimento, um acréscimo muito baixo para um aumento de 25 % na vazão de gás. Isto significa que o limite de saturação de oxigênio na solução já foi atingido com uma vazão inferior a de 8 L min⁻¹. Logo, ao trabalhar com uma vazão superior a de 6 L min⁻¹ parte do oxigênio borbulhado seria disperso no ar atmosférico.

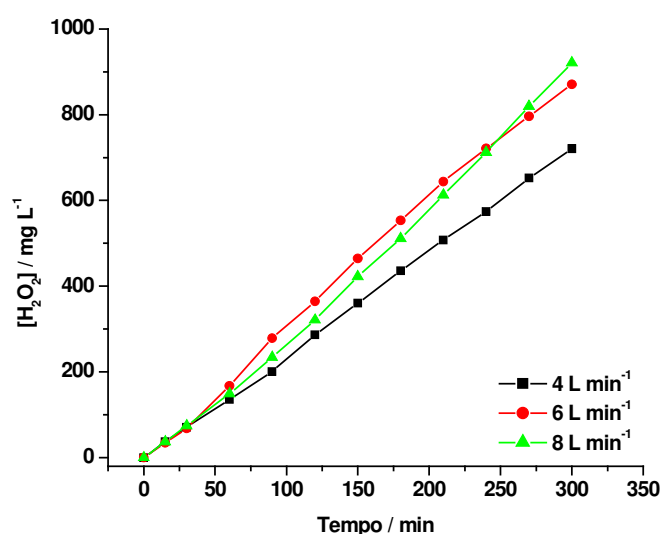


Figura 4.30. Gráfico da concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado sobre CVR para as vazões de O₂ indicadas. Solução: 3,5 L de K₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹, pH 10, saturada com O₂. Temperatura da solução de 17 ± 1 °C. Velocidade linear do fluido: 300 L h⁻¹.

Uma melhor visualização deste comportamento é possível pela análise da **Figura 4.31**, sendo que o coeficiente médio de velocidade (k_v) das curvas apresentadas na **Figura**

4.30 é mostrado. Observa-se que com o aumento da vazão de O₂ de 4 para 6 L min⁻¹ há um aumento de 80,8 % no valor de k_v, enquanto que de 6 para 8 L min⁻¹ o aumento foi de apenas 2,5 %.

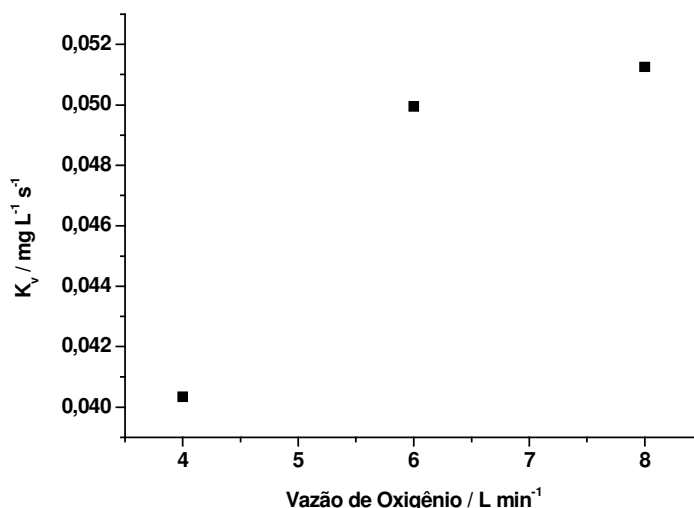


Figura 4.31. Gráfico do comportamento da constante média de velocidade de formação do peróxido de hidrogênio (k_v) vs. vazão de O₂. Solução: 3,5 L de K₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹, pH 10, saturada com O₂. Temperatura da solução de 17 ± 1 °C.

Velocidade linear do fluido: 300 L h⁻¹.

O comportamento da eficiência catódica e consumo energético em relação a vazão do gás de oxigênio foram avaliados na Tabela 4.2. A eficiência catódica foi calculada a partir da **Equação 4.15** ao passo que o consumo energético obteve-se pela razão entre a quantidade de energia fornecida ao sistema num intervalo de tempo, e a quantidade de massa de peróxido de hidrogênio produzida neste período, segundo a expressão abaixo:

$$CE = \frac{UQ}{1000\Delta m} \quad (4.15)$$

Sendo:

- U a diferença de potencial da célula medido durante o experimento (V);

- Q a quantidade de carga total fornecida ao sistema durante um intervalo de tempo (A s);
- Δm a massa de peróxido de hidrogênio produzida (kg);
- CE o consumo energético (kWh kg⁻¹).

Tabela 4.2. comportamento da eficiência de corrente, em %, e do consumo energético, kWh kg⁻¹, em função da vazão de O₂.

	Vazão de O ₂ (L min ⁻¹)		
	4	6	8
Eficiência catódica (%)	49,05	61,47	55,3
Consumo Energético (kWh kg⁻¹)	38,18	34,54	32,83

Pela análise da **Tabela 4.2** tem-se que a eficiência catódica é 10 % maior para uma vazão de O₂ de 6 L min⁻¹ quando comparada com a vazão de 8 L min⁻¹, porém, mesmo havendo um consumo energético 5 % maior para a vazão de 6 L h⁻¹ ainda é mais vantajoso utilizar esta vazão.

Levando-se em conta as condições de operação do reator nas três vazões de oxigênio analisadas, e os resultados de eficiência de corrente e consumo energético, conclui-se que a melhor vazão de gás oxigênio de trabalho é a de 6 L min⁻¹.

4.7.3. Estudo da Influência da Velocidade do Fluido

Com os melhores valores de potencial (- 1,6 V vs. Pt) e vazão de O₂ (6 L min⁻¹) determinados, verificou-se a influência da velocidade linear do fluido na eletrogeração de peróxido de hidrogênio. A vazão variou de 100 a 500 L h⁻¹, correspondendo a uma velocidade linear de 4,63x10⁻² m s⁻¹ a 23,15x10⁻² m s⁻¹. Os ensaios foram realizados a potencial constante de - 1,6 V vs. Pt, em solução de K₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹, a uma temperatura de aproximadamente 17 ± 1 °C e pH 10.

Como pode ser visualizado na **Figura 4.32**, não é observado um controle por transporte de massa devido a ausência de um crescimento exponencial. No entanto, há um aumento significativo na concentração de H_2O_2 com a variação da velocidade do fluido, caracterizando um controle misto no processo, ou seja, transferência de carga e transporte de massa.

Aumentando a vazão de 100 para 500 L h^{-1} observa-se um aumento da concentração de H_2O_2 em torno de 60 % para tempos iguais de experimento.

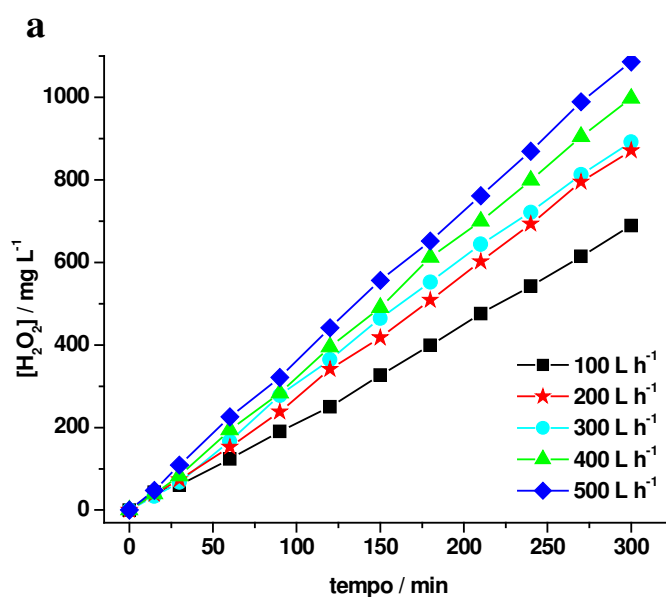


Figura 4.32. Perfil da concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado.

Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, saturada com O_2 . Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Uma melhor visualização deste aumento é possível pela análise da **Figura 4.33**, onde é mostrado o comportamento do coeficiente médio de velocidade das curvas apresentadas na **Figura 4.32**. Isto ocorre porque com o aumento da vazão há uma redução da camada de difusão, que melhora o transporte da espécie eletroativa, no caso, o oxigênio dissolvido.

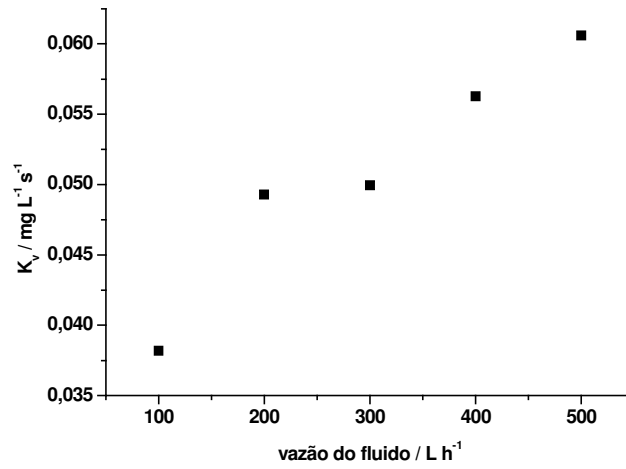
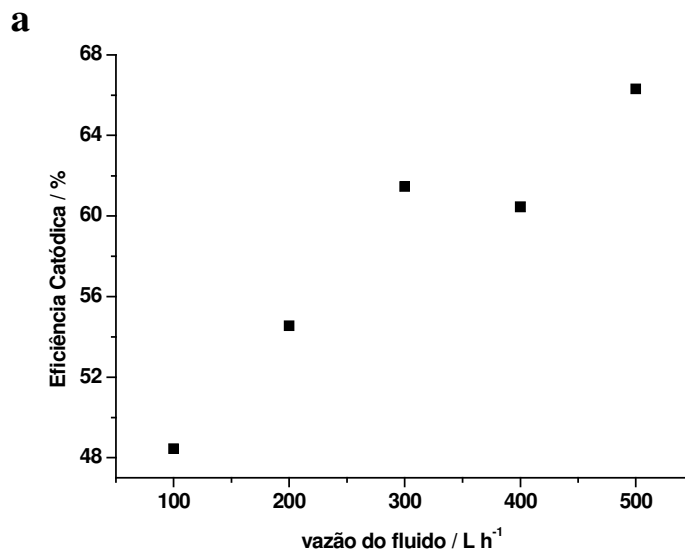


Figura 4.33. Gráfico do comportamento da constante média de velocidade de formação do peróxido de hidrogênio (k_v) vs. velocidade linear do fluido. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 0,3 mol L⁻¹, pH 10, saturada com O_2 . Temperatura da solução de 17 ± 1 °C.

O comportamento da eficiência catódica e consumo energético em relação à velocidade linear do fluido foram avaliados e ilustrados na **Figura 4.34**.



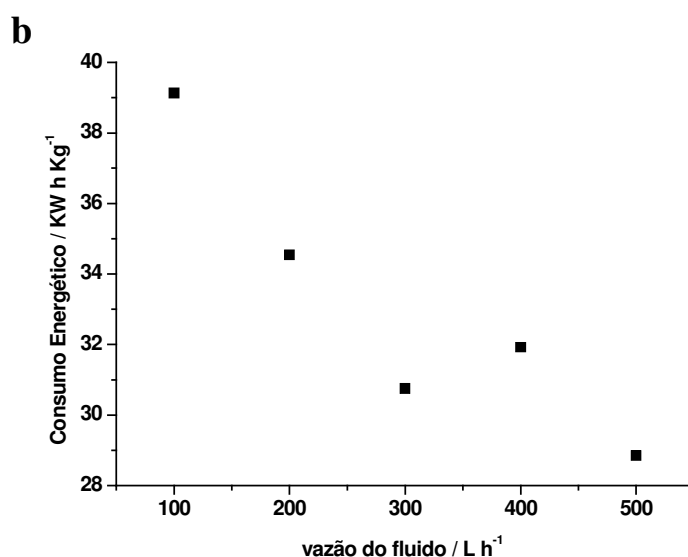


Figura 4.34. Gráficos a) do comportamento da eficiência de corrente e b) do consumo energético vs. vazão do fluido. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 0,3 mol L⁻¹, pH 10, saturada com O_2 . Temperatura da solução de 17 ± 1 °C.

Uma redução de 26,3 % no consumo energético foi obtida ao aumentar a vazão do fluido de 100 para 500 L h⁻¹. Uma variação semelhante foi encontrada para a eficiência de corrente, com um aumento de 26,9 % quando a vazão do fluido é aumentada de 100 para 500 L h⁻¹.

Levando-se em conta as condições de operação do reator nas cinco vazões analisadas, e os resultados de eficiência de corrente e consumo energético, conclui-se que a melhor vazão de trabalho é a de 500 L h⁻¹.

4.7.4. Desempenho de Diferentes Gases na Eletrogeração de H_2O_2

Com a finalidade de baratear o custo do processo de degradação utilizando reatores de eletrogeração de peróxido de hidrogênio foi verificada a possibilidade de utilizar ar sintético, com 20 % de O_2 e 80 % de N_2 , como substituinte do gás O_2 comercial. Na **Figura**

4.35 é mostrada a eletrogeração de peróxido de hidrogênio utilizando-se os dois tipos de gases.

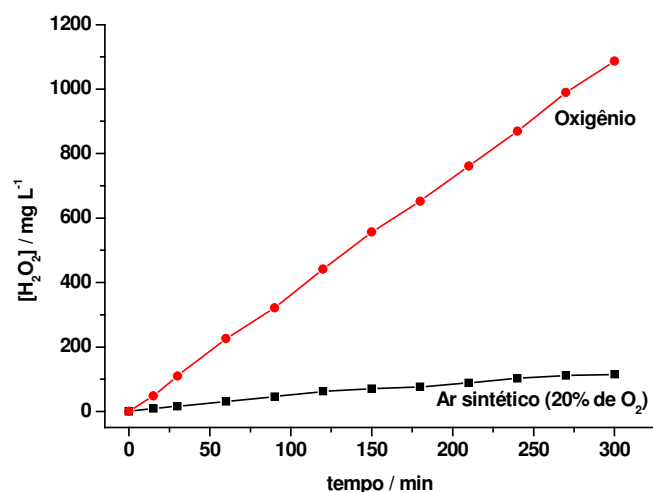


Figura 4.35. Gráfico da concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado sobre CVR para dois tipos de gases diferentes. Solução: 3,5 L de K₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹, pH 10, vazão do fluido: 500 L h⁻¹, saturada com O₂. Temperatura da solução de 17 ± 1 °C.

Com o uso do ar sintético a quantidade de peróxido de hidrogênio eletrogerada foi de apenas 10,6 % da quantidade obtida com o uso do gás O₂. Após 300 minutos de ensaio, foram gerados 1086,3 mg L⁻¹ de H₂O₂ com o uso de O₂, já com o uso de ar sintético a geração foi de apenas 114,8 ppm. Tendo em vista que a eletrogeração de H₂O₂ foi extremamente baixa com o uso de ar sintético, tornando inviável a utilização do mesmo, fez-se o uso de O₂ nos ensaios de degradação do herbicida ácido 2,4-D.

4.8. Degradação do Herbicida 2,4-D via H₂O₂ Eletrogerado *in situ*

A otimização do reator determinou que os parâmetros empregados nos ensaios de eletrogeração de H₂O₂ seriam: potencial de -1,6V vs. Pt, uso de gás oxigênio, vazão de O₂ de 6 L h⁻¹ e vazão do fluido de 500 L h⁻¹.

Foram feitos seis diferentes tipos de experimentos empregando 3,5 L de solução 0,3 mol L⁻¹ de K₂SO₄ com 100 mg L⁻¹ de 2,4-D. Dois ensaios em meio básico com e sem incidência de radiação ultravioleta, e em seguida, mais quatro ensaios em meio ácido, também com e sem a incidência de radiação ultravioleta, na presença do reagente de Fenton, e por fim, um ensaio catalisado com radiação ultravioleta e na presença do reagente de Fenton. Para acompanhar o processo de degradação do herbicida, fez-se uso de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), além de análises de Carbono Orgânico Total (COT) e Demanda Química de Oxigênio (DQO).

Para estudo comparativo, na **Figura 4.36** são apresentadas as curvas de eletrogeração de peróxido de hidrogênio residual em 5 horas de ensaio, realizado tanto em meio básico, quanto em meio ácido. Como pode ser observado os ensaios realizados em meio básico apresentam uma maior quantidade de H₂O₂ residual do que aqueles realizados em meio ácido. Esse comportamento não é em virtude da não eletrogeração de peróxido de hidrogênio em meio ácido, mas sim da sua rápida decomposição. Segundo a literatura (Do e Chen, 1993) o peróxido de hidrogênio é muito estável em pH acima de 10.

Por outro lado, nos ensaios realizados na presença de catalisador, radiação UV e/ou reagente de Fenton, a quantidade de H₂O₂ residual é menor do que nos ensaios realizados na ausência destes. Este comportamento do H₂O₂ é explicado pelas **Equações 4.3, 2.1 e 4.6 a 4.9**, onde a molécula de peróxido é quebrada em dois radicais hidroxila mais facilmente.

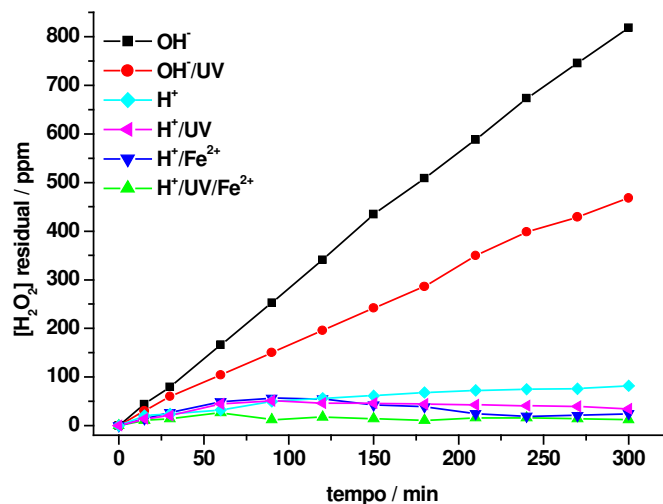


Figura 4.36. Perfil da concentração de peróxido de hidrogênio residual eletrogerado vs. tempo, nos meios indicados no gráfico. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, potencial de $-1,6 \text{ V vs. Pt}$, vazão de fluido de 500 L h^{-1} , saturada com O_2 . Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.8.1. Meio Básico

Um experimento inicial foi feito sob as condições ótimas encontradas com o intuito de acompanhar o processo de degradação do herbicida via H_2O_2 eletrogerado *in situ*. Para isso alíquotas foram injetadas no CLAE para monitoramento da concentração do herbicida durante a degradação.

Os ensaios de degradação do 2,4-D, em meio básico, foram realizados com processo combinado H_2O_2/UV e apenas com H_2O_2 eletrogerado, para acompanhamento da eficiência dos dois processos.

Na **Figura 4.37** é apresentado o decaimento da concentração de 2,4-D para os processos H_2O_2 eletrogerado e combinado H_2O_2/UV . Quanto ao tratamento com apenas H_2O_2 eletrogerado nenhuma diminuição da concentração do herbicida foi observada em meio básico durante o período de tratamento.

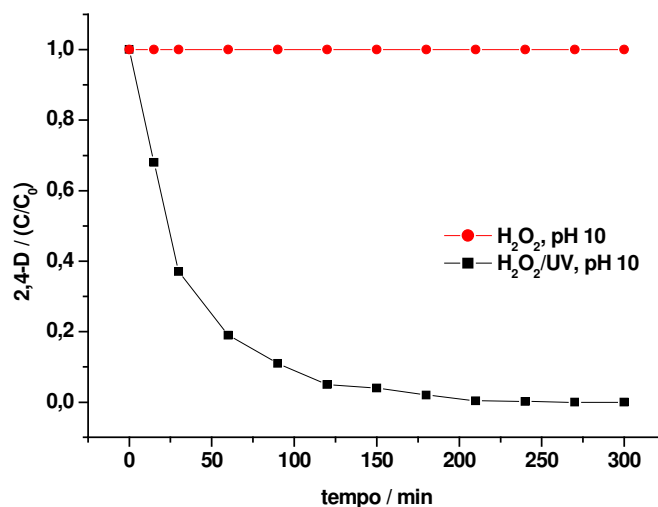
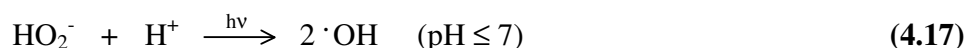
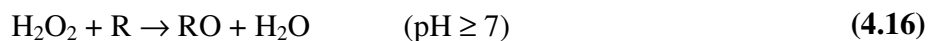


Figura 4.37. Decaimento da concentração de 2,4-D vs. tempo, para processo combinado H₂O₂/UV e apenas com H₂O₂. Solução: 3,5 L de K₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹, pH 10, vazão de fluido de 500 L h⁻¹, saturada com O₂, potencial de - 1,6 V vs. Pt. Temperatura da solução de 17 ± 1 °C.

Como pode ser observado no gráfico apresentado da **Figura 4.37** há uma queda brusca na concentração do 2,4-D para o processo combinado UV/H₂O₂ nos primeiros 60 minutos de experimento, chegando a zero a partir dos 210 minutos de ensaio. A molécula de H₂O₂ mostrou-se extremamente resistente à quebra nos ensaios realizados em meio básico não catalisado. Como pode ser comprovado na **Figura 4.36** a concentração de H₂O₂ aumentou linearmente com o tempo, como resultado não houve diminuição na concentração de 2,4-D, que não foi oxidado pelos radicais hidroxila provenientes da molécula de peróxido de hidrogênio, devido a sua estabilidade em meio básico, onde há separação entre o cátólito e o ânólito.

No ensaio realizado em meio básico e catalisado pela radiação UV, a decomposição do peróxido de hidrogênio gera uma grande quantidade de radicais (·OH), o que explica a boa performance de degradação apresentada no gráfico da **Figura 4.37**.

Nas **Equações 4.16** e **4.17** é apresentado o comportamento do peróxido na decomposição de substratos orgânicos e a quebra da molécula de H_2O_2 em radical hidroxila na presença de radiação UV, respectivamente.



As curvas apresentadas na **Figura 4.38** mostram os resultados obtidos. Diminuição de 85,9 % na DQO e 39 % no COT, onde os valores médios iniciais eram de $132,7 \text{ mg L}^{-1}$ e $89,5 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

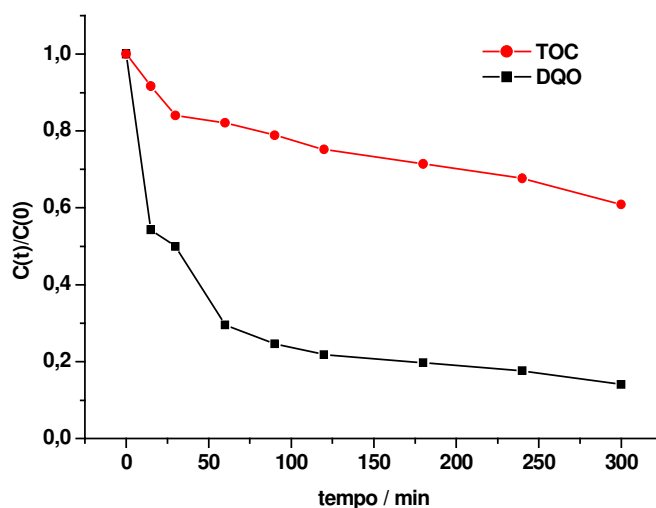


Figura 4.38. Perfil de decaimento do DQO e do TOC vs. tempo para ensaio de 5 horas em meio básico com e sem incidência de radiação UV. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, vazão do fluido: 500 L h^{-1} , saturada com O_2 , potencial de $-1,6 \text{ V vs. Pt}$. Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.8.2. Meio Ácido

Um experimento inicial foi feito sob as condições ótimas encontradas com o intuito de acompanhar o processo de degradação do herbicida via H_2O_2 eletrogerado *in situ*. Para isso alíquotas foram injetadas no CLAE para monitoramento da concentração do herbicida durante a degradação.

Para os ensaios de degradação do 2,4-D, em meio ácido, foram realizados em quatro diferentes processos, apenas com H_2O_2 eletrogerado, combinado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$, para acompanhamento da eficiência dos processos.

A **Figura 4.39** mostra o decaimento normalizado da concentração de 2,4-D em função do tempo, para 5 horas de ensaio.

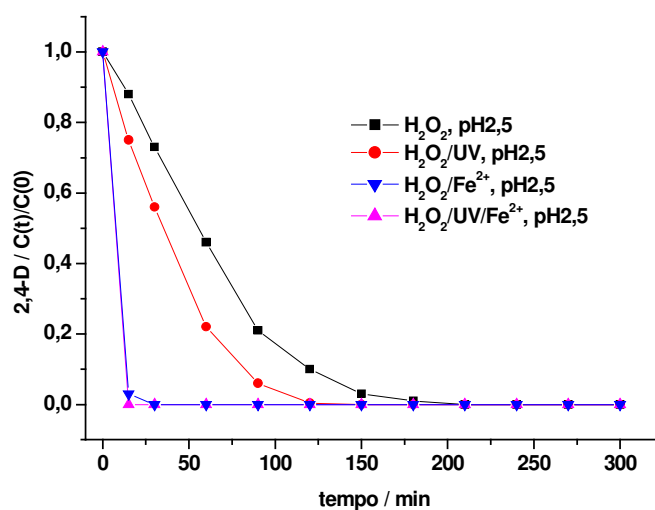


Figura 4.39. Decaimento da concentração de 2,4-D vs. tempo, para os processos descritos no gráfico. Solução: 3,5 L de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5, saturada com O_2 , vazão do fluido: 500 L h^{-1} , potencial de $-1,6 \text{ V vs. Pt}$.

Temperatura da solução de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Analisando as curvas apresentadas na **Figura 4.39** pode-se observar que os ensaios realizados na presença de catalisadores são mais eficientes na degradação do herbicida que

aqueles realizados na ausência do mesmo. Em uma análise comparativa entre dois diferentes catalisadores, íons Ferro e radiação UV, obteve-se uma melhor performance para o íon Ferro. No experimento realizado com incidência de radiação UV a concentração do herbicida encontrava-se abaixo do limite de detecção do CLAE somente em 150 minutos. Já no ensaio com a adição de íons Ferro a concentração de herbicida ficou abaixo do limite de detecção do CLAE em 30 minutos.

Nas **Figuras 4.40** são **4.41** apresentados os cromatogramas obtidos para alíquotas retiradas em 30 minutos de ensaio dos experimentos com incidência de radiação UV e com íons Ferro.

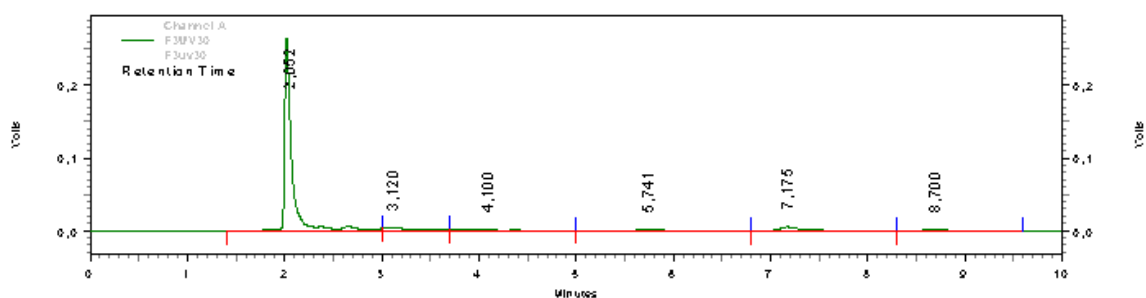


Figura 4.40. Cromatograma obtido após 30 minutos de experimento com a incidência de radiação UV. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5.

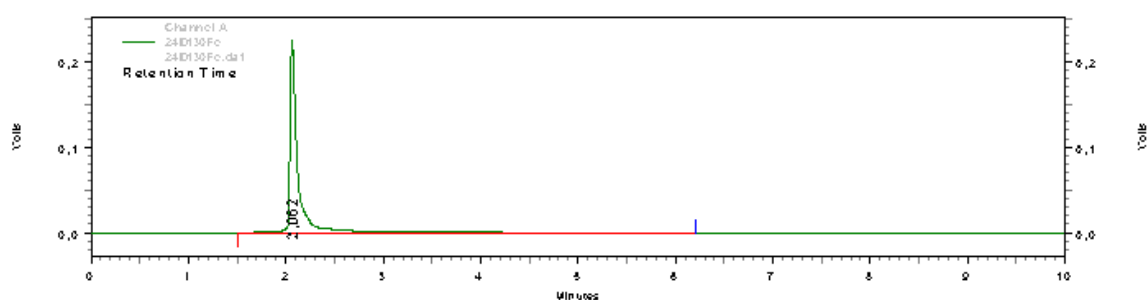


Figura 4.41. Cromatograma obtido após 30 minutos de experimento na presença de íons Ferro. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5.

Analisando os cromatogramas apresentados nas **Figuras 4.40** e **4.41** pode-se comprovar que no experimento onde foram adicionados íons Ferro a concentração de 2,4-D

não foi mais detectada em 30 minutos de ensaio e nenhum subproduto foi detectado. No experimento onde foi incidida radiação UV, nos mesmos 30 minutos de ensaio a concentração do 2,4-D ($t = 7,1$ min) ainda era de 56 mg L^{-1} e muitos subprodutos estavam presentes.

No ensaio catalisado com íons Ferro e radiação UV após 15 minutos do início do processo mais nenhum composto, 2,4-D e subprodutos, foi detectado. Isso comprovou que o experimento FotoFenton foi o mais eficiente. Na **Figura 4.42** é apresentado o cromatograma obtido no ensaio catalisado com íons Ferro e radiação UV após 15 minutos de degradação.

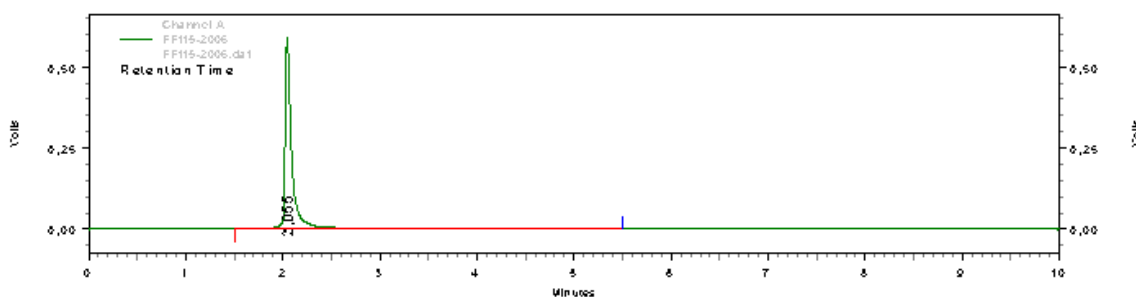


Figura 4.42. Cromatograma obtido após 15 minutos de experimento na presença de íons Ferro e incidência de radiação UV. Solução: 130 mL de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} de 2,4-D, pH 2,5.

Simultaneamente ao acompanhamento por CLAE, também foi monitorado o COT e a DQO, durante os ensaios. As curvas apresentadas nas **Figuras 4.43** e **4.44** mostram os resultados obtidos para a DQO e o TOC, respectivamente.

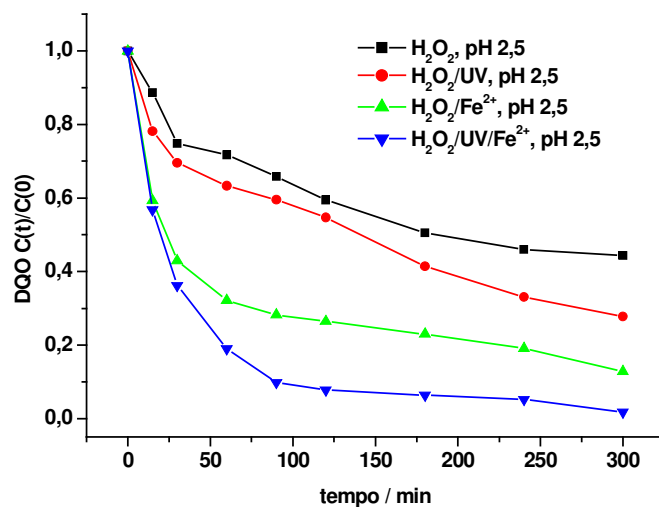


Figura 4.43. Perfil de decaimento da DQO vs. tempo para ensaio de 5 horas em meio ácido para os processos descritos no gráfico. Solução: 3,5 L de K₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹, pH 2,5, vazão do fluido: 500 L h⁻¹, saturada com O₂, potencial de - 1,6 V vs. Pt. Temperatura da solução de 17 ± 1 °C.

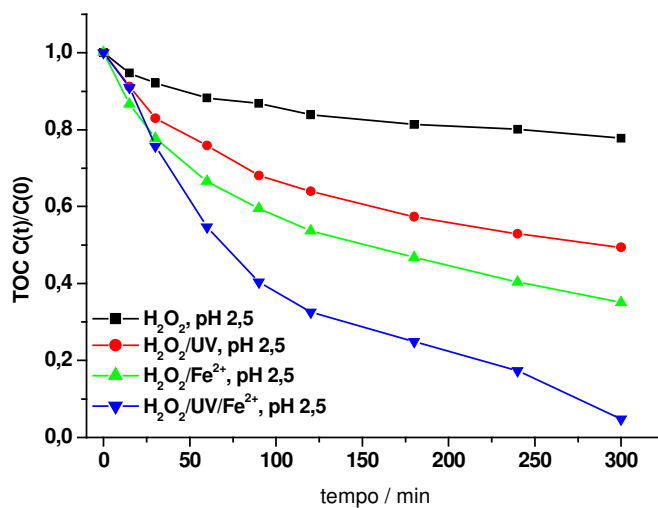


Figura 4.44. Perfil de decaimento do TOC vs. tempo para ensaio de 5 horas em meio ácido para os processos descritos no gráfico. Solução: 3,5 L de K₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹, pH 2,5, vazão do fluido: 500 L h⁻¹, saturada com O₂, potencial de - 1,6 V vs. Pt. Temperatura da solução de 17 ± 1 °C.

Pela análise das curvas apresentadas nas **Figuras 4.43 e 4.44** conclui-se que o processo de degradação que se mostrou mais eficiente foi o combinado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$, onde em 5 horas de ensaio a redução da DQO foi de 98,2 % e a de TOC foi de 95,3 %, para valores médios iniciais de $182,4 \text{ mg L}^{-1}$ e $117,4 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Considerando os primeiros 180 minutos de eletrólise, uma redução substancial de COT pode ser observada, de 20 e 40 % para os processos H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, respectivamente. Com adição de íons Fe^{2+} , 55 % do COT é eliminado e pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$ a redução foi de 75 %. As curvas apresentadas na **Figura 4.45** mostram um decaimento exponencial e uma cinética de pseudo-primeira ordem.

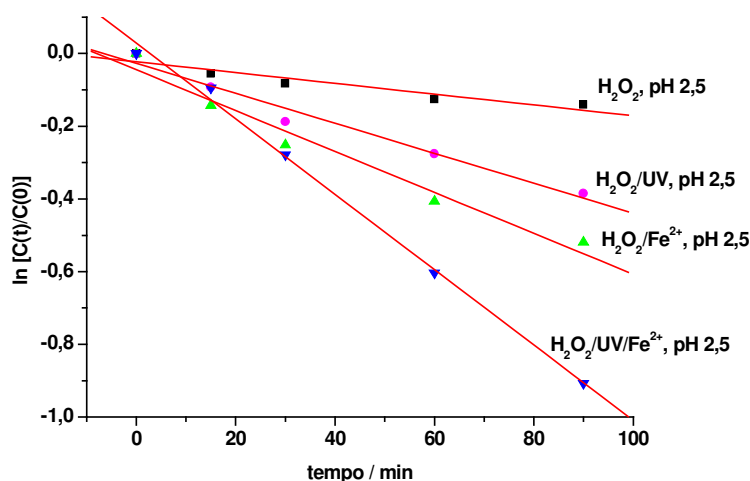


Figura 4.45. Gráfico de $\ln[C(t)/C(0)]$ vs. tempo para os diferentes ensaios descritos.

Os valores obtidos para a constante de redução do COT foram $2,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $6,8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $9,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $1,75 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Os resultados entre os processos eletro Fenton e foto-eletro Fenton só podem ser bem observados quando os valores de COT são considerados. Uma melhora significativa na combustão de orgânicos é obtida neste último processo.

4.9. Identificação e Análise dos Subprodutos Gerados e Proposta de Mecanismo de Degradação

Alguns subprodutos foram identificados durante o processo de degradação não catalisada do 2,4-D realizada em meio básico. Para análise dos mesmos, 5 alíquotas foram retiradas, nos tempos de 15, 30, 60, 90 e 120 minutos de um ensaio realizado com 300 mg L^{-1} de 2,4-D em 130 mL de solução e extraídas conforme procedimento descrito na parte experimental. Estas 5 amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (CG) e duas delas, nos tempos de 60 e 120 minutos foram injetadas em CG-EM. Na **Figura 4.46** é apresentado o cromatograma dos íons totais (TIC) obtido para a alíquota retirada no tempo de 60 minutos, pois uma maior quantidade de subprodutos foi detectada nesta amostra.

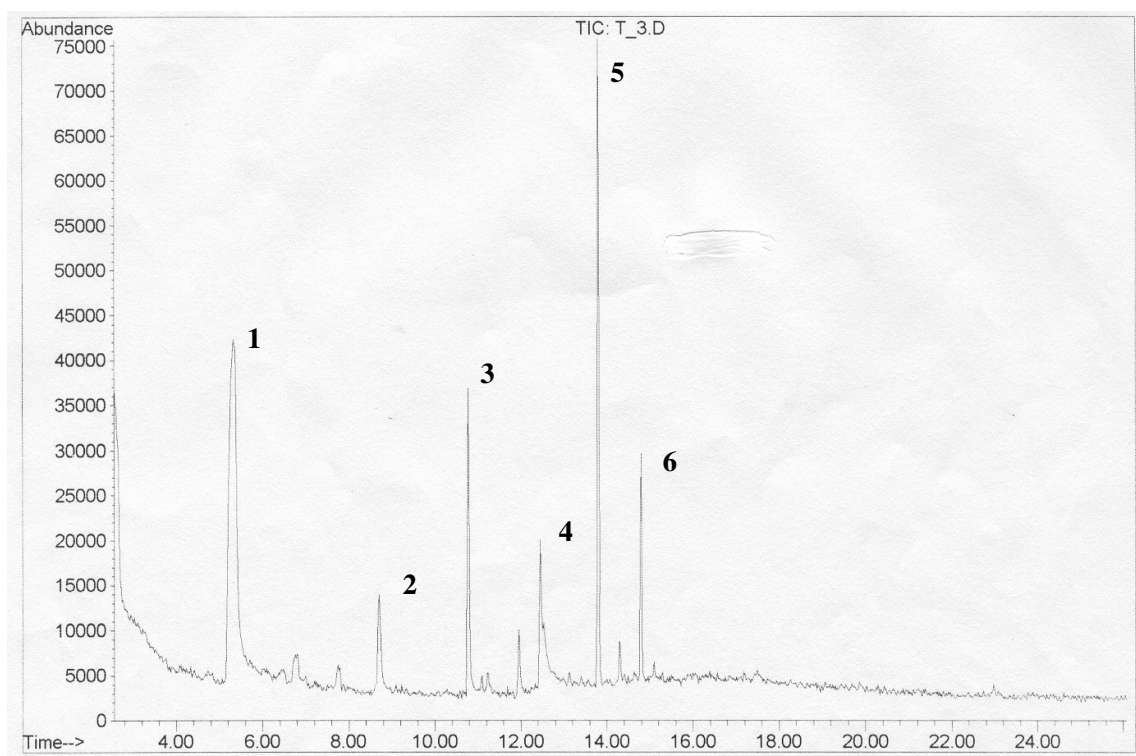


Figura 4.46. Cromatograma dos íons totais (TIC) obtido para a alíquota retirada no tempo de 60 minutos.

Para identificação dos subprodutos foram feitas expansões dos picos mais intensos apresentados na **Figura 4.46** e os resultados apresentados na **Figura 4.47**. Os mecanismos de fragmentação propostos encontram-se nas **Figuras 4.48a a d**, a partir do monitoramento dos íons de relação massa/carga (m/z) 178, 162, 149, 126, 98, 63, .

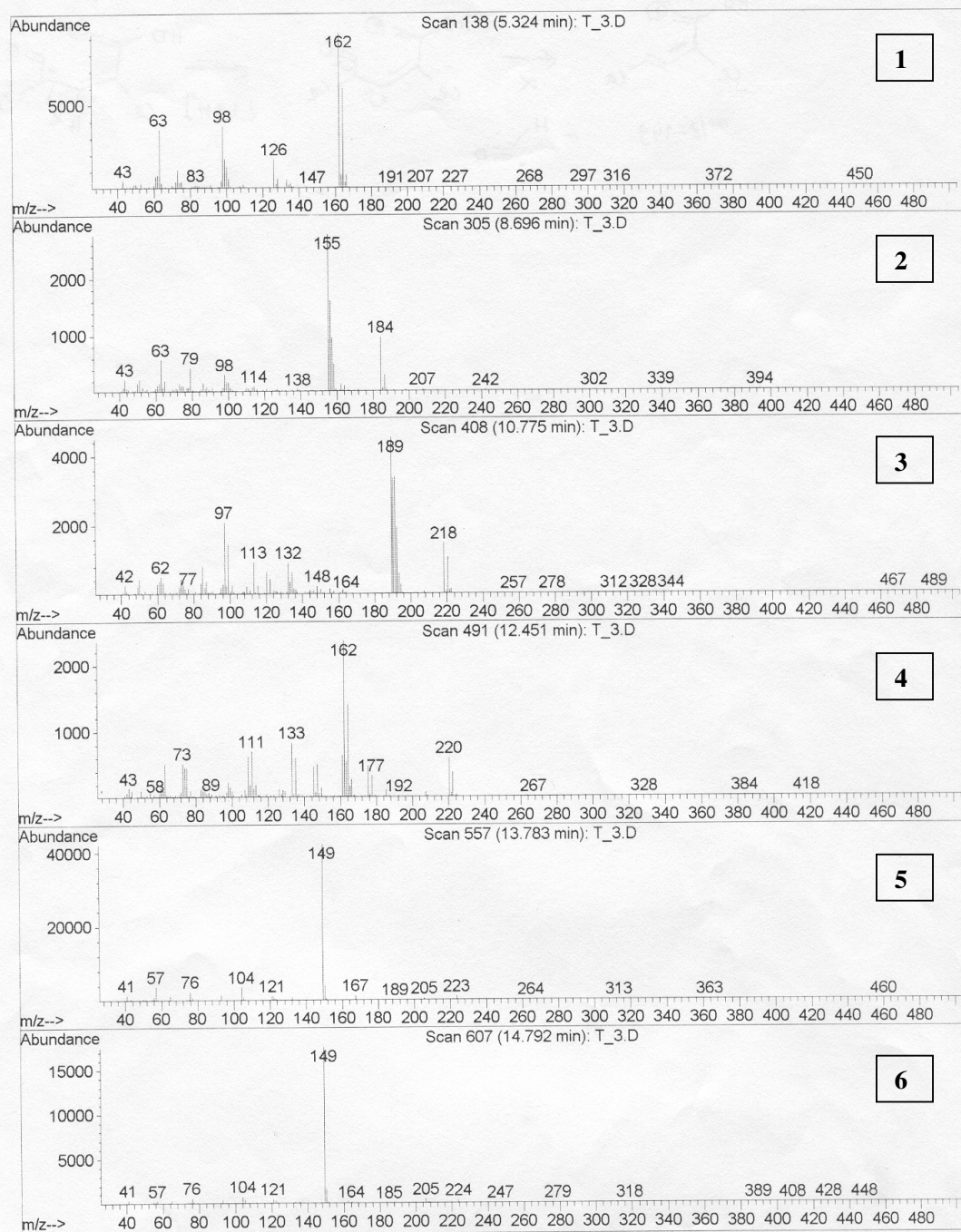


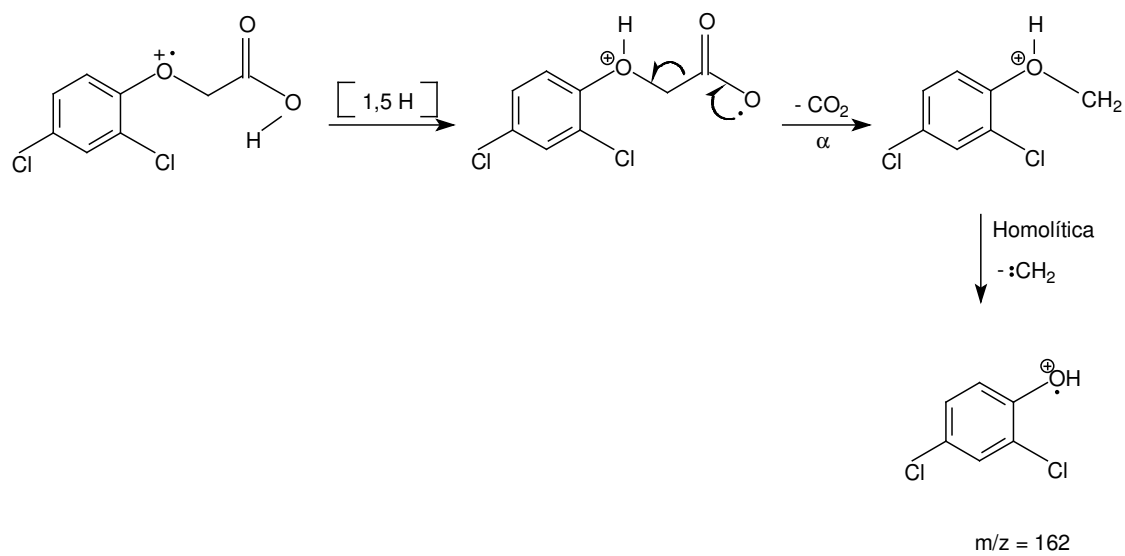
Figura 4.47. Espectro de massas do 2,4-D e sub-produtos de degradação.

De acordo com os mecanismos de fragmentação propostos, as expansões das **Figuras 4.47-2 e 4.47-3** não correspondem a subprodutos gerados da degradação do herbicida 2,4-D. Sugere-se que tais picos sejam decorrentes de impurezas presentes na solução, pois nenhum mecanismo de fragmentação proposto conseguiu obter produtos de relação massa/carga dos picos mais intensos nestas figuras.

Os subprodutos encontrados na alíquota analisada após 60 minutos de reação foram: 2,4-DPC (**Figura 4.48b**), 2,4-DCR (**Figura 4.48c**) e 4,6-DCR (**Figura 4.48d**).

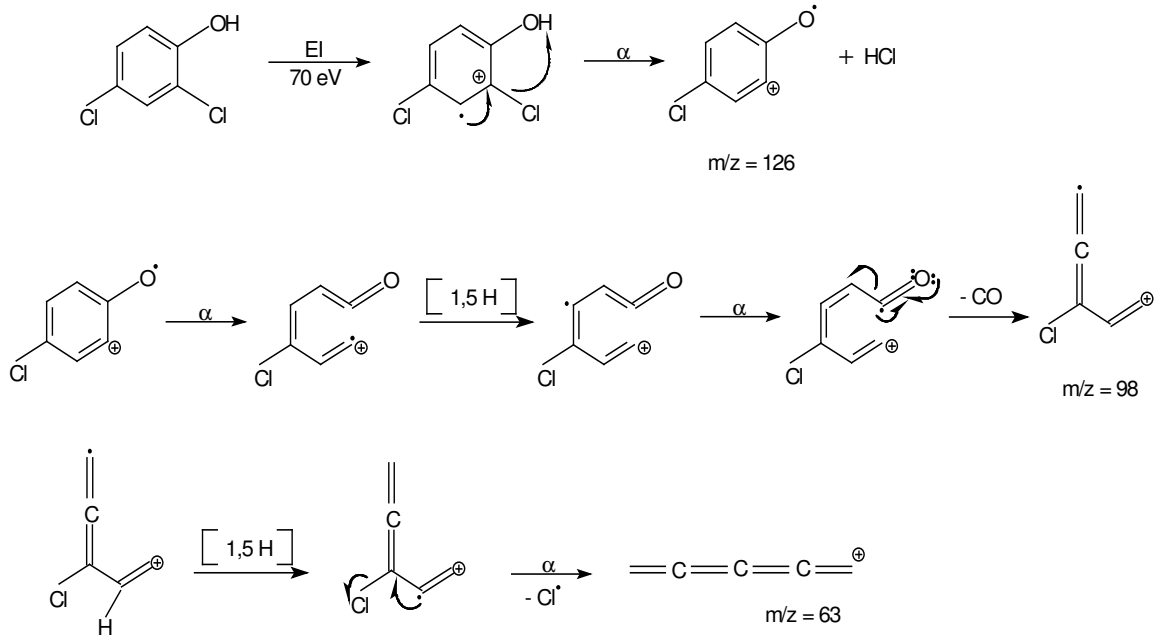
A

2,4 - D = 220

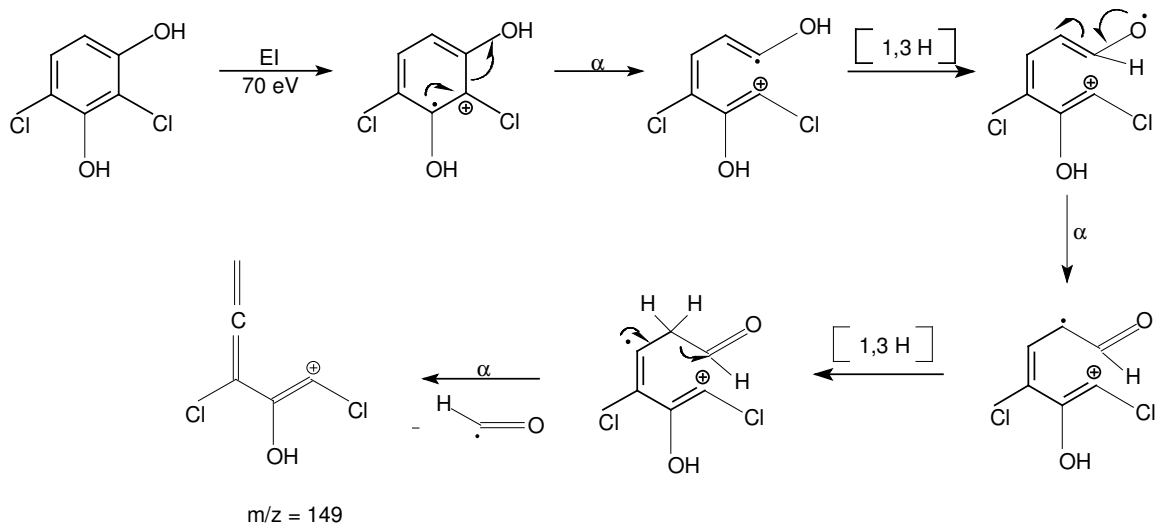


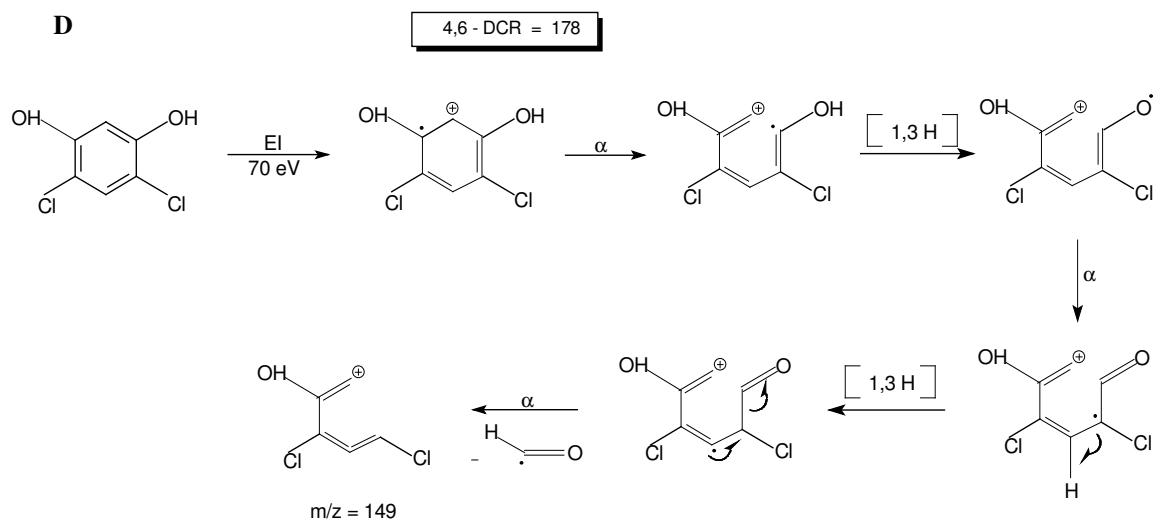
B

2,4-DPC = 162

**C**

2,4-DCR = 178





Figuras 4.48 (a-d). Esquema de fragmentação de massa.

Na **Figura 4.49(a-c)** são apresentados os cromatogramas obtidos durante o tempo de eletrólise. Na **Figura 4.49d** é apresentada a evolução da concentração normalizada dos derivados de 2,4-D, obtidos pela degradação do herbicida via peróxido de hidrogênio eletrogerado *in situ* na ausência de catalisador e em pH 10.

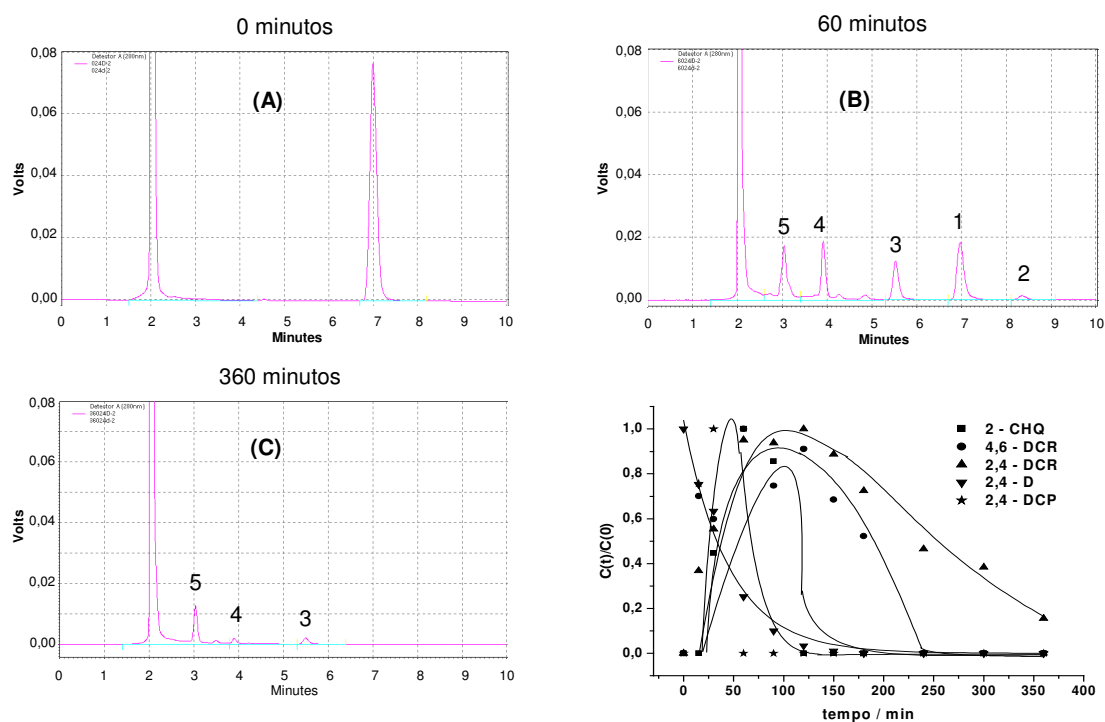


Figura 4.49 (a-c). Cromatogramas obtidos durante três diferentes tempos de eletrólise. **4.49d.** Curvas de evolução da concentração normalizada dos derivados de 2,4-D.

O Pico 1 (tempo de retenção de 7 min) é relativo ao 2,4-D e decai rapidamente. O Pico 2, em 8,3 min é um subproduto resultante do primeiro ataque do radical hidroxila ao 2,4-D, formando o 2,4-DCP ou 2,4-diclorofenol.

Outros derivados hidroxilados podem ser observados no Pico 3, no tempo de retenção de 5,5 min, e no Pico 4 (tempo de retenção de 3,9 min). Esses compostos são, respectivamente, o 2,4-diclororesorcinol (2,4-DCR) e o 4,6- diclororesorcinol (4,6-DCR). O Pico 5, em 3 minutos, representa a formação do 2-clorohidroquinona (2-CHQ).

Com exceção do 2-CHQ, todos os demais derivados aromáticos como o diclorofenol e ambos os diclororesorcinol foram identificados pelo CG-EM. As amostras injetadas em CG-EM para identificação dos sub-produtos foram coletadas no tempo de 60

minutos, pois como pode ser observado na **Figura 4.49b** um grande número de picos foram identificados.

Uma nova série de experimentos foi realizada pelo processo combinado $H_2O_2/UV/Fe^{2+}$ e também analisados em CLAE. Os cromatogramas obtidos mostraram os mesmos picos da formação de intermediários, porém em diferentes razões de formação e degradação.

Na **Figura 4.50** observa-se que após 3 horas de processamento nenhum sub-produto aromático do 2,4-D permanece em solução. O cromatograma obtido da amostra injetada em 180 minutos reduz-se a linha base, com exceção do pico do sulfato de potássio.

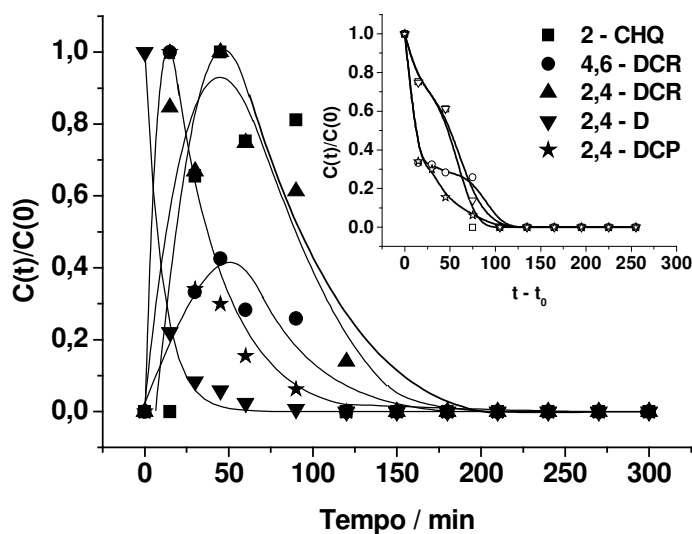


Figura 4.50. Gráfico da concentração normalizada vs. tempo para os sub-produtos de degradação do 2,4-D, para o processo combinado $H_2O_2/UV/Fe^{2+}$.

O aumento acentuado da concentração dos sub-produtos coincide com o início da decomposição dos mesmos. Até este momento do processo, as curvas de concentração apresentam um ponto de inflexão no qual a taxa de degradação dos intermediários comanda

o processo. Considerando este ponto como t_0 e comparando as curvas de degradação dos intermediários verifica-se que o decaimento da concentração se comporta como um decaimento exponencial, assim como a concentração do 2,4-D. Este comportamento é mostrado no gráfico em detalhe da **Figura 4.50**. Uma cinética de pseudo-primeira ordem neste tipo de processo é uma indicação da presença de um excesso de radicais hidroxila resultantes da decomposição do H_2O_2 , que é mais eficiente quando comparado com o processo não-catalisado.

Os subprodutos identificados nos ensaios realizados em bancada foram também obtidos nos ensaios realizados no reator, porém com algumas variações nas taxas e no tempo necessário para degradação do 2,4-D. Os cromatogramas estudados no reator foram àqueles obtidos em meio ácido catalisado e não-catalisado por radiação UV, considerando uma melhor performance de degradação quando comparado com o meio básico.

Na **Figura 4.51a a d** são apresentados os cromatogramas obtidos durante o processo de eletrólise. O Pico 1, relativo ao 2,4-D, no tempo de retenção de 7,7 minutos, decresce rapidamente e o Pico 2, no tempo de 8,8 minutos, é resultado do primeiro ataque do radical hidroxila formando o 2,4-diclorofenol (2,4-DCP). Outros derivados hidroxilados podem ser observados nos Picos 3, no tempo de retenção de 5,8 minutos, e 4, no tempo de retenção de 4,0 minutos, o 2,4-diclororesorcinol (2,4-DCR) e o 4,6- diclororesorcinol (4,6-DCR), respectivamente. O Pico 5, em 3,1 minutos, representa o estágio de cloração e formação da 2-diclorohidroquinona (2-CHQ). O Pico 6, em 2,7 minutos, corresponde a formação da 2-clorobenzoquinona (2-CBQ). Os sub-produtos apresentados são os principais, mas não os únicos formados durante a reação de hidroxilação do 2,4-D, como pode ser observado na sobreposição dos picos, como mostrado no Pico 4.

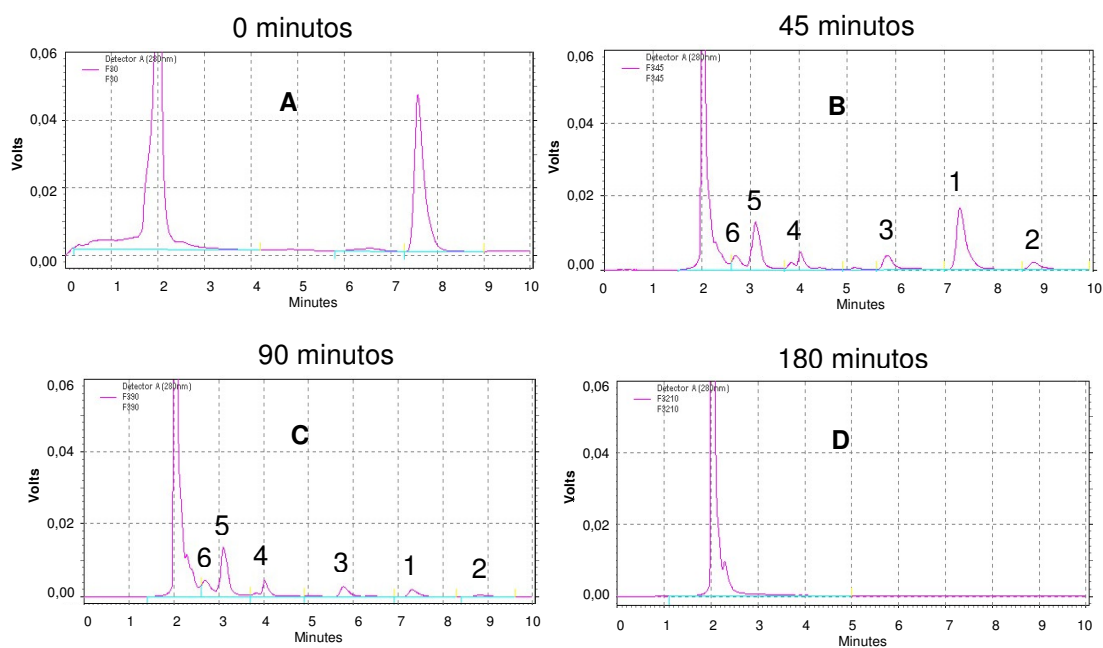


Figura 4.51. Cromatogramas da evolução dos intermediários do 2,4-D nos tempos **a)** 0, **b)** 45, **c)** 90 e **d)** 180 minutos. Degradação via H_2O_2 , pH 2,5, em meio não-catalisado.

Na **Figura 4.52** é apresentada a evolução da concentração normalizada dos derivados do 2,4-D. Como pode ser observado não há derivados aromáticos remanescentes na solução após 3 horas de eletrólise. Porém não significa que todos os compostos foram mineralizados. O fato de haver uma redução do COT de menos de 20 %, nos mostra que há produtos alifáticos no meio.

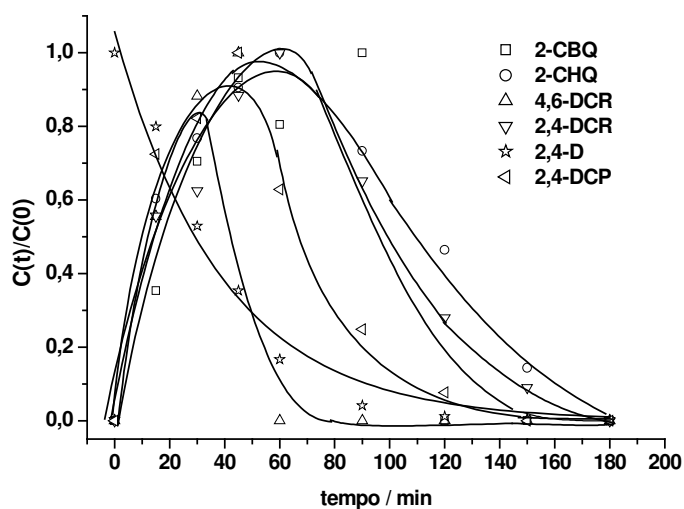


Figura 4.52. Gráfico da concentração normalizada vs. tempo dos compostos intermediários do 2,4-D, para o processo não-catalisado H_2O_2 , pH 2,5.

Para fins comparativos foi realizado ensaio de degradação do 2,4-D em meio ácido catalisado com radiação UV. A **Figura 4.53** mostra que o tempo necessário para degradação dos intermediários aromáticos foi reduzido.

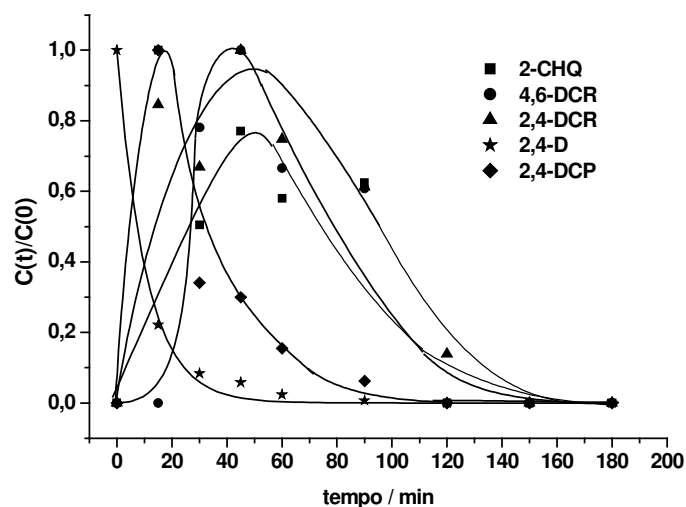


Figura 4.53. Gráfico da concentração normalizada vs. tempo dos compostos intermediários do 2,4-D, para o processo catalisado H_2O_2/UV , pH 2,5.

Os intermediários desaparecem em 150 minutos de eletrólise. Considerando que o tempo de eletrólise entre o processo catalisado e não-catalisado é bastante pequeno, o processo catalisado não apresentaria maiores vantagens em relação ao outro, contudo a redução na concentração do COT foi de 40 % em 180 minutos de processamento, em comparação com o processo não catalisado, onde a redução do COT foi de apenas 20 %.

Por último foram realizados ensaios de degradação com adição de íons Fe^{2+} na presença e na ausência de radiação UV. O tempo de eletrólise necessário para os intermediários do 2,4-D serem degradados, foi reduzido substancialmente. Em menos de 30 minutos os intermediários aromáticos não eram mais detectados nos cromatogramas, como pode ser observado na **Figura 5.55**.

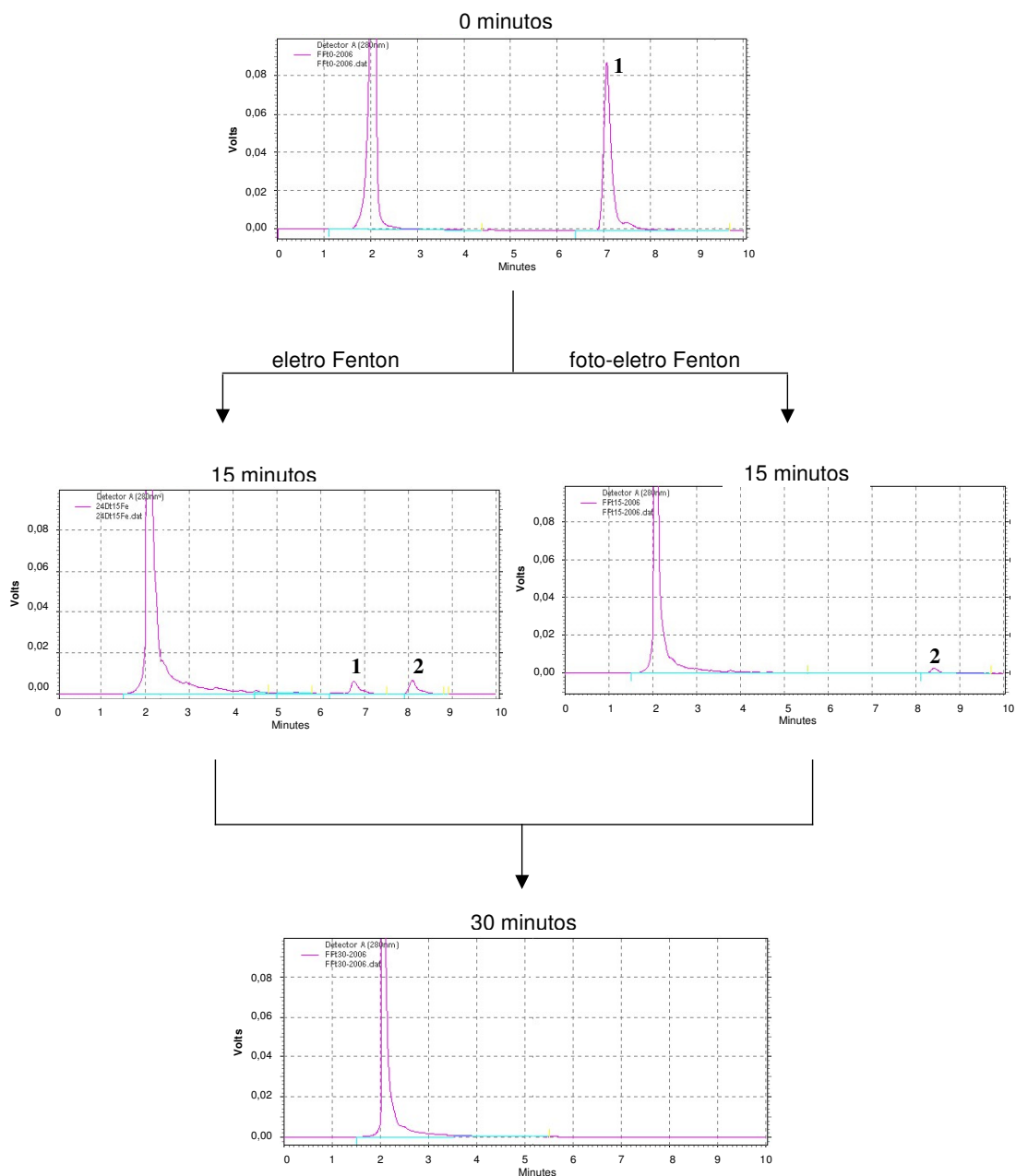


Figura 5.54. Cromatogramas da evolução dos intermediários do 2,4-D nos tempos 0, 15 e 30 minutos. Degradação via $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$, pH 2,5.

Considerando as informações obtidas nos cromatogramas e relacionando com os resultados relatados na literatura (Brillas *et al.*, 2000; Oturan, 2000) foi possível propor uma rota de degradação para o 2,4-D.

Analisando o mecanismo proposto na **Figura 4.55** conclui-se que duas diferentes rotas de degradação para o 2,4-D são possíveis. Pela rápida adição eletrofílica do radical hidroxila ao anel aromático, ocorre a formação do radical ciclohexadienil. Este radical pode sofrer diferentes tipos de reações como dimerização, desprotonação, oxidação, entre outros, de acordo com as características do meio reacional. Sob as condições usadas nos ensaios, na presença de oxigênio, o meio torna-se oxidante levando a formação do 2,4-DCR.

Simultaneamente, tem-se a quebra da cadeia carbônica lateral, levando a formação da molécula do 2,4-DCP que sofre um segundo ataque eletrofílico pelo radical hidroxila, levando a formação de derivados hidroxilados, entre eles o 4,6-DCR.

A formação do 2-CHQ e do 2-CBQ sugere a existência de um processo de descloração. O ataque do radical hidroxila ao cloro, leva a formação do radical ciclohexadienil, provocando a saída do cloreto.

A formação de quinonas é muito comum em processos de hidroxilação em meio oxidante. A molécula de 2-CBQ é formada pela oxidação da molécula de 2-CHQ.

As análises de COT e os cromatogramas obtidos indicam que os sub-protudos do 2,4-D continuam sofrendo ataque do radical hidroxila, levando a formação de compostos alifáticos, ácidos carboxílicos e terminando a reação com CO₂ e água.

Capítulo 5

Conclusões

A eletrogeração de peróxido de hidrogênio via redução de oxigênio a partir de uma solução aquosa saturada com O_2 mostrou-se um eficiente método de controle da concentração de poluentes orgânicos em soluções aquosas. Nos ensaios de bancada os parâmetros ótimos encontrados para um valor máximo de eletrogeração de H_2O_2 são: potencial de $-1,6\text{ V vs. ECS}$, rotação do eletrodo de 900 rpm e temperatura da solução de $8 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, tanto para os ensaios em meio ácido quanto para os testes em meio básico.

Os ensaios voltamétricos preliminares em eletrodo de disco rotatório de CVM mostraram que o herbicida não sofre qualquer tipo de reação redox na superfície do mesmo.

A constante de degradação do 2,4-D variou de $0,9 \times 10^{-5}$ a $6,3 \times 10^{-5}\text{ m s}^{-1}$ dependendo do catalisador usado UV ou UV/ Fe^{2+} e do pH do meio.

A redução no valor do COT foi favorecida pelo meio ácido, onde observou-se uma diminuição de 69,4 % da concentração, pelo processo combinado UV/ Fe^{2+} . Este resultado, apesar de bastante satisfatório, é uma indicação de que alguns dos derivados do 2,4-D estão remanescentes em solução, mesmo após 5 horas de ensaio.

Os resultados obtidos na otimização do reator piloto mostraram que os melhores valores para eletrogeração do peróxido de hidrogênio são: potencial $-1,6\text{ V vs. Pt}$, vazão de fluido de 500 L h^{-1} e vazão de O_2 de 6 L min^{-1} , além do uso de O_2 e não de ar sintético.

A reação de redução do oxigênio para eletrogeração de H_2O_2 no reator apresentou um controle misto, por transferência de carga e transporte de massa.

Sob condições otimizadas de operação do reator eletroquímico, seis diferentes processos foram avaliados na degradação de 100mg L^{-1} de 2,4-D. Em meio básico, na ausência e na presença de radiação UV, e em meio ácido, também na ausência e na presença de radiação UV, na presença do reagente de Fenton e combinado UV/Fenton.

De todos os processos estudados, o que apresentou maior eficiência de degradação foi o processo combinado UV/Fenton, em meio ácido. Pelas análises de CLAE, após 15 minutos do início do processo mais nenhum composto, 2,4-D ou subprodutos, foi detectado. E em 5 horas de ensaio a redução da DQO e de COT foi de 98,2 e 95,3 %, respectivamente.

Os valores obtidos para constante de redução do COT para os dois processos mais eficientes de degradação do 2,4-D em meio ácido, H_2O_2/Fe^{2+} e $H_2O_2/UV/Fe^{2+}$, foram de $9,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $1,75 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, mostrando uma melhora significativa na combustão de orgânicos com a incidência de radiação UV.

Considerando os resultados obtidos por cromatografia líquida e as análises por CG-EM, foi proposto um mecanismo de degradação para o 2,4-D, com a presença de cloroderivados estáveis, como o 2,4-diclorofenol, 2,4-diclororesorcinol, 2-clorohidroquinona e 4,6-diclororesorcinol, que geraram produtos alifáticos mais facilmente biodegradáveis, ao contrário do 2,4-D.

Referências Bibliográficas

AL ANANZEH, N.; BERGENDAHL, J. A.; THOMPSON, R. W. Kinetic model for the degradation of MTBE by Fenton's oxidation. **Environmental Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 40-47, 2006.

ALMEIDA, N. F. **Química dos Pesticidas**. Instituto Biológico de São Paulo, edição do Fundo de Pesquisa do Instituto de Biologia, p. 196-197, 1962.

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

ALVAREZ-GALLEGOS, A.; PLETCHER, D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 14, p. 2483-2492, 1999.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINO, R. L.; DI IGLIA, R. A.; SANCHES, C. G.; AVACA, L. A. Comparative study of commercial oxide electrodes performance in electrochemical degradation of organics in aqueous solutions. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 1, p. 60-65, 2002.

BOCKRIS, J. O'M; SRINIVASAN, S. **Fuel Cells: their electrochemistry**. Mc Graw-Hills, 437, 1969.

BRILLAS, E.; BASTIDA, R. M.; LLOSA, E.; CASADO, C. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for waste-water treatment using a carbon-ptfe o-2-fed cathode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 6, p. 1733-1741, 1995.

BRILLAS, E.; MUR, E.; CASADO, J. Iron (II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O-2-fed cathode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 3, p. L49-L53, 1996.

BRILLAS, E.; SAUDELA, R.; CASADO, J. Peroxi-coagulation of aniline in acidic medium using an oxygen diffusion cathode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 7, p. 2374-2379, 1997.

BRILLAS, E.; MUR, E.; SALUEDA, R.; SANCHES, L. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 16, n. 1, p. 31-42, 1998.

BRILLAS, E.; CALPE, J. C.; CASADO, J. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. **Water Research**, v. 34, n. 8, p. 2253-2262, 2000.

BRILLAS, E.; BANOS, 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. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 12, p. 1697-1705, 2003.

BRILLAS, E.; BANOS, M. A.; CAMPS, S.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M. Catalytic effect of Fe^{2+} , Cu^{2+} and UVA light on the electrochemical degradation of nitrobenzene using and oxygen-diffusion cathode. **New Journal of Chemistry**, v. 28, n. 2, p. 314-322, 2004a.

BRILLAS, E.; CABOT, P. L.; RODRÍGUEZ, R. A.; ARIAS, C.; GARRIDO, J. A.; OLIVER, R. Degradation of the herbicide 2,4-DP by catalyzed ozonation using the $O^{\cdot-3}/Fe^{2+}/UVA$ system. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 51, n. 2, p. 117-127, 2004b.

CASADO, J.; FORNAGUERA, J.; GALAN, M. I. Mineralization of aromatics in water by sunlight-assisted electro-Fenton technology in a pilot reactor. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 6, p. 1843-1847, 2005.

CHEMELLEC Cell- BEWT (Water Engineering) Ltd., England, EnviroCell- Deutsche Carbone, Germany; Retec Cell, EES Corporation, USA; FM Cell, Electrosynthesis, USA.

CONTRERAS, D.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, J. Veratryl alcohol degradation by a catechol-driven Fenton reaction as lignin oxidatio by brow-rot fungi model. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 57, n. 1, p. 63-68, 2006.

DA POZZO, A.; DI PALMA, L.; MERLI, C.; 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**, v. 35, n. 4, p. 413-419, 2005.

DAVISON, J. B.; KACSIR, J. M.; PEERCELANDERS, P. J.; JASINSKI, R. A voltammetric investigation of oxygen reduction in a trickle bed cell using graphite chip and RCV cathodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, n. 7, p. 1497-1501, 1983.

DELEON, C. P.; PLETCHER, D. Removal of formaldehyde From Aqueous-Solutions Via Oxygen Reduction using a Reticulated Vitreous Carbon Cathode Cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, n. 4, p. 307-314, 1995.

DO, J-S.; CHEN, C-P. *In situ* oxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 140, n. 6, p. 1632-1637, 1993.

DO, J-S.; CHEN, C-P. *In situ* oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, n. 9, p. 936-942, 1994.

ELMALEH, S.; DROGUI, P.; RUMEAU, M.; BERNARD, C.; RAMBAUD, A. Hydrogen peroxide production by water electrolysis: application to disinfection. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 877-882, 2001.

GOODELL, B.; QIAN, Y. H.; JELLISON, J.; RICHARD, M. Decolorization and degradation of dyes with mediated Fenton reaction. **Water Environment Research**, v. 76, n. 7, p. 2703-2707, 2004.

GYENGE, E. L.; OLOMAN, W. Electrosynthesis of hydrogen peroxide in acidic solutions by mediated oxygen reduction in a three-phase (aqueous/organic/gaseous) system - Part I: Emulsion structure, electrode kinetics and batch electrolysis. **Journal Of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 8, p. 655-663, 2003a.

GYENGE, E. L.; OLOMAN, 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**, v. 33, n. 8, p. 665-674, 2003b.

GYENGE, E. L.; OLOMAN, W. The surfactant-promoted electroreduction of oxygen to hydrogen peroxide - Reactor engineering aspects. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 3, p. D42-D53, 2005.

HARRINGTON, T.; PLETCHER, D. The removal of low levels of organics from aqueous solution using Fe^{2+} and hydrogen peroxide formed *in situ* at gas diffusion electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n. 8, p. 2983-2989, 1999.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361-377, 1993.

IRMAK, S.; YAVUZ, H. I.; ERBATUR, O. Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 63, n. 3-4, p. 243-248, 2006.

JEONG, J.; YOON, J. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. **Water Research**, v. 39, n. 13, p. 2893-2900, 2005.

JORNAL FOLHA DE SÃO PAULO – FOLHA CIÊNCIA. **Poluentes ameaçam megareserva de água**. 21 de agosto de 2002.

KHAN, E.; BABCOCK, R. W.; HSU, T. M.; LIN, H. Mineralization and biodegradability enhancement of low level p-nitrophenol in water using Fenton's reagent. **Journal of Environmental Engineering-Asce**, v. 131, n. 2, p. 327-331, 2005.

KUNDU, S.; PAL, A.; DIKSHIT, A. K. UV induced degradation of herbicide 2,4-D: kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 44, n. 2, p. 121-129, 2005.

KWAN, C. Y.; CHU, W. Reaction mechanism of photoreduction of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in surfactant micelles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 6, p. 1645-1651, 2005.

LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Removal of Zn²⁺ from chloride medium using a porous electrode: current penetration within the cathode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 61-70, 2000.

LEDGER, T.; PIEPER, D. H.; GONZALEZ, B. Chlorophenol hydroxylases encoded by plasmid pJP4 differentially contribute to chlorophenoxy acetic acid degradation. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 72, n. 4, p. 2783-2792, 2006.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water-treatment. **Chemical Review**, v. 9, n. 3, p. 671-698, 1993.

MERIC, S.; SELCUK, H.; GALLO, M.; BELGIORNO, V. Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent. **Desalination**, v. 173, n. 3, p. 239-248, 2005.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Dissertação, Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 16-17, 2002.

MIERZWA, J. C.; ESPANHOL, I. **Água na indústria – Uso racional e reuso**, Oficina de Textos, São Paulo, p. 9-22, 2005.

NAGASE, H.; PATTANASUPONG, A.; SUGIMOTO, E.; TANI, K.; NASU, M.; HIRATA, K.; MIYAMOTO, K. Effect of environmental factors on performance of immobilized consortium system for degradation of carbendazim and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in continuous culture. **Biochemical Engineering Journal**, v. 29, n. 1-2, p. 163-168, 2006.

OLIVEIRA BRETT, A. M. O.; BRETT, C. **Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. Livraria Almeida, Coimbra, p. 389, 1996.

OLOMAN, C. Trickle bed electrochemical reactors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 126, n.11, p. 1885-1892, 1979.

OLOMAN, C.; WATKINSON, A. P. Hydrogen-peroxide production in trickle-bed electrochemical reactors. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 9, n. 1, p. 117-123, 1979.

OTURAN, M. A. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for *in situ* destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 4, p. 475-482, 2000.

PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1107-1116, 2005.

PELLER, J.; WIEST, O.; KAMAT, P. V. Hydroxyl radical's role in the remediation of a common herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 50, p. 10925-10933, 2004.

PROGRAMA DE DEFESA AMBIENTAL RURAL – **Textos Orientados**. Ministério do Meio Ambiente, 2001.

RAGNINI, C. A. R. **Desenvolvimento e otimização de reatores com eletrodos tridimensionais para eletrogeração de H₂O₂**. Novembro de 2001, Tese, Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, 2001.

REISCH, M. S. High Demand, Low Price Hurt Hydrogen-Peroxide Producers. **Chemical & Engineering News**, v. 73, n. 5, p. 15-16, 1995.

RODRIGUEZ, J.; PARRA, C.; CONTRERAS, D.; FREER, J.; BAEZA, J. Dihydroxybenzenes: driven Fenton reactions. **Water Science And Technology**, v. 44, n. 5, p. 251-256, 2001.

RODRIGUEZ, J.; CONTRERAS, D.; OVIEDO, C.; FREER, J.; BAEZA, J. Degradation of recalcitrant compounds by catechol-driven Fenton reaction. **Water Science And Technology**, v. 49, n. 4, p. 81-84, 2004.

SEQUEIRA, C. A. C. **Environmental Oriented Electrochemistry**. New York: Elsevier, p. 111-115, 1994.

SPITZER, M. **Eletroxidação de cloranfenicol e outros poluentes orgânicos utilizando reatores eletroquímicos, constituídos de anodos tipo DSA[®] ou de diamante dopado com boro (DDB)**. Setembro de 2005, Tese, Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, 2005.

TORRADES, F.; GARCIA-MONTANO, J.; GARCIA-HORTAL, J. A.; NUNEZ, L.; DOMENCH, X.; PERAL, J. Decolorization and mineralization of homo- and hetero-bireactive dyes under Fenton and photo-Fenton conditions. **Coloration Technology**, v. 120, n. 4, p. 188-194, 2004.

TRILLAS, M.; PERAL, J.; DOMÉNECH, X. Redox photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 5, p. 377-387, 1995.

TUNDISI, J. G. Limnologia e gerenciamento integrado de recursos hídricos: avanços conceituais e metodológicos. **Revista Ciência & Ambiente**. Santa Maria: Universidade Estadual de Santa Maria, v. 1, n. 21, p. 09-20, Julho/Dezembro, 2000.

VROUMSIA, T.; STEIMAN, R.; SEIGLE-MURANDI, F.; BENOIT-GUYOD, J. L. Fungal bioconversion of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP). **Chemosphere**, v. 60, n. 10, p. 1471-1480, 2005.

XU, X. R.; ZHAO, Z. Y.; LI, X. Y.; GU, J. D. Chemical oxidative degradation of methyl tert-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 55, n. 1, p. 73-79, 2004.

WANG, Q. Q.; LEMLEY, A. T. Kinetic model and optimization of 2,4-D degradation by anodic Fenton treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 22, p. 4509-4514, 2001.

WANG, A. M.; QU, J. H.; RU, J.; LIU, H. J.; GE, J. T. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro- Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 3, p. 227-233, 2005.

WILSON, S. Peroxygen Technology in the Chemical-Industry. **Chemistry & Industry**, v. 7, p. 255-258, 1994.

WORTHING, C. R.; HANCE, R. J. **The Pesticide Manual**, British Crop Protection Council, 9th, p. 218-219, 1991.

YASMAN, Y.; BULATOV, V.; GRIDIN, V. V.; AGUR, S.; GALIL, N.; ARMON, R.; SCHECHTER, I. A new sono-electrochemical method for enhanced detoxification of hydrophilic chloroorganic pollutants in water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, n. 6, p. 365-372, 2004.

YASMAN, Y.; BULATOV, V.; RABIN I.; BINETTI, M.; SCHECHTER, I. Enhanced electro-catalytic degradation of chloroorganic compounds in the presence of ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 13, n. 3, p. 271-277, 2006.