

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Júlio Fabbri
Pereira E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 19.10.2009


ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo da Oxidação do Herbicida Ácido 2,4- diclorofenoxiacético Utilizando Eletrodos de Óxidos Térmicos

Autor: Júlio Fabbri Pereira
Orientador: Rodnei Bertazzoli

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Estudo da Oxidação do Herbicida Ácido 2,4- diclorofenoxiacético Utilizando Eletrodos de Óxidos Térmicos

Autor: Júlio Fabbri Pereira
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, 2009
S.P. – Brasil

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

P414e Pereira, Júlio Fabbri
 Estudo da oxidação do herbicida ácido 2,4-
 diclorofenoxiacético utilizando eletrodos de óxidos
 térmicos: estudo da oxidação do herbicida ácido 2,4-
 diclorofenoxiacético utilizando eletrodos de óxidos
 térmicos / Júlio Fabbri Pereira. --Campinas, SP: [s.n.],
 2009.

 Orientador: Rodnei Bertazzoli.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

 1. Eletrodos de oxidos. 2. Oxidação eletrolítica. 3.
 Herbicidas . 4. Ácido diclorofenoxiacético. I.
 Bertazzoli, Rodnei. II. Universidade Estadual de
 Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III.
 Título.

Título em Inglês: Study of the oxidation of 2,4-dchlorophenoxyacetic herbicide
 using thermal oxide electrodes: study of the oxidation of 2,4-
 dchlorophenoxyacetic herbicide using thermal oxide electrodes
Palavras-chave em Inglês: Oxide electrodes, Electrolytic oxidation, Herbicides,
 Dichlorophenoxyacetic
Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação
Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica
Banca examinadora: Artur de Jesus Motheo, Cristiane de Arruda Rodrigues
Data da defesa: 19/02/2009
Programa de Pós Graduação: Engenharia mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADEMICO

**Estudo da Oxidação do Herbicida Ácido 2,4-
diclorofenoxiacético Utilizando Eletrodos de
Óxidos Térmicos**

Autor: Júlio Fabbri Pereira

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

Prof. Dr. Artur de Jesus Møthio

Universidade de São Paulo - São Carlos- Instituto de Química

Profa. Dra. Cristiane de Arruda Rodrigues

Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica – DEMA

Campinas, 19 de fevereiro de 2009

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Rodnei Bertazzoli pela orientação e ajuda no desenvolvimento deste trabalho. Aos meus colegas do Laboratório de Engenharia Eletroquímica-FEM.

Aos professores da Unicamp pela minha formação acadêmica.

Aos meus irmãos de república pelo incentivo, em especial a Tiago Perez Vieira pelos conselhos.

Aos meus pais.

A CNPQ pelo financiamento do projeto.

Seja humilde, e permanecerás íntegro. Curva-te, e permanecerás ereto.

Esvazia-te, e permanecerás repleto. Gasta-te, e permanecerás novo.

Do Tão Te King, o livro sagrado de Lao Tse

RESUMO

PEREIRA, Júlio Fabbri, *Estudo da Oxidação do Herbicida Ácido 2,4-diclorofenoxiacético Utilizando Eletrodos de Óxidos Térmicos*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 63 p. Dissertação (Mestrado)

Neste trabalho foi comparado o desempenho de diferentes tipos de eletrodos de óxidos térmicos, sendo eles o $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$, $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ e $\beta\text{-PbO}_2$ na eletro-oxidação do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético. Como eletrodo auxiliar foi utilizado uma placa de platina, e os experimentos se seguiram em meio aquoso, pH 3,5, solução de sulfato de potássio como eletrólito suporte. Os ensaios foram realizados usando valores constantes de densidades de correntes, impostas por um potenciostato/galvanostato PGSTAT 20 da Autolab. A redução da concentração do herbicida foi acompanhada por cromatografia líquida de alta performance e o carbono orgânico total obtido pelo equipamento TOC-5000A da Shimadzu. Durante os experimentos, o eletrólito foi amostrado em intervalos de tempo regulares e injetados no cromatógrafo para o estabelecimento de perfis de decaimento com o tempo de experimento. O material de eletrodo que apresentou o melhor desempenho na redução da concentração do 2,4-D e maior taxa de redução do carbono orgânico total foi o $\beta\text{-PbO}_2$, sendo aplicado uma densidade de 50 mA cm^{-2} . O eletrodo que mostrou o processo mais lento de oxidação foi $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ e, por esta razão, apresentou o maior número de compostos intermediários ao mesmo tempo na solução. Os sub-produtos da oxidação identificados foram alguns cloro derivados estáveis, como o 2-clorobenzoquinona (2-CBQ), 2-clorohidroquinona (2-CHQ), 4,6-diclororesorcinol (4,6-DCR), 2,4-diclororesorcinol (2,4-DCR), 2,4-diclorofenol (2,4-DCF). Os experimentos mostraram que a

taxa de remoção do 2,4-D e de seus derivados depende tanto do material do eletrodo, quanto do valor da densidade de corrente empregada na eletrólise.

Palavras-chave

- Eletrodos de óxidos, oxidação eletrolítica, herbicidas, ácido diclorofenoxiacético

ABSTRACT

PEREIRA, Júlio Fabbri, *Study of the Oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide Using Thermal Oxide Electrodes*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 63 p. Dissertação (Mestrado)

In this work the performance of different types of thermal oxide electrodes, which were the 70TiO₂/30RuO₂, 60Ta₂O₅/40IrO₂ and β-PbO₂ in the electro-oxidation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic. A plate of platinum was used as auxiliary electrode, and the experiments were followed in water, pH 3.5, solution of potassium sulfate as electrolyte support. The tests were performed using constant values of density of current, imposed by a potenciostat / galvanostatic PGSTAT 20 from Autolab. The reduction of the concentration of the herbicide was monitored by high performance liquid chromatography and total organic carbon obtained by the equipment of the Shimadzu TOC-5000A. During the experiments, the electrolyte was sampled at regular time intervals and injected into the chromatograph for the establishment of profiles of decay with time of experiment. The material of electrode that showed the best performance in reducing the concentration of 2,4-D and greater rate of reduction of total organic carbon was the β-PbO₂, applied a density of 50 mA cm⁻². The electrode that showed a slowest process of oxidation was 60Ta₂O₅/40IrO₂ and, therefore, had the largest number of compounds intermediaries at the same time in the solution. The sub-products of oxidation were identified some chlorine stable derivatives, as the 2-chlorbenzoquinone (2-CBQ), 2-chlorhidroquinone (2-CHQ), 4,6-dichlorresorcinol (4,6-DCR), 2,4-dichlorresorcinol (2,4-DCR), 2,4-dichlorphenol (2,4-

DCF). The experiments showed that the rate of removal of 2,4-D and its derivatives depends on the material of electrode, as the value of the density of current used in electrolysis.

Key words

Oxide electrodes, Electrolytic oxidation, Herbicides, dichlorophenoxyacetic acid

Índice

Lista de Figuras.....	xii
Lista de Tabelas.....	xv
Nomenclatura.....	xvi

Capítulo 1

Introdução.....	01
A Cana de açúcar no Brasil de hoje.....	03
O Herbicida estudado.....	06
O Processo de oxidação eletroquímica.....	08
Objetivos do trabalho.....	08

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica.....	09
----------------------------	----

Capítulo 3

Matérias e Métodos.....	19
Caracterização dos eletrodos.....	19
Ensaio de degradação.....	20

Monitoramento da concentração do herbicida e de seus sub-produtos.....	21
Determinação do carbono orgânico total.....	22

Capítulo 4

Resultados e Discussão.....	24
Redução da concentração de 2,4-D.....	24
Estudo cinético de degradação do 2,4-D.....	26
Formação de subprodutos de degradação.....	28
Monitoramento do carbono orgânico total.....	41

Capítulo 5

Conclusões.....	44
Sugestões para próximos trabalhos.....	44

Referências Bibliográficas.....	45
--	-----------

Apêndice.....	53
----------------------	-----------

Lista de Figuras

Figura 1.1. Fórmula estrutural do 2,4-D.....	07
Figura 3.1 . Foto da célula eletroquímica mostrando a jaqueta lateral para refrigeração e o eletrodo de trabalho posicionado na base.....	21
Figura 3.2. Cromatograma obtido para o herbicida em solução de K_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, na concentração de 50 mg L^{-1}	22
Figura 4.1: Decaimento da concentração normalizada do 2,4-D usando eletrodo de $60Ta_2O_5/40IrO_2$ em função da densidade de corrente. Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50 mg L^{-1}	26
Figura 4.2: Decaimento da concentração normalizada do 2,4-D usando o eletrodo de $Ti/70TiO_2/30RuO_2$ em função da densidade de corrente. Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50 mg L^{-1}	26
Figura 4.3: Decaimento da concentração normalizada do 2,4-D usando o eletrodo de $Ti/\beta\text{-PbO}_2$ em função da densidade de corrente. Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50 mg L^{-1}	27

Figura 4.4: Varredura linear de potencial sobre os três eletrodos em 0,3 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ , pH 3,5, 25°C, sem herbicida, mostrando as diferenças entre os potenciais para evolução de oxigênio. Velocidade de varredura = 20 mV.s ⁻¹	27
Figura 4.5: Voltametria cíclica dos eletrodos de 60Ta ₂ O ₅ /40IrO ₂ , Ti/70TiO ₂ /30RuO ₂ e Ti/β-PbO ₂ em 0,3 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ , pH 3,5, 25°C, sem herbicida. Velocidade de varredura = 20 mV s ⁻¹ , 0,0 a 1,0 V	28
Figura 4.6: Comparação do desempenho dos eletrodos no decaimento da concentração normalizada do 2,4-D, na densidade de 50 mA.cm ⁻²	29
Figura 4.7: Comparação do desempenho dos eletrodos no decaimento da concentração normalizada do 2,4-D. Solução 0,3 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ , pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50mg L ⁻¹	29
Figura 4.8: Gráfico de ln[C(t)/C(0)] vs. tempo para os experimentos utilizando os eletrodos de 60Ta ₂ O ₅ /40IrO ₂ e Ti/70TiO ₂ /30RuO ₂ ambos na densidade de 125mA.cm ⁻² , Ti/β-PbO ₂ na densidade de 50mA.cm ⁻² . Solução 0,3 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ , pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50mg L ⁻¹	31
Figura 4.9: Gráfico de ln[C/C ₀] vs. tempo para os experimentos utilizando os eletrodos de 60Ta ₂ O ₅ /40IrO ₂ , Ti/70TiO ₂ /30RuO ₂ Ti/β-PbO ₂ , na densidade de 50 mA.cm ⁻²	32
Figura 4.10: Cromatograma obtido no experimento com o eletrodo de irídio na densidade de corrente de 75mA.cm ⁻² , nos tempos 0 (—), 90 min (—), 210 min (—), 240 min (—)	35
Figura 4.11: Cromatograma ampliado obtido no experimento com o eletrodo de irídio na densidade de corrente de 75mA.cm ⁻² , nos tempos 0 (—), 90 min (—), 210 min (—), 240 min (—)	35

Figura 4.12: Cromatograma ampliado obtido no experimento com o eletrodo de irídio na densidade de corrente de 75 mA.cm^{-2} , nos tempos 0 (—), 90 min (—), 210 min (—), 240 min (—).....	36
Figura 4.13: Decaimento da área normalizada do 2,4-D e subprodutos utilizando o eletrodo $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ na densidade de 100mAcm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50mg L^{-1}	37
Figura 4.14: Decaimento da área normalizada do 2,4-D e subprodutos utilizando o eletrodo $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ na densidade de 75mAcm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50mg L^{-1}	38
Figura 4.15 : Decaimento da área normalizada dos subprodutos desconhecidos utilizando o eletrodo $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ na densidade de 100mAcm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50mg L^{-1}	38
Figura 4.16 : Decaimento da área normalizada dos subprodutos desconhecidos utilizando o eletrodo $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ na densidade de 75 mAcm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50mg L^{-1}	39
Figura 4.17: Decaimento da área normalizada do 2,4-D e subprodutos utilizando o eletrodo $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ na densidade de 100mAcm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50mg L^{-1}	40
Figura 4.18: Decaimento da área normalizada do 2,4-D e subprodutos utilizando o eletrodo $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ na densidade de 50mAcm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50mg L^{-1}	41
Figura 4.19: Decaimento do carbono orgânico total vs. tempo para os experimentos utilizando os eletrodos de $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ e $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ ambos na densidade de 125 mA.cm^{-2} , $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ na densidade de 50 mA.cm^{-2}	42
Figura 4.20: Decaimento do carbono orgânico total vs. tempo para os experimentos utilizando os eletrodos de $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$, $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ e $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ na densidade de 50mA.cm^{-2}	42

Lista de Tabelas

Tabela 1: Agrotóxicos usados no cultivo da cana de açúcar.....	05
Tabela 2.1: Potenciais padrão de formação de alguns oxidantes químicos.....	16
Tabela 4.1 : Resultados obtidos na linearização dos dados de decaimento da concentração do 2,4-D. Solução 0,3 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ , pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50mg L ⁻¹	31
Tabela 4.2: Resultados obtidos na linearização dos dados de decaimento da concentração do 2,4-D. Solução 0,3 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ , pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50mg L ⁻¹	32
Tabela 4.3. Tempos de retenção do herbicida 2,4-D e seus intermediários na análise por cromatografia líquida de alto desempenho, nas condições descritas no capítulo 3.....	34

Nomenclatura

A – área (m^2)

A_e – área específica (m^2)

ads– adsorvido

C – concentração ($mg L^{-1}$)

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

CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência

COT – carbono orgânico total

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

DQO – demanda química de oxigênio

E – potencial (V)

ECS – eletrodo de calomelano saturado

I – corrente elétrica (A)

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 ($g mol^{-1}$)

s – segundo

t – tempo

UV – ultra-violeta

V – volume (mL)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental causada pelo uso crescente de agrotóxicos na agricultura, tanto no Brasil quanto em escala mundial, tem gerado grandes preocupações.

Estatísticas mostram que houve um aumento de 276,2% no consumo de agrotóxicos no país, ao passo que a área ocupada com lavouras agrícolas expandiu apenas 76%, entre 1964 e 1991. No final da década de 90, a comercialização de agroquímicos atingiu a cifra de US\$2,5 bilhões representando um aumento de 163% apenas 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 mecanização do plantio (Programa de Defesa Ambiental Rural, 2001).

O uso intensivo de insumos químicos tem um elevado potencial de impacto 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 resíduos de formulações; lavagem dos equipamentos de pulverização em águas de riachos, rios e lagoas; culturas feitas à margem dos corpos d'água; 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). Já em 2001, estudos mostravam 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, apresentava indícios de contaminação por agrotóxicos (Jornal Folha de São Paulo, 2001).

Nesse cenário o Brasil, que desde a década de 1970 já era reconhecido como pioneiro no uso de etanol de cana de açúcar como combustível, passa no momento pelo seu “segundo Pro-Álcool” com o domínio da tecnologia de motores bi-combustível. Devido à necessidade de maior controle sobre as emissões de gases que provoquem o efeito estufa e pela potencial redução das reservas mundiais de combustível fóssil, o exemplo do Brasil deve ser seguido por outros países. Muitos deles já estão misturando álcool à gasolina em proporções crescentes. A tendência é a de que a demanda por etanol deve aumentar e o Brasil deve tornar-se um exportador. Com isso, a área de cultivo da cana deve aumentar, e com ela o uso dos agrotóxicos.

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 (<http://www.herbario.com.br/bot/toxicologia/biodegre>, 2006; Severn e Bollard, 1990).

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 (Jonatan, 1989; Lara e Batista, 1992).

A persistência dessas substâncias químicas no ambiente é resultado da quase ausência de processos naturais que modifiquem a estrutura química dos compostos e promovam a sua

decomposição e dissipação. Uma vez no ambiente, seus resíduos podem tornar-se um risco para todo o ecossistema (Machado, Avaca e Mazo, 2005; <http://www.upf.br/rbherbidas>, 2006).

A CANA DE AÇÚCAR NO BRASIL DE HOJE

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento, no Brasil foram plantados 7 milhões de hectares de cana de açúcar (Safrá 2008), sendo que a região centro-sul teve um aumento de 14,3% na área plantada em relação ao ano de 2007. Além de produtos de alto valor alimentício, o processamento da cana de açúcar resulta em biocombustíveis, fonte de energia limpa e renovável. Cada tonelada tem um potencial energético equivalente ao de 1,2 barril de petróleo.

O Brasil é o maior produtor do mundo de cana de açúcar, seguido pela Índia e Austrália. Na média, 55% da produção de cana de açúcar brasileira é transformada em álcool e 45% em açúcar. Planta-se cana, no Brasil, nas regiões Centro-Sul e Norte-Nordeste, o que possibilita dois períodos de safra. Depois de plantada, a cana-de-açúcar demora de um ano a um ano e meio para ser colhida e processada pela primeira vez. A mesma cana pode ser colhida até cinco vezes, mas a cada ciclo devem ser feitos investimentos significativos para manter a produtividade (<http://www.agrobyte.com.br/cana>, 2006).

A cana de açúcar é a matéria-prima das 307 usinas de álcool e açúcar existentes no Brasil. São usinas e destilarias que processam a biomassa proveniente da cana-de-açúcar e que alimentam um círculo virtuoso: produzem açúcar como alimento, energia elétrica vinda da queima do bagaço nas caldeiras, álcool hidratado para movimentar veículos e álcool anidro para melhorar o desempenho energético e ambiental da gasolina. Além disso, constitui-se como matéria-prima da indústria alcoolquímica. O combustível de cerca de 3 milhões de veículos que rodam no Brasil é o álcool hidratado; o anidro é misturado na proporção de 24% em toda a frota brasileira, de 17 milhões de veículos. O álcool é também usado de forma intensiva na indústria de bebidas, nos setores químico, farmacêutico e de limpeza (Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, 2009).

A grande demanda por derivados da cana de açúcar resulta em constante expansão da área de plantio e, com isso, um aumento no consumo de fertilizantes e defensivos agrícolas. Um grande número de substâncias é usado para eliminar formas de vida vegetal ou animal indesejáveis nas culturas agrícolas e na pecuária. Os agrotóxicos, classificados quanto a sua aplicação, podem ser de amplo espectro, eliminando todos os organismos vivos, ou de espectro mais estreito, direcionado a um tipo específico de peste. No primeiro grupo estão os fumegantes, tais como o brometo de metila, usados para proteger grãos armazenados ou para esterilizar o solo. No segundo, os agrotóxicos podem ser classificados como herbicidas (usados para controlar plantas daninhas), inseticidas, fungicidas, acaricidas, nematicidas (para controlar nematóides) e até rodencidas (para controlar roedores) (Jonatan, 1989). Os benefícios dos agrotóxicos no sentido de garantir as safras agropecuárias são inquestionáveis. Entretanto, com o aumento do uso desses produtos, aumentam também as preocupações com a contaminação de solo, de águas superficiais e sub-superficiais, e com os seus efeitos sobre seres humanos e animais. Na agricultura canavieira o uso de agrotóxicos ultrapassa os 1,45 kg/ha (Ochi, Brito e Medeiros, 2006).

O cultivo da cana de açúcar compreende vários estágios fenológicos desde o tratamento do colmo, a germinação, emergência, alongamento do caule e maturação. Para cada um recomenda-se o uso de classes diferentes de agrotóxicos. Nos dois primeiros, herbicidas são combinados com fungicidas e inseticidas.

Após a emergência, os herbicidas pós-emergentes são os mais usados, isoladamente ou combinados sob nomes de produtos comerciais. A tabela 1 mostra a relação dos agrotóxicos mais indicados para a cana de açúcar (WSSA, 1994; <http://www.agrobyte.com.br/cana>, 2006).

No entanto, regiões de cultura intensiva de cana de açúcar podem não apresentar qualquer resíduo destes agrotóxicos conduzindo à falsa impressão de que não há riscos ambientais. De fato, em sua maioria, compostos xenobióticos empregados na agricultura não se perpetuam no ambiente em virtude dos processos de degradação, transformação ou metabolismo de pesticidas, geralmente microbiana, que ocorre no solo reduzindo o esqueleto orgânico a outros metabólitos. A pesquisa de princípios ativos em solos, sedimentos e água, usando técnicas cromatográficas e de espectrometria de massas, pode revelar a total ausência destes compostos. Por isso, a necessidade de conhecer de forma ampla os metabólitos oriundos dos princípios ativos usados na

cultura da cana de açúcar. É necessário ter conhecimento antecipado de quais intermediários de degradação procurar para quantificar considerando que, muitos deles podem apresentar potencial toxicológico maior que a espécie original. Além disso, o uso intensivo de agroquímicos pode sobrecarregar a capacidade metabólica dos microrganismos, permitindo que esses resíduos tóxicos se movimentem pelo solo atingindo as águas subterrâneas.

Tabela 1: Agrotóxicos usados no cultivo da cana de açúcar.

FUNGICIDAS	INSETICIDAS	HERBICIDAS
<p>Benomyl</p> <p>Carbendazim</p> <p>Iprodione</p>	<p>Fipronil</p> <p>Endosulfam</p> <p>Carbofuran</p>	<p>Diuron</p> <p>Ametrina</p> <p>Metribuzim</p> <p>Halosulfuron</p> <p>Hexazinona</p> <p>Tebutiuron</p> <p>Clomazona</p> <p>Ametrina</p> <p>Sufentrazone</p> <p>2,4-D</p> <p>Imazapic</p> <p>Fluazifop-p-butil</p>

Por essas razões é necessário desenvolver tecnologias que possam ser utilizadas na degradação desses poluentes. Além disso, é preciso utilizar as técnicas mais diversas possíveis, químicas, fotocatalíticas, eletrocatalíticas e biológicas para a geração de espécies intermediárias, promover a sua identificação e acessar as respectivas toxicidades.

Neste sentido, este trabalho pretende contribuir selecionando um herbicida e promovendo a sua degradação eletroquímica e acompanhando a geração de subprodutos.

O HERBICIDA ESTUDADO

O herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e diferentes sais e ésteres derivados são usados no controle de diversos tipos de ervas daninhas de folhas largas. Existem aproximadamente 1500 produtos registrados que contém o 2,4-D em sua composição (Trillas *et al.*, 1994) e cerca de 100 milhões de quilos do produto são usados por ano nos Estados Unidos, Europa e países em desenvolvimento (Oturán, 2000; Peller *et al.*, 2004). Por essa razão, este foi o agroquímico escolhido.

O 2,4-D, de fórmula estrutural apresentada na Figura 1.1, foi obtido pela primeira vez em 1941 por Pokorny através da 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, quase insolúvel em água, dissolvendo-se, porém em solventes orgânicos e nas soluções alcalinas 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 foram descobertas em 1942, sendo verificado, posteriormente, tratar-se de um bom herbicida. Age por ação sistêmica afetando o crescimento das ervas daninhas.

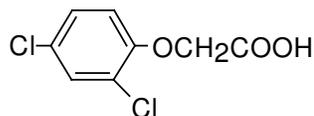


Figura 1.1. Fórmula estrutural do 2,4-D.

O 2,4-D está entre os herbicidas mais utilizados do Brasil e encontra-se na classe 1 de toxicidade, ou seja, extremamente tóxico. 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 o mesmo objetivo: a eliminação do 2,4-D empregando uma técnica eficiente e econômica. Com esse mesmo objetivo, vários trabalhos empregaram o peróxido de hidrogênio eletrogerado *in situ* para degradação do herbicida ácido 2,4-D, com o diferencial de ter promovido a identificação dos intermediários e de ter proposto rotas de degradação. Por meio da redução do oxigênio dissolvido na solução para peróxido de hidrogênio foi possível promover a oxidação do 2,4-D. Além disso, a versatilidade deste processo permite o uso de radiação UV e a adição de íons Fe para catalisar a geração de radicais hidroxila a partir da decomposição do peróxido (Oturán, 2000; Brillas *et al.* 2000; Badelino 2007; Badelino 2008).

Neste trabalho, a decomposição do herbicida 2,4-D, contido em uma solução aquosa, será feita através da eletrólise usando anodo de óxidos condutores, num processo conhecido como oxidação eletroquímica ou eletro-oxidação.

O PROCESSO DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA

A tecnologia eletroquímica pode oferecer um meio eficiente de oxidação de poluentes presentes em meio aquoso por meio de reações redox. No tratamento eletrolítico de soluções contendo espécies orgânicas, a redução ou a oxidação direta destes compostos, via troca de elétrons na superfície de um eletrodo, pode não ocorrer ou apresentar uma cinética muito lenta. Por essa razão, a modificação ou destruição de uma substância orgânica está vinculada à formação prévia de um oxidante na superfície do eletrodo como, por exemplo, na formação de radicais hidroxila na superfície de eletrodos de titânio revestidos com óxidos condutores. Esses eletrodos são conhecidos como anodos dimensionalmente estáveis (DSA[®]) e foram concebidos na década de 1960 para serem utilizados como anodos na eletrólise da salmoura na indústria de cloro e soda. A razão para o sucesso deste material na indústria está descrita na literatura (Trassati, 2000). No entanto, a aplicação no tratamento de efluentes com a oxidação de poluentes orgânicos veio na década de 1990 (Savall, 1995; Fóti, 1997).

OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo do presente trabalho é analisar a aplicabilidade do processo de oxidação eletroquímica do 2,4-D, comparando diferentes tipos de anodos, $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_2$ e $\beta\text{-PbO}_2$.

Será realizado o estudo das propriedades eletroquímicas dos anodos utilizando a técnica de voltametria cíclica e linear, e será observado o comportamento da concentração do 2,4-D e de seus subprodutos, quando submetido à oxidação eletroquímica sob densidades de corrente constantes, bem como o desempenho de cada eletrodo na redução do carbono orgânico total.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Oxidação eletroquímica de orgânicos com anodos de óxidos condutores simultaneamente à evolução de O₂

Conforme citado (Savall, 1995; Fóti, 1997), o processo de eletro-oxidação utilizando DSA[®] tem sido aplicado para o tratamento de efluentes. Nesse sentido, vários estudos têm sido realizados para o tratamento de efluentes contendo diferentes tipos de compostos orgânicos, utilizando células ou reatores de diferentes configurações e capacidades e com diferentes materiais de eletrodos. Efluentes da indústria papelreira (Pelegri *et al.*, 2001), cianetos dissolvidos (Lanza e Bertazzoli, 2002a; Lanza e Bertazzoli, 2002b), efluentes de forte coloração provenientes de uma indústria têxtil (Bertazzoli & Pelegri, 2002; Vaghela *et al.*, 2003), chorume de lixo doméstico (Moraes & Bertazzoli, 2005), efluentes contendo fenol e quinonas (Pellegrino *et al.*, 2002, Rajkumar & Palanivelu, 2004), p-nitrosodimetilamina (Feng *et al.* 2003), ácidos húmicos (Pinhedo *et al.*, 2005), uréia na presença de cloreto (Hernlem, 2005), ácido p-hidroxibenzóico na presença do cloreto (Polcaro *et al.*, 2002), por exemplo, foram tratados anodicamente com eletrodos dimensionalmente estáveis, do tipo Ti/70TiO₂-30RuO₂ na presença ou ausência da radiação UV. Nesses exemplos, a tecnologia eletroquímica se mostrou eficiente para remoção da cor e odor desses efluentes, assim como para uma redução significativa dos índices de carbono orgânico total.

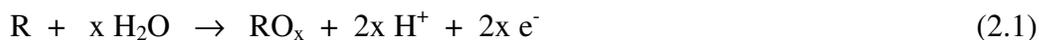
Os eletrodos de óxidos de metais nobres suportados em substratos de titânio metálico, conhecidos mundialmente como DSA[®], foram patenteados por Henry Beer em 1965 (Trasatti,

2000). Esses eletrodos são preparados a partir da decomposição térmica de precursores contendo os íons de metais nobres desejáveis na composição final do revestimento. As patentes dos eletrodos DSA[®] foram adquiridas pelos irmãos Vittorio e Oronzio De Nora, que reconheceram a importância do invento e investiram na sua industrialização. Em 1968, foram desenvolvidas células eletrolíticas industriais em escala piloto voltadas para a indústria de produção de cloro e soda, utilizando esses eletrodos. Ainda hoje, essa é a principal aplicação dos eletrodos do tipo DSA[®], onde alcançou um sucesso extraordinário, principalmente pela sua versatilidade (Trasatti, 2000).

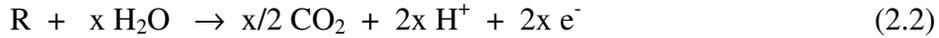
A característica dos eletrodos do tipo DSA[®] é a presença de metais nobres, principalmente Ru e Ir, suportados na superfície de titânio (Ti) ativado na forma de óxidos. Além desses metais, podem ser encontradas combinações de: TiO₂, IrO₂, RuO₂ e Ta₂O₅ (Motheo *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2002). Outros eletrodos de óxidos podem receber adições de SnO₂, Sb₂O₅ ou PbO₂, em diferentes concentrações (Correa-Lozano *et al.*, 1997; Laurindo *et al.*, 2000; Certarolli & Andrade, 2003; Alves *et al.*, 2004; Chen & Chen, 2005).

A partir da década de 1990, os eletrodos de óxidos condutores foram aplicados em processos de oxidação de substâncias orgânicas em meio aquoso, especialmente ao tratamento de efluentes industriais (Comninellis 1994b; Savall, 1995; Simond *et al.*, 1997). Essa tecnologia eletroquímica é uma forma eficiente e versátil de controle da poluição aquosa modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos através de processos onde o único reagente envolvido é o elétron.

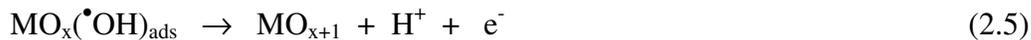
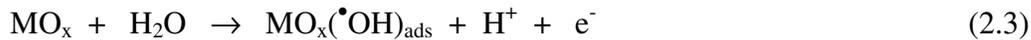
Os processos eletroquímicos de oxidação na superfície dos eletrodos de óxidos condutores ocorrem através da transferência de átomos de oxigênio das moléculas de água do meio aquoso para a espécie a ser oxidada. O processo de transferência anódica de oxigênio pode ser representado pela equação geral 2.1 (Simond *et al.*, 1997; Fóti *et al.*, Comninellis e De Battisti, 1996):



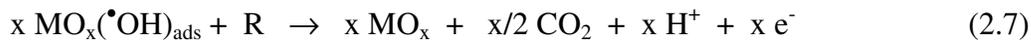
Neste caso, R representa a espécie orgânica eletroativa e RO_x é o produto de reação (espécie oxidada). Em um caso extremo, a espécie R pode ser mineralizada segundo a equação 2.2. Esse processo é conhecido como reação de combustão:



Nesse mecanismo, para os processos de degradação oxidativa de R em meio aquoso, a primeira etapa é a descarga da água em sítios ativos do revestimento, com a formação de radicais hidroxila ([•]OH) que ficam adsorvidos na superfície do eletrodo. No caso dos eletrodos do tipo DSA[®], a partir da descarga anódica de moléculas de H₂O em meio ácido, ou da descarga de ⁻OH em meio básico, há a formação de radicais hidroxilas que podem ficar adsorvidos sobre a superfície ou podem reagir com o óxido metálico formando um óxido superior do tipo MO_{x+1} segundo as equações 2.3, 2.4 e 2.5 (Simond *et al.*, 1997; Fóti *et al.*, 1997; Comninellis e De Battisti, 1996):

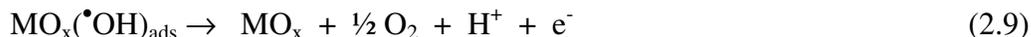


Compostos orgânicos (R) em contato com as espécies MO_{x+1} e MO_x([•]OH)_{ads} são oxidados de modo que o oxigênio é gradativamente incorporado à estrutura do orgânico R até a sua total transformação em CO₂, como mostrado nas equações 2.6 e 2.7:



A equação 2.7 representa a reação de combustão do orgânico R e é favorecida em anodos que possuem a reação de evolução de O₂ deslocada para altos sobrepotenciais, como nos anodos de PbO₂, SnO₂, Sb₂O₅ e de diamante dopado com boro.

A evolução de oxigênio, representada pelas equações 2.8 e 2.9, é uma reação competitiva e responsável pelo decréscimo da eficiência elétrica do sistema.



A evolução de oxigênio pode ser deslocada para potenciais mais positivos em anodos que recebem adição de SnO₂ (Alves *et al.*, 2004) ou PbO₂ (Laurindo *et al.*, 2000; Certarolli & Andrade, 2003) em concentrações que podem torná-los componentes principais.

A oxidação parcial ou direta de R depende da existência das espécies MO_{x+1} ou MO_x(•OH)_{ads} na superfície do anodo. Dependendo da interação dos radicais •OH com os óxidos metálicos haverá a formação de MO_{x+1} ou não. Se o MO_x possuir um par redox MO_x/MO_{x+1} de potencial situado na faixa de potencial delimitada pelo limite termodinâmico para a reação de evolução de oxigênio (1,23 V *vs.* ESH) e pelo potencial do par redox H₂O/H₂O₂ (1,77 V *vs.* ESH), a espécie MO_x será oxidada pelo radical •OH a MO_{x+1}. Quando esse tipo de interação ocorre, os anodos são denominados como ativos, como por exemplo, Ti/IrO₂, que possui um par redox IrO₂/IrO₃ em 1,35 V *vs.* ESH (Fóti *et al.*, 1997).

Em anodos de óxido em que não é possível se encontrar um par redox na faixa de 1,23 V a 1,77 V *vs.* ESH, preferencialmente haverá a formação das espécies MO_x(•OH)_{ads}, e o anodo será denominado como não ativo. Exemplos desse comportamento são os observados nos anodos de PbO₂ e SnO₂. Contudo, na prática, todos os óxidos apresentam um comportamento misto, visto que em um anodo não ativo sempre existirão sítios não completamente oxidados, de mesma forma que não se pode excluir a evolução de oxigênio a partir de radicais •OH fisicamente adsorvidos em anodos tipo ativos (Fóti *et al.*, 1997).

Em função dessas características, um mecanismo de oxidação eletroquímica de orgânicos, especialmente de fenóis, foi proposto considerando anodos do tipo ativos. O mecanismo proposto envolve sucessivas etapas de oxidação dos compostos alvos até a formação final de CO₂. Inicialmente, moléculas de fenol são hidroxiladas pela ação de radicais •OH formando compostos aromáticos intermediários, como hidroquinona, catecol, benzoquinona, seguido da abertura desses anéis formando ácidos alifáticos e a oxidação desses à CO₂ (Cominellis & Pulgarin, 1991).

Diferentes rendimentos podem ser observados durante a oxidação do fenol dependendo do material utilizado como anodo. Comninellis (1994b) observou rendimentos até 5 vezes maiores quando anodos de SnO₂ eram utilizados no lugar de anodos de Pt ou RuO₂, por exemplo. Em outro estudo, a oxidação do fenol em anodos de SnO₂ e usando H₂O₂/Fe²⁺ observou-se mecanismos muito semelhantes, visto que os radicais hidroxila, em ambos os processos são responsáveis pela oxidação do fenol (Comninellis, 1992a; Comninellis & Pulgarin, 1991).

Um reator tipo filtro prensa também foi utilizado em um estudo comparativo dos desempenhos de anodos comerciais do tipo Ti/70TiO₂-30RuO₂ e Ti/55Ta₂O₅/45IrO₂ (Pellegrino *et al.*, 2002). Processando 500 mL de uma solução de fenol a 100 mg L⁻¹ a 0,24 m s⁻¹ e na faixa de 15 a 150 mA cm⁻², observaram constantes cinéticas de oxidação do fenol vinte vezes maiores quando o anodo de Ti/70TiO₂-30RuO₂ foi utilizado em relação ao anodo de Ti/55Ta₂O₅/45IrO₂. Observaram também que a geração de benzoquinona e hidroquinona no anodo de Ti/70TiO₂-30RuO₂ é muito mais favorecida do que no anodo de Ti/55Ta₂O₅/45IrO₂ indicando que a velocidade da oxidação do fenol sobre Ti/55Ta₂O₅/45IrO₂ deva ser limitada pela etapa de formação benzoquinona e hidroquinona.

A eletrooxidação de fenol também tem sido utilizada para a determinação relativa das atividades eletrocatalíticas de anodos tipo DSA[®], de composições Ti/70MO₂-30RuO₂ e Ti/30MO₂-70IrO₂, onde M = Ti ou Sn (Alves *et al.*, 2004). Observaram maiores velocidades de remoção do fenol em anodos do tipo Ti/70IrO₂-30TiO₂, Ti/70IrO₂-30SnO₂ e Ti/70TiO₂-30RuO₂, respectivamente, e alta remoção do COT da solução com o anodo Ti/70TiO₂-30RuO₂, visto que os anodos Ti/70IrO₂-30TiO₂ e Ti/70IrO₂-30SnO₂ oxidam os ácidos alifáticos em velocidades menores.

Anodos tipo DSA[®] também têm sido utilizados para oxidar metanol (Malpass & Motheo, 2001), formaldeído (Motheo *et al.*, 2000; Malpass & Motheo, 2001), acetaldeído e propionaldeído (Malpass & Motheo, 2003a), e ácido fórmico (Motheo *et al.*, 2000; Malpass & Motheo, 2001). Utilizando uma célula eletroquímica tipo filtro prensa, de compartimento catódico e de compartimento anódico separados por uma membrana IONAC AM 3470, contendo eletrodos de 14 cm² de área, Motheo e colaboradores (2000) observaram uma maior atividade eletrocatalítica do anodo Ti/60TiO₂-20IrO₂-20RuO₂ na degradação do formaldeído do que em relação aos anodos Ti/70TiO₂-30RuO₂ e Ti/70TiO₂-30IrO₂. Motheo & Pinhedo (2000) também

utilizaram anodos dessas mesmas composições, mas com 90 cm² de área, para oxidar ácidos húmicos, sendo o melhor desempenho observado para o anodo de Ti/70TiO₂-30RuO₂. Utilizando a mesma célula, mas com um anodo de Ti/70TiO₂-30RuO₂, Malpass e Motheo (2003b) observaram que as taxas de conversão de formaldeído, acetaldeído, propionaldeído e ácidos orgânicos e posteriormente a CO₂, dependem das quantidades das formas ceto-enol presentes em solução.

Soluções de fenol em um efluente de uma indústria de papel da região de Campinas-SP também foram eletrolisadas com um reator de escala de bancada de 0,5 litros de capacidade, composto de um catodo de tela de Ti e um anodo de Ti/70TiO₂-30RuO₂, de 100 cm² de área (Pelegri *et al.*, 2001). Com o auxílio de uma lâmpada de Hg de 125 W, fotólises e eletrólises assistidas também foram realizadas. Observaram um efeito sinérgico no processo de eletrólise fotoassistida em relação aos processos eletroquímico e fotoquímico separadamente. A sinergia observada foi devida, possivelmente, à redução da recombinação elétrons/buracos da superfície do anodo quando essa era polarizada e simultaneamente assistida com radiação UV. Efeito semelhante também foi observado durante a descoloração de corantes reativos sobre anodos de Ti/70TiO₂-30RuO₂ em eletrólises fotoassistidas (Pelegri *et al.*, 1999).

Chorume de lixo, efluente de indústria papelreira e soluções do corante azul reativo 19 foram processados via eletrólise assistida em um reator eletroquímico de 20 L de capacidade. Para isso utilizou-se uma lâmpada de alta pressão de Hg de 400 W (Bertazzoli & Pelegri, 2002). Observaram durante o tratamento do efluente da indústria papelreira uma redução de 60 % da cor, 35 % do COT e 80 % dos fenóis totais após 240 min de eletrólise fotoassistida, a 26,5 mA cm⁻². De modo geral, observaram que o processo é muito eficiente para tratamento de soluções de forte coloração e para aumento da biodegradabilidade de compostos recalcitrantes.

Soluções de ácidos p-hidroxibenzoico e aspártico e efluentes de atividade agro-industrial de produção de óleo de oliva também foram eletrolisadas na presença de NaCl (Polcaro *et al.*, 2002). Utilizaram um reator constituído de um anodo tipo DSA[®] na forma de grade (5x11 cm²) disposta entre dois catodos e observaram que as velocidades de degradação foram maiores na presença de Cl⁻. Apesar da formação de compostos intermediários potencialmente tóxicos observaram que a toxicidade do efluente era substancialmente reduzida após a remoção dos compostos fenólicos.

Em função dessas características, um reator tubular tipo *flow by* foi desenvolvido, em escala piloto, com um anodo de $\text{Ti}/70\text{TiO}_2\text{-}30\text{RuO}_2$ e um catodo de Ti e aplicado para tratamento de chorume de lixo. Apesar da característica refratária dessa solução, Moraes e Bertazzoli (2005) obtiveram 73 % de remoção da DQO e 57 % da remoção do COT a 116 mA cm^{-2} em 180 min de processamento, a uma vazão de 2000 L h^{-1} .

No tratamento eletroquímico de efluentes com anodos de DSA[®], na presença de Cl^- é observado a formação de Cl_2/ClO^- , que contribui para a formação de subprodutos organoclorados, incluindo compostos orgânicos clorados voláteis. Cl_2/ClO^- também podem ser formados a partir do Cl^- liberado após a mineralização de organoclorados (Bunce *et al.*, 1997; Azzam *et al.*, 2000; Polcaro *et al.*, 2000). A presença de Cl_2/ClO^- acelera a degradação de fenol mas, no entanto, essas eletrólises necessitam ser conduzidas à exaustão total do COT para eliminação dos subprodutos organoclorados gerados (Comninellis & Nerini, 1995). Na degradação de 4-clorofenol, altas taxas de eliminação do composto foram observadas por Azzam e colaboradores (2000) a $\text{pH} = 12,6$, considerando a faixa estudada de pH de 2,0 a 12,6. Segundo esses autores a forma iônica do composto prevalecente em $\text{pH} = 12,6$ que seria mais oxidável do que a forma não iônica.

Nos anodos de PbO_2 e de diamante dopado com boro (DDB), as moléculas orgânicas (R) podem ser completamente oxidadas a CO_2 e H_2O , sem a participação de espécies intermediárias presentes na superfície polarizada do mesmo. Este processo também é denominado de combustão eletroquímica (equação 2.2). Essas características tornam estes eletrodos ideais para a combustão de substâncias orgânicas (Comninellis, 1994; Bellagamba *et al.*, 2002; Marselli *et al.*, 2003; Martínez-Huitle *et al.*, 2004). A razão para essa eficiência na oxidação deve-se ao fato destes eletrodos possuírem a propriedade de manter os radicais hidroxila fisicamente adsorvidos na superfície. Esse intermediário da reação de evolução do oxigênio, embora seja uma espécie de vida curta, tem alto poder oxidativo, perdendo nesse quesito apenas para o flúor, conforme se observa na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Potenciais padrão de formação de alguns oxidantes químicos.

Oxidante	E° / V
Flúor (F^-/F_2)	2,87
Radical hidroxila ($H_2O/\bullet OH$)	2,80
Ozônio (O_2/O_3)	2,07
Persulfato ($SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$)	2,01
Peróxido de hidrogênio (H_2O/H_2O_2)	1,77
Íon permanganato (MnO_2/MnO_4^-)	1,67
Dióxido de cloro (Cl^-/ClO_2^-)	1,57
Cloro (Cl^-/Cl_2)	1,36
Dicromato ($Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$)	1,23
Oxigênio (H_2O/O_2)	1,23

Por essa razão, a aplicação de anodos PbO_2 para a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos para a purificação de água e para o tratamento efluentes apresenta uma série de vantagens. Processos que aplicam anodos de PbO_2 podem ser considerados ambientalmente amigáveis, pois são métodos limpos que destroem compostos orgânicos tóxicos em meio aquoso, oxidando também os compostos intermediários.

Os trabalhos relatados na literatura a respeito da aplicação de anodos de PbO_2 na eletroxidação de compostos orgânicos tóxicos, dão conta de que, das duas formas alotrópicas do óxido de chumbo, o $\beta\text{-PbO}_2$ é muito mais ativo que o $\alpha\text{-PbO}_2$ (Abaci et al, 2005; Laurindo, 2000). Muitos deles usam o titânio como substrato sobre o qual o $\beta\text{-PbO}_2$ é depositado por várias técnicas (Martínez-Huitle *et al.*, 2004; Laurindo 2000, Abaci, 2005; LI, 2006; Ghalwa e Zaggout, 2006), embora o próprio chumbo metálico também possa servir como superfície de ancoragem do óxido (Awad e Galwa, 2005).

Martínez-Huitle e colaboradores investigaram a reatividade do ácido oxálico frente uma série de diferentes anodos (Martínez-Huitle *et al.*, 2004). Observaram que anodos de Ti/PbO_2 apresentaram os melhores rendimentos do que eletrodos de Pt, Au e $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$. O excelente desempenho do PbO_2 foi atribuído aos processos de incineração que ocorrem em sua superfície, e de mesma maneira no anodo de Ti/PbO_2 pois, nesse tipo de eletrodo, o ácido adsorve em sítios $\text{Pb}^{(\text{IV})}$, facilitando a oxidação do mesmo.

Um estudo comparativo também foi realizado para oxidação de 2-naftol utilizando vários anodos dentre eles Ti/PbO_2 (Panizza & Cerisola, 2003). Foi observado que o 2-naftol sofre polimerização na superfície a partir de aproximadamente 0,8 V *vs.* ESH até o potencial de descarga do solvente. A partir de polarizações dentro da região de evolução de oxigênio, foi observado que o filme polimérico era removido da superfície do Ti/PbO_2 , restaurando a atividade. No entanto, o mesmo não foi observado para o anodo de $\text{Ti/Ti}_{0,5}\text{-Ru}_{0,45}\text{-Sn}_{0,05}\text{O}_2$.

Awad e Galwa (2005) estudaram a degradação de dois tipos de corantes ácidos usando anodo de Pb/PbO_2 em diferentes eletrólitos. Como os experimentos foram realizados em potenciais que antecedem a reação de descarga da água, a formação de películas desativadoras foi observada em eletrólitos sem cloreto. No entanto, na presença de apenas 2 g.L⁻¹ de Cl^- , esse

fenômeno foi minimizado, e a completa destruição dos corantes e de seus intermediários foi observada.

Os eletrodos de Ti/PbO₂, segundo a literatura, apresentam vida maior em serviço. Além disso, eles têm sido usados na degradação de fenol (Abaci, 2005), e do corante azo Orange II (Li, 2006), azul de metileno (Ghalwa e Zaggout, 2006) onde a degradação da cor foi acompanhada de intensa redução da concentração de carbono orgânico total.

Muitos autores defendem a posição de que a completa mineralização de fenóis, clorofenóis, nitrofenol e anilina em anodos de PbO₂ ocorre a partir da adição de um grupo OH formando compostos do tipo polihidroxibenzeno, em seguida com a formação de quinonas. Em seguida, ocorreria a abertura dos anéis aromáticos formando ácidos carboxílicos, seguido da oxidação desses a CO₂ (Cañizares *et al.*, 2002; Cañizares *et al.*, 2004a; Cañizares *et al.*, 2004c).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo da degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético foi realizado em três etapas: caracterização dos eletrodos, ensaios de degradação, monitoramento da concentração do herbicida e de seus sub-produtos, determinação do carbono orgânico total.

Caracterização dos eletrodos

Os eletrodos de rutênio e irídio foram fornecidos pela Denora do Brasil e caracterizados no microscópio de varredura eletrônica. Sendo obtido o resultado da composição para o eletrodo de rutênio, Ti/70TiO₂/30RuO₂ (% mm) e para o irídio, Ti/60Ta₂O₅/40IrO₂ (% mm).

O preparo por eletrodeposição de eletrodos de PbO₂ utilizando soluções aquosas contendo íons Pb⁺² tem sido amplamente discutido na literatura (Pohl & Ricket, 1981). O PbO₂ pode ser obtido por eletrodeposição em duas diferentes formas cristalográficas (Pohl & Ricket, 1981; Hill, 1982): (i) a forma ortorrômbica α-PbO₂ (do tipo columbita), e (ii) a forma tetragonal β-PbO₂ (do tipo rutilica). A principal diferença entre estas estruturas é a forma na qual as unidades hexacoordenadas PbO₆ se empacotam. Na forma β-PbO₂ as celas unitárias vizinhas compartilham bordas opostas, resultando na formação de cadeias lineares octaédricas. Já na forma α-PbO₂ as celas unitárias vizinhas compartilham bordas não-opostas, resultando na formação de cadeias na forma de ziguezague.

Do ponto de vista experimental tem-se que a eletrodeposição do PbO_2 efetuada em meio ácido origina preferencialmente a forma “beta”, enquanto que a forma “alfa” prevalece em meio básico (Pohl & Ricket, 1981; Hill, 1982). Devido a forma “beta” ser mais ativa na eletroxidação de compostos orgânicos tóxicos (Abaci et al, 2005; Laurindo, 2000), esta foi escolhida para ser utilizada como recobrimento.

O eletrodo de $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ foi preparado por eletrodeposição a partir de uma solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,2 M), em cuba termocontrolada ($T=65^\circ\text{C}$) com agitação vigorosa, sobre uma das faces de um suporte de titânio (pureza 97%), previamente jateado com microesferas de aço e então tratado com uma solução de ácido oxálico (10% m/m) em ebulição. A camada de $\beta\text{-PbO}_2$ foi depositada sobre uma intercamada de platina a qual foi obtida por eletrodeposição a 32 mA cm^{-2} por 2 horas, a partir de solução de H_2PtCl_6 (1% m/m) contendo 40mg de acetato de chumbo (Morais, 2004).

Ensaio de degradação

Para a realização desta etapa, uma solução estoque de 50 mg L^{-1} do 2,4-D, adquirido da Sigma-Aldrich, foi preparada em solução de sulfato de potássio, da marca Ecibra na concentração de $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. Os experimentos foram realizados com volume reacional de 50 mL numa cela de vidro encamisada a fim de manter a temperatura do meio reacional constante, 25°C , conforme a figura 3.1.



Figura 3.1: Foto da célula eletroquímica mostrando a jaqueta lateral para refrigeração e o eletrodo de trabalho posicionado na base.

O eletrólito suporte utilizado foi o sulfato de potássio, da marca Ecibra na concentração de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e seu pH ajustado para 3,5 com ácido sulfúrico.

Os eletrodos utilizados foram: auxiliar, uma placa de platina com área de 12 cm^2 ; referencia, prata/cloreto de prata da marca Analion; trabalho, $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ e $\text{Ti}/60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$, ambos comerciais, e o $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ com área de $10,17 \text{ cm}^2$. As correntes foram controladas pelo potenciostato/galvanostato PGSTAT 20 da marca Autolab, sendo que as densidades de correntes aplicadas nos eletrodos de óxido de rutênio e irídio foram: 50, 75, 100, 125 mA cm^{-2} , já no eletrodo de óxido de chumbo as densidades foram de 20, 30, 40, 50 mA cm^{-2} .

Monitoramento da concentração do herbicida e de seus sub-produtos

Para a determinação da concentração do herbicida, alíquotas de 300 microlitros foram retiradas entre 0 e 240 minutos de eletrólise, e injetadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência da marca Shimadzu, equipado com uma coluna de fase reversa Supelcosil LC-18, $5 \mu\text{m} \times 4,6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, com detector UV ajustado em 280 nm. A composição da fase móvel

utilizada foi de acetonitrila, ácido acético e água milli-Q na porcentagem de 46:2:52 em volume, respectivamente, filtrada com membrana hidrofílica com porosidade de 45 μm , com vazão de 1,2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

A figura 3.2 apresenta o cromatograma obtido pela injeção de uma solução contendo 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do herbicida. O pico no tempo de retenção de 2 minutos corresponde à solução salina de K_2SO_4 . O outro pico presente em 6,6 minutos é o 2,4-D.

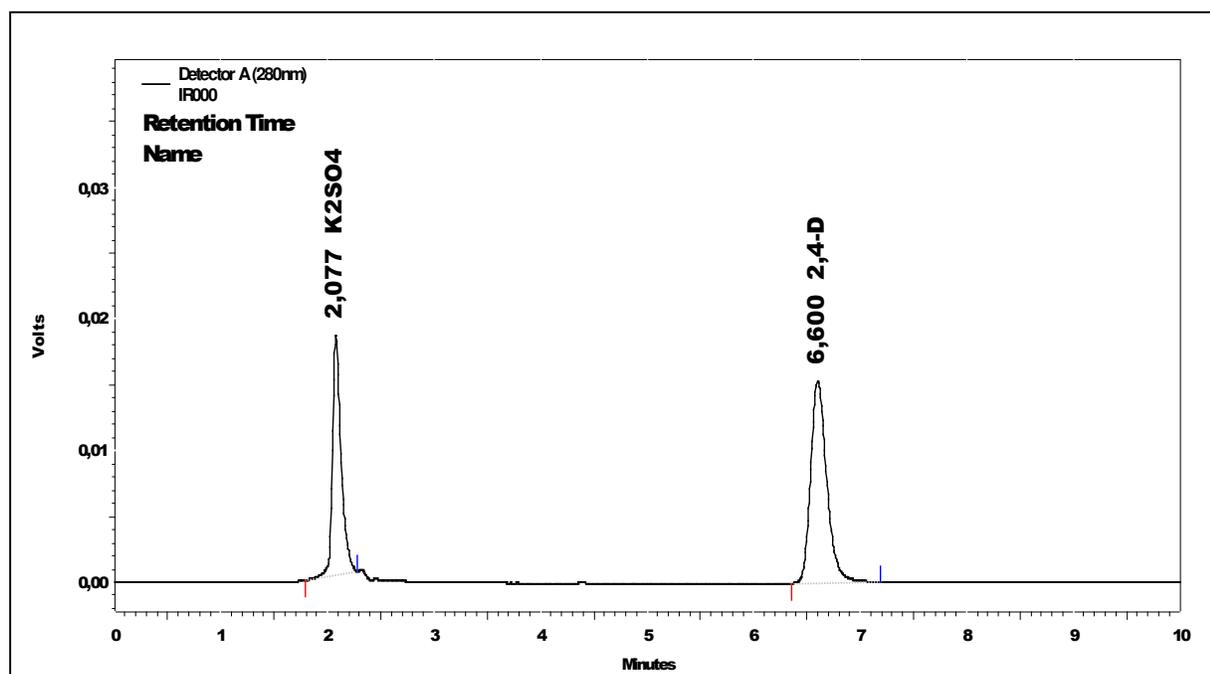


Figura 3.2. Cromatograma obtido para o 2,4-D em solução de K_2SO_4 0,3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, na concentração de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Determinação do carbono orgânico total

Depois de observado os melhores resultados em relação à degradação do 2,4-D (PbO_2 , 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ e $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_2$, 125 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), as eletrolises foram realizadas novamente para a quantificação do carbono orgânico total a fim de avaliar a mineralização dos subprodutos

gerados. E para efeito comparativo, os experimentos utilizando o eletrodo de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ e o de $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_2$ ambos na densidade de 50mA cm^{-2} também foram avaliados. Amostras foram retiradas entre 0 e 240 minutos de eletrolise e analisadas no equipamento TOC-5000A da Shimadzu.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Redução da concentração de 2,4-D

Conforme já descrito no capítulo anterior, foram realizadas eletrólises a corrente constante usando os três eletrodos de óxido como eletrodos de trabalho. Ao eletrólito suporte de sulfato de potássio, foi adicionado o herbicida 2,4-D na concentração de 50 mg.L^{-1} . As figuras 4.1 a 4.3 mostram a redução da concentração normalizada para as densidades de corrente utilizadas, onde C é a concentração em um instante t da eletrólise e C_0 é a concentração inicial. Como comportamento comum às três figuras, nota-se um decaimento exponencial da concentração do herbicida, o que significa que a velocidade da reação de eletro-oxidação é controlada pela velocidade do transporte do composto orgânico da solução para a superfície do eletrodo. Apesar desta característica comum, a velocidade de degradação é função do material do anodo. Comparando-se o desempenho dos anodos contendo óxidos de irídio e rutênio, figuras 4.1 e 4.2, o segundo apresenta maior eficiência na degradação do herbicida para todas as densidades de corrente. Enquanto os anodos de anodo de óxido de rutênio e de chumbo apresentam 90% de remoção do herbicida em pouco mais que 60 minutos de eletrólise, esse valor só é atingido após 150 minutos no eletrodo contendo de óxido de irídio. Em 120 minutos o 2,4-D não é mais detectado usando óxido de rutênio, o que não ocorre no anodo de óxido de irídio, pois o herbicida ainda está presente no meio reacional mesmo após 240 minutos de tratamento. Isto se deve ao fato do sobrepotencial para a evolução de oxigênio ser menor no eletrodo contendo óxido de irídio, e este comportamento já foi identificado na oxidação de cianeto (Lanza e Bertazzoli,

2002a; Lanza e Bertazzoli, 2002b). Como a reação de evolução de oxigênio ocorre em potenciais menos positivos em relação ao eletrodo contendo óxido de rutênio, os radicais hidroxila (OH^\bullet) são consumidos nesta reação competindo com a reação de oxidação do orgânico.

Mas quando é avaliado o desempenho do eletrodo de óxido de chumbo, este é muito superior ao de rutênio, levando em conta a densidade de corrente aplicada. Após 120 minutos de eletrólise com apenas $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, o herbicida não é mais detectado, conforme se observa na figura 4.3. Isto se deve ao fato de que o sobrepotencial para a evolução do oxigênio em eletrodos de chumbo é maior, o que acarreta na grande quantidade de radicais hidroxila disponíveis para a reação, mesmo em baixa densidade de corrente. Para confirmar esta afirmação, a figura 4.4 mostra os pares potencial/corrente obtidos na varredura linear de potencial mostrando que, em relação ao sobrepotencial de evolução de oxigênio, temos a seguinte ordem de valores: $\text{PbO}_2 > \text{TiO}_2/\text{RuO}_2 > \text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_2$.

Na figura 4.5, o voltamograma cíclico apresenta a corrente não faradiaca para os três eletrodos, resultante dos processos internos dos pares redox presentes nos revestimentos. Para o rutênio existem as transições Ru^{3+} e Ru^{4+} , no caso o irídio as transições são Ir^{2+} e Ir^{4+} e para o chumbo Pb^{2+} e Pb^{4+} . Os processos não são muito evidentes no caso dos eletrodos que utilizam Ru ou Ir devido à rugosidade do revestimento. Dentre os três eletrodos estudados o eletrodo que utiliza RuO_2 como revestimento apresentou a menor corrente capacitiva, o que resulta na menor resistência de polarização.

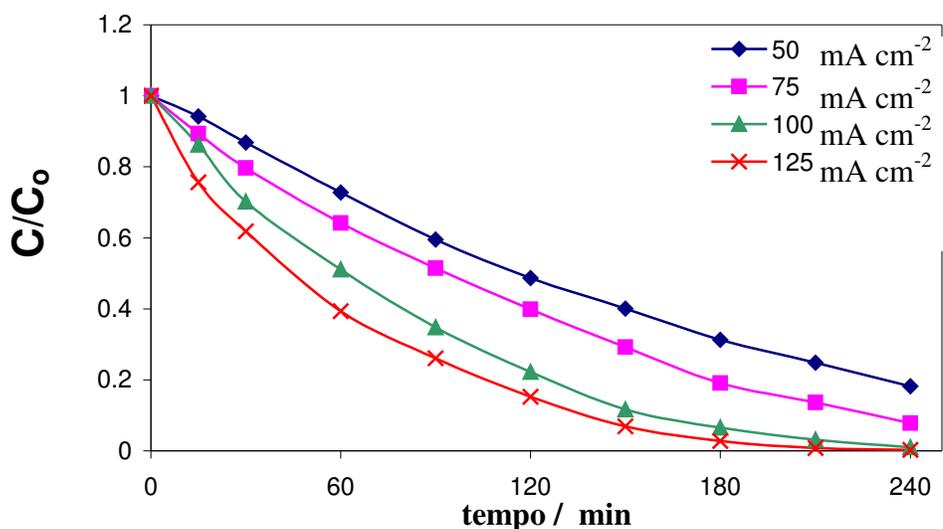


Figura 4.1: Decaimento da concentração normalizada do 2,4-D usando eletrodo de $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ em função da densidade de corrente. Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50 mg L^{-1} .

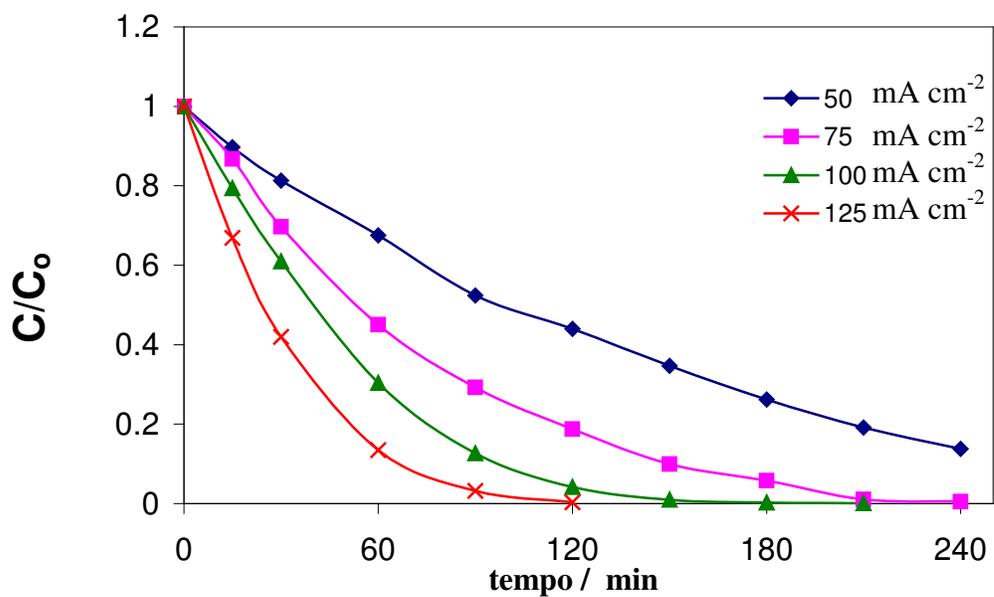


Figura 4.2: Decaimento da concentração normalizada do 2,4-D usando o eletrodo de $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ em função da densidade de corrente. Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50 mg L^{-1} .

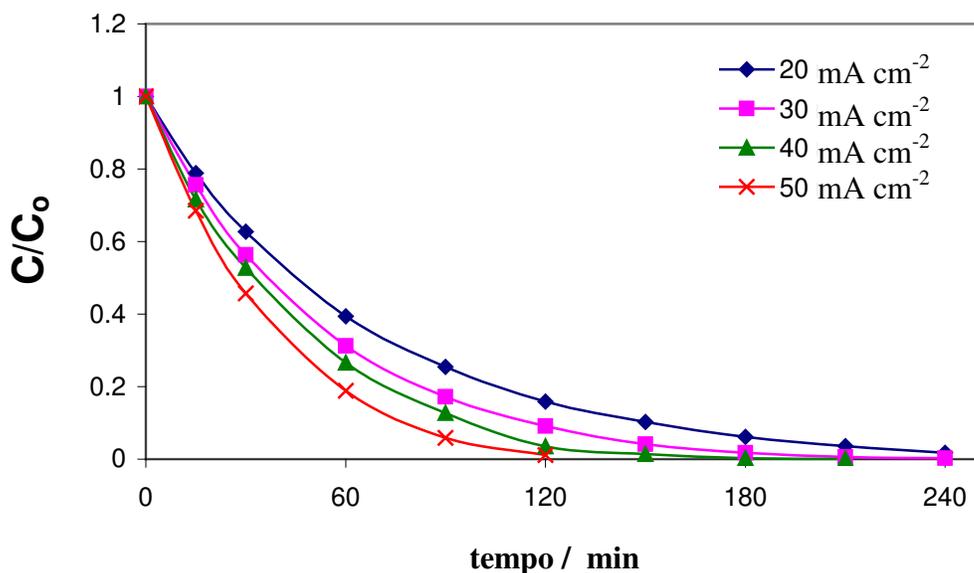


Figura 4.3: Decaimento da concentração normalizada do 2,4-D usando o eletrodo de Ti/ β -PbO₂ em função da densidade de corrente. Solução 0,3 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50mg L⁻¹.

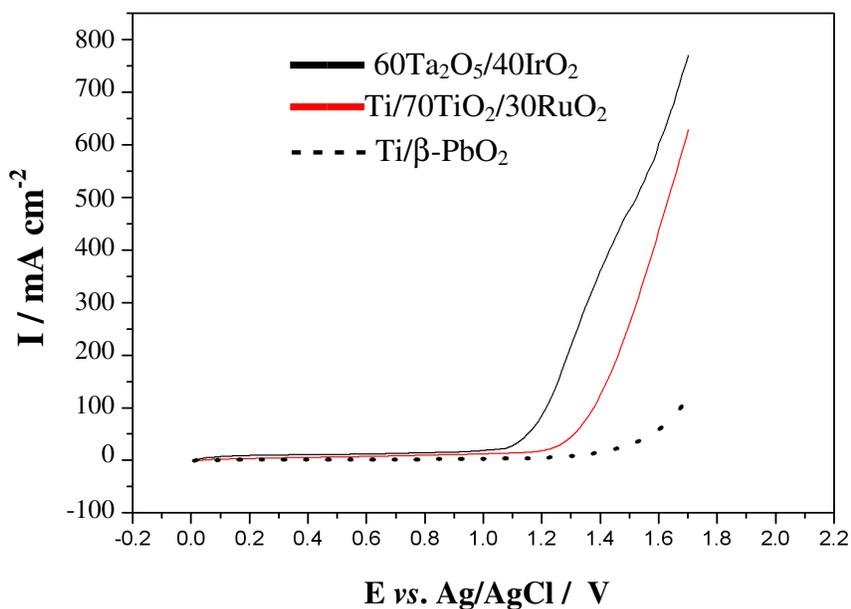


Figura 4.4. Varredura linear de potencial sobre os três eletrodos em 0,3 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3,5, 25°C, sem herbicida, mostrando as diferenças entre os potenciais para evolução de oxigênio. Velocidade de varredura = 20 mV.s⁻¹.

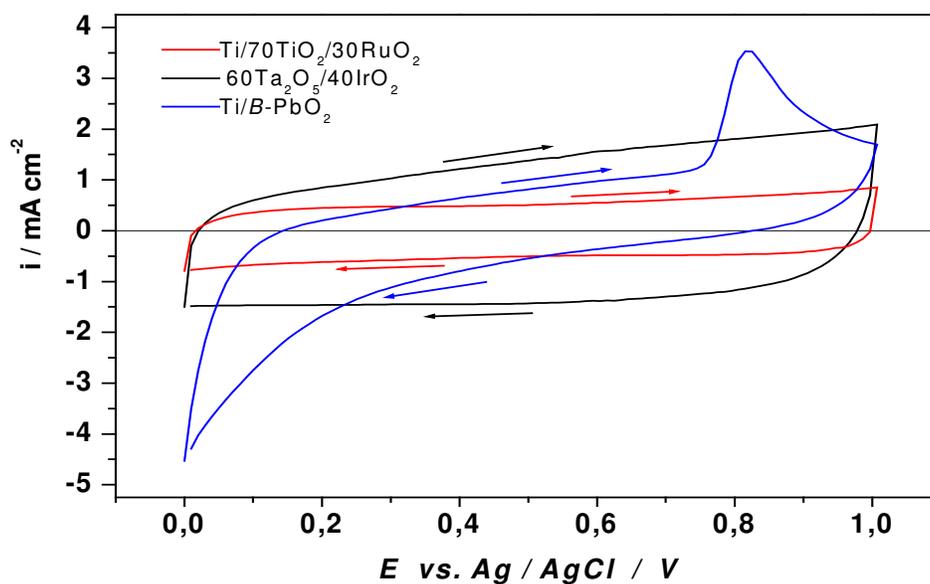


Figura 4.5 : Voltametria cíclica dos eletrodos de $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$, $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ e $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ em $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C , sem herbicida. Velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} , 0,0 a 1,0 V

Quando comparado os três eletrodos na mesma densidade de corrente fica evidente a melhor resposta para o eletrodo de PbO_2 , devido a maior densidade de radicais hiroxila mesmo em baixas densidades de corrente (Comninellis, 1994; Bellagamba *et al.*, 2002; Marselli *et al.*, 2003; Martínez-Huitle *et al.*, 2004), figura 4.6

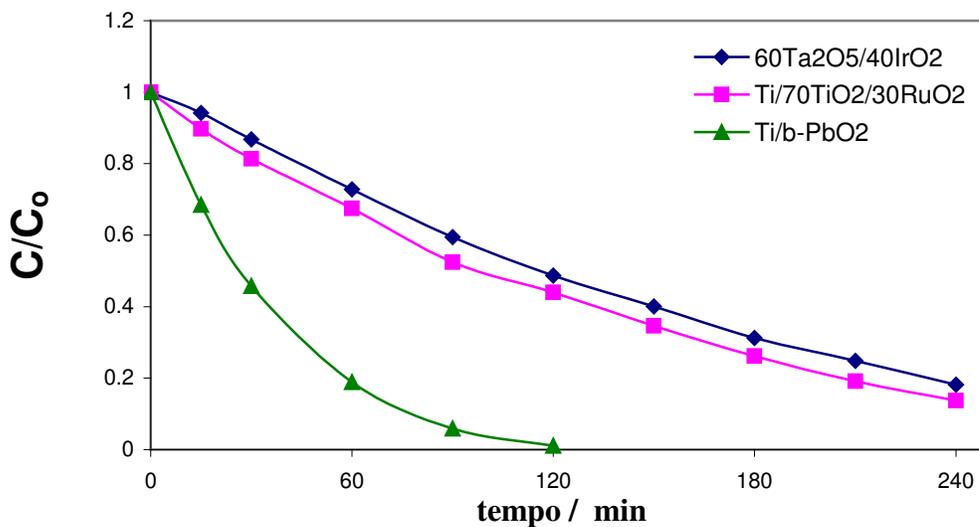


Figura 4.6: Comparação do desempenho dos eletrodos no decaimento da concentração normalizada do 2,4-D, na densidade de $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A figura 4.7 mostra a comparação de desempenho dos três eletrodos. Apesar da velocidade de degradação semelhante nos eletrodos de $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ e $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$, é preciso ressaltar que a corrente aplicada no último é 2,5 vezes menor.

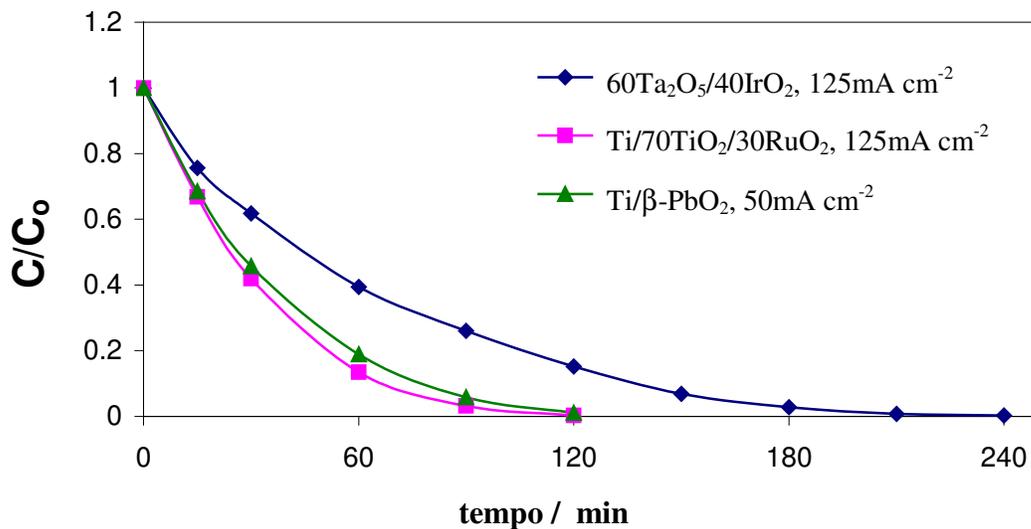


Figura 4.7: Comparação do desempenho dos eletrodos no decaimento da concentração normalizada do 2,4-D.

Estudo cinético de degradação do 2,4-D

Ainda para efeito de comparação, e considerando o comportamento exponencial do decaimento da concentração, é possível determinar as constantes de velocidade da reação de eletro-oxidação considerando a cinética como uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Os perfis de decaimento exponencial observado na figura 4.7 foram utilizados para o cálculo da constante aparente de degradação do 2,4-D e a figura 4.8 apresenta o gráfico de $\ln[C/C_0]$ vs. tempo.

As curvas obtidas no gráfico da figura 4.8 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:

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{Ak}{V}t\right) \quad (4.1)$$

Sendo:

- C a concentração de 2,4-D em um instante t ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$);
- C_0 a concentração inicial de 2,4-D ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$);
- A área 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 velocidade de oxidação do 2,4-D (m/s).

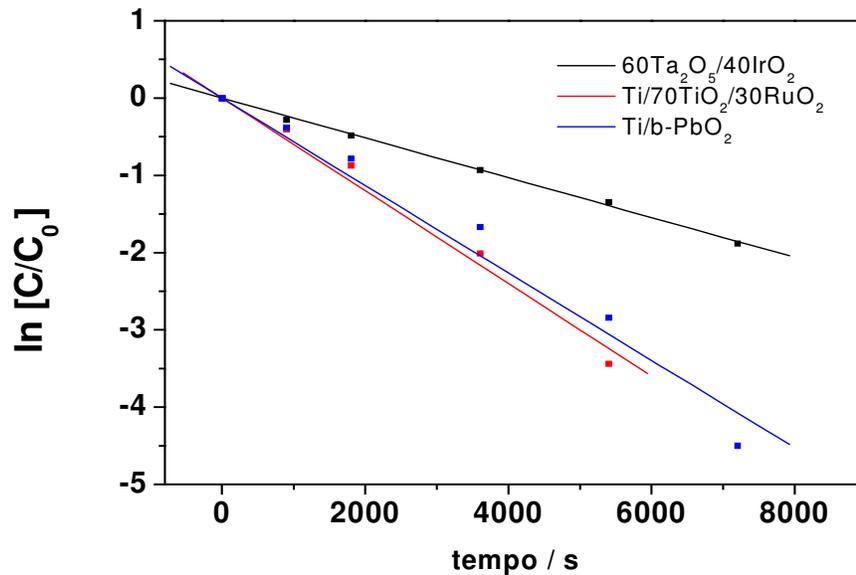


Figura 4.8: Gráfico de $\ln[C/C_0]$ vs. tempo para os experimentos utilizando os eletrodos de $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ e $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ ambos na densidade de $125\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ na densidade de $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

O resultado obtido por (Ak/V) , presente na equação 4.1 nada mais é que o coeficiente angular das retas obtidos pelo gráfico de $\ln[C/C_0]$ vs. tempo, apresentado na figura 4.8. Sendo a área ativa do eletrodo 1.10^{-3} m^2 , volume da solução 5.10^{-5} m^3 , os cálculos resultaram nos seguintes valores da constante aparente de velocidade de oxidação, mostrados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados obtidos na linearização dos dados de decaimento da concentração do 2,4-D. Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50 mg L^{-1} .

Densidade de corrente	$125\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$		$50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
	$60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$	$\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$	$\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$
$k \times 10^{-5}/\text{m s}^{-1}$	1,29 (R = 0,999)	3,00 (R = 0,994)	2,83 (R = 0,989)

Os valores de k mostram que mesmo sob uma densidade de corrente 2,5 menor, o eletrodo de $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ tem um valor muito próximo ao do anodo de $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$.

Para efeito de comparação entre os materiais utilizados no recobrimento dos eletrodos, foram realizados os cálculos das constantes aparente de degradação do 2,4-D para os diferentes anodos na mesma densidade de corrente, 50mA cm^{-2} . Sendo obtido a figura 4.9 e os valores de k na tabela 4.2.

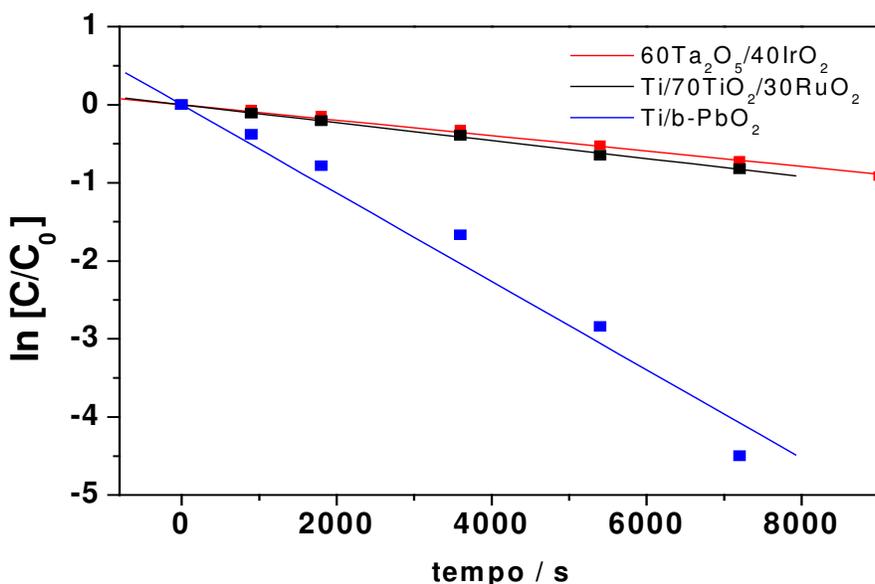


Figura 4.9: Gráfico de $\ln[C/C_0]$ vs. tempo para os experimentos utilizando os eletrodos de $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$, $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$, na densidade de 50 mA.cm^{-2} .

Tabela 4.2: Resultados obtidos na linearização dos dados de decaimento da concentração do 2,4-D. Solução $0,3\text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50mg L^{-1} .

Densidade de corrente	50mA.cm^{-2}		
Eletrodo	$60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$	$\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$	$\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$
$k \times 10^{-5}/\text{m s}^{-1}$	0,49 (R = 0,998)	0,57 (R = 0,998)	2,83 (R = 0,989)

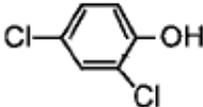
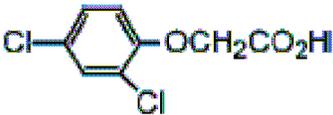
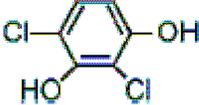
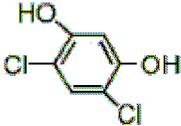
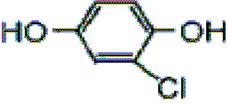
Os resultados descritos na tabela 4.2 demonstram a diferença na degradação do 2,4-D quando os eletrodos estão submetidos a mesma densidade de corrente. Fato este que pode ser explicado pela baixa densidade superficial de radicais hidroxila que ocorrem nos eletrodos de $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$, $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$.

Formação de subprodutos de degradação

Outro item observado foi o comportamento dos subprodutos da degradação do herbicida. A fim de identificar esses subprodutos, os cromatogramas obtidos foram comparados aos de trabalhos anteriores (Badelino *et al.*, 2006) e pesquisados na literatura (Brillas *et al.* 2000; Oturan, 2000). Porém, pelo menos mais dois produtos foram identificados, além daqueles apontados pela literatura. Embora eles não tenham sido identificados neste trabalho, eles também foram incluídos no acompanhamento da evolução dos subprodutos. A evolução dos subprodutos foi feita através da medida das áreas sob os picos cromatográficos obtidos na cromatografia líquida. Assim sendo, os gráficos de evolução das concentrações apresentam as áreas normalizadas em função do tempo. Ainda para facilitar a leitura e a comparação do desempenho dos eletrodos, estão sendo apresentados os gráficos da evolução dos subprodutos obtidos na densidade de corrente de $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para os eletrodos de óxido de irídio e rutênio e de $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para o óxido de chumbo. O restante, para todas as outras densidades de corrente, está no Apêndice deste trabalho.

As figuras 4.10, 4.11, 4.12 representam os cromatogramas obtidos no experimento com o eletrodo de óxido de irídio na densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} . Nelas estão representados a evolução dos subprodutos conhecidos e desconhecidos, indicados com o tempo de retenção. Para facilitar o acompanhamento da formação e do desaparecimento dos subprodutos do 2,4-D, as figuras 4.10 e 4.11 foram ampliadas. A tabela 4.3 mostra os tempos de retenção do 2,4-D, intermediários da degradação e suas respectivas estruturas.

Tabela 4.3. Tempos de retenção e estruturas, do herbicida 2,4-D e seus intermediários na análise por cromatografia líquida de alto desempenho, nas condições descritas no capítulo 3.

Tempo de Retenção/min	Composto	Estruturas
7,9	2,4-diclorofenol (2,4-DCF)	
6,3	2,4-ácido diclorofenoxiacético (2,4-D)	
5,3	2,4-diclororesorcinol (2,4-DCR)	
4,7	Não identificado	
4,4	Não identificado	
3,8	4,6-diclororesorcionol (4,6-DCR)	
3,1	2-clorohidroquinona (2-CHQ)	
2,9	2-cloroenzoquinona (2-CBQ)	
2,6	Não identificado	
2,3	Não identificado	

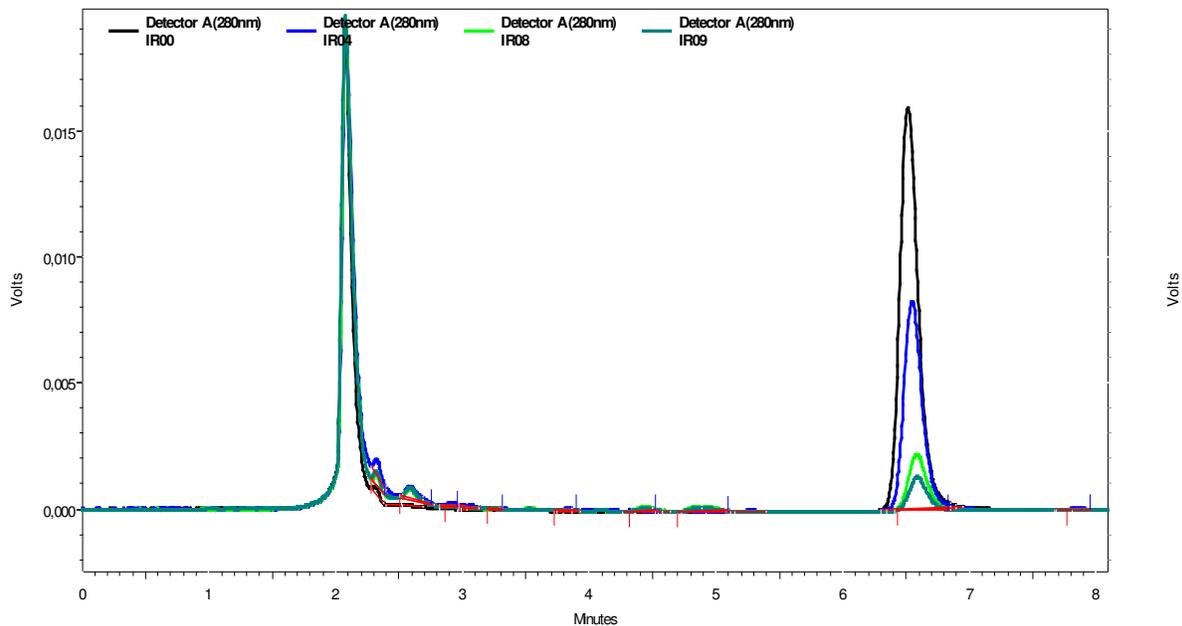


Figura 4.10: Cromatograma obtido no experimento com o eletrodo de irídio na densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} , nos tempos 0 (—), 90 min (—), 210 min (—), 240 min (—)

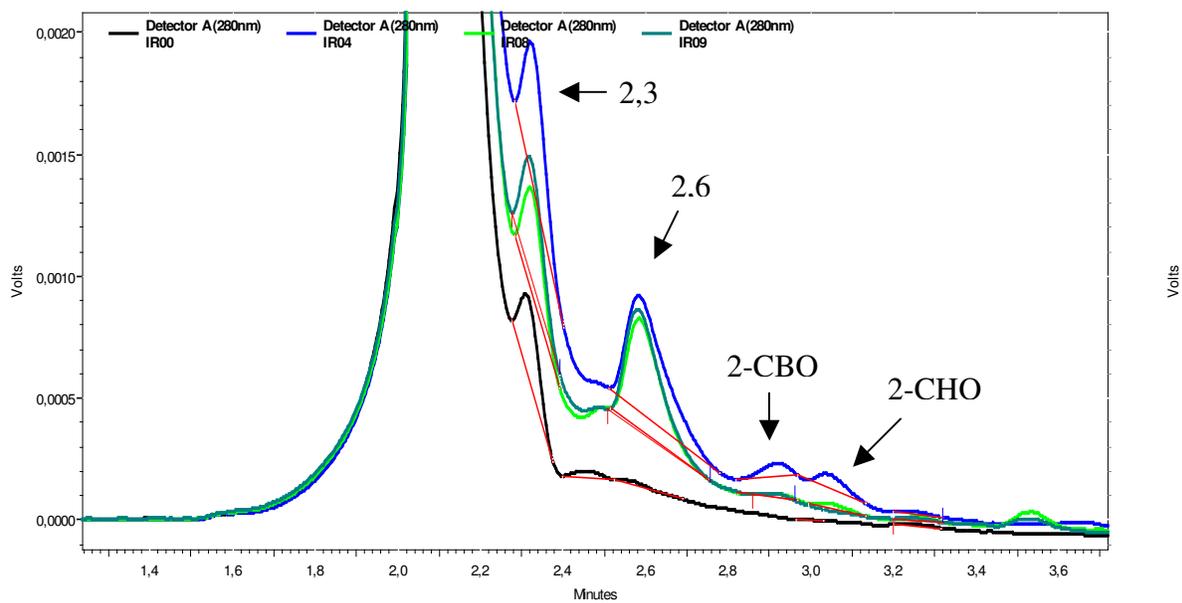


Figura 4.11: Cromatograma ampliado obtido no experimento com o eletrodo de irídio na densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} , nos tempos 0 (—), 90 min (—), 210 min (—), 240 min (—).

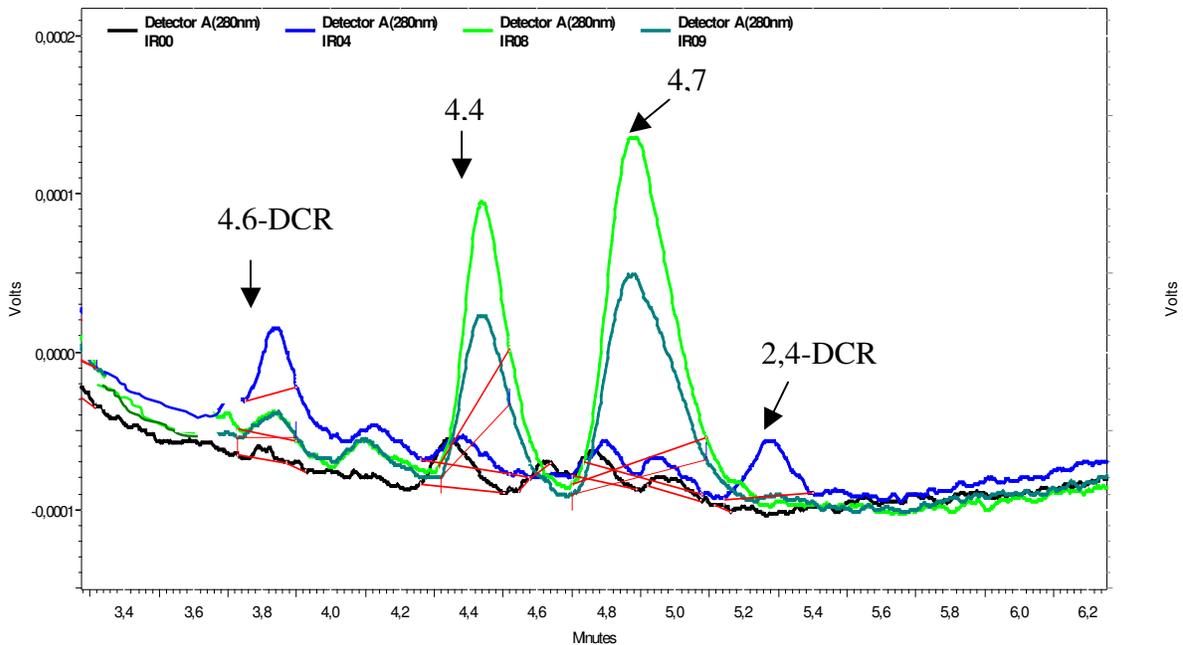


Figura 4.12: Cromatograma ampliado obtido no experimento com o eletrodo de irídio na densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} , nos tempos 0 (—), 90 min (—), 210 min (—), 240 min (—).

O comportamento de cada eletrodo mostrou-se muito característico. No experimento onde foi utilizado o eletrodo de $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ com densidade de 100 mA cm^{-2} , figura 4.13, alguns dos subprodutos tem uma taxa alta de produção nos primeiros 30 minutos de experimento e seguido de uma alta taxa de consumo dos mesmos. Mas quando a densidade é reduzida para 75 mA cm^{-2} , figura 4.14, as taxas de produção e consumo se tornam bem mais lentas e os produtos de degradação permanecem no meio reacional por mais tempo. O subproduto 2-clorobenzoquinona muda drasticamente seu comportamento, na densidade 75 mA cm^{-2} ele apresenta taxa positiva de produção nos primeiros 90 minutos, em quanto na densidade de 100 mA cm^{-2} este composto apresenta taxa negativa de produção, praticamente.

Para os subprodutos desconhecidos o comportamento também varia conforme a densidade de corrente aplicada. Na figura 4.15, está representado o comportamento dos subprodutos desconhecidos para o eletrodo de $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ na densidade 100 mA cm^{-2} e na figura 4.16 na densidade de 75 mA cm^{-2} . Os subprodutos identificados como 4,4 e 4,7 apresentam maior intensidade no tempo de 180 minutos na densidade de 100 mA cm^{-2} e na densidade de 75 mA cm^{-2}

no tempo de 210 minutos, o subproduto identificado como 2,6 tem sua maior intensidade no tempo 120 minutos na densidade de $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e na densidade de $75 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ no tempo de 180 minutos. Mostrando que com o aumento da densidade de corrente os subprodutos não identificados são mais rapidamente formados e consumidos e os subprodutos 4,4 e 4,7 apresentam maior intensidade ao mesmo tempo no experimento.

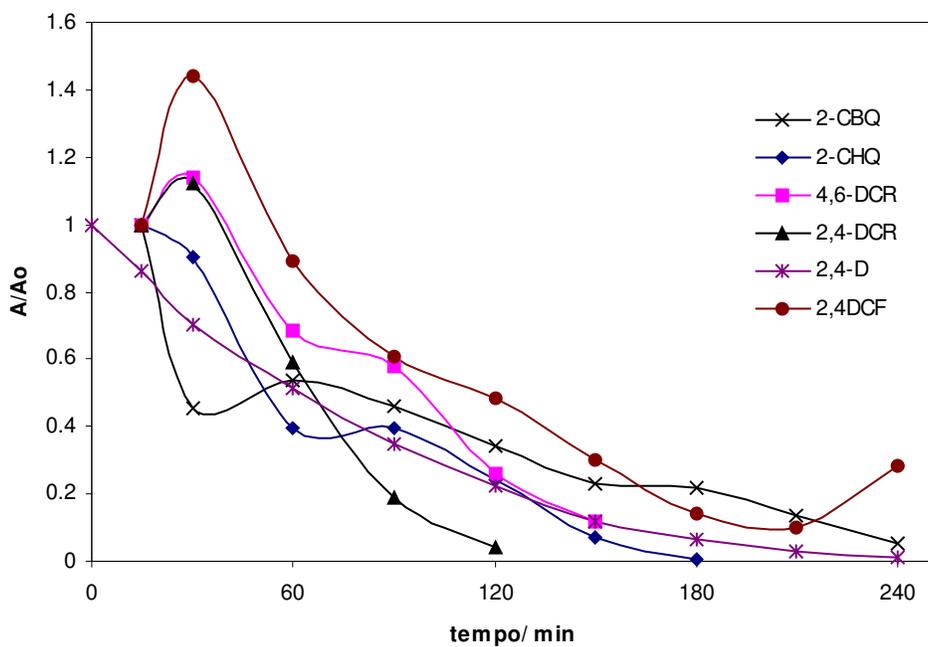


Figura 4.13: Decaimento da área normalizada do 2,4-D e subprodutos utilizando o eletrodo $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ na densidade de 100 mA cm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50 mg L^{-1} .

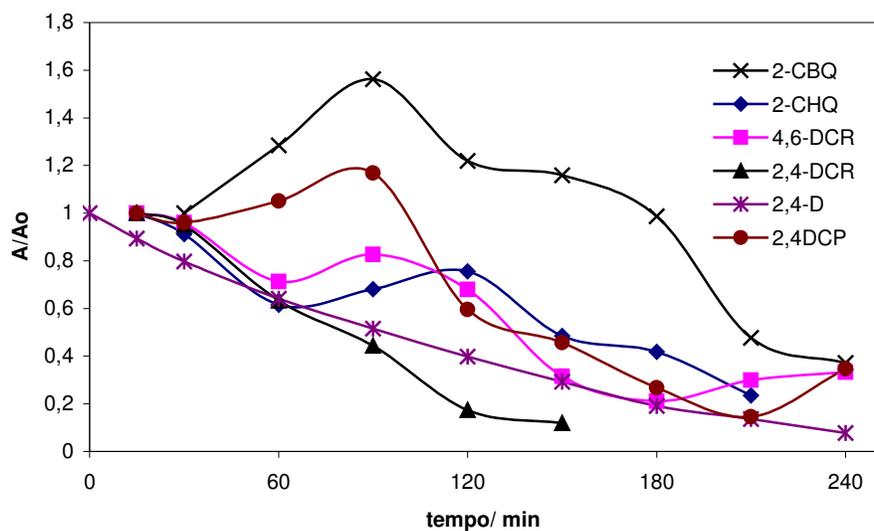


Figura 4.14: Decaimento da área normalizada do 2,4-D e subprodutos utilizando o eletrodo $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ na densidade de 75 mA cm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50 mg L^{-1} .

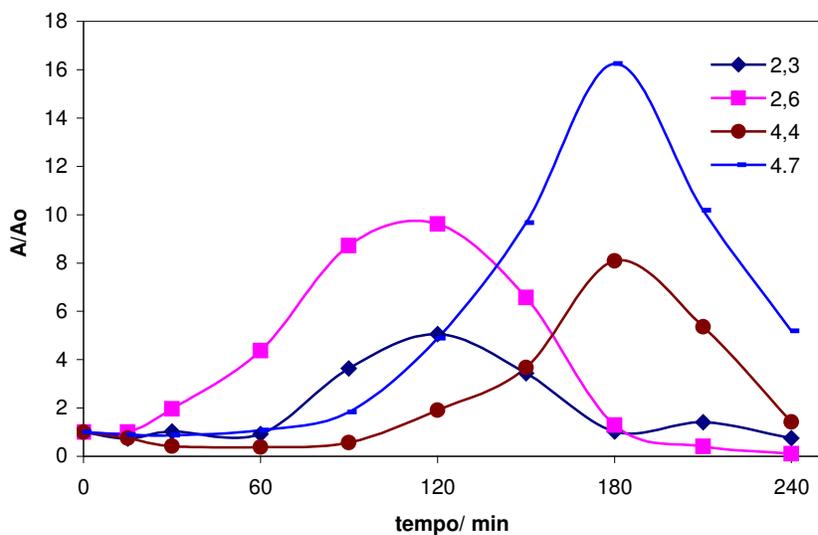


Figura 4.15 : Decaimento da área normalizada dos subprodutos desconhecidos utilizando o eletrodo $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ na densidade de 100 mA cm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50 mg L^{-1} .

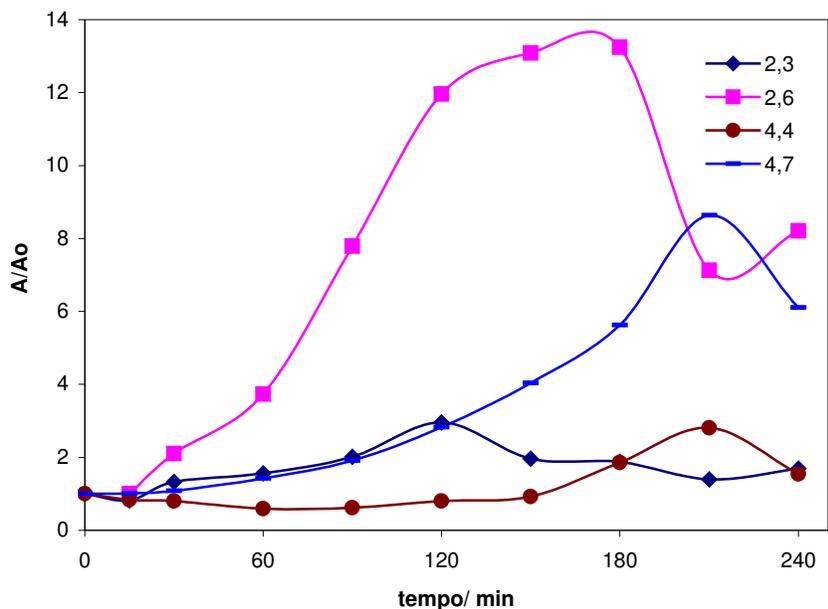


Figura 4.16 : Decaimento da área normalizada dos subprodutos desconhecidos utilizando o eletrodo $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ na densidade de 75 mA cm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50 mg L^{-1}

Quando comparado o desempenho do eletrodo de $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$, figura 4.13, e o eletrodo de $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$, figura 4.17, ambos na densidade de corrente de $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, observa-se que o eletrodo de $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ tem maior capacidade de oxidar os subprodutos. Depois de 120 minutos os únicos subprodutos detectados são o 2,4-diclorofenol e o 2,4-ácido diclorofenoxiacético.

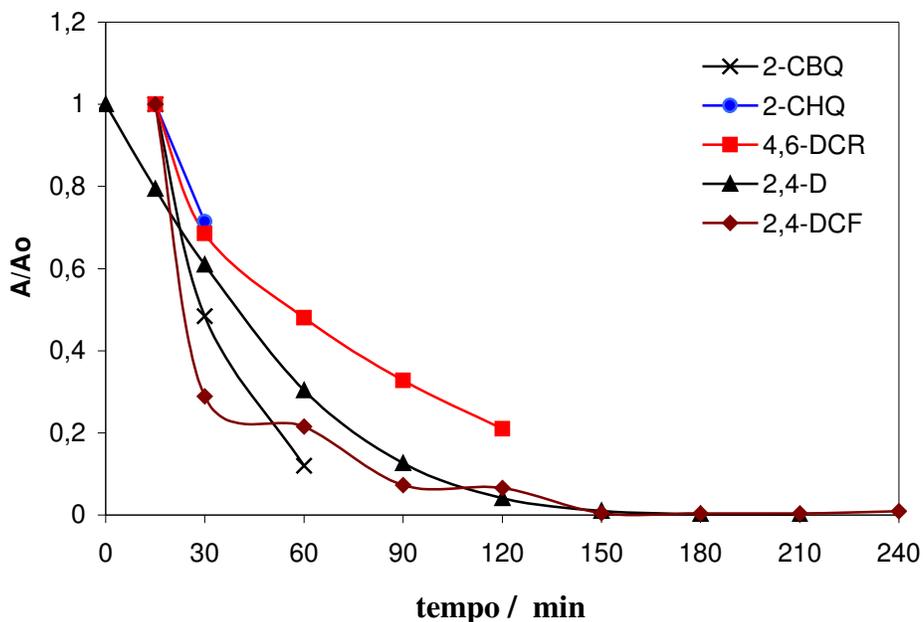


Figura 4.17: Decaimento da área normalizada do 2,4-D e subprodutos utilizando o eletrodo Ti/70TiO₂/30RuO₂ na densidade de 100 mA cm⁻². Solução 0,3 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50 mg L⁻¹.

Quando é avaliado o desempenho do eletrodo de Ti/70TiO₂/30RuO₂ na densidade de 100mA.cm⁻², figura 4.17, com o eletrodo de Ti/β-PbO₂ na densidade de 50mA.cm⁻², figura 4.18, se observa a grande taxa de oxidação que esse eletrodo pode proporcionar. Após 180 minutos de experimento com o eletrodo Ti/β-PbO₂ nenhum subproduto com anel benzênico é detectado.

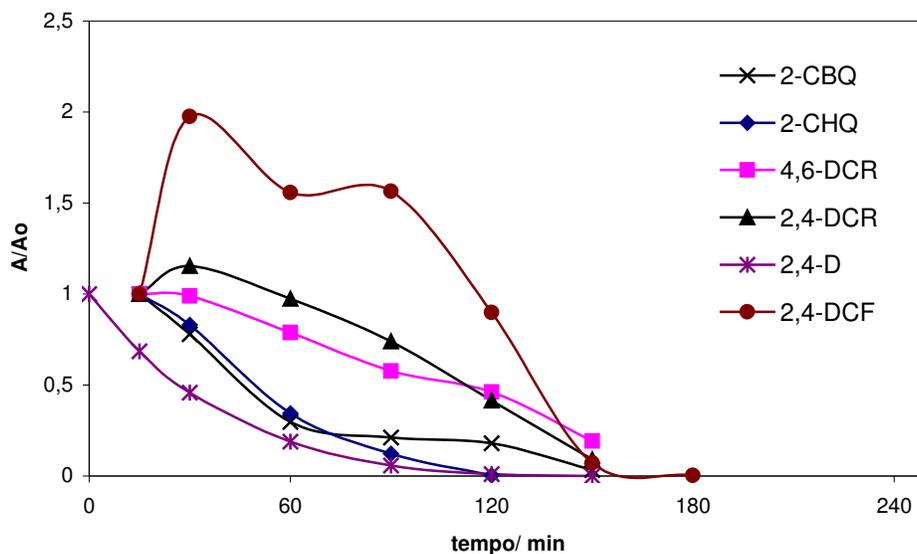


Figura 4.18: Decaimento da área normalizada do 2,4-D e subprodutos utilizando o eletrodo Ti/ β -PbO₂ na densidade de 50 mA cm⁻². Solução 0,3 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50 mg L⁻¹

Monitoramento do carbono orgânico total

Mas compostos orgânicos ainda estão presentes, tais como ácidos carboxílicos. Isto está ilustrado na figura 4.19, onde estão os resultados obtidos na quantificação do carbono orgânico total para os três eletrodos, sendo que a densidade aplicada para os eletrodos de 60Ta₂O₅/40IrO₂ e Ti/70TiO₂/30RuO₂ foi de 125mA.cm⁻², e para o eletrodo de Ti/ β -PbO₂ foi de 50 mA.cm⁻².

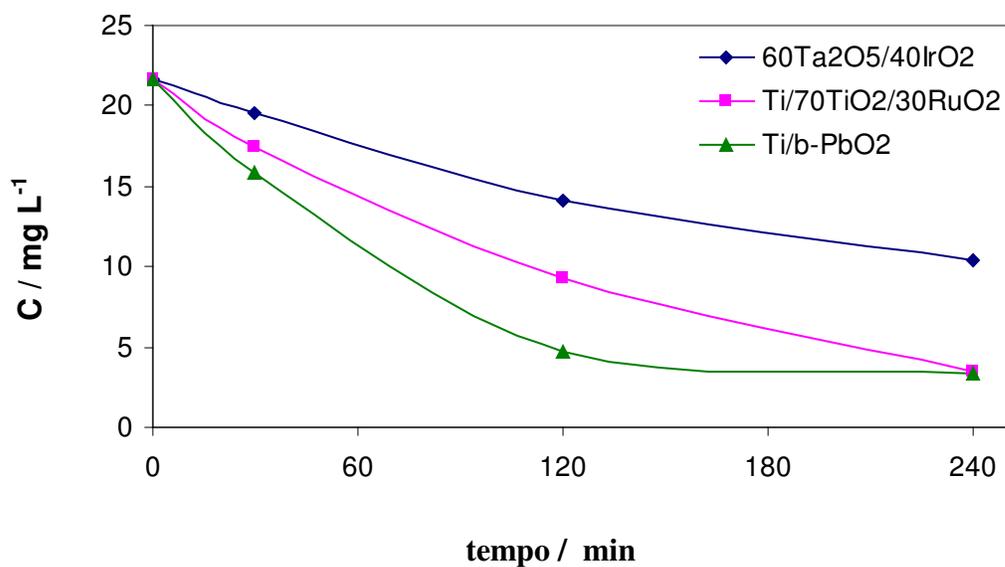


Figura 4.19: Decaimento do carbono orgânico total vs. tempo para os experimentos utilizando os eletrodos de $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ e $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ ambos na densidade de 125 mA cm^{-2} , $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ na densidade de 50 mA cm^{-2} .

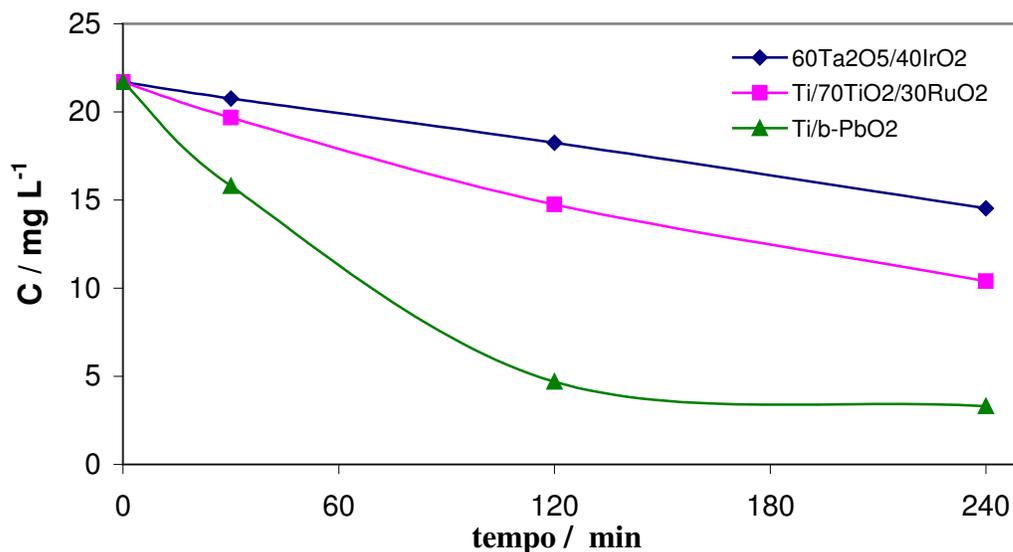


Figura 4.20: Decaimento do carbono orgânico total vs. tempo para os experimentos utilizando os eletrodos de $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$, $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ e $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ na densidade de 50 mA cm^{-2} .

O eletrodo de $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ apresentou o melhor decaimento na quantidade de carbono orgânico total, figura 4.20. Demonstrando a grande capacidade em degradar compostos orgânicos (Comninellis, 1994; Bellagamba *et al.*, 2002; Marselli *et al.*, 2003; Martínez-Huitle *et al.*, 2004)

A redução da concentração do carbono orgânico total indica a fração de compostos orgânicos que foi mineralizada. Essa análise complementa os resultados obtidos por CLAE. O comprimento de onda usado na análise por CLAE identifica os compostos aromáticos clorados. A redução observada na concentração destes compostos, e o seu eventual desaparecimento, indica apenas a abertura do anel. À medida que a eletrólise continua, mais compostos alifáticos são formados, que são oxidados a ácidos orgânicos e, na seqüência, à CO_2 . Por isso a importância da medida do COT como informação analítica complementar.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

1. O processo de eletro-oxidação de compostos orgânicos, como o herbicida escolhido para esse trabalho mostrou-se viável para a degradação e remoção destes compostos em meios aquosos;
2. Pelas características e pelo alto sobrepotencial para a evolução de oxigênio, o eletrodo de Ti/ β -PbO₂ foi o que apresentou melhor desempenho frente à densidade de corrente aplicada.
3. Para que o eletrodo de Ti/70TiO₂/30RuO₂ tenha um desempenho similar ao de óxido de chumbo é necessário uma densidade de corrente 2,5 vezes maior
4. Para os três eletrodos, os decaimentos de concentração foram exponenciais, podendo ser modulado com uma cinética de pseudo-primeira ordem;
5. As constantes de velocidade de degradação mostraram-se compatíveis com aquelas encontradas na literatura, ou seja, da ordem de 10⁻⁵ m.s⁻¹.
6. O processo de eletro-oxidação ocorre via a formação de intermediários aromáticos clorados que vão oxidando-se para compostos alifáticos, ácidos orgânicos e CO₂, como demonstra a redução simultânea da concentração do COT.

Sugestão para trabalhos futuros

Identificar e inserir os subprodutos desconhecidos na rota de degradação do herbicida 2,4-ácido diclorofenoxiacético (2,4-D)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABACI S., TAMER U., PEKMEZ K. And YILDIZ, A. Performance of different crystal structures of PbO₂ on electrochemical degradation of phenol in aqueous solution. *Applied Surface Science*. v. 240, (1-4), pp. 112-119, 2005

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

ALVES, P. D. P. et al. Investigation of the influence of the anode composition of DSA-type electrodes on the electrocatalytic oxidation of phenol in neutral medium. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 15, (5), pp. 626-634, 2004.

AWAD, H.S. E GALWA, A. N. Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors. *Chemosphere*. v. 61, (9), pp.1327-1335, 2005

BADELLINO C., RODRIGUES C. A. and BERTAZZOLI, R. Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *J. Hazardous Materials*. v. 137, (2), pp.856-864, 2006

BELLAGAMBA, R. et al. Electro-combustion of polyacrylates with boron-doped diamond electrodes. *Electrochemistry Communications*, v. 4, (2), pp. 171-176, 2002.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, v. 25, (3), pp. 477-482, 2002.

BRILLAS E., CALPE J.C. AND CASADO J. Mineralization of 2,4D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res.* v.34, (8), pp. 2253–2262, 2000

BUNCE, N. J.; MERICA, S. G.; LIPKOWSKI, J. Prospects for the use of electrochemical methods for destruction of aromatic organochlorine wastes. *J. Chemosphere*, v. 35,. (11), pp. 2719-2726, 1997.

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, (6), p. 1843-1847, 2005.

CESTAROLLI, D. T.; ANDRADE, A. R. Electrochemical and morphological properties of Ti/Ru_{0.3}Pb_(0.7-x)Ti_xO₂-coated electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 48, (28), pp. 4137-4142, 2003

CHEN, X.; CHEN, G. Stable Ti/RuO₂–Sb₂O₅–SnO₂ electrodes for O₂ evolution. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 4155–4159, 2005.

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

COMNINELLIS, C.; DE BATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, v. 93, (4), p. 673-679, 1996.

COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for waste-water treatment. *Journal Applied Electrochemistry*, v. 21, (8), p. 703-708, 1991.

CORREA-LOZANO, B.; COMNINELLIS, C.; DE BATTISTI, A. Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 27, (8), p. 970-974, 1997.

FENG, M.; LONG, D.; FANG, Y. Parallel incident spectroelectrochemistry study of chloramphenicol. *Analytica Chimica Acta*, v. 363, (1), p. 67-73, 1998

FÓTI, G., GANDINI, D., COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. *Current Topics in Electrochemistry*, v. 5, p. 71-91, 1997.

HERNLEM, B. J. Electrolytic destruction of urea in dilute chloride solution using DSA electrodes in a recycled batch cell. *Water Research*, v. 39, (11), p. 2245–2252, 2005.

HILL, R. J.; The crystal structures of lead dioxides from the positive plate of the lead/acid battery. *Mat. Res. Bull.*, v. 17, p. 769, 1982.

<http://www.agrobyte.com.br/cana> em 11/10/2006.

<http://www.herbario.com.br/bot/toxicologia/biodegre> em 11/10/2006.

<http://www.upf.br/rbherbicidas> em 11/10/2006.

JONATAN, T. *Introduction of environmental studies*. New York: Saunders College, 1989. 304 p.

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

KIM, K. -W. et al. A study on performance improvement of Ir oxide-coated titanium electrode for organic destruction. *Electrochimica Acta*, v. 47, (15), pp. 2525-2531, 2002.

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, (2), pp. 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, (6), pp. 1645-1651, 2005.

LANZA, M. R. V., BERTAZZOLI, R. Cyanide oxidation from wastewater in a flow electrochemical reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 41, (1), pp. 22-26, 2002a.

LANZA, M. R. V., BERTAZZOLI, R. Selection of a commercial anode oxide coating for electro-oxidation of cyanide. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 13, (3), pp. 345-351, 2002b.

LARA, W. H.; BATISTA, G.C., Pesticidas. *Química Nova*, v.15, p.161-166, 1992.

LAURINDO, E. A.; BOCHI, N.; ROCHA-FILHO, C. Production and characterization of Ti/PbO₂ electrodes by a thermal-electrochemical method. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 11, (4), pp. 429-433, 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, (4), pp. 2783-2792, 2006.

LI, G.; QU, J.; ZHANG, X.; LIU, Hu.; LIU, Ha Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Orange II: Influence of initial pH values. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 259, (1-2), 2006.

MACHADO, S. A. S.; AVACA, L.A; MAZO, L.H; Pesticidas: Mecanismo de Ação, Degradação e Toxidez, Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente, v. 15, p.65-72, 2005.

MARSELLI, B. et al. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 150, (3), p. D79-D83, 2003.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. et al. Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 50, (4), pp. 949-956, 2004.

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

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
<http://www.mdic.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=2&menu=999>, em 1/01/2009).

MORAES, P. B.; BERTAZZOLI, R. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. *Chemosphere*, v. 58, (1), pp. 41-46, 2005.

MORAIS DA SILVA, LEONARDO. *Investigação da tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio: aspectos fundamentais e aplicados*. Ribeirão Preto: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de química, Universidade de São Paulo, 2004, 41 p. Tese (Doutorado)

MOTHEO, A. J. et al. The oxidation of formaldehyde on high overvoltage DSA type electrodes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 11, (1), pp. 16-21, 2000.

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, (1-2), pp. 163-168, 2006.

GHALWA, N. M. A.; ZAGGOUT, F. R. Electrodegradation of Methylene Blue Dye in Water and Wastewater using Lead Oxide/Titanium Modified Electrode. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 41, (10), pp. 2271-2282, 2006

OCHI, B. C; BRITO, V. F; MEDEIROS A. C.; “Avaliação da Contaminação de Águas Superficiais por Herbicidas e Nutrientes e em Áreas com o Cultivo de Cana-de-Açúcar no município de Iracemápolis, SP, Brasil”, Centro Superior de Educação Tecnológica– CESET, Unicamp 2006.

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, (4), pp. 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, (8), pp. 1107-1116, 2005.

PELEGRINI, R. et al. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of restive dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 22, (2), pp. 83-90, 1999.

PELEGRINI, R. T. et al. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on DSA type oxide electrode: process test for phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent. *Environmental Science Technology*, v. 35, (13), pp. 2849-2853, 2001.

PELLEGRINO, R. L. et al. Comparative study of commercial oxide electrodes performance in electrochemical degradation of organics in aqueous solutions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 13, (1), pp. 60-65, 2002.

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*, v. 108, (50), pp. 10925-10933, 2004.

PINHEDO, L. et al. Photoelectrochemical degradation of humic acid on a $(\text{TiO}_2)_{0.7}(\text{RuO}_2)_{0.3}$ dimensionally stable anode. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 57, pp. 75-81, 2005.

POHL, J. P.; RICKET, H.; em *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*. Trasatti, S., ed., Elsevier: Amsterdam, Cap. 4, 1981.

POLCARO, A. M. et al., Electrochemical oxidation of p-hydroxybenzoic and protocatechuic acids at a dimensional stable anode (DSA) in the presence of NaCl. *Annali di Chimica*, n. 92, pp. 1015-1023, 2002.

POLCARO, A. M. et al., Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants. *Electrochimica Acta*, v. 46, (2-3), pp. 389-394, 2000.

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

RAJESHWAR, K.; IBAÑEZ, J. G. *Electrochemistry and the Environment*, London: Academic Press, 1997, 776 p.

RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 113, (1-3), pp. 123-129, 2004.

SAVALL, A. Electrochemical treatment of industrial organic effluents. *Chimia*, v. 49, (1-2), pp. 23-27, 1995.

SEVERN, David J.; BOLLARD, Gary. Risk/Benefit and regulations. In: CHENG, H.H. *Pesticides in the soil environmental: processes, impacts, and modeling*. Madison: Soil Science Society of America, 1990. chap.13, p.467-491. (SSSA Book Series, 2).

SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. Theoretical model for anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 42, (13-14), pp. 2009-2012, 1997.

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

VAGHELA, S. S. et al. Electrocatalytic treatment of waste: studies on discoloration of an industrial azo dye effluent. *Annali di Chimica*, v. 93, (9-10), pp. 841-848, 2003.

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, (10), pp. 1471-1480, 2005.

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

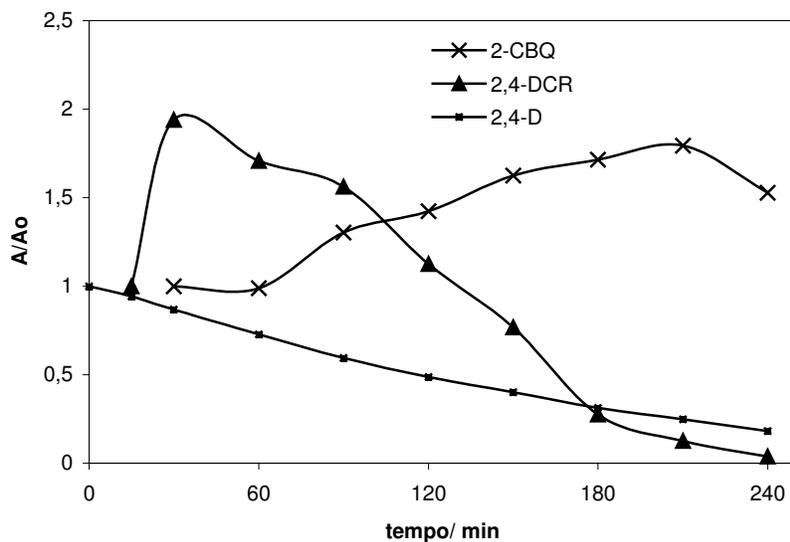
WORTHING, C. R.; HANCE, R. J. *The Pesticide Manual*, British Crop Protection Council, 9th, p. 218-219, 1991.

WSSA- Weed Science Society of America. *Herbicide Handbook*. 7 ed. Champaign, 1994. pp. 10-59.

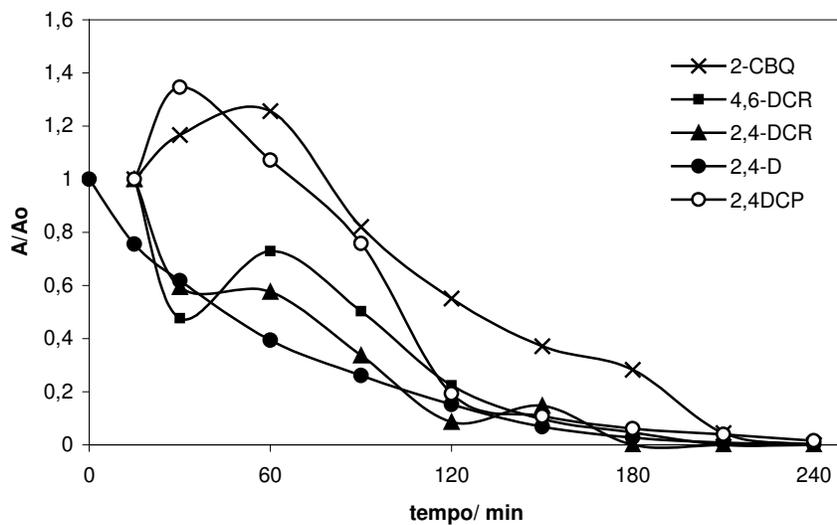
YASMAN, Y.; BULATOV, V.; GRIDIN, V. V.; AGUR, S.; GALIL, N.; ARMON, R.; SCHECHTER, I. A new sono-electrochemical method for enhanced detoxification of hydrophilic chloroorganic pollutants in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 11, (6), pp. 365-372, 2004.

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, (3), pp. 271-277, 2006.

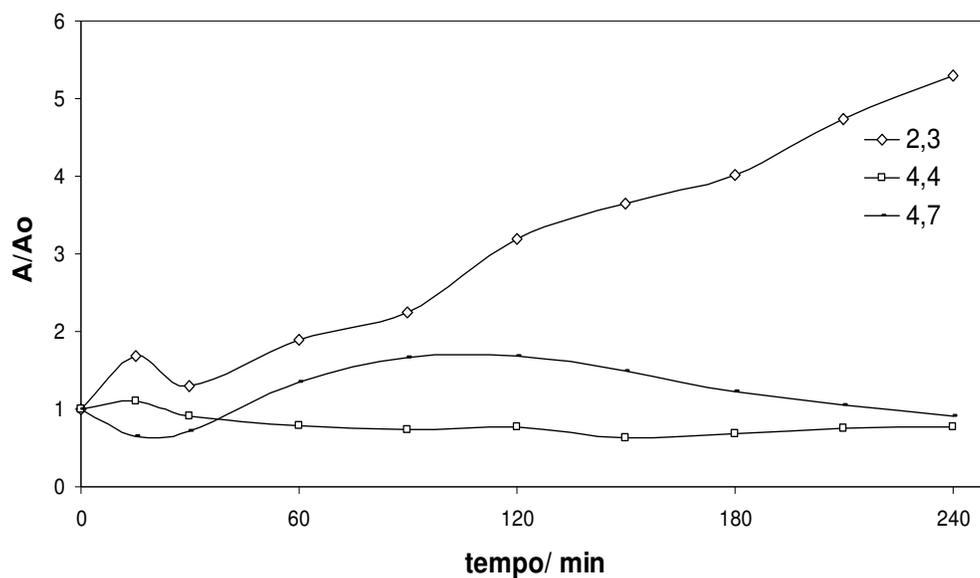
APÊNDICE



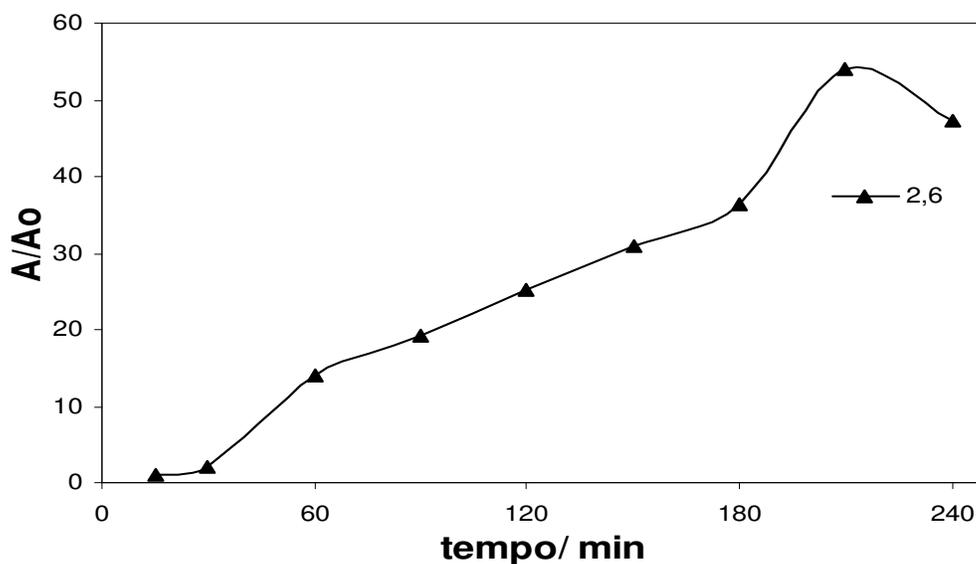
A.1: Decaimento da área normalizada do 2,4-D e subprodutos utilizando o eletrodo $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ na densidade de 50 mA cm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C .
Concentração inicial de 50 mg L^{-1} .



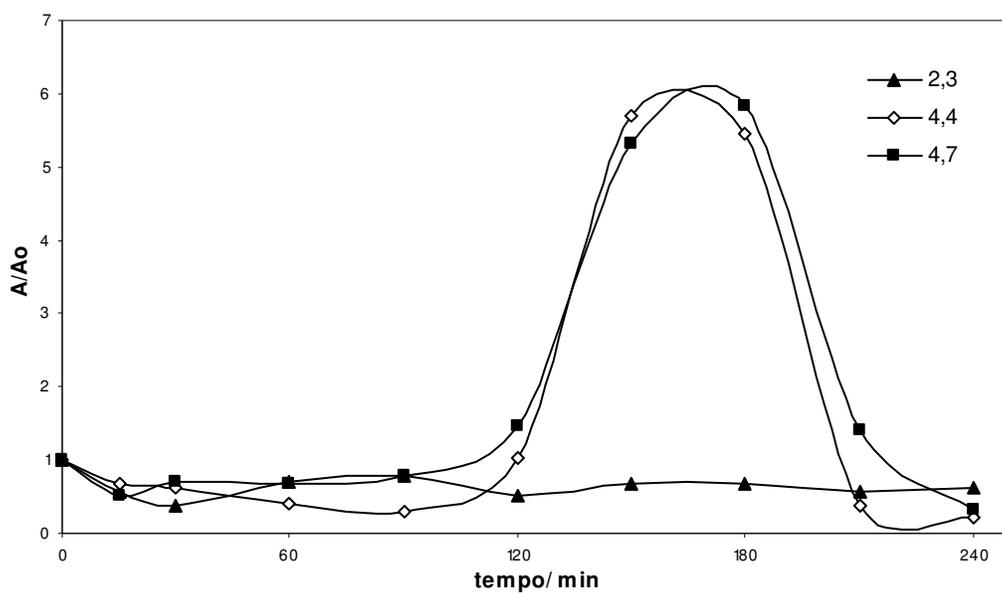
A.2: Decaimento da área normalizada do 2,4-D e subprodutos utilizando o eletrodo $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ na densidade de 125 mA cm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C .
Concentração inicial de 50 mg L^{-1} .



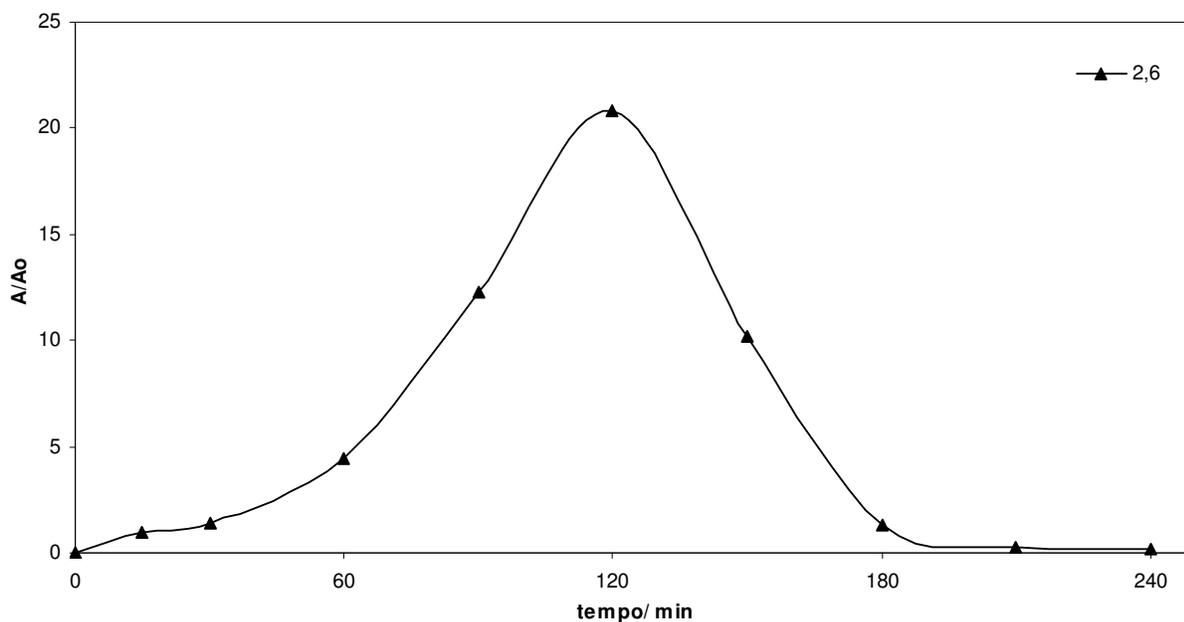
A.3: Decaimento da área normalizada dos subprodutos desconhecidos utilizando o eletrodo $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ na densidade de 50 mA cm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50 mg L^{-1}



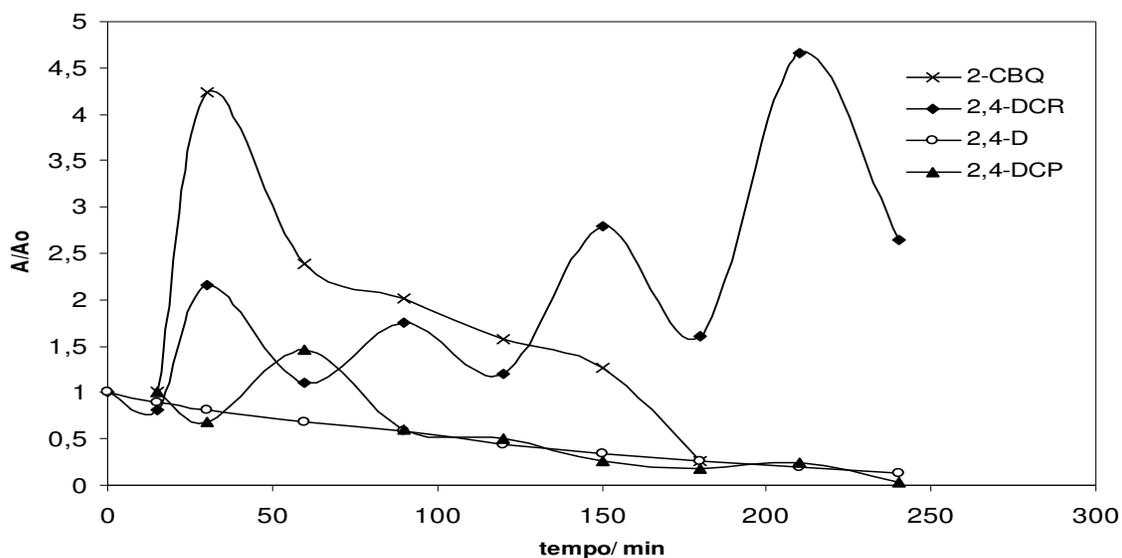
A.4: Decaimento da área normalizada dos subprodutos desconhecidos utilizando o eletrodo $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ na densidade de 50 mA cm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50 mg L^{-1}



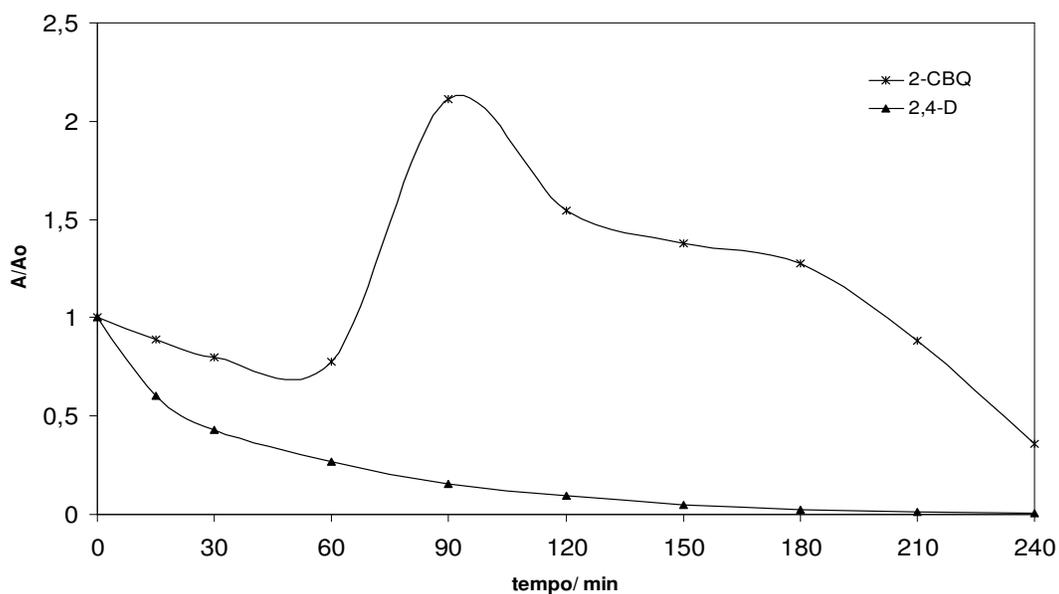
A.5: Decaimento da área normalizada dos subprodutos desconhecidos utilizando o eletrodo $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ na densidade de 125 mA cm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50 mg L^{-1}



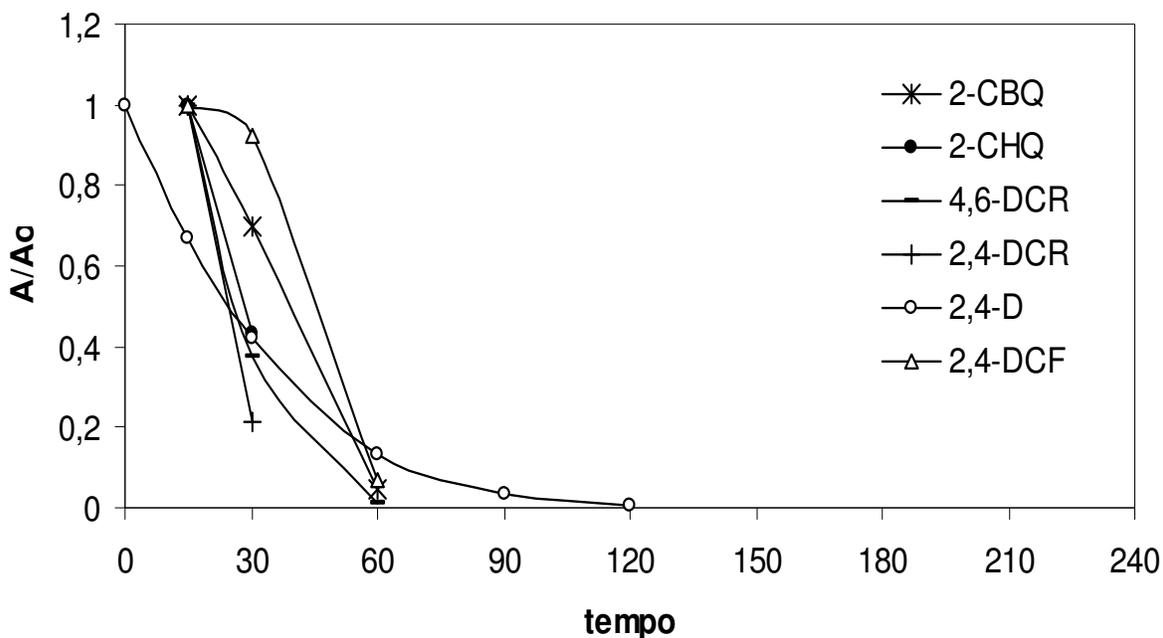
A.6: Decaimento da área normalizada dos subprodutos desconhecidos utilizando o eletrodo $60\text{Ta}_2\text{O}_5/40\text{IrO}_2$ na densidade de 125 mA cm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50 mg L^{-1}



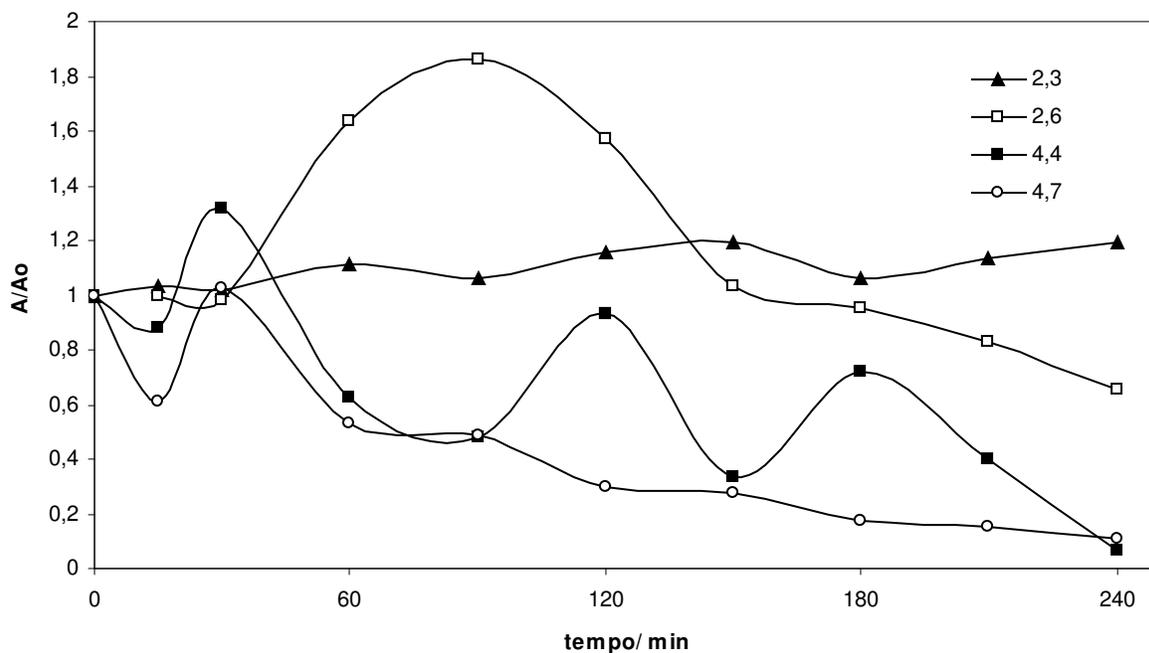
A.7: Decaimento da área normalizada do 2,4-D e subprodutos utilizando o eletrodo Ti/70TiO₂/30RuO₂ na densidade de 50 mA cm⁻². Solução 0,3 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50 mg L⁻¹.



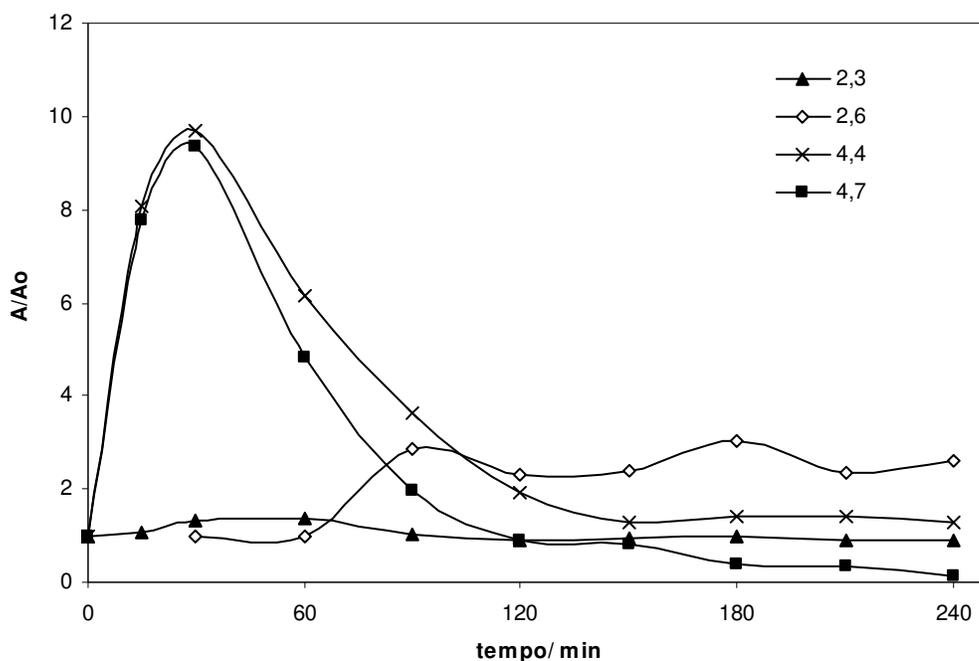
A.8: Decaimento da área normalizada do 2,4-D e subprodutos utilizando o eletrodo Ti/70TiO₂/30RuO₂ na densidade de 75 mA cm⁻². Solução 0,3 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50 mg L⁻¹.



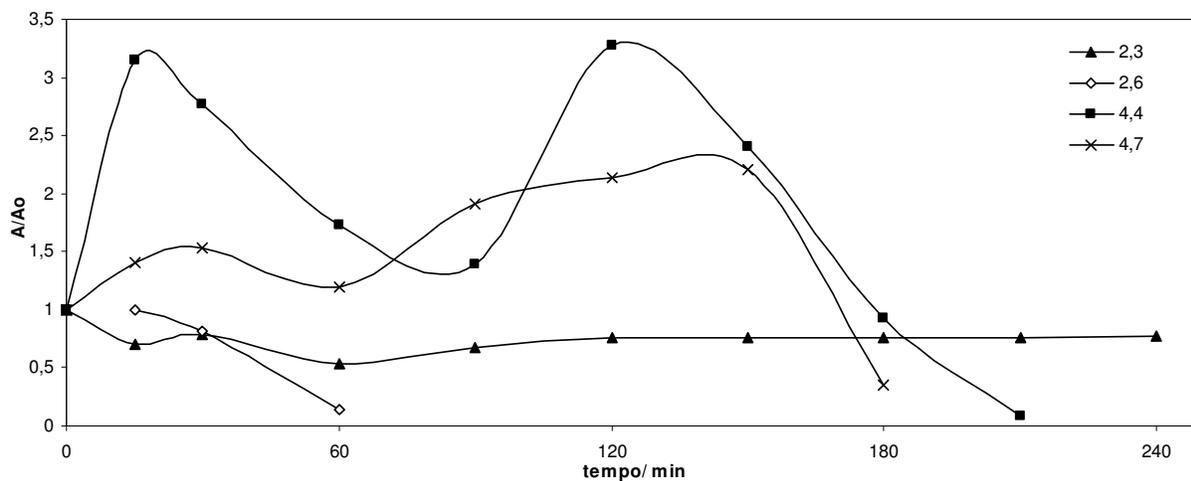
A.9: Decaimento da área normalizada do 2,4-D e subprodutos utilizando o eletrodo $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ na densidade de 125 mA cm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C .
Concentração inicial de 50 mg L^{-1} .



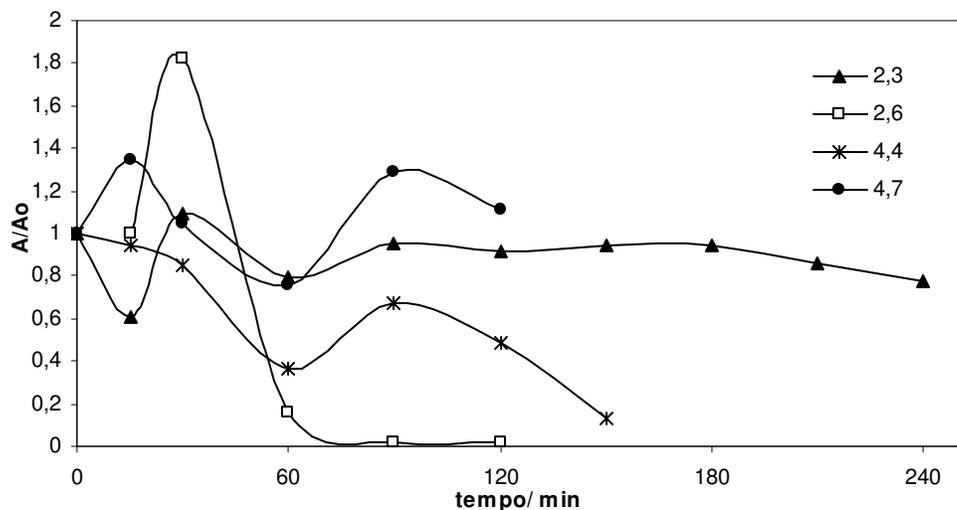
A.10: Decaimento da área normalizada dos subprodutos desconhecidos utilizando o eletrodo $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ na densidade de 50 mA cm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C .
Concentração inicial de 50 mg L^{-1} .



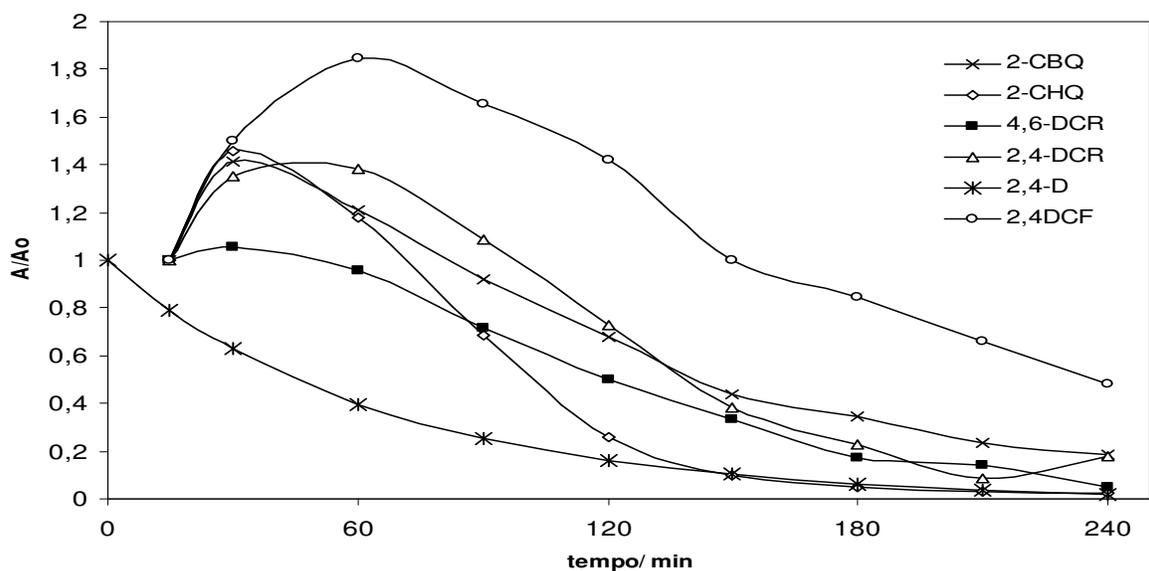
A.11: Decaimento da área normalizada dos subprodutos desconhecidos utilizando o eletrodo Ti/70TiO₂/30RuO₂ na densidade de 75 mA cm⁻². Solução 0,3 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50 mg L⁻¹.



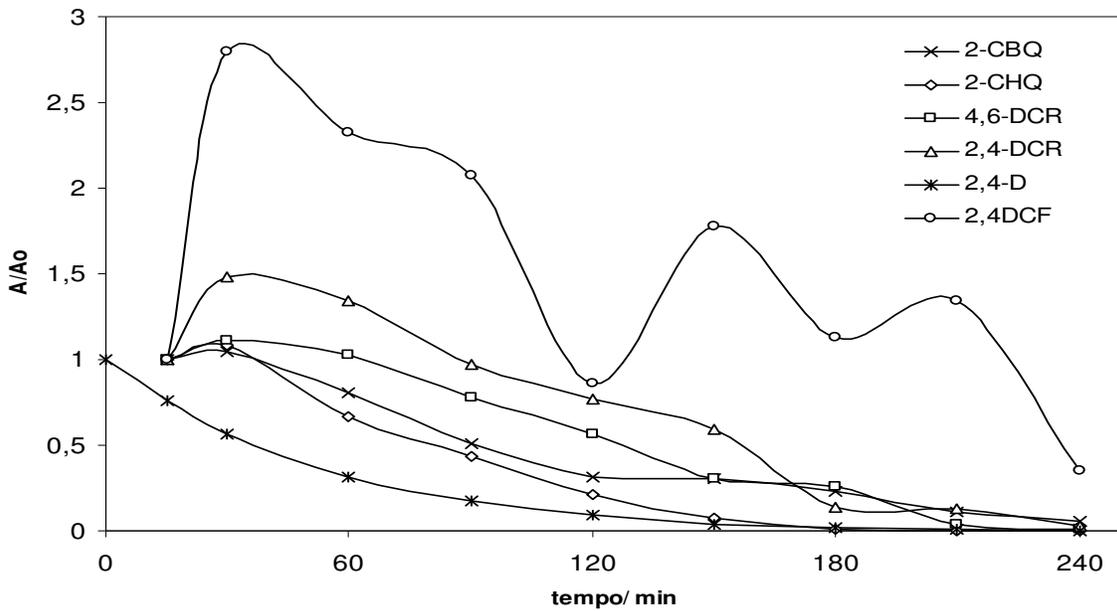
A.12: Decaimento da área normalizada dos subprodutos desconhecidos utilizando o eletrodo Ti/70TiO₂/30RuO₂ na densidade de 100 mA cm⁻². Solução 0,3 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50 mg L⁻¹.



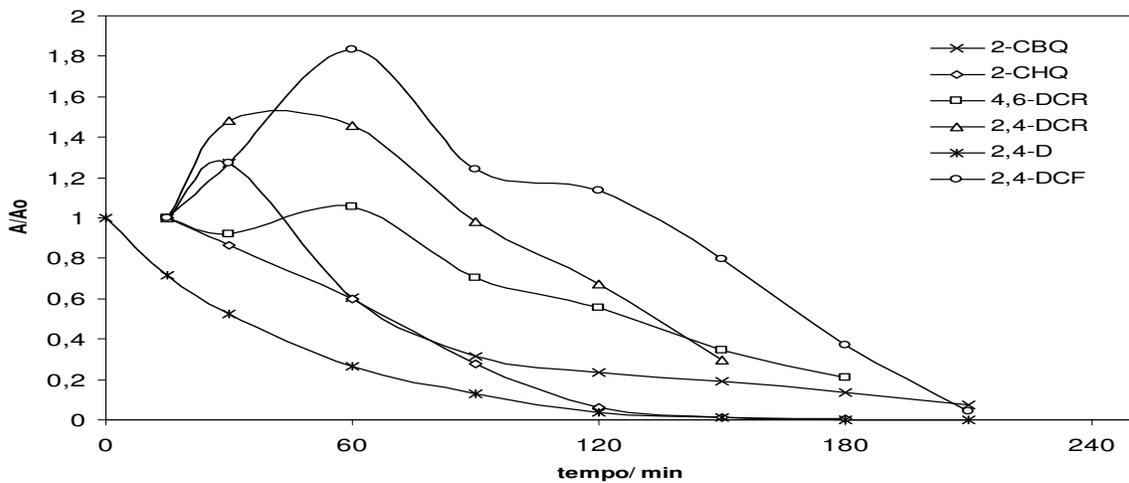
A.14: Decaimento da área normalizada dos subprodutos desconhecidos utilizando o eletrodo $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ na densidade de 125 mA cm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50 mg L^{-1} .



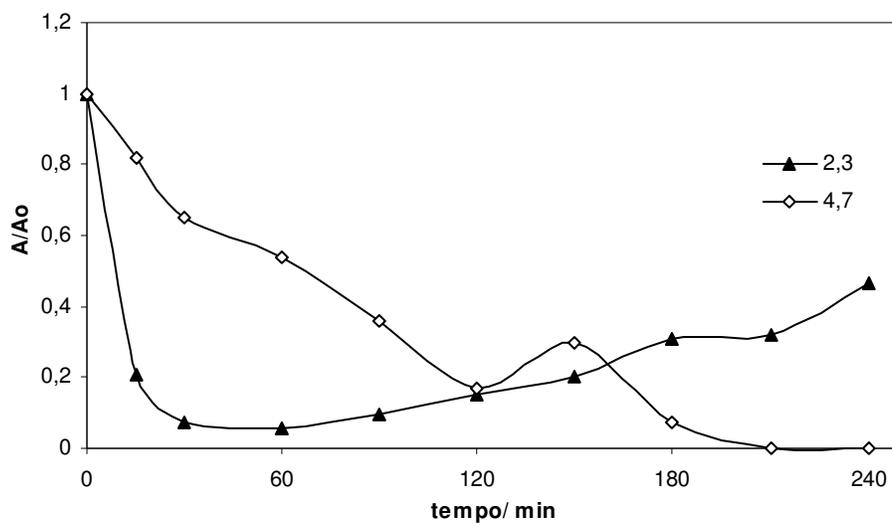
A.15: Decaimento da área normalizada do 2,4-D e subprodutos utilizando o eletrodo $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ na densidade de 20 mA cm^{-2} . Solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3,5, 25°C . Concentração inicial de 50 mg L^{-1} .



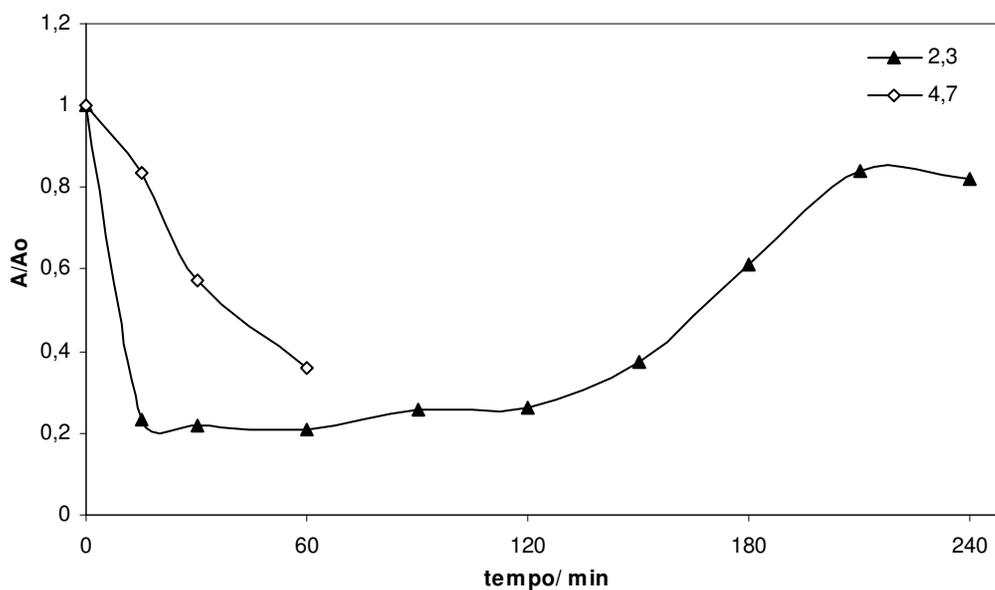
A.16: Decaimento da área normalizada do 2,4-D e subprodutos utilizando o eletrodo Ti/ β -PbO₂ na densidade de 30 mA cm⁻². Solução 0,3 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50 mg L⁻¹



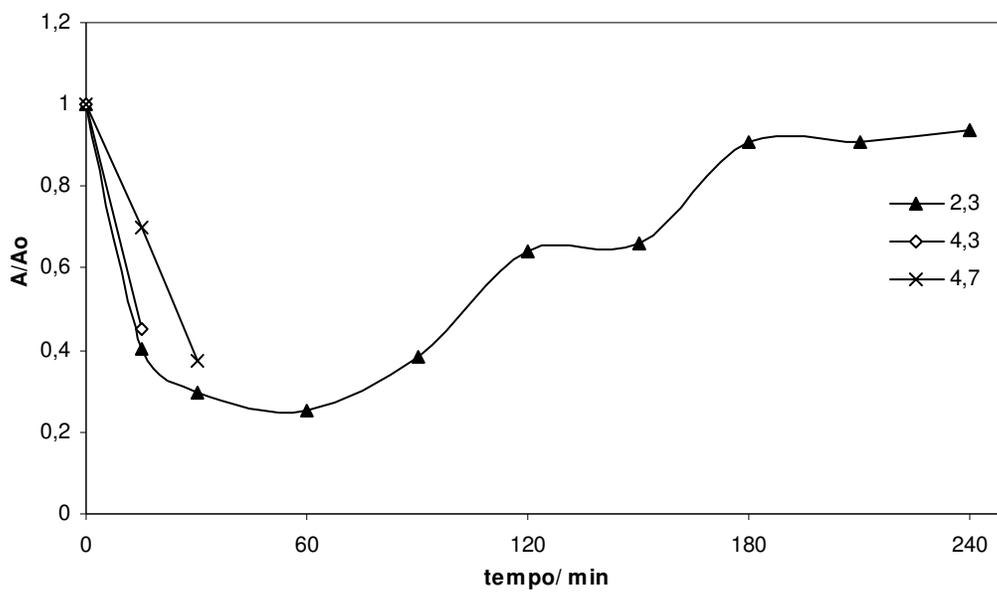
A.17: Decaimento da área normalizada do 2,4-D e subprodutos utilizando o eletrodo Ti/ β -PbO₂ na densidade de 40 mA cm⁻². Solução 0,3 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50 mg L⁻¹



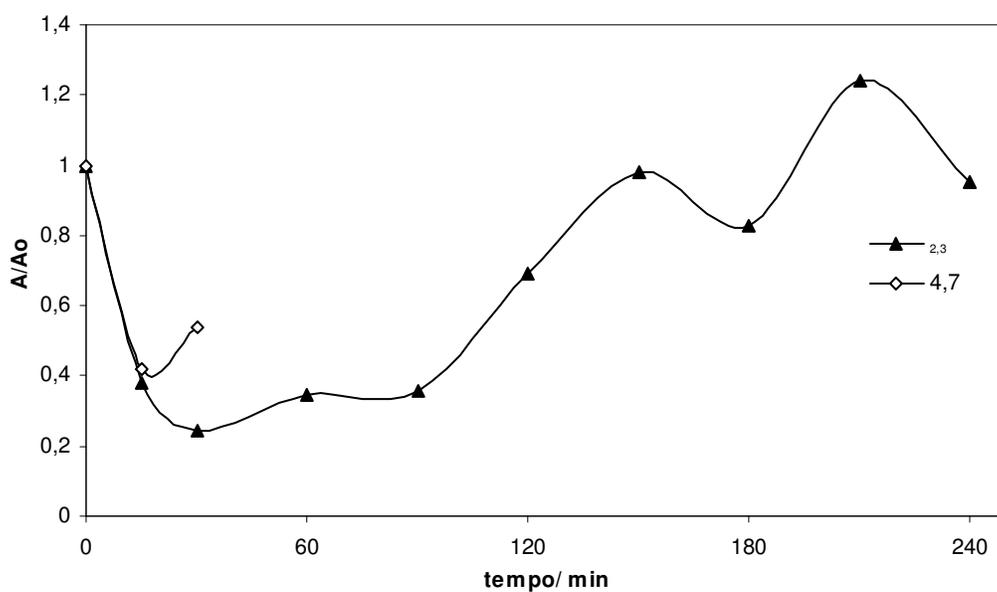
A.18: Decaimento da área normalizada dos subprodutos desconhecidos utilizando o eletrodo Ti/ β -PbO₂ na densidade de 20 mA cm⁻². Solução 0,3 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50 mg L⁻¹



A.19: Decaimento da área normalizada dos subprodutos desconhecidos utilizando o eletrodo Ti/ β -PbO₂ na densidade de 30 mA cm⁻². Solução 0,3 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50 mg L⁻¹



A.20: Decaimento da área normalizada dos subprodutos desconhecidos utilizando o eletrodo Ti/ β -PbO₂ na densidade de 40 mA cm⁻². Solução 0,3 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50 mg L⁻¹



A.21: Decaimento da área normalizada dos subprodutos desconhecidos utilizando o eletrodo Ti/ β -PbO₂ na densidade de 50 mA cm⁻². Solução 0,3 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3,5, 25°C. Concentração inicial de 50 mg L⁻¹.