

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ALINE JORGE MENEZES DA COSTA

Aplicação de Eletrodo de Difusão Gasosa no estudo da degradação do herbicida
comercial Tebutiuron em reator eletroquímico em fluxo

São Carlos – SP

2020

ALINE JORGE MENEZES DA COSTA

Aplicação de Eletrodo de Difusão Gasosa no estudo da degradação do herbicida
Tebutiuron comercial em reator eletroquímico em fluxo

Monografia apresentada ao Curso de
Engenharia Ambiental, da Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Engenheira Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de
Vasconcelos Lanza

São Carlos

2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

C837a Costa, Aline Jorge Menezes da
Aplicação de Eletrodo de Difusão Gasosa no
estudo da degradação do herbicida Tebutiuron comercial
em reator eletroquímico em fluxo / Aline Jorge Menezes
da Costa; orientador Marcos Roberto de Vasconcelos
Lanza. São Carlos, 2020.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2020.

1. Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos.
2. Eletrodo de Difusão Gasosa. 3. Reator eletroquímico
em fluxo. 4. Tebutiuron. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Aline Jorge Menezes da Costa**

Data da Defesa: 18/11/2020

Comissão Julgadora:

Resultado:

Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza (Orientador(a))

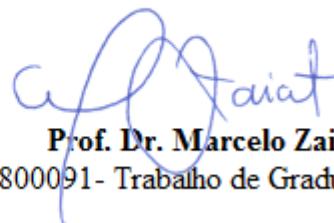
__Aprovada__

Marcelo Zaiat

__Aprovada__

Fernando Lindo Silva

__Aprovada__



Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

Dedico esse trabalho ao meu grande amor,
Gabriel, por todo seu apoio e incentivo a
minha pesquisa (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu orientador, professor Marcos Lanza, que me forneceu essa incrível oportunidade de desenvolver minha pesquisa na Eletroquímica Ambiental, projeto no qual pude aprender muito, acrescentando conhecimentos e experiências que levarei para a vida. Sou muito grata por toda orientação, e sobretudo, por toda confiança em meu trabalho.

Agradeço também a todos do Grupo de Processos Eletroquímicos Ambientais (GPEA), alunos de Iniciação Científica, mestrado, doutorado e técnicos de laboratório, que além de todo o conhecimento e experiência transmitidos, se tornaram ótimos amigos e parte da minha família em São Carlos.

Em especial, agradeço a paciência e orientação de Paulo Junior, Matheus Kronka e Leandro Trevelin. Vocês foram essenciais para o desenvolvimento da minha pesquisa, que tenho tanto orgulho. Com certeza, não teria chegado onde me encontro sem todo apoio, ensinamentos e principalmente, todo carinho e amizade que obtive de vocês. Muito obrigada por tudo.

Agradeço imensamente a todo apoio e motivação de meus pais, Elizabeth e Jorge. Vocês foram essenciais para que eu nunca desistisse, apesar de todas dificuldades encontradas durante a minha graduação. Com certeza, vocês foram e são minha base de vida.

Agradeço ao Gabriel, meu grande amor, pessoa que mais me motivou na área da pesquisa científica e que, com certeza, me deu motivação para desenvolver esse projeto até o fim. Sou muito grata de ter te conhecido e ter aprendido muito com você (*in memoriam*).

Agradeço aos meus amigos que ganhei nestes anos de graduação. Vocês foram e são extremamente importantes para mim, e fizeram parte de todo o meu processo de autoconhecimento. Sou muito grata por ter feito amizades tão incríveis, que sempre me apoiaram e estiveram comigo. Levarei comigo todos vocês para além da graduação.

Agradeço em especial a minha família são carlense, Pico Nick. Essa família de amigos que se formou durante os últimos anos de graduação, mas que se tornou uma das coisas mais importantes para mim neste mundo. Amo muito vocês e agradeço imensamente por fazer parte dessa família maravilhosa.

Agradeço a minhas melhores amigas, Mariana e Bianca, por toda a amizade por todos esses anos e por sempre estarem comigo em todas as situações.

Por fim, agradeço à Universidade de São Paulo, à Escola de Engenharia de São Carlos e ao Instituto de Química de São Carlos. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São

Paulo (FAPESP) pela bolsa de iniciação concedida – processo 2016/25831-0 - instituição de fomento à pesquisa, permitindo que o desenvolvimento desse projeto fosse possível.

RESUMO

COSTA, A.J.M. Aplicação de Eletrodo de Difusão Gasosa no estudo da degradação do herbicida comercial Tebutiuron em reator eletroquímico em fluxo. 2020. 84 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

A presença de poluentes recalcitrantes e não-biodegradáveis em efluentes é uma problemática na realidade da sociedade pós-moderna, devido principalmente à baixa eficiência de remoção desses compostos nas estações de tratamento de água e efluentes. Os agrotóxicos são grandes representantes desses compostos, especialmente em países com alta influência do setor agrícola como o Brasil. O Tebutiuron (TBH) é um herbicida comumente aplicado mundialmente nas culturas de cana-de-açúcar, o qual é classificado como altamente tóxico pela ANVISA e apresenta alta resistência a degradações químicas e biológicas. Portanto, para a remoção do TBH e de diversos poluentes recalcitrantes em solos e meios aquosos, estudos vêm sendo elaborados sobre processos de degradação não tradicionais, destacando-se os Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos (POAEs). O principal agente oxidante desse mecanismo é o radical hidroxila, que apresenta um elevado poder oxidativo. Essa fonte oxidante necessita de um uso reduzido de reagentes, acarretando em uma menor geração de resíduos, sendo considerada uma tecnologia limpa. O objetivo desse trabalho foi analisar os processos de degradação foto e eletroquímicos do TBH em reator eletroquímico em fluxo. Para tanto, utilizou-se 1,8 L de eletrólito suporte ($0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$, pH 3 ajustado com H_2SO_4) com 100 ppm de TBH comercial. O eletrodo de difusão gasosa (EDG) foi utilizado como catodo e o Diamante Dopado com Boro como ânodo. A fabricação do EDG via aplicação de 11,5 toneladas de pressão e 40% de PTFE foi a mais eficiente para eletrogeração de H_2O_2 , produzindo em 120 minutos uma concentração máxima de $540,8 \text{ mg L}^{-1}$ na densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} . Esta densidade de corrente foi aplicada para o estudo dos processos de degradação (anódico, eletrogeração de H_2O_2 e seus processos combinados - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton), monitorados via espectrofotometria em UV/Vis, Carbono Orgânico Total e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. O processo mais eficiente para o estudo foi o processo fotoeletro-Fenton (FEF), no entanto, o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ foi o escolhido para aplicação em longa duração devido também a sua alta eficiência de degradação (89,77%), além de não depender da utilização de catalisadores metálicos em solução. O ensaio exaustivo apresentou total degradação do TBH em aproximadamente 200 minutos com 82,62% de

mineralização após 300 minutos. Portanto, o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ mostrou-se extremamente promissor na degradação do TBH via POAEs, eliminando a necessidade da aplicação de catalisadores metálicos no meio reacional, reduzindo a geração de resíduos e os custos com a implantação de sistemas similares em larga escala.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos, Eletrodo de Difusão Gasosa, Reator eletroquímico em fluxo, Tebutiuron.

ABSTRACT

COSTA, A.J.M. Application of Gas Diffusion Electrode in the degradation study of the commercial herbicide Tebuthiuron using an electrochemical flow reactor. 2020. 84 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

The presence of non-biodegradable and persistent pollutants in wastewaters is a postmodern society's real issue especially due to the low efficient removal of these compounds in water and wastewater treatment plants. Pesticides are a large group of this compounds, especially in countries which the agricultural sector is highly relevant, such as Brazil. Tebuthiuron (TBH) is an herbicide mostly applied in national and international sugar cane cultures which is classified as highly toxic by ANVISA and it is persistent to chemical and biological degradation. Therefore, to remove this herbicide and other persistent pesticides in soils, water and wastewaters, studies have been developed about nontraditional degradation processes, such as Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs). This system's main oxidant reagent is the hydroxyl radical which has a high oxidation potential. Furthermore, this oxidation source requires short chemical products consumption, leading to a low waste generation, which makes it a clean technology. This work aimed to analyze the TBH photo and electrochemical degradation processes in an electrochemical flow reactor. For this achievement, 1.8 L supporting electrolyte was used ($0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$, pH 3 adjusted with H_2SO_4) for 100 ppm TBH commercial dilution. A Gas Diffusion Electrode (GDE) was used as cathode and a Boron-Doped Diamond Electrode as anode. The GDE fabrication conditions of 11.5 tons pressure and 40% of PTFE were the most efficient for H_2O_2 generation, producing, after 120 minutes of experiment, a maximum concentration of $540.8 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ at 75 mA cm^{-2} current density. This current density was applied to the degradation processes study (anodic, H_2O_2 electrogeneration and its combined processes - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, electro-fenton e photoelectro-fenton), monitored by UV/Vis spectrophotometry, Total Organic Carbon and High Performance Liquid Chromatography. The most efficient experiment in this study was the photoelectro-fenton (PEF) process. Although, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ was chosen for the long duration experiment, also due to its high degradation efficiency (89,77%), besides of not depending on the catalyst application to the solution. The long duration assay presented total TBH degradation in nearly 180 minutes and 82,62% of mineralization after 300 minutes. Therefore,

the process $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ has shown extremely efficiency to degrade TBH herbicide, excluding the use of metal catalysts and reducing the waste generation and its implementation costs of similar systems.

Key words: Electrochemical Advanced Oxidation Processes, Gas Diffusion Electrode, Electrochemical flow reactor, Tebuthiuron.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Projeção da venda de substâncias químicas no mundo por região 2010-2050	21
Figura 2.2 - Países com maiores índices de consumo de agrotóxicos entre 2000 e 2017	22
Figura 2.3 - Relação de toneladas das principais classes de agrotóxicos consumidos por ano no Brasil	24
Figura 2.4 - Fórmula estrutural do TBH.....	25
Figura 2.5 - Reações que ocorrem na superfície do ânodo do sistema eletroquímico.....	32
Figura 2.6 – Estrutura do EDG.....	34
Figura 4.1 - Conjunto de preparação do EDG, em que: (1) placas de aquecimento; (2) molde metálico e (3) prensa hidráulica.	41
Figura 4.2 - Esquema reator eletroquímico e seus componentes: (1) Reservatório de PVC; (2) fluxômetro; (3) by-pass; (4) bomba; (5) reator eletroquímico; (6) fonte; (7) multímetro; (8) amperímetro; (9) sistema de distribuição de gás e (10) luz UV.	42
Figura 4.3 – Reator eletroquímico (componente n° 5 da Figura 4.3).	43
Figura 5.1(a) (b) - Estrutura do EDG.	48
Figura 5.2 - Concentração de H_2O_2 versus tempo de eletrólise, utilizando <i>EDG7,5 20</i> . Eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, pH 3, sob $0,2 \text{ kgf cm}^{-2} \text{ O}_2$ e fluxo de 50 L h^{-1}	49
Figura 5.3 - Superfície do <i>EDG7,5 20</i> úmida após eletrólise.	50
Figura 5.4 - Concentração de H_2O_2 versus tempo de eletrólise, utilizando <i>EDG7,5 20e EDG11,5 20</i> . Eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, pH 3, sob $0,2 \text{ kgf cm}^{-2} \text{ O}_2$, fluxo de 50 L h^{-1} e 10 mA cm^{-2}	51
Figura 5.5 - Concentração de H_2O_2 versus tempo de eletrólise, utilizando <i>EDG11,5 40</i> . Eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, pH 3, sob $0,2 \text{ kgf cm}^{-2} \text{ O}_2$ e fluxo de 50 L h^{-1}	52
Figura 5.6 - Concentração de H_2O_2 versus densidade de corrente, utilizando <i>EDG7,5 20</i> e <i>EDG11,5 40</i> . Eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, pH 3, sob $0,2 \text{ kgf cm}^{-2} \text{ O}_2$ e fluxo de 50 L h^{-1}	53
Figura 5.7 - Concentração de H_2O_2 e Consumo Energético (CE) do <i>EDG11,5 40</i> em cada corrente aplicada.	54
Figura 5.8 - Pico de absorbância do TBH no tempo de retenção de 11,425 minutos.....	55
Figura 5.9 - Gráfico da concentração de TBH normalizada (C_i/C_o) por tempo de experimento para cada degradação (UV, DDB, H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$).....	57
Figura 5.10 - Porcentagem de remoção de COT para cada ensaio de degradação (UVC, DDB, H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$).....	58
Figura 5.11 - Gráfico da concentração de TBH normalizada (C_i/C_o) por tempo de experimento para as degradações EF ($0,1$ e 1 mmol L^{-1}).	61

Figura 5.12 - Gráfico da concentração de TBH normalizada (C_i/C_o) por tempo de experimento para as degradações FEF ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$	62
Figura 5.13 - Gráfico da concentração de TBH normalizada (C_i/C_o) por tempo de experimento para as degradações EF utilizando o composto comercial (Combine ®) e padrão analítico (PA).....	63
Figura 5.14 - Porcentagem de remoção de COT para as degradações EF utilizando o composto comercial (Combine ®) e padrão analítico (PA).....	64
Figura 5.15 - Gráfico da concentração de TBH normalizada (C_i/C_o) por tempo de experimento para as degradações realizadas.....	66
Figura 5.16 - Porcentagem de remoção de COT e Consumo Energético (CE) para as degradações realizadas.....	67
Figura 5.17 - Concentração normalizada do TBH e porcentagem de remoção de COT por tempo de experimento em ensaio de longa duração usando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ na densidade de corrente 75 mA cm^{-2}	71
Figura 5.18 - Acompanhamento da absorbância da solução por comprimento de onda no experimento de longa duração nos tempos 0, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos.	72
Figura 5.19 - Cromatogramas dos tempos 0, 30, 60, 120, 150, 180, 240 e 300 minutos de ensaio de longa duração usando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ para degradação do TBH na densidade de corrente 75 mA cm^{-2}	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – POAs tipicamente utilizados	29
Tabela 2.2 – Revisão de estudos envolvendo POAs para degradação do herbicida TBH.....	37
Tabela 2.3 -Revisão de estudos envolvendo POAEs para degradação do herbicida TBH.....	38
Tabela 4.1 – Nomenclatura e características dos EDGs utilizados no presente trabalho	41
Tabela 5.1- Características da equação da reta obtida.....	56
Tabela 5.2 - Resultados obtidos com os experimentos POAEs realizados	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

PIB – Produto Interno Bruto

POAE – Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico

OMS – Organização Mundial da Saúde

SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento

WWF – *World Wide Fund for Nature*

PE – Poluente Emergente

FAO – *Food and Agriculture Organization of United Nations*

SINITOX – Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas

TBH - Tebutiuron

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

UV – Ultravioleta

POA – Processo Oxidativo Avançado

EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio

h ν – Incidência de luz

FF – Foto-Fenton

DDB – Diamante Dopado com Boro

EF – eletro-Fenton

EDG – Eletrodo de Difusão Gasosa

Erro! Fonte de referência não encontrada. – fotoeletro-Fenton

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CP – Carbono Printex L6

PTFE – Politetrafluoroetileno

GPEA – Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais

CE – Consumo Energético

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*

UVC – Ultra Violeta - C

COT – Carbono Orgânico Total

UV/Vis – Ultra Violeta Visível

NPOC - *Non-purgeable organic carbon*

EDTA - Etilenodiamino tetra-acético

Sumário

1. Introdução.....	18
2. Revisão Bibliográfica	20
2.1 Agrotóxicos	22
2.2 Tebutiuron	24
2.3 Processos Oxidativos Avançados	27
2.3.1 POAs químicos.....	29
2.3.2 POAs fotoquímicos.....	30
2.3.3 POAs eletroquímicos.....	31
2.3.3.1 Eletrodos de Difusão Gasosa.....	34
3. Objetivos	39
3.1 Objetivos específicos	39
4. Materiais e Métodos.....	40
4.1 Confeção do EDG	40
4.2 Reator Eletroquímico (tipo <i>flow-by</i>)	42
4.3 Ensaios de Geração de H ₂ O ₂	44
4.4 Ensaios de degradação	44
4.5 Monitoramento de degradação	45
5. Resultados e Discussões.....	47
5.1 Estudo da geração de H ₂ O ₂ empregando EDGs	47
5.2 Degradação via POAes	55
5.2.1 Análises prévias.....	55
5.2.2 Processos sem adição de ferro	57
5.2.3 Processos eletro-Fenton	60
5.2.4 Análise comparativa dos processos	65
5.3 Ensaio de longa duração.....	70

5.4 Comparação com literatura	74
6. Conclusões	75
REFERÊNCIAS.....	77

1. Introdução

O Brasil é um dos países com maior influência no setor agropecuário mundial, sendo atualmente o maior produtor de açúcar, café, suco de laranja e soja do mundo^{1,2}. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o Produto Interno Bruto (PIB) do agronegócio brasileiro no ano de 2018 foi de R\$ 1,4 trilhão, representando 21,1% do Produto Interno Bruto do país². Devido à grande influência desse setor na economia brasileira, a utilização de fertilizantes químicos, a mecanização do campo, melhoramento genético e utilização de agrotóxicos tiveram um papel extremamente relevante no Brasil³. Isso explica o fato do país, entre os anos de 2000 e 2017, ter sido classificado como o terceiro maior consumidor de agrotóxicos, ficando atrás apenas da China e os Estados Unidos⁴. Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, o Brasil consumiu um montante de 377,176 mil toneladas de agrotóxicos somente no ano de 2017, os quais foram utilizados numa proporção de 5,95 kg ha⁻¹ de terra cultivada⁵. Os herbicidas são os tipos de agrotóxicos mais utilizados na agricultura no país e no mundo, e somente no ano de 2016, foram responsáveis por mais de 60% do consumo nacional de agrotóxicos⁶.

A elevada e prolongada aplicação desses químicos em cultivos tem ocasionado a permanência dos mesmos nos alimentos e até em solos, podendo atingir corpos hídricos superficiais e/ou subterrâneos. Casos de contaminação em cursos aquáticos por agrotóxicos foram e continuam constantemente sendo verificados no Brasil⁷⁻¹¹, como por exemplo, em meados de 2019, em que foi divulgado o registro de 27 agrotóxicos na água de 25% das cidades brasileiras entre 2014 e 2017¹². Esses e diversos outros casos são verificados em decorrência principalmente do elevado grau de persistência dessas substâncias no meio e sua baixa biodegradabilidade¹³⁻¹⁷.

As consequências da exposição a agrotóxicos são muitas vezes ainda desconhecidas, porém existem estudos que mostram as influências dos agrotóxicos na saúde humana, desde casos de disfunções hormonais, alergias, má formação congênita e até mesmo câncer¹⁸⁻²². Além da saúde humana, os agrotóxicos interferem diretamente no equilíbrio e na saúde do meio ambiente, através da contaminação de seres não alvos da ação agrotóxica, como as abelhas, principais insetos responsáveis pela reprodução de diversas espécies vegetais¹⁹.

Uma vez que esses contaminantes são prejudiciais à saúde humana e aos ecossistemas, é de extrema importância práticas que reduzam seu uso indiscriminado, como também formas

de remediar sua presença no solo e nos corpos hídricos. Nas metodologias de tratamentos de água e efluentes convencionais, comumente são utilizados processos para a remoção do material sólido (transferência de fase) e posterior estabilização da matéria orgânica. Porém, como constatado, esses processos não acarretam na degradação desses agrotóxicos, os quais muitas vezes, são não biodegradáveis ou não são totalmente oxidados pelas técnicas tradicionais de oxidação química, como a cloração²³⁻²⁵. Sendo assim, outros processos de oxidação química entram como alternativas mais aplicáveis para degradação desses poluentes emergentes^{17,25-27}. Dentre eles, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos (POAEs).

Os Processos Oxidativos Avançados consistem em métodos de oxidação de compostos orgânicos através de uma espécie química altamente reativa, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$)²⁸⁻³³. Devido seu alto teor oxidante, ele é considerado não seletivo e capaz de reagir com uma elevada gama de compostos orgânicos, até mesmo os considerados recalcitrantes²⁸⁻³⁰. Os POAEs se baseiam na produção *in situ* de reagentes oxidantes percussores do radical hidroxila, como o H_2O_2 , através de um sistema eletroquímico, ou pela reação direta do composto a ser degradado com a superfície dos eletrodos utilizados²⁸. Assim, nestes processos um uso reduzido de produtos químicos adicionados ao meio é necessários, atenuando riscos com o transporte e armazenamento dos mesmos^{28,31,34}.

Os POAEs são classificados como tecnologias limpas para o tratamento de águas e efluentes, uma vez que os agentes oxidantes produzidos são formados por reações eletroquímicas *in situ*, utilizando o elétron como reagente. Além disso, outra vantagem dos POAEs é a possibilidade de acoplamento com diversos sistemas, como reatores eletroquímicos, permitindo o tratamento de elevados volumes, ou até mesmo com sistemas biológicos visando uma maior eficiência de degradação^{35,36}.

Em decorrência dos fatos apresentados, o presente estudo buscou a utilização dos POAEs na degradação do composto químico Tebutiuron, herbicida amplamente utilizado nos cultivos de soja, milho e cana-de-açúcar no Brasil^{37,38}. Para tanto, foi utilizado um reator eletroquímico em fluxo com capacidade de 1,8 litro, almejando obtenção de maiores taxas de degradação do herbicida e visando sua aplicação futura em sistemas em larga escala.

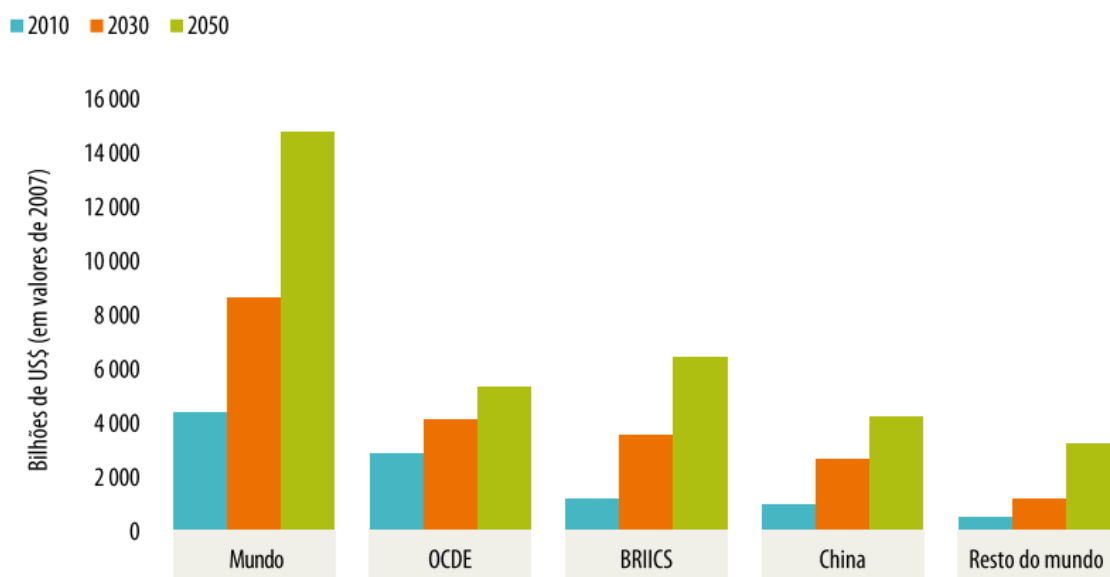
2. Revisão Bibliográfica

No ano de 2010, a Assembleia Geral das Nações Unidas reconheceu o acesso à água potável limpa e segura, além do saneamento, como sendo direitos inerentes ao humano ³⁹. A Organização Mundial da Saúde (OMS) publicou em 2017 a situação mundial da distribuição de água potável, saneamento e higiene do mundo⁴⁰. Segundo as pesquisas realizadas, em 2015, 29% da população mundial não teve acesso à água potável de maneira segura e adequada, ou seja, água facilmente disponível e livre de contaminação fecal e química. Ademais, 844 milhões de pessoas não obtiveram acesso a um sistema básico de distribuição de água⁴⁰.

Nacionalmente, a Lei nº 11.445/2007, alterada pela Medida Provisória nº 868/2018, determina que o serviço de saneamento básico no Brasil deve ser de acesso universal e ocorrer de forma adequada à saúde pública e à proteção do meio ambiente⁴¹. Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), em 2018, o índice de atendimento total de rede de abastecimento de água foi de 83,6%⁴². Assim, apenas uma pequena parte da população não obteve acesso à água potável segura. Porém, apesar disso, é importante questionar, a qualidade da água que se consome na atualidade.

No Brasil, segundo a Portaria de Consolidação nº 5, água potável é aquela que atende os padrões de potabilidade definidos pela mesma⁴³. Assim, a grande maioria dos atuais sistemas de tratamento de água visam atingir esses limites impostos para distribuição de água potável e segura. Porém, devido à intensa atividade da agricultura, indústria, mineração e urbanização, novas substâncias podem ser encontradas nas águas e solos, como agrotóxicos, fármacos, hormônios endógenos e sintéticos ⁴⁴. Estudos realizados pela *World Wide Fund for Nature* (WWF) mostram que entre 1930 e 2000, a produção de químicos sintetizados aumentou de 1 milhão para 400 milhões de toneladas a cada ano⁴⁵. Além disso, estudos indicam que a produção de substâncias químicas no mundo deve continuar em crescimento constante, como pode ser visualizado na Figura 2.1. Muitos desses compostos ainda se encontram sob estudos e pesquisas sobre seus efeitos na saúde humana e seus impactos no meio ambiente, e, por esse motivo, foram nomeados como poluentes emergentes.

Figura 2.1 - Projeção da venda de substâncias químicas no mundo por região 2010-2050



Fonte: OMS, 2016⁴⁶

Os Poluentes Emergentes (PEs) constituem a uma classe de substâncias, sintéticas ou não, intensamente consumidas que não são monitoradas no ambiente, devido a sua não regulamentação^{14,47}. Esses compostos apresentam evidências sobre efeitos adversos no equilíbrio ecológico ou na saúde humana^{10,14,44,48,49}. Atualmente, existem certas classes de PEs conhecidas, e dentre elas se encontram os produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, agrotóxicos, compostos de conservação de madeira, hormônios sintéticos, organismos patogênicos e diversas substâncias químicas industriais (ftalatos, bisfenóis entre outros)^{10,14,44,50}. Esses poluentes normalmente se encontram em concentrações extremamente baixas em corpos hídricos, solos e até mesmo bioacumulados nos organismos vivos, resultado da descarga de águas residuárias domésticas, industriais, fontes de poluição pontuais ou de atividades agropecuárias nos corpos hídricos^{10,14,47,51}.

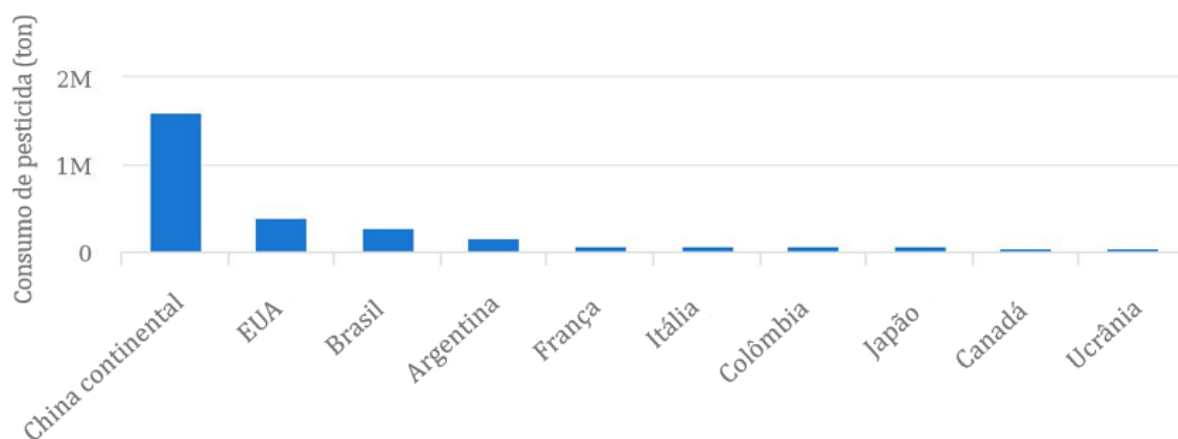
Sabe-se que muitos PEs afetam consideravelmente o sistema hormonal dos seres vivos, a reprodução e o desenvolvimento dos mesmos. As consequências do acúmulo dos PEs nos organismos vivos e elevadas concentrações no meio ambiente ainda são pouco conhecidas, principalmente devido à recente descoberta de métodos de identificação e quantificação dos mesmos¹⁴. Portanto, estudos estão sendo elaborados para que as evidências encontradas dos malefícios dos PEs no ser humano e no meio ambiente possam ser confirmadas e que medidas sejam tomadas quanto ao uso e à disposição dos mesmos no meio.

2.1 Agrotóxicos

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, o PIB do agronegócio brasileiro no ano de 2018 foi de R\$ 1,4 trilhão, representando 21,1% do Produto Interno Bruto do país². No ano de 2019, o valor bruto de produção para a agricultura no Brasil foi de R\$ 411,13 bilhões e somente o cultivo de soja foi responsável por aproximadamente 50% da produção nacional de grãos, ocupando cerca de 57% das áreas cultivadas do país². Atualmente, o Brasil é o maior produtor de açúcar, café, suco de laranja e soja do mundo² e segundo a Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico, a produção agrícola no país tem um crescimento esperado de 65% entre 2000 e 2030, mais 10% até 2050⁵².

Com a elevada representatividade da agricultura na economia brasileira, é esperado que o consumo de agrotóxicos seja igualmente elevado para garantir a produtividade necessária. Entre os anos de 1990 e 2017, o Brasil foi classificado como o terceiro maior consumidor mundial de agrotóxicos (Figura 2.2), e em 2017, o país consumiu um montante de 5,95 kg por hectare cultivado⁵. No mesmo ano, foi registrado um valor de US\$ 9,56 bilhões em vendas de defensivos agrícolas no país, com maiores investimentos nas culturas de soja, milho, cana-de-açúcar e algodão⁶.

Figura 2.2 - Países com maiores índices de consumo de agrotóxicos entre 2000 e 2017



Fonte: Adaptado de FAO, 2020⁴

Segundo o Decreto nº 4.074/2002 da Lei nº 7.802/1989, agrotóxicos e afins são:

Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinado ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento⁵³.

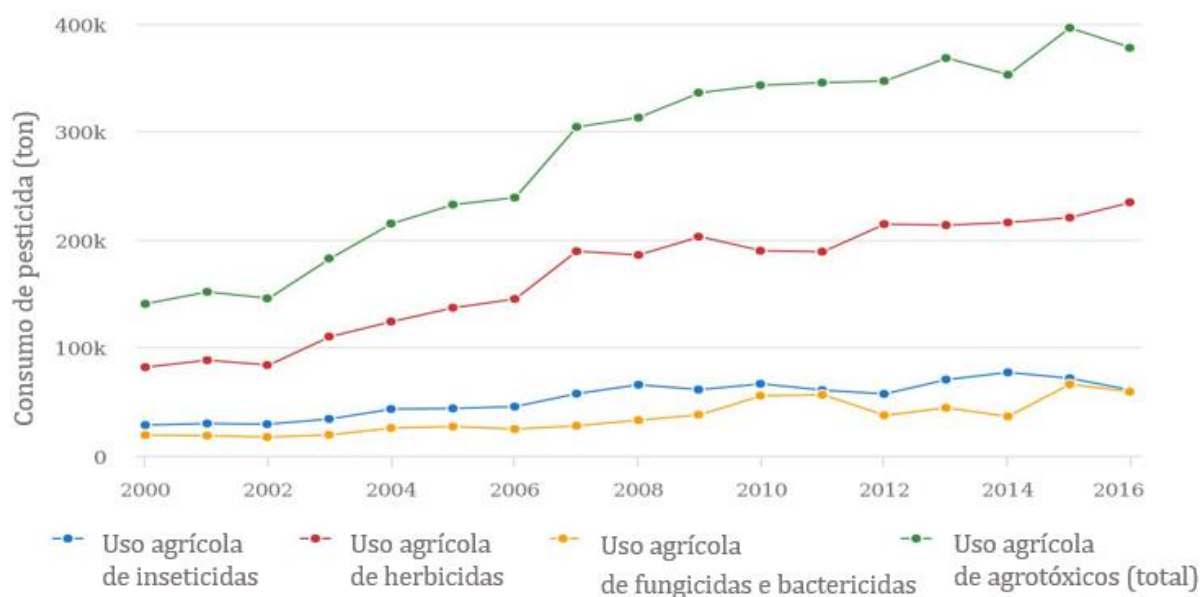
Existem diversos estudos que indicam as influências dos agrotóxicos na saúde humana, através de alterações celulares, acarretando em casos de disfunções hormonais, alergias e até mesmo diversos tipos de câncer^{18-22,54,55}. Além disso, estudos realizados por Krawczyk *et al.* (2014) mostram que trabalhadores rurais que têm contato com agrotóxicos possuem maiores chances de cometerem suicídio⁵⁶. Segundo o Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas (SINITOX), em 2016, foram registrados 3311 casos de intoxicação por agrotóxicos no Brasil tanto de uso agrícola como doméstico, além de 131 óbitos pela mesma causa²⁰. Em estudo realizado no estado do Paraná, para cada US\$ 1 utilizado para compra de agrotóxicos, US\$1,28 são esperados a serem gastos com saúde e licenças médicas em decorrência de intoxicações⁴⁶.

Além da saúde humana, os agrotóxicos interferem diretamente no equilíbrio e na saúde do meio ambiente, através da contaminação de seres não alvos da ação agrotóxica, como insetos e animais aquáticos, além do impacto nos solos e águas contaminados com tais substâncias⁴⁹. Alguns estudos indicam que girinos sofreram alterações bioquímicas devido à contaminação de certos agrotóxicos⁵⁷; insetos são extremamente afetados durante a fase de desenvolvimento⁵⁸ e que esses compostos podem afetar no número de indivíduos, na taxa de sobrevivência e na simetria das asas de abelhas, insetos responsáveis por grande parte da polinização⁵⁹.

Os agrotóxicos podem ser agrupados segundo sua classificação química, grupo funcional, ação agrotóxica ou quanto sua toxicidade. Quanto à toxicidade podem ser extremamente, altamente, mediantemente ou pouco tóxicos (classe I, II, III e IV respectivamente) e quanto à periculosidade ambiental, produtos altamente perigosos, muito perigosos, perigosos ou pouco perigosos (classe I, II, III e IV)⁶⁰. Os agrotóxicos, porém, são mais comumente

classificados segundo seu modo de ação, sendo as principais classes: bactericidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas e raticidas¹⁹. A Figura 2.3 mostra o consumo anual das principais classes de agrotóxicos no Brasil entre 2000 e 2016.

Figura 2.3 - Relação de toneladas das principais classes de agrotóxicos consumidos por ano no Brasil



Fonte: Adaptado de FAO, 2020 ⁶

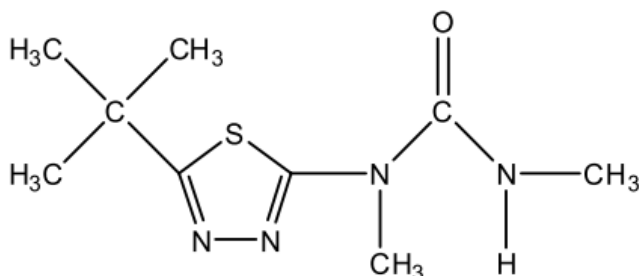
A classe dos herbicidas é a mais utilizada como agrotóxico mundialmente e esses atuam através do contato com a planta ou pela penetração do mesmo no vegetal⁶¹. Somente no Brasil, essa classe representou 60% do consumo de os agrotóxicos em 2016⁶. Existem diversas categorias de herbicidas segundo sua estrutura química, dentre eles podem ser citados os carbamatos, triazinonas, dinitroanilinas, fenoxiacéticos, triazinas, glifosato e ureias substituídas, classe do herbicida em estudo, Tebutiuron¹⁰.

2.2 Tebutiuron

O composto 1-(5-terc-butil-1,3,4-tiadiazol-2-yl)-1,3-dimetilureia (Massa molecular: 228,314 g.mol⁻¹), conhecido como Tebutiuron (TBH), é um herbicida pertencente à classe das ureias substituídas (Figura 2.4) e é comumente utilizado no cultivo de soja, milho e cana-de-açúcar, podendo, nesta última, ser utilizado em sistemas de cana-crua ou na prevenção de pragas em situação de pré-emergência^{37,38}. Ele atua como agrotóxico não seletivo ao inibir a

fitossíntese de ervas daninhas, grama ou arbustos, e também é utilizado em pastagens, campos aeroportuários, áreas industriais e até em estradas e calçadas ⁶².

Figura 2.4 - Fórmula estrutural do TBH



Fonte: Alves, Ferreira e Lanza, 2012³⁷

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) classifica o agrotóxico como altamente tóxico (classe II)³⁸. Além disso, ele apresenta alta solubilidade em água, de 2,5 g L⁻¹ a 25°C, é resistente à degradação química e biológica e apresenta baixa taxa de absorção no solo, favorecendo a lixiviação do composto, fatos que auxiliam na sua alta disposição em meios aquáticos^{37,63-67}. Seu tempo de meio vida em sistemas aquáticos é de aproximadamente 64 dias em água doce, podendo atingir o valor de 3300 dias em sistemas marinhos. No solo, esta taxa apresenta uma média de 360 dias⁶⁷.

O potencial de contaminação do herbicida foi somente identificado em 1987, juntamente com seu elevado perigo às plantas ameaçadas de extinção⁶². No Brasil, somente há restrições quanto à concentração de TBH em plantios de cana de açúcar e pastagens³⁸, enquanto nos Estados Unidos, há limites para outros tipos de culturas, além de seu uso ser proibido na União Europeia^{62,67}.

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, o TBH é classificado como não cancerígeno para humanos e sem registros de mutações genéticas em decorrência da sua ingestão. Apesar da baixa toxicidade constatada em animais, o Tebutiuron pode representar um risco significativo para plantas terrestres, semiaquáticas e aquáticas, tanto locais como exóticas, além de poder afetar as plantas não alvos da ação agrotóxica⁶². Segundo Dam *et al.* (2010), a toxicidade do TBH é maior em algas de água doce e macrófitas do que em animais aquáticos. O autor afirma também que o risco de efeitos crônicos para espécies de plantas aquáticas pode ser considerado elevado e de efeito prolongado⁶⁸.

Estudos conduzidos nos ecossistemas da Austrália e Nova Zelândia elencaram as espécies animais e vegetais mais relevantes na região, além da toxicidade de tais espécies à

presença de TBH. Foram determinadas toxicidade crônica para duas espécies de peixes, uma de macrófitas e cladocera e cinco de microalgas; toxicidade aguda para cinco espécies de peixes, duas de crustáceos e uma de macrófita e cnidário⁶⁷.

Muitos estudos analisaram a permanência do TBH em mananciais. Segundo análises realizadas em sistemas aquáticos da Austrália, entre 2011 e 2015, o TBH foi encontrado em aproximadamente 15,7% das amostras de águas superficiais próximas a terras cultiváveis e que deságuam na Grande Barreira de Coral (*Great Barrier Reef*)⁶⁷. Outro estudo realizado na Austrália mostrou que, mesmo após 293 dias da aplicação de 2 kg ha⁻¹ do herbicida, foram registradas concentrações maiores do que 0,05 mg L⁻¹ de TBH em águas superficiais⁶⁸. Segundo Machado *et al.* (2016), entre os herbicidas Diuron, Tebutiuron, Simazina, Antrazina, Ametrina e Hexazinona, o TBH apresentou maiores concentrações nos pontos de estudo da água do Rio Pardo, que banha os estados de Minas Gerais e São Paulo¹⁶.

Além dos indícios da presença do Tebutiuron em corpos hídricos, outros casos de contaminação de agrotóxicos em cursos aquáticos são constantemente verificados no mundo e no Brasil^{7,8,11}. Segundo Albuquerque *et al.* (2016), um total de 29 artigos indicando a presença de agrotóxicos em águas doces no país foram encontrados. Nesse estudo foi identificado que os herbicidas foram os agrotóxicos mais monitorados e que grande parte deles estavam além dos limites estipulados⁶⁹.

Em decorrência dos registros encontrados, é visível que os métodos atuais existentes de tratamento de efluentes e de água não são capazes de remover esses compostos e outros muitos poluentes emergentes⁷⁰. Comumente, são utilizados processos físicos e biológicos para a retirada de sólidos e a estabilização da matéria orgânica, respectivamente. Porém os primeiros não degradam partículas do efluente e apenas as transportam de fase²³, enquanto os processos biológicos são extremamente sensíveis a presença de certos contaminantes, além de muitos poluentes não possuem características biodegradáveis e não serem eliminados do efluente^{23,24}.

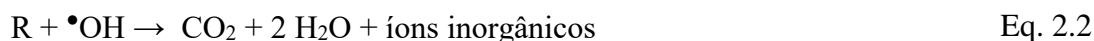
Além dos citados, os processos químicos também são comumente utilizados, dentre eles a coagulação, precipitação química, incineração e oxidação. Os dois primeiros métodos acarretam na mudança de fase do poluente e não sua eliminação do meio. A incineração é economicamente viável apenas em soluções muito concentradas^{23,31}, portanto a oxidação química é a mais aplicável para degradação desses poluentes.

Dentre as metodologias de oxidação química, destacam-se as aplicações de radiação Ultravioleta (UV) e desinfecção via cloração^{23,71,72}. Além da alta geração de resíduos, muitos poluentes não são eliminados por completo via esses processos^{31,71} e podem também originar subprodutos muitas vezes mais tóxicos do que os originais, como os organoclorados⁷³. Desta

maneira, encontra-se cada vez mais a necessidade de estudos e aplicações de outros métodos de oxidação que levem de forma mais eficaz a degradação e completa mineralização de compostos poluentes e nesse aspecto se encontram os Processos Oxidativos Avançados²³.

2.3 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) consistem em métodos de oxidação química de compostos através da atuação do radical livre hidroxila ($\bullet\text{OH}$)^{28,30,74}. Essa espécie química apresenta um elevado potencial padrão de oxidação (2,8 V vs EPH - Eletrodo Padrão de Hidrogênio), sendo maior do que o cloro e ozônio, agentes comumente usados para oxidações químicas (1,36 e 2,08 V respectivamente)³¹. Esse fato faz com que o radical hidroxila seja considerado como não seletivo e capaz de reagir com diversos compostos orgânicos (indicado pela letra R, nas Equações 2.1 e 2.2)²⁸⁻³⁰, oxidando-os em subprodutos oxigenados (Equação 2.1) ou até mesmo mineralizando-os por completo (Equação 2.2) em gás carbônico (CO_2), água (H_2O) e íons inorgânicos³¹.

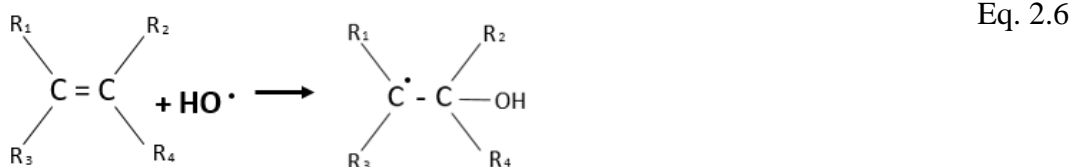


Os POAs podem acarretar em uma mineralização completa de compostos orgânicos, em oxidação total a espécies inorgânicas, e no caso de formação de subprodutos, geralmente são de menor impacto ambiental, diferentemente dos organoclorados^{74,75}. Ademais, a possibilidade de degradação de poluentes em concentrações baixas, de serem realizados em condições ambientes de temperatura e pressão são de relevante importância na aplicabilidade dos POAs⁷⁴.

Existem três formas que o radical hidroxila pode interagir com a espécie orgânica, são elas: i) Abstração de átomo de hidrogênio; ii) Adição eletrofílica e iii) Transferência eletrônica. No primeiro caso, o $\bullet\text{OH}$ retira elétrons do composto orgânico (R), via remoção do átomo de hidrogênio da cadeia, formando um radical orgânico ($\text{R}\bullet$), como mostrado pela Equação 2.3. Em seguida são registradas diversas reações, como as indicadas pelas Equações 2.4 e 2.5, podendo até atingir a mineralização completa do composto (Eq. 2.2)^{23,74-76}.



No caso da adição eletrofílica, nas moléculas orgânicas que apresentam ligações π , o radical hidroxila pode ser adicionado eletrofilicamente à ligação, rompendo a ligação dupla. Normalmente, os subprodutos são compostos orgânicos simples (álcool). O mecanismo de adição eletrofílica está mostrado na Equação 2.6. Por fim, o último modo de ataque, a transferência eletrônica, ocorre quando as reações anteriores não são favorecidas (Equação 2.7), no qual há a formação de uma espécie orgânica radicalar^{23,75}.



O radical hidroxila pode ser gerado a partir de precursores oxidantes, como ozônio (O_3) e H_2O_2 , através de reações com luz UV ou visível, com sais catalisadores ou com semicondutores^{32,72,74}. As diferentes combinações desses métodos e a forma de geração de cada um originam diferentes POAs que são classificados como químicos (utilização exclusivamente de espécies químicas), fotoquímicos (com utilização de luz visível ou ultravioleta), sonoquímicos (com aplicação de ultrassom) e eletroquímicos. A Tabela 2.1 sintetiza os sistemas de POAs comumente utilizados na literatura. A seguir serão explicados os processos estudados no presente trabalho.

Tabela 2.1 – POAs tipicamente utilizados

Tipo de POAs	Processos
Químicos	O ₃ /catalisador Processos Fenton (Fe ⁺² /H ₂ O ₂) O ₃ /H ₂ O ₂
Fotoquímicos	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Processos Foto-Fenton (Fe ⁺² /H ₂ O ₂ /UV)
Sonoquímicos	H ₂ O ₂ /US O ₃ /US H ₂ O ₂ /O ₃ /US US/fotocatálise
Eletroquímicos	Oxidação anódica Eletro-Fenton (Fe ⁺² /H ₂ O ₂) Fotoeletro-Fenton (Fe ⁺² /H ₂ O ₂ /UV) Fotocatálise Heterogênea (TiO ₂ /UV)

Fonte: Autoria própria

2.3.1 POAs químicos

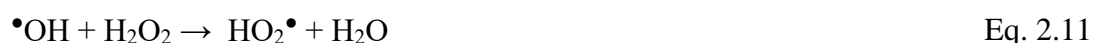
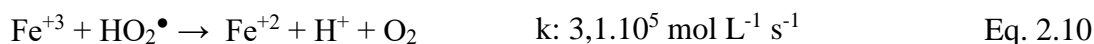
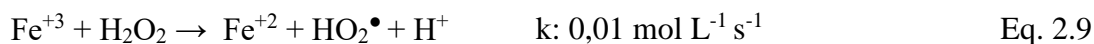
Os principais POAs químicos mais conhecidos são os processos H₂O₂/O₃, ozonização (O₃) e os processos Fenton (H₂O₂/Fe⁺²). Os processos que envolvem a atuação da molécula O₃ são os que ocorrem pela formação do $\bullet\text{OH}$ através da decomposição do ozônio ou pela reação com o íon HO₂⁻, resultante da decomposição do peróxido de hidrogênio⁷⁵. As desvantagens desses processos são a baixa solubilidade do ozônio em soluções aquosas, elevado consumo energético e elevada sensibilidade a fatores como pH, temperatura e reações paralelas que podem afetar a eficiência do sistema²⁹.

O processo Fenton é o mais POA mais estudado e aplicado na atualidade. Este se baseia na formação do radical hidroxila em decorrência da molécula de H₂O₂, sendo esta reação catalisada pela presença de íons ferro II no meio (Equação 2.8)³⁴.



Os íons Fe⁺³ também funcionam como catalisadores, porém para a geração de $\bullet\text{OOH}$ (Processo Fenton-like), cujo poder de oxidação é bem menor do que $\bullet\text{OH}$ ^{34,77}. Outras reações ocorrem no meio durante o processo Fenton, dentre elas a regeneração do íon Fe⁺³ para íon

Fe^{+2} , tornando o catalisador disponível no meio novamente, indicada pela Equação 2.9³⁴. Esse processo é extremamente lento em comparação à Equação 2.8, mas se torna de maior relevância quando em contanto com o íon HO_2^\bullet (Equação 2.10)^{34,77}. As outras reações que ocorrem no meio são apresentadas nas Equações 2.11 a 2.14.



A maior desvantagem desse processo é a elevada geração de lodo contendo hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), quando necessária a neutralização do efluente antes de seu descarte, uma vez que o processo exige um meio ácido³⁴. Muitos estudos vem sendo desenvolvidos para a realização de processos Fenton heterogêneos além do uso de agentes quelantes, complexos estáveis de ferro, eliminando, a possibilidade de formação de lodo³⁴.

2.3.2 POAs fotoquímicos

Os POAs fotoquímicos consistem em reações em que a luz visível, solar ou ultravioleta atua como catalisadora para a formação de $^\bullet\text{OH}$ quando com precursores químicos. Nesses processos, a transparência do meio utilizado é essencial e não há a necessidade da adição de sais catalisadores.

A geração de radical hidroxila via POAs fotoquímicos que utilizam como agente precursor o H_2O_2 não dependem do pH do meio⁷⁸. As reações de fotólise da molécula, como também as reações de propagação, podem ser visualizadas nas Equações 2.15 a 2.18. Os comprimentos de onda entre 200 e 300 nm são absorvidos pelo peróxido de hidrogênio, levando à fissão homolítica da ligação O-O da molécula, formando o radical hidroxila²⁹.



O processo Fenton também pode ser acoplado com a aplicação de luz ultravioleta, otimizando o processo de geração de $\bullet\text{OH}$ pela reação com H_2O_2 , processo conhecido como Foto-Fenton (FF). Essa otimização ocorre devido à regeneração de íons Fe^{+2} no meio quando complexos de Fe^{+3} entram em contato com a luz (Equação 2.19)³⁴. Esses complexos podem ser gerados com qualquer base de Lewis que interaja com íon, e dependendo do tipo de ligante, radicais hidroxilas podem ser formados no meio (Equação 2.20), favorecendo ainda mais o processo de degradação de compostos orgânicos³⁴.

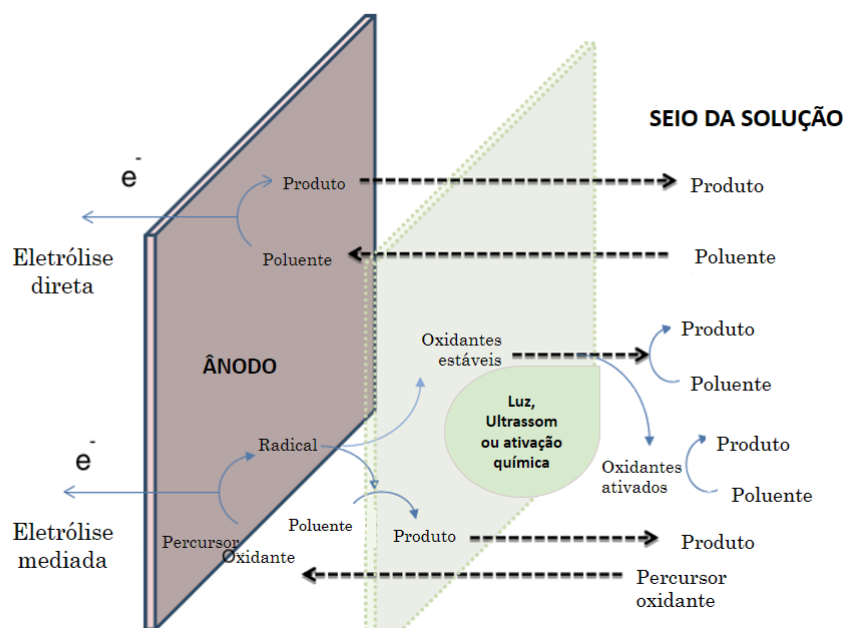


O comprimento de onda ideal para que as reações ocorram depende principalmente do ligante com que o complexo está atrelado. Porém, apesar disso, o pH continua sendo crucial para a eficiência do processo Foto-Fenton³⁴.

2.3.3 POAs eletroquímicos

Os POAEs se baseiam na produção *in situ* de reagentes oxidantes percussores do radical hidroxila ou pela reação direta do composto a ser degradado com a superfície dos eletrodos utilizados (M)²⁸. As reações que ocorrem pela atuação do ânodo do sistema (oxidação anódica) podem ser visualizadas na Figura 2.5.

Figura 2.5 - Reações que ocorrem na superfície do ânodo do sistema eletroquímico



Fonte: Adaptado de Sirés *et al.*, 2014³¹

As reações indicadas na parte superior da Figura 2.5 mostram a eletrólise direta, em que o composto alvo da degradação (poluente) é oxidado diretamente nessa superfície do eletrodo. Já as reações indicadas na parte inferior da figura mostram as eletrólises mediadas. Moléculas de ozônio podem ser produzidas decorrentes da descarga de água no ânodo do sistema (Equação 2.21), como também a formação de H_2O_2 em decorrência do $\bullet\text{OH}$ formado e adsorvido na superfície do eletrodo (Equações 2.22 e 2.23)^{28,79}. A eficiência da oxidação anódica é altamente dependente da transferência de massa do composto a ser degradado para o eletrodo utilizado.



O radical hidroxila e sua interação com a superfície do ânodo resulta em dois tipos de eletrodos: os ativos e não ativos⁷⁹. Geralmente, quanto maior o potencial de evolução de O_2 do eletrodo, menor a interação do radical hidroxila com a superfície do ânodo e consequentemente maior a interação com compostos orgânicos²⁸. Os eletrodos ativos possuem um baixo potencial de evolução de O_2 que permite a formação de um superóxido (MO) derivado da espécie $\text{M}(\bullet\text{OH})$ (Equações 2.23 e 2.24), sendo esse par redox responsável pela oxidação do composto poluente ($\text{R} \rightarrow \text{RO}$), segundo a Equação 2.25²⁸.



Os eletrodos não ativos apresentam baixa interação com o radical hidroxila, ficando este apenas adsorvido nos sítios ativos do mesmo, o que permite a reação do $\bullet\text{OH}$ com o composto a ser degradado, podendo oxidá-lo até sua mineralização completa (Equação 2.26) ^{28,79}, pelos mecanismos indicados nas Equações 2.3 a 2.7.



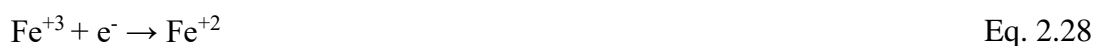
Os eletrodos ativos são mais seletivos na oxidação de compostos orgânicos e como exemplo tem-se os eletrodos de dióxido de rutênio, dióxido de irídio, platina e grafite. Os não ativos são considerados menos seletivos e os mais utilizados são dióxido de chumbo, de estanho e os eletrodos de Diamante Dopado com Boro (DDB)²⁸. Normalmente, grande parte dos eletrodos apresentam características mistas⁸⁰.

Outra forma de geração de espécies oxidantes no meio via POAEs é a eletrogeração de H_2O_2 pela reação de redução do oxigênio no cátodo do sistema, como indicado na Equação 2.27²⁹. Uma das vantagens dessa eletrogeração é o fato do H_2O_2 ser continuamente produzido *in situ*, desde que haja fornecimento contínuo de oxigênio e presença de íons H^+ no meio^{28,29}.



A formação de H_2O_2 indicada pela equação é favorecida tanto em meios ácidos quanto em meios neutros ($E^\circ = 0,68 \text{ V vs EPH}$), quando em comparação com a formação de água via redução de 4 elétrons ($E^\circ = 1,23 \text{ V vs EPH}$). Já, em meios básicos, o oxigênio é facilmente convertido ao íon HO_2^- , base conjugada da molécula H_2O_2 ²⁸.

Uma grande vantagem da utilização dos Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos é a combinação com os processos Fenton, comumente chamados de processos eletro-Fenton (EF). Sua principal vantagem é o favorecimento de taxas de degradação maiores, devido à constante regeneração dos íons Fe^{+3} no cátodo, como indicado na Equação 2.28 ³⁴.



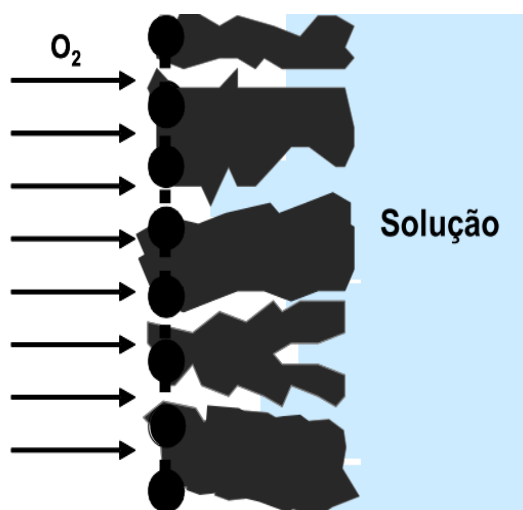
Os processos EF, em geral, são muito eficientes quando associados a cátodos carbonáceos, como fibras de carbono ativados, DDBs, nanotubos de carbonos e os Eletrodos de Difusão Gasosa (EDGs)³⁴. Além do sistema EF, a combinação de processos Foto-Fenton e sonoquímicos com os POAEs são comuns, além da associação dos processos anódicos com a eletrogeração de H_2O_2 , o qual otimiza a formação de $\bullet\text{OH}$ ³¹.

A formação e estabilidade do peróxido de hidrogênio estão intrinsicamente ligados às configurações de células eletroquímicas, propriedades do cátodo e condições de operação, como pH e temperatura²⁸. Além disso, o contato entre oxigênio, água e o cátodo é essencial para a otimização da produção de H_2O_2 . Sabe-se que a solubilidade do oxigênio em meio aquoso é extremamente baixa, dificultando uma geração considerável de H_2O_2 via reação catódica com a utilização dos eletrodos comumente utilizados. Sendo assim, foram desenvolvidos cátodos porosos como os EDGs e os eletrodos tridimensionais, com elevadas áreas superficiais para maior geração de peróxido de hidrogênio no meio^{28,29,81}.

2.3.3.1 Eletrodos de Difusão Gasosa

Os EDGs são formados por uma massa porosa, condutora e hidrofóbica alocada entre coletores de correntes, permitindo que o oxigênio seja fornecido através de uma de suas superfícies atingindo o lado oposto do eletrodo, em contato com a solução (Figura 2.6)^{81,82}.

Figura 2.6 – Estrutura do EDG



Fonte: Beati, 2007⁸²

A massa do EDG é composta por uma matriz condutora, geralmente carbônica, com diversas espessuras em até 20 milímetros. Além disso, a massa catalítica apresenta uma fase hidrofóbica, devido à presença de um agente aglomerante, que impede que a solução aquosa penetre pela estrutura do eletrodo até o lado da fase gasosa. A massa também é composta por uma fase hidrofílica, permitindo que a solução entre em contato com as partículas do eletrodo através dos chamados canais ativos^{82,83}. Geralmente, os coletores de corrente elétrica são telas metálicas ou tecidos de carbono⁸³, permitindo a transferência de elétrons durante o processo.

A utilização de EDGs permite um fluxo contínuo e ilimitado de O₂ e por consequência elevada produção de H₂O₂ *in situ*, uma vez que a necessidade de solubilização do gás é eliminada frente aos eletrodos planos convencionais⁸¹. A massa do EDG permite que a corrente elétrica seja transferida para o eletrodo e que a solução não permeie o mesmo⁸¹.

Além da reação de redução incompleta do oxigênio via 2 elétrons (Eq. 2.27), outras reações ocorrem no eletrodo como as indicadas pelas Equações 2.29 a 2.31.



Nos sistemas eletroquímicos em que o enfoque é nas reações diretas anódicas de geração de H₂O₂, a Equação 2.29 ocorre majoritariamente no cátodo do sistema⁸², porém com a utilização dos EDGs, ou seja, sistema com enfoque na eletrogeração catódica, a reação indicada pela Equação 2.30 é priorizada em relação à anterior, implicando numa redução de potencial do cátodo, tornando o sistema mais eficiente energeticamente⁸³.

Muitas vezes os processos de eletrogeração de H₂O₂ ocorrem associados ao processo anódico, intensificando a eficiência na degradação de compostos poluentes²⁸. Além disso, é importante verificar o contato entre oxigênio, cátodo e solução para que a geração seja contínua²⁸.

Os Processos Oxidativos Avançados apresentam diversas vantagens frente aos processos de oxidação química tradicionais, como a não especificidade do radical hidroxila e a degradação de substratos em baixas concentrações. Os POAs são também conhecidos como tecnologias limpas, devido à geração de H₂O como produto paralelo à degradação do composto alvo (Equação 2.3). Ou seja, tal característica reduz a necessidade da utilização de substâncias

químicas no meio, amenizando assim riscos com o transporte e armazenamento dos mesmos, além de reduzir o volume de resíduos gerados^{28,31,34}.

Os POAEs corroboram ainda mais para as vantagens citadas acima, uma vez que o agente oxidante produzido *in situ* é resultado de uma reação de redução via aplicação de corrente elétrica. Além disso, são extremamente versáteis, pois podem ser utilizados em diversos sistemas, como em reatores eletroquímicos e até mesmo acoplados com sistemas biológicos^{35,36,84,85}. Os reatores utilizados podem ser contínuos ou em batelada, com sistema de recirculação ou não⁸⁶. Além disso, quando em fluxo, podem apresentar o fluxo de solução paralelo (*Flow-through*) ou perpendicular (*Flow-by*) em relação ao campo elétrico do sistema eletroquímico, constituídos de eletrodos planos (bidimensionais) ou tridimensionais porosos⁸⁶. Todos esses podem ser adaptados para a realização dos POAEs.

Os POAs têm alcançado um lugar de grande reconhecimento nas pesquisas sobre oxidações químicas de compostos orgânicos, e em especial os eletroquímicos. Existem diversos estudos de revisões das publicações abordando POAs como Sirés *et al.*, 2014, Moreira *et al.*, 2017 e Miklos *et al.*, 2018^{28,31,87}. Sirés *et al.* demonstraram que, entre os anos de 2011 e 2013, mais 50% dos artigos publicados envolviam assuntos de oxidação anódica, seguido por eletro-Fenton, fotoeletro catálise e sonoeletroquímica. Nas Tabela 2.2 e Tabela 2.3 pode-se visualizar uma breve revisão literária de alguns estudos de oxidação via POA e POAEs de poluentes emergentes, para o enfoque no herbicida Tebutiuron.

Tabela 2.2 – Revisão de estudos envolvendo POAs para degradação do herbicida TBH

Autores	POA	Volume de solução	Condições de estudo	Principais resultados
Nogueira, Silva e Trovó (2005) ⁸⁸	FF	250 mL 4,5 L	<ul style="list-style-type: none"> • pH 2,5 • Fe(NO₃)₃ e FeOx • TBH = 30 ppm comercial 	Remoção total de 8 a 12 minutos (0,6 e 1,2 J cm ⁻²) e mineralização máxima de 75% entre 60 a 70 minutos
Paterlini, Raquel e Nogueira (2005) ⁸⁹	FF	~190 mL	<ul style="list-style-type: none"> • pH 2,5 • 5 mol L⁻¹ NaNO₃ • Estudo de concentração de FeOx e H₂O₂ • TBH = 228 ppm comercial 	Remoção de 85% em 1 minuto e mineralização de 91% em 20 minutos
Silva, Trovó e Nogueira (2007) ⁹⁰	FF	250 mL	<ul style="list-style-type: none"> • Estudo de pH • Fe-cit • TBH = 100 ppm comercial 	Remoção total em 7 minutos (pH 2,5 + 0,86 J cm ⁻²) e mineralização máxima de 85% (pH 2,5 + 7,5 J cm ⁻²)
Silva <i>et al.</i> (2010) ⁹¹	FF	250 mL	<ul style="list-style-type: none"> • pH 2,5 • Estudo com FeOx e Fe-cit • TBH = 100 ppm comercial 	Remoção máxima de 50% em 1 minuto (Fe-cit) e mineralização de 40% máxima atingida.

Fonte: Autoria Própria

Tabela 2.3 -Revisão de estudos envolvendo POAEs para degradação do herbicida TBH

Autores	POAE(s)	Eletrodos (Ânodo/Cátodo)	Volume de solução	Condições de estudo	Principais resultados
Pereira <i>et al.</i> (2017) ⁹²	Processo anódico	DDB (36,4 cm ²)/Aço inoxidável	1 L	<ul style="list-style-type: none"> • Estudo de pH, concentração de Cl⁻ e densidades de corrente • 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ • TBH = 100 ppm comercial 	Remoção de 100% após 3 horas e mineralização de 90% após 6 horas
Alves <i>et al.</i> (2012) ³⁷	Processo anódico	DSA-Cl ₂ ® (4,15 cm ²)/Platina	350 mL	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄ • pH 3 • TBH = 100 ppm comercial 	Remoção de 20,04% e mineralização de 12% após 3 horas
Alves, Ferreira e Lanza (2012) ⁹³	Processo anódico	DDB-Ti (~4,15 cm ²)/Platina	450 mL	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄ • Estudo de densidades de corrente • TBH = 100 ppm comercial 	Remoção de 90% e mineralização de 80% em 180 minutos (200 mA cm ⁻²)
Gozzi <i>et al.</i> (2018) ⁹⁴	Processo anódico; eletro-Fenton (EF); fotoeletro-Fenton (FEF)	DDB/EDG comercial (3 cm ²)	100 mL	<ul style="list-style-type: none"> • 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄ • pH 3 • 100 mA cm⁻² • Estudo de concentração de TBH e de FeSO₄ • TBH = Padrão Analítico 	Remoção total em 240 minutos via FEF (100 ppm TBH + 0,5 mmol L ⁻¹ Fe ⁺²)
Montes, Silva e Aquino (2017) ⁹⁵	Híbrido (Eletroquímico + Fotoquímico)	DSA® (~24 cm ²)/Aço inoxidável	1 L	<ul style="list-style-type: none"> • Estudo de concentrações de NaCl, pH e densidade de correntes • TBH = 100 ppm comercial 	Remoção total em 120 minutos e mineralização total em 350 minutos.

Fonte: Autoria Própria

Segundo as Tabelas 2.2 e 2.3, é perceptível que grande parte dos estudos realizados englobam volumes menores, entre 10.0 e 350 mL, sendo menos frequentes trabalhos que estudam a aplicação de volumes em larga escalas, maiores do que 1 litro. Além disso, pode-se visualizar que a eficiência de degradação dos compostos depende de vários fatores, como as tipologias de POAs empregados, eletrodos, concentração do composto a ser degradado e até mesmo o volume da solução utilizada. Como exemplo, enquanto Gozzi *et al.* (2018)⁹⁴ obteve uma remoção de 100% do TBH em 120 minutos, Pereira *et al.* (2017)⁹² somente registrou tal porcentagem de degradação após 3 horas de experimento.

Por fim, é possível observar que poucos foram os estudos realizados com a eletrogeração de H₂O₂ via reações catódicas, trabalho realizado por Gozzi *et al.* (2018). Portanto, devido às limitações apresentadas acerca dos estudos existentes com o herbicida, o presente trabalho visou avaliar a degradação do TBH via escala pré-piloto, em reator eletroquímico, utilizando a eletrogeração de H₂O₂ *in situ* pela utilização de EDGs.

3. Objetivos

Este trabalho visou avaliar a degradação do herbicida Tebutiuron em reator eletroquímico de fluxo do tipo *flow-by* via Processos Oxidativos Avançado Eletroquímicos, utilizando como ânodo um eletrodo de Diamante Dopado com Boro e como cátodo um Eletrodo de Difusão Gasosa não modificado.

3.1 Objetivos específicos

Para a execução do objetivo central do trabalho, foi almejado atingir os seguintes objetivos específicos:

- Averiguar a resistência mecânica do EDG a ser aplicado ao sistema em estudo;
- Determinar a densidade de corrente mais favorável para a geração de peróxido de hidrogênio utilizando o sistema mencionado;
- Determinar o POAE mais eficiente para a degradação do herbicida Tebutiuron e de mineralização da solução;

- Monitorar a degradação do herbicida e mineralização da solução via ensaio de longa duração utilizando o POAE determinado como o mais eficiente, como também acompanhar a geração de subprodutos gerados através de análise em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

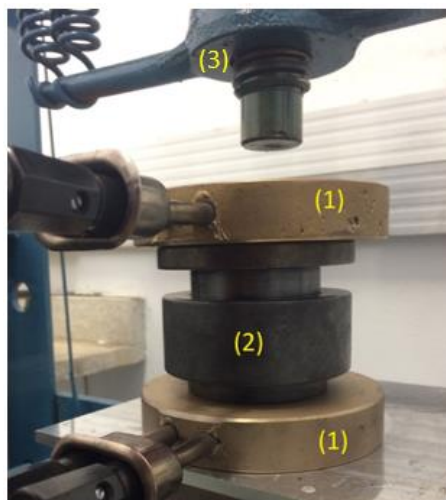
4. Materiais e Métodos

4.1 Confeção do EDG

Para a fabricação da massa catalítica do EDG, utilizou-se o Carbono Printex L6 (CP). Foi realizada uma mistura mecânica entre 40g de CP e água deionizada e à esta mistura foi adicionada uma solução de 60% politetrafluoretileno (PTFE), composto hidrofóbico, à dispersão de 60% em água. No presente trabalho, foram estudadas duas diferentes porcentagens de PTFE na massa catalítica: 20 e 40%, com o intuito de encontrar a proporção que gerasse maior resistência mecânica ao eletrodo. Com a solução de agente hidrofóbico adicionada e homogeneizada à massa de carbono, a mesma foi filtrada à vácuo e posteriormente seca na estufa a 120°C por 45 min.

Para a montagem do EDG, foram utilizadas duas placas metálicas, com orifícios uniformemente distribuídos na sua superfície, fornecendo uma área de contato do eletrodo de 20 cm². Em um molde metálico elaborado pelo GPEA (Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais), foram adicionados 8 gramas de massa previamente seca entre as placas metálicas selecionadas. Esse conjunto, juntamente com placas metálicas para o aquecimento do mesmo, foi colocado numa prensa Ribeiro® com capacidade de 30 toneladas (Figura 4.1). No presente trabalho, foram avaliadas a aplicação de pressão de 7,5 e 11,5 toneladas ao eletrodo a uma temperatura de 290 °C por 2 horas, visando, juntamente com o estudo da porcentagem de PTFE à massa carbonácea, encontrar os parâmetros que gerassem melhor resistência mecânica ao EDG.

Figura 4.1 - Conjunto de preparação do EDG, em que: (1) placas de aquecimento; (2) molde metálico e (3) prensa hidráulica.



Fonte: Autoria própria

Foram produzidos 3 tipos de EDGs, sendo dois a 20% PTFE e 7,5 ton de pressão aplicada; um a 20% PTFE e 11,5 ton de pressão aplicada, e, por fim, um a 40% PTFE e 11,5 ton de pressão aplicada. Para facilitar a caracterização de cada EDG, os símbolos e composição de cada EDG podem ser visualizados na Tabela 4.1, os quais foram simbolizados segundo a expressão abaixo (Equação 4.1).

$$EDG_{Pressão\ aplicada}^{\% de PTFE}$$

Eq. 4.1

Tabela 4.1 – Nomenclatura e características dos EDGs utilizados no presente trabalho

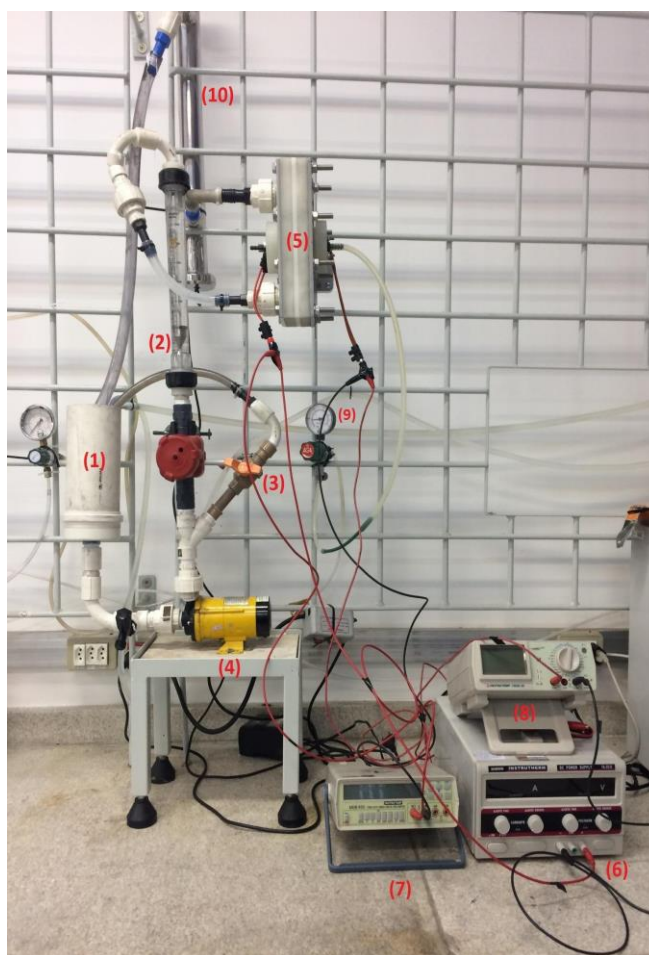
EDGs	% PTFE	Pressão de fabricação (ton)
$EDG_{7,5}^{20}$	20	7,5
$EDG_{11,5}^{20}$	20	11,5
$EDG_{11,5}^{40}$	40	11,5

Fonte: Autoria própria

4.2 Reator Eletroquímico (tipo *flow-by*)

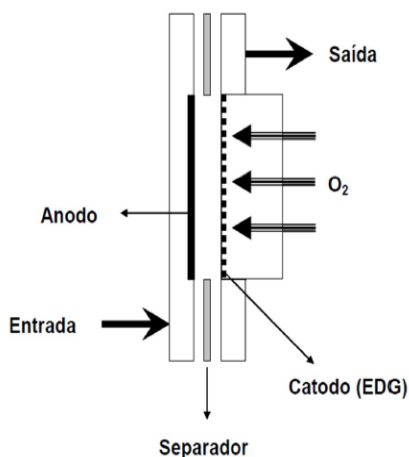
Os ensaios eletroquímicos de geração de H_2O_2 e de degradação foram realizados em um reator em fluxo construído previamente pelo GPEA, apresentando capacidade total de 2 L, cujos componentes estão listados nas Figuras 4.2 e 4.3.

Figura 4.2 - Esquema reator eletroquímico e seus componentes: (1) Reservatório de PVC; (2) fluxômetro; (3) by-pass; (4) bomba; (5) reator eletroquímico; (6) fonte; (7) multímetro; (8) amperímetro; (9) sistema de distribuição de gás e (10) luz UV.



Fonte: Autoria própria.

Figura 4.3 – Reator eletroquímico (componente n° 5 da Figura 4.3).



Fonte: Silva, 2012 ⁹⁶

A Figura 4.2 mostra o reator e suas expansões. Para a circulação e armazenamento da solução utilizada durante os ensaios, foram acopladas as seguintes expansões: um reservatório de PVC (1), medidor do fluxo da solução (2), by-pass (3) e bomba hidráulica (4), todos conectados ao reator eletroquímico (5), melhor representada na Figura 4.3. Devido à necessidade de aplicação de corrente elétrica durante os experimentos, foi conectada aos eletrodos uma fonte (6), ligada a um voltímetro (7) e um amperímetro (8), para monitoramento do potencial de célula e da corrente aplicada durante os ensaios eletroquímicos. Além disso, um sistema de distribuição de gás (9) foi conectado ao suporte do cátodo, para a constante renovação dos gases N_2 e O_2 no sistema. Por fim, uma luz ultravioleta do tipo UVC foi acoplada ao sistema (10) para a execução dos processos fotocatalíticos. Para a manutenção da temperatura constante da solução durante os experimentos, foi utilizado um banho térmico a 20°C posicionado no interior do reservatório de PVC.

Para a realização de todos os ensaios eletroquímicos, foram utilizados no sistema eletroquímico o DDB e o EDG acoplados na célula eletroquímica, como indicado na Figura 4.3.

4.3 Ensaios de Geração de H₂O₂

Previamente a todos os ensaios de geração de peróxido de hidrogênio foi realizado um pré-tratamento de 1 hora como forma de estabilizar a estrutura mecânica do eletrodo recém elaborado. O mesmo consistiu na inserção de um fluxo de nitrogênio (0,2 kgf cm⁻²) sob aplicação de corrente de 0,2 A (10 mA cm⁻²). O eletrólito suporte utilizado nos ensaios para aplicação de corrente elétrica foi preparado com água deionizada a 0,1 mol L⁻¹ de sulfato de potássio (K₂SO₄) pH 3 acidificado com H₂SO₄.

Os ensaios de eletrogeração consistiram na utilização de 1,8 litro da mesma solução eletrolítica sob fluxo de oxigênio (0,2 kgf cm⁻²). As correntes e as respectivas densidades de corrente aplicadas durante os ensaios eletroquímicos foram 0,2 A (10 mA cm⁻²), 0,5 A (25 mA cm⁻²), 1 A (50 mA cm⁻²), 1,5 A (75 mA cm⁻²), 2 A (100 mA cm⁻²) e 2,5 A (125 mA cm⁻²).

Os ensaios realizados foram de 2 horas, sendo retiradas alíquotas a cada 15 minutos de experimento. As amostras foram adicionadas a 4 mL de solução de molibdato de amônio – (NH₄)₆MO₇O₂₄ – de concentração 2,4 mmol L⁻¹, permitindo a complexação do peróxido de hidrogênio para quantificar sua concentração em mg L⁻¹ por meio da técnica de espectroscopia UV-Vis⁹⁷.

Os potenciais de célula e as correntes aplicadas foram monitoradas, sendo ambos utilizados para o cálculo do consumo energético (CE), que pode ser calculado segundo a Equação 4.2⁹⁸. Os resultados do consumo energético (kWh kg⁻¹) foram calculados na amostra final dos experimentos, ou seja, no tempo de 120 minutos

$$CE = \frac{E \cdot i \cdot t}{1000 \cdot m} \quad \text{Eq. 4.2}$$

Em que *i* é a corrente aplicada (A), *E* o potencial de célula observado (V), *t* o tempo de eletrólise (h) e *m* a massa gerada de peróxido de hidrogênio (kg).

4.4 Ensaios de degradação

Determinada a corrente mais eficiente para a geração de peróxido de hidrogênio, a mesma foi aplicada nos estudos de degradação da molécula Tebutiuron. Para tal, foi utilizada

uma solução do herbicida Tebutiuron Comercial (Combine 500 SC[®] – Dow AgroSciences Industrial Ltda.) diluída em eletrólito suporte. O composto comercial foi diluído para uma concentração de 100 ppm da molécula orgânica em 1,8 litro de eletrólito.

Além disso, como forma de verificação da influência dos compostos inertes presentes na solução comercial no processo de degradação, foram realizados experimentos utilizando a solução padrão do herbicida. Para tanto, foi diluída uma solução de Tebutiuron Pestanal[®] Padrão HPLC (99,9%) em eletrólito a mesma concentração de 100 ppm.

Com o intuito de estudar a melhor condição de degradação para o herbicida, foram analisados seis tipos de ensaios: processo eletroquímico anódico, eletrogeração de peróxido de hidrogênio, fotodegradação por luz ultravioleta, acoplamento de geração de H₂O₂ e luz UV, processo EF e FEF.

O processo anódico, em decorrência da atuação do eletrodo não ativo utilizado (DDB), foi avaliado pela aplicação de corrente sob infusão de gás nitrogênio no EDG, para a não eletrogeração de H₂O₂ durante esse processo. Já, para os ensaios sob influência da geração de peróxido de hidrogênio pelo EDG, foi aplicada a mesma corrente, porém sob fluxo de oxigênio, levando à formação da molécula, como indicado na Equação 2.27. Para os processos via incidência de luz UV, a corrente foi aplicada ao sistema concomitantemente com o acionamento da luz UV-C acoplada ao sistema.

Durante os ensaios eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton, foi utilizada como fonte de íons ferro no meio o sulfato de ferro (FeSO₄) de massa molar de 278,01 g mol⁻¹ e pureza de 99%. Foram estudadas duas diferentes concentrações de íons ferro para os processos eletro-Fenton: 0,1 e 1,0 mmol L⁻¹. Com a concentração de 0,1 mmol L⁻¹, foi realizado o processo de degradação via fotoeletro-Fenton, com a aplicação da luz UV acoplada ao sistema do reator eletroquímico. Todos os ensaios de degradação do TBH foram realizados sob a densidade de corrente de maior geração de peróxido de hidrogênio, segundo estudos preliminares, e sob pressão de oxigênio molecular (0,2 kgf cm⁻²). Os processos de degradação se basearam nas reações indicadas pelas equações indicadas no item 2.2.

4.5 Monitoramento de degradação

As degradações realizadas foram acompanhadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), Carbono Orgânico Total (COT) e espectroscopia por UV/Vis. As amostras para análise no CLAE, como também em UV/Vis foram coletadas a cada 15 minutos, durante

2 horas de experimento, enquanto para as análises de COT foram coletadas as amostras: inicial (0 minutos) e final (120 minutos) de cada ensaio.

Para a eliminação do H_2O_2 residual em solução formado durante os ensaios de degradação, evitando, portanto, a continuação da reação de degradação⁹⁹, foi adicionado 50 μL de uma solução de bissulfito de sódio (NaHSO_3) no vial para a avaliação do composto em CLAE.

A concentração do composto foi analisada em CLAE com a curva previamente construída. Para isso, foi utilizado o sistema Shimadzu 20A modelo SPD-20A e uma coluna C_{18} Varian Pursuit 5 250 x 4.6 mm, sob temperatura de forno 40°C e detector UV/Vis com comprimento de onda em 249 nm. Como fase móvel foi utilizado 70% de água ultrapura - solvente A - com 30% de acetonitrila (Chromasol ® Gradient HPLC Grade) - solvente B - em um fluxo de 0,8 mL min^{-1} em eluição isocrática e 20 minutos de corrida. O volume de injeção utilizado no cromatógrafo foi de 20 μL . Para a construção da curva, foram utilizadas as concentrações de 1 a 150 mg L^{-1} do Tebutiuron Pestanal ® Padrão HPLC (99,9%) diluído em água ultrapura. O método empregado foi adaptado da literatura³⁷.

O COT das degradações foi analisado utilizando um analisador COT-VCPN Shimadzu, pelo método NPOC (carbono orgânico não purgável). Além da determinação de carbono orgânico total, também foi registrado os espectros UV-Vis da solução a cada 30 minutos de reação. A faixa de espectro analisada foi de 190 a 600 nm, utilizando um espectrofotômetro Cary 50 da Varian Inc.

Por fim, foi calculado para os experimentos de 120 minutos o Consumo Energético (CE) associado a cada ensaio pela Equação 4.3¹⁰⁰. Além disso, foram calculadas as constantes cinéticas de degradação considerando-as como pseudo primeira ordem.

$$CE = \frac{i \cdot Ecél \cdot t}{\Delta COT \cdot 1000} \quad \text{Eq. 4.3}$$

Em que, CE: Consumo Energético (kWh kg^{-1}); i: corrente aplicada no ensaio (A); Ecél: Potencial de célula médio (V); t: tempo de ensaio (h); ΔCOT : Variação de massa de COT no ensaio (kg).

Determinado o processo de degradação mais eficiente para o TBH, foi realizado um experimento de longa duração (5 horas) na condição escolhida, com o intuito de avaliar a permanência do TBH no meio e a degradação dos subprodutos gerados no processo.

5. Resultados e Discussões

No presente trabalho foi utilizado um reator eletroquímico em fluxo do tipo *flow-by*, composto do eletrodo DDB (ânodo) e o EDG produzido (cátodo). Essa configuração elétrica permite uma maior eficiência de degradação, uma vez que processos diretos e indiretos de degradação via oxidação anódica e a eletrogeração de H_2O_2 podem ocorrer simultaneamente. Além do sistema elétrico, a utilização de um reator de capacidade de 1,8 L permite que os resultados sejam mais próximos dos possíveis de serem obtidos em ensaios em escalas pré-piloto e reais, quando em comparação com ensaios em células de bancadas. Por fim, a capacidade de utilização de elevados fluxos de solução nos reatores, permite que a velocidade de transferência de massa das espécies H^+ com o catodo seja elevada, acarretando, portanto, em possível maior geração da espécie oxidante⁸⁶.

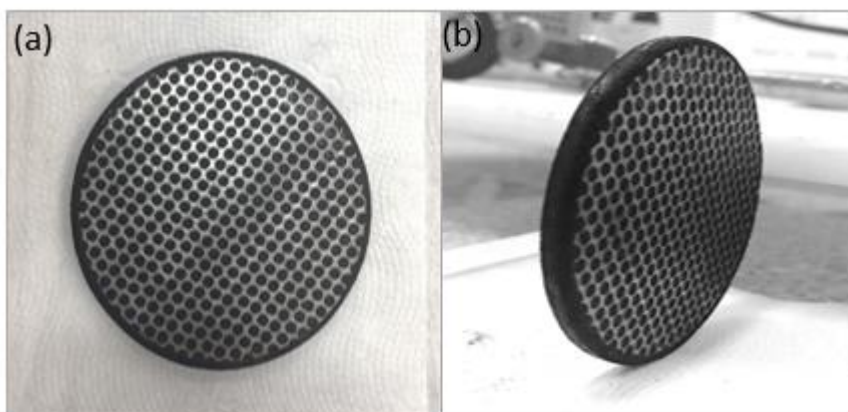
Vale ressaltar que todos os EDG fabricados foram submetidos a um pré-tratamento anterior aos ensaios de geração de H_2O_2 , como mencionado no item 4.3. Essa etapa prévia às eletrólises é necessária pois faz com que a estrutura do eletrodo se adeque às condições elétricas aplicadas, estabilizando-o antes de submetê-lo aos ensaios de eletrogeração de H_2O_2 , uma vez que essa adaptação durante os experimentos poderia gerar resultados divergentes e não passíveis de comparação.

Como primeira etapa de estudo, foi avaliada a eletrogeração de H_2O_2 via EDGs com o intuito de determinar as variáveis mais eficientes para tal geração. Definidas as condições, estudos de degradação via POAEs foram realizados, como forma de determinar a melhor metodologia para oxidação e mineralização completa do herbicida TBH. Portanto, os resultados e discussões do presente trabalho serão divididos em eletrogeração de H_2O_2 e degradação do herbicida.

5.1 Estudo da geração de H_2O_2 empregando EDGs

O primeiro EDG elaborado ($\text{EDG}_{7,5}^{20}$) foi construído com base em estudos previamente realizados pelo GPEA^{81,96,98,101}, em que indicaram a porcentagem de 20% m/m de PTFE e pressão de 7,5 toneladas como melhores condições para a eletrogeração de H_2O_2 . A estrutura física final dos eletrodos estudados e utilizados no projeto pode ser visualizada na Figura 5.1.

Figura 5.1(a) (b) - Estrutura do EDG.

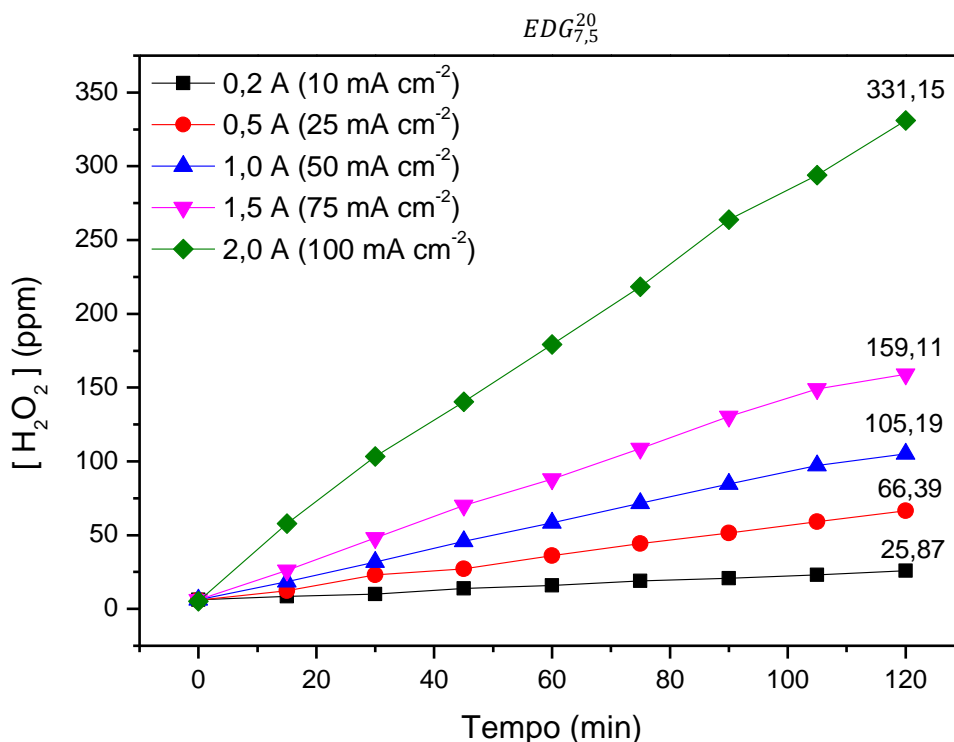


Fonte: Autoria própria

O fluxo aplicado de solução no reator foi de 50 L h^{-1} , o qual disponibilizou ao sistema um regime de fluxo laminar, com número de Reynolds aproximado de 600 e taxa interna de $0,19 \text{ m s}^{-1}$ ⁹⁸. Elevadas pressões causadas por fluxo maiores aumentam a chance de penetração do eletrólito pela estrutura porosa do EDG e, portanto, os sítios anteriormente ativos do eletrodo podem ser encharcados, reduzindo a passagem de gás no eletrodo, além de interferir totalmente nas características do mesmo⁹⁸.

O $EDG_{7,5}^{20}$ foi submetido aos ensaios de geração de H_2O_2 nas densidades de correntes 10, 25, 50, 75 e 100 mA cm^{-2} , sob fluxo 50 L h^{-1} de eletrólito (Figura 5.2). Todos os ensaios foram realizados sob pressão de gás O_2 , almejando a eletrogeração de H_2O_2 via reação catódicas (Eq. 2.27).

Figura 5.2 - Concentração de H_2O_2 versus tempo de eletrólise, utilizando $\text{EDG}_{7,5}^{20}$. Eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, pH 3, sob $0,2 \text{ kgf cm}^{-2} \text{ O}_2$ e fluxo de 50 L h^{-1} .



Fonte: Autoria própria

Os experimentos indicaram que o aumento da corrente aplicada acarretou em um aumento da geração do peróxido de hidrogênio e a concentração máxima gerada ocorreu na densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} , com o valor de $331,15 \text{ mg L}^{-1}$. Porém, apesar da ótima eficiência do sistema, foi registrado vazamento de eletrólito pelo EDG ao fim da eletrólise de 100 mA cm^{-2} (Figura 5.3), embora tenha sido utilizado um regime de escoamento laminar via aplicação de baixo fluxo ao sistema.

Figura 5.3 - Superfície do $EDG_{7,5}^{20}$ úmida após eletrólise.

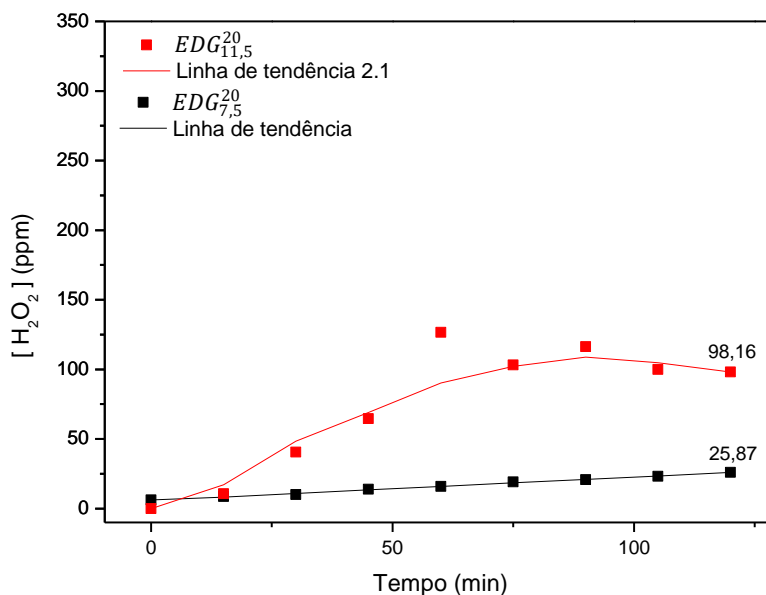


Fonte: Autoria própria

Devido ao registro de vazamento de solução através do eletrodo, a pressão aplicada ao eletrodo durante sua fabricação foi considerada como variável diretamente relacionada com a passagem de solução pelo EDG. Um aumento de pressão durante a fabricação do mesmo elevaria a compactação das partículas, reduzindo a porosidade do eletrodo, podendo evitar, assim, outros futuros vazamentos. Portanto, a pressão de fabricação foi alterada de 7,5 para 11,5 toneladas ($EDG_{11,5}^{20}$), representando um aumento de aproximadamente 50% na pressão anteriormente aplicada.

Como forma de averiguar a resistência mecânica do recém formulado eletrodo, foram realizadas duas eletrólises, sob densidade de 10 e 50 mA cm^{-2} , porém novamente foi registrado vazamento pela superfície do eletrodo durante o ensaio de 50 mA cm^{-2} . Os resultados obtidos pelos $EDG_{7,5}^{20}$ e $EDG_{11,5}^{20}$ nas densidades de 10 mA cm^{-2} podem ser visualizados na Figura 5.4.

Figura 5.4 - Concentração de H_2O_2 versus tempo de eletrólise, utilizando $\text{EDG}_{7,5}^{20}$ e $\text{EDG}_{11,5}^{20}$. Eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, pH 3, sob $0,2 \text{ kgf cm}^{-2} \text{O}_2$, fluxo de 50 L h^{-1} e 10 mA cm^{-2} .



Fonte: Autoria própria

Ao comparar os resultados obtidos pelos eletrodos, pode-se observar que houve um aumento considerável de geração de H_2O_2 obtido pelo segundo eletrodo. Enquanto, após 120 minutos de eletrólise sob densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} , o $\text{EDG}_{7,5}^{20}$ gerou $25,87 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 , o $\text{EDG}_{11,5}^{20}$ levou à formação de $98,16 \text{ mg L}^{-1}$ do oxidante. Portanto, um aumento de 50% na pressão durante a fabricação do eletrodo, forneceu ao sistema uma geração de H_2O_2 aproximadamente três vezes maior quando em comparação com o EDG fabricado sob 7,5 toneladas.

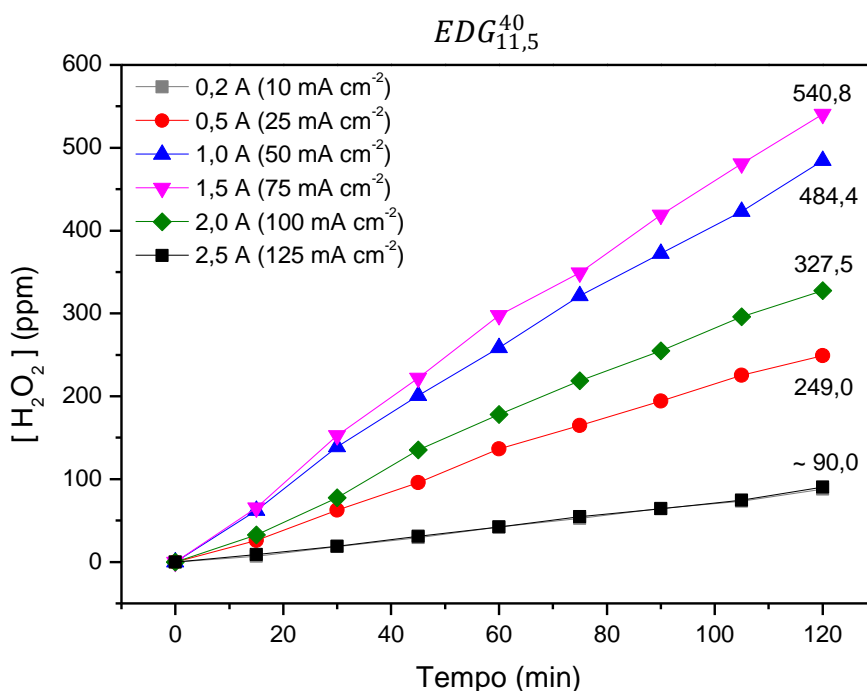
Como a utilização de pressão de 11,5 toneladas promoveu um aumento relevante na geração de H_2O_2 , tal condição de fabricação foi adotada para futuros experimentos. Porém, a elevação da compactação das partículas da massa catalítica não foi suficiente para que os vazamentos fossem evitados. Portanto, com o intuito de evitar futuros vazamentos, a composição da massa do eletrodo foi modificada, via alteração da composição de material hidrofóbico.

Segundo Rocha *et al.* (2012)⁸¹, a composição de 20% m/m de PTFE foi a mais eficiente para a eletrogeração de H_2O_2 , e por esse motivo, escolheu-se utilizar tal composição inicialmente. Porém, vale ressaltar que o estudo elaborado pelos autores foi realizado sob um sistema eletroquímico totalmente diferente, aplicado em células eletroquímicas de bancada,

com capacidade máxima de 350 mL. Assim o sistema eletroquímico do presente trabalho disponibilizou condições diferentes ao EDG, e, portanto, a condição mais eficiente encontrada por Rocha *et al.* não foi capaz de promover uma estabilidade mecânica para o EDG utilizando o sistema eletroquímico em estudo.

Sendo assim, a alteração de composição da massa catalítica foi realizada, como forma de buscar a melhor condição mecânica para o eletrodo. Portanto, um massa com composição de 40% m/m PTFE foi elaborada ($EDG_{11,5}^{40}$), representando um aumento de 100% na composição de agente hidrofóbico na massa catalítica em relação aos eletrodos anteriores. Um aumento da concentração de material hidrofóbico na composição do EDG diminui as chances de passagem de eletrólito pelos sítios ativos do eletrodo, e, portanto, eleva sua resistência mecânica ao sistema utilizado no presente estudo. As eletrólises foram realizadas sob as mesmas condições anteriores de fluxo, pressão de gás e temperatura (Figura 5.5).

Figura 5.5 - Concentração de H_2O_2 versus tempo de eletrólise, utilizando $EDG_{11,5}^{40}$. Eletrólito 0,1 mol L^{-1} H_2SO_4 , pH 3, sob $0,2 \text{ kgf cm}^{-2}$ O_2 e fluxo de 50 L h^{-1} .



Fonte: Autoria própria

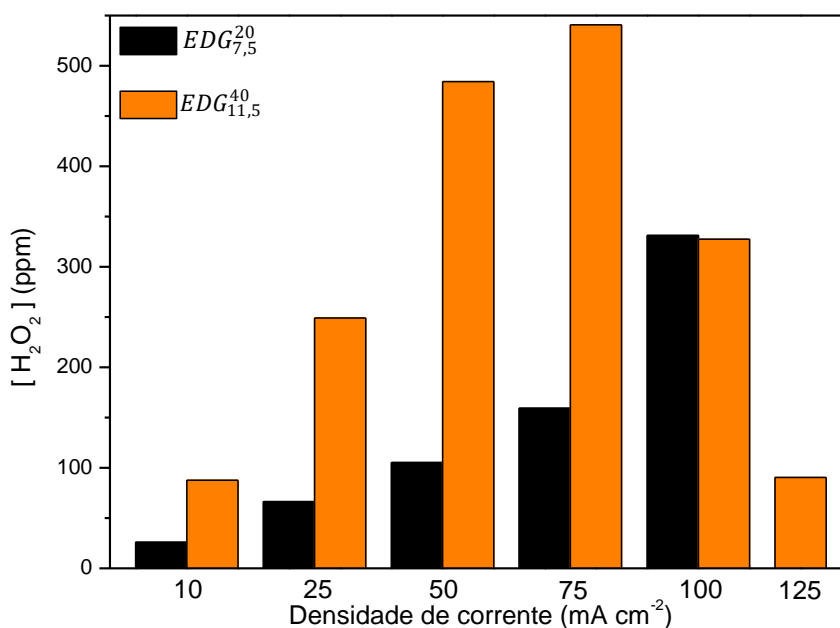
Como é possível verificar na Figura 5.5, a geração de H_2O_2 máxima foi obtida na densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} , atingindo um valor de $540,8 \text{ mg L}^{-1}$ após 120 minutos de experimento. Após essa densidade de corrente, a concentração gerada de H_2O_2 apresentou um

decréscimo, atingindo em 125 mA cm^{-2} uma máxima geração (aproximadamente 90 mg L^{-1}) e comportamento de eletrogeração muito parecido com a densidade de 10 mA cm^{-2} . Isso foi registrado provavelmente pela possível redução da molécula formada na superfície do cátodo (Equação 5.1), por seu consumo no ânodo (Equação 5.2) ou oxidação via reação entre as próprias moléculas (Equação 5.3), em decorrência da elevada corrente aplicada.



Sob as condições do $\text{EDG}_{11,5}^{40}$, não foi registrado vazamento pela superfície do eletrodo, e, portanto, foram eficientes para a resistência mecânica do EDG no sistema empregado. Para a determinação da condição de maior eficiência de geração de H_2O_2 , as concentrações obtidas pelos EDGs estudados foram analisadas e podem ser melhor visualizadas na Figura 5.6.

Figura 5.6 - Concentração de H_2O_2 versus densidade de corrente, utilizando $\text{EDG}_{7,5}^{20}$ e $\text{EDG}_{11,5}^{40}$. Eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, pH 3, sob $0,2 \text{ kgf cm}^{-2} \text{ O}_2$ e fluxo de 50 L h^{-1} .

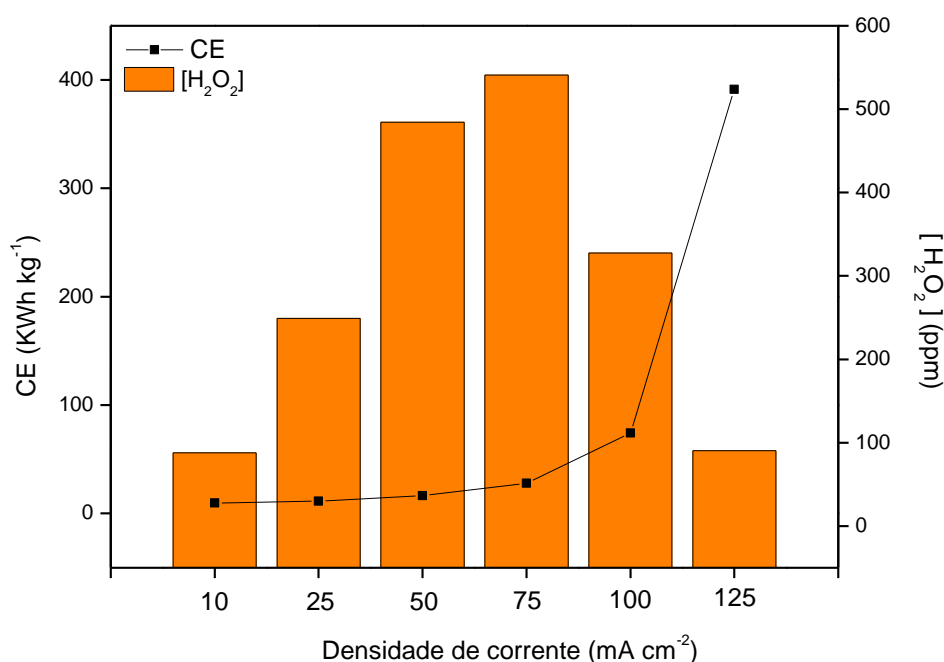


Fonte: Autoria própria

É possível observar, que além de representar a melhor condição de resistência mecânica ao EDG, o $EDG_{11,5}^{40}$ também foi o que apresentou a maior geração de H_2O_2 , quando em comparação com o $EDG_{7,5}^{20}$ em uma densidade de corrente menor, o que acarreta em um consumo de energia também menor. Sendo assim, as condições de fabricação utilizadas no $EDG_{11,5}^{40}$, ou seja, 11,5 toneladas de pressão e 40% m/m de PTFE, foram adotadas como as mais eficientes para o presente estudo.

Com as respectivas concentrações de H_2O_2 geradas e voltagens médias obtidas durante os ensaios do $EDG_{11,5}^{40}$, foi possível calcular o consumo energético de cada densidade de corrente aplicada, segundo Eq. 4.2. O resultado pode ser verificado na Figura 5.7

Figura 5.7 - Concentração de H_2O_2 e Consumo Energético (CE) do $EDG_{11,5}^{40}$ em cada corrente aplicada.



Fonte: Autoria própria.

Segundo a Figura 5.7 o aumento da densidade de corrente aplicada induziu a um aumento do consumo energético. As densidades responsáveis pelas maiores gerações de H_2O_2 , 50 e $75\ mA\ cm^{-2}$, disponibilizaram ao sistema consumos energéticos de 16,26 e 27,89 kWh por quilo de H_2O_2 produzido respectivamente. Apesar da menor densidade de corrente ter sido a mais eficiente energeticamente, maiores densidades de corrente acarretam em maior disponibilidade de elétrons no reator, e tal fato favorece a produção de agentes oxidantes tanto

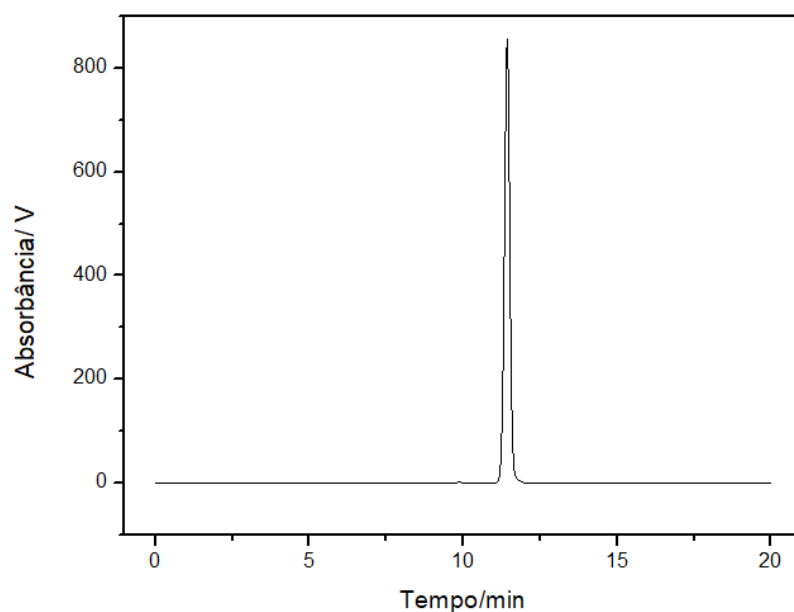
no ânodo, quanto no cátodo. Portanto, devido à elevada resistência do TBH à oxidação, a densidade de 75 mA cm^{-2} foi adotada para a execução dos ensaios de degradação com o intuito de fornecer maiores taxas de degradação e mineralização ao herbicida em estudo.

5.2 Degradação via POAEs

5.2.1 Análises prévias

Previamente aos ensaios de degradação, foi construída a curva analítica em CLAE do herbicida Tebutiuron através da adaptação do método encontrado na literatura³⁷, utilizando as concentrações e condições já mencionadas no item 4.5. O pico de absorbância do TBH padrão na concentração de 150 ppm está representado na Figura 5.8.

Figura 5.8 - Pico de absorbância do TBH no tempo de retenção de 11,425 minutos.



Fonte: Autoria própria

O composto foi identificado no tempo de retenção de 11,425 minutos, como pode ser observado na figura anterior. Assim, a área do pico identificado foi relacionada com a quantidade utilizada de TBH em todas as concentrações citadas, resultando em uma regressão linear apresentada pela curva analítica obtida. A curva obtida apresentou as características listadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Características da equação da reta obtida.

Equação	Y = aX + b
a	1,441532.10 ⁻⁵
b	-0,4578964
R²	0,9996583

Fonte: Autoria própria

O coeficiente de determinação de regressão (R^2) obtido foi de 0,9998 sendo um valor muito próximo de 1, o que indica uma boa aproximação da equação à uma reta e que os pontos apresentam confiabilidade quantitativa.

Além das análises quantitativas, foi realizado o espectro UV/Vis de todas as degradações, como acompanhamento qualitativo dos experimentos, em que foi realizada uma diluição de 1:3 para melhor detecção do pico de absorbância.

Os ensaios de degradação foram realizados com o composto comercial do TBH solubilizado na concentração de 100 mg L⁻¹ em eletrólito 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄, pH 3. Para a análise das concentrações de TBH nas amostras em CLAE, foi adicionado às amostras um inibidor da reação de oxidação entre H₂O₂, e consequentemente •OH, com o contaminante. Portanto, foram adicionados, em todas as alíquotas retiradas do reator, 50 µL de uma solução de NaHSO₃ (MM = 80 g mol⁻¹).

O sulfito (SO₃⁻²) é responsável pela reação com o H₂O₂ residual na amostra (Equação 5.4), retirando-o da solução e impedindo o prosseguimento da reação de degradação do TBH⁹⁹. O volume utilizado foi estipulado para que houvesse o mínimo de influência na concentração da amostra analisada. A concentração da solução de NaHSO₃ preparada foi determinada pela estequiometria de reação entre H₂O₂ e SO₃⁻² e considerando 540 mg L⁻¹ de H₂O₂ (MM = 34 g mol⁻¹), máxima geração observada nos estudos prévios realizados.

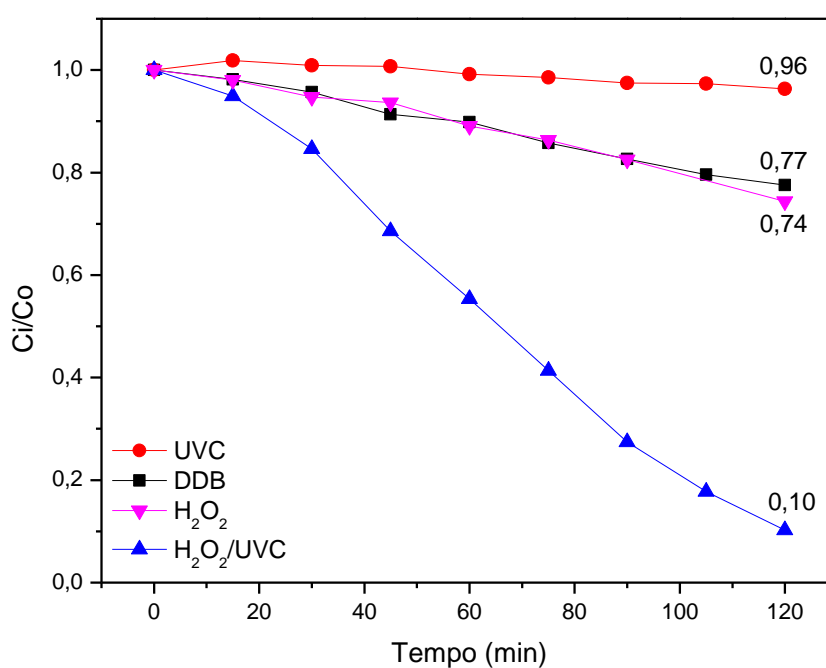


Com todas as condições fixadas, foram realizados os ensaios de degradação do TBH, sendo eles processos eletroquímicos anódico (DDB), anódico acoplado com eletrogeração de H₂O₂, fotodegradação por luz UV, processo combinado H₂O₂/UVC, eletro-Fenton nas concentrações de 0,1 e 1 mmol L⁻¹ Fe⁺² e fotoeletro-Fenton (0,1 mmol L⁻¹ Fe⁺²).

5.2.2 Processos sem adição de ferro

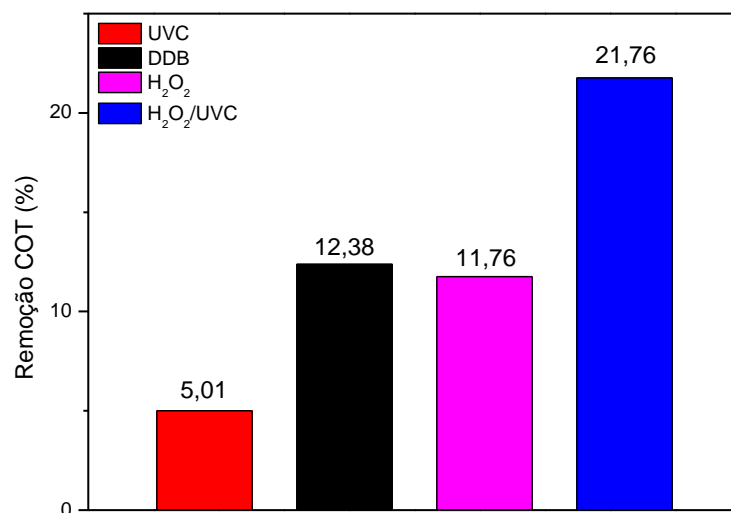
Os perfis de remoção do TBH nos experimentos sem a adição de sal catalisador (FeSO_4) e as respectivas remoções de COT estão indicados nas Figuras 5.9 e 5.10 respectivamente.

Figura 5.9 - Gráfico da concentração de TBH normalizada (C_i/C_o) por tempo de experimento para cada degradação (UV, DDB, H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$).



Fonte: Autoria própria

Figura 5.10 - Porcentagem de remoção de COT para cada ensaio de degradação (UVC, DDB, H₂O₂ e H₂O₂/UVC).



Fonte: Autoria própria

As concentrações do herbicida na Figura 5.9 estão normalizadas (divididas pela concentração inicial). Sendo assim, os índices variam entre 0 e 1, em que o primeiro representa total degradação no meio e o último a concentração total em solução e, portanto, nenhuma degradação.

Além dos resultados encontrados, foi possível calcular a velocidade de degradação estimada via constante aparente cinética, aplicada ao intervalo de tempo em que a reação pôde ser considerada como pseudo primeira ordem, segundo a Equação 5.5.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_1 \cdot t \quad \text{Eq. 5.5}$$

Em que, C₀: Concentração de TBH no tempo 0 minutos (mg L⁻¹); C_t: Concentração de TBH no tempo t minutos (mg L⁻¹); k₁: constante cinética de degradação (min⁻¹) e t: tempo de experimento (min).

O primeiro ensaio realizado foi a degradação do TBH por luz UVC. Para tanto, não foi aplicada nenhuma corrente ao sistema e gás inerte N₂ foi injetado para manter o sistema em correto funcionamento. A degradação foi extremamente baixa, apresentando uma queda na

concentração do TBH de apenas 3,65% e de COT de 5,01% após 2 horas de experimento. A constante cinética deste experimento foi igualmente reduzida, apresentando um valor de $9.10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

O segundo experimento realizado foi o processo eletroquímico anódico, em que foi aplicada corrente ao sistema ($1,5 \text{ A} - 75 \text{ mA cm}^{-2}$) e fluxo de gás N_2 no EDG, avaliando somente os processos oxidativos diretos e indiretos ocorrentes no ânodo em estudo (DDB). As possíveis reações foram indicadas no item 2.2.3. O sistema apresentou uma degradação de 22,43% de TBH, uma mineralização total de 12,38% e uma constante cinética de $2,1.10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Como próxima etapa, foi avaliada a degradação do TBH pela atuação do H_2O_2 gerado pelo EDG, acoplado ao sistema anódico, segundo a reação eletroquímica indicada na Equação 2.27. Para tal experimento, foi injetado gás oxigênio no cátodo com a aplicação da mesma corrente aplicada anteriormente. Esse ensaio apresentou uma redução de 25,64% do herbicida em solução, além de uma mineralização de 11,76% de COT. É importante frisar que a eficiência de degradação via H_2O_2 sem a adição de catalisadores que favoreçam a geração do radical hidroxila no meio, é praticamente a mesma da degradação via anódica pelo DDB, indicando o baixo teor de degradação da molécula via H_2O_2 . A velocidade de reação foi praticamente a mesma, apresentando um valor de $2,2.10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

O primeiro POAE combinado a um catalisador foi a utilização da luz UVC juntamente com a geração de H_2O_2 pelo EDG (Processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$). Assim, a lâmpada com radiação UVC acoplada ao reator foi acionada concomitantemente com eletrogeração de H_2O_2 no EDG. Neste sistema, foram registradas altas taxas tanto de degradação do TBH como de mineralização, sendo essas 89,77% e 21,76% respectivamente.

Devido sua elevada porcentagem de degradação, como também de mineralização, é possível evidenciar o alto poder de oxidação do $\bullet\text{OH}$ em relação ao H_2O_2 , uma vez que aqui a luz atua como catalisador da formação de radicais hidroxilas, como indicado pela Eq. 2.15. Essa diferença de resultados pode ser melhor observada pela Figura 5.9, em que o perfil de degradação do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ foi completamente diferente dos ensaios anteriormente realizados. Assim, é de extrema importância o estudo de processos acoplados para uma maior geração de radicais hidroxilas no meio, e consequente maior degradação do herbicida. Neste experimento, foi encontrada uma elevada velocidade de reação, atingindo o valor de $8,6.10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

5.2.3 Processos eletro-Fenton

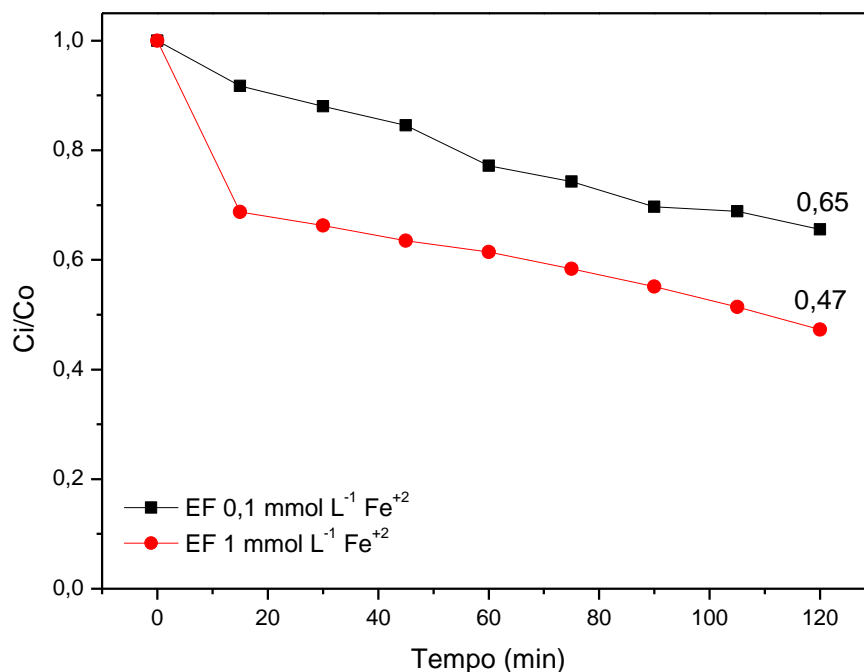
O processo de degradação do herbicida Tebutiuron via EF foi estudado pela aplicação de diferentes concentrações de ferro. Para a determinação da concentração máxima a ser aplicada, partiu-se do fato que grande parte dos estudos com processos Fenton utilizam concentrações entre 0,5 e 1,0 mmol L⁻¹ de catalisador no meio¹⁰⁰. Assim, foi escolhido o valor máximo desse intervalo e um valor dez vezes menor como forma de comparação (0,1 e 1,0 mmol L⁻¹ de íons Fe⁺²). O sal utilizado foi o sulfato de ferro heptahidratado (FeSO₄.7H₂O).

A eficiência de oxidação do processo Fenton está intensamente ligado ao pH do meio³⁴, tendo como pH ideal o valor em torno de 3, acidez utilizada nos experimentos do presente trabalho. Meios mais ácidos reduzem a eficiência do processo, pois a espécie química [Fe(H₂O)₆]⁺² formada na solução interage com a molécula de H₂O₂, reduzindo a formação de •OH. Além disso, o consumo do radical hidroxila é intensificado pela existência dos prótons H⁺ e a alta concentração de [H₃O₂]⁺² torna o peróxido de hidrogênio mais estável reduzindo sua reatividade com os íons ferro. Já, meios com pH maiores do que 4, priorizam a formação de óxidos de ferro que precipitam, tornando o catalisador indisponível³⁴.

Por essa razão, durante o primeiro experimento EF realizado, o pH da solução foi monitorado a fim de verificar possível alteração durante o processo de oxidação, porém o mesmo não apresentou alterações significantes no pH, sendo mantido próximo ao pH inicial (3). Assim, não houve a necessidade de correção de pH durante os experimentos utilizando ferro como catalisador.

Os ensaios eletro-Fenton foram realizados nas mesmas condições anteriormente citadas. O comportamento da curva de degradação pode ser visualizado na Figura 5.11.

Figura 5.11 - Gráfico da concentração de TBH normalizada (C_i/C_o) por tempo de experimento para as degradações EF (0,1 e 1 mmol L^{-1}).



Fonte: Autoria própria

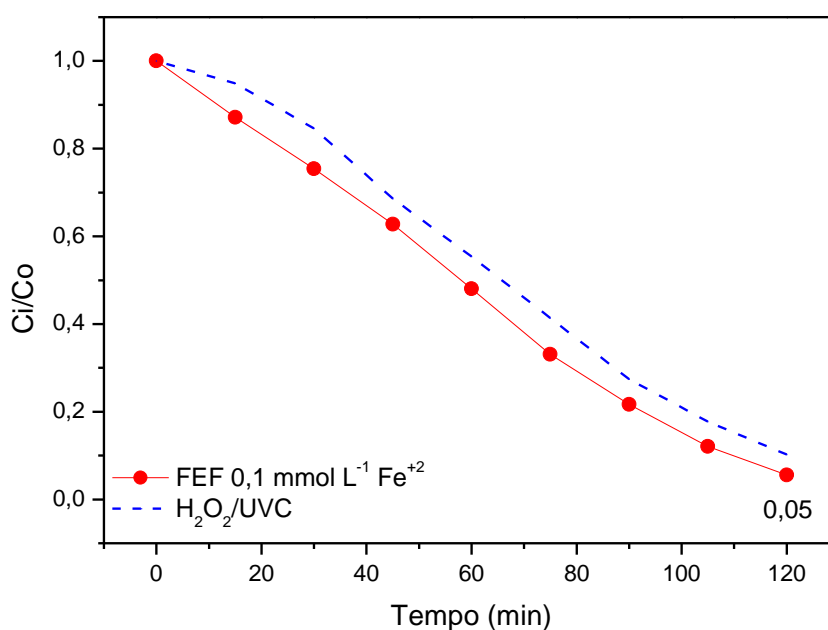
Como é possível visualizar, apesar das concentrações de ferro serem muito distintas nos experimentos EF, a porcentagem de degradação final do TBH apresentou uma baixa variação, uma vez que na concentração de 0,1 mmol L^{-1} foi registrada uma degradação de 34,46% e na de 1,0 mmol L^{-1} de 52,57%; um aumento relativo de aproximadamente 53% contra um aumento de 10 vezes na concentração de catalisador. Ademais, a taxa de mineralização (13,56 e 13,14%) e as constantes cinéticas ($3,7 \cdot 10^{-3}$ e $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) foram praticamente as mesmas em ambos experimentos, cujos resultados serão discutidos adiante.

É visível que no experimento EF 1 mmol L^{-1} houve uma considerável degradação da molécula nos primeiros 15 minutos de ensaio, diferentemente do restante do tempo. Tal fato disponibilizou ao sistema duas cinéticas de reações distintas, sendo a segunda identificada entre 15 e 120 minutos, a qual apresentou um decaimento mais gradual da molécula em estudo.

Para o estudo do processo FEF, escolheu-se iniciar pela utilização da menor concentração de ferro, uma vez que tal valor se encontra abaixo do limite estabelecido pela CONAMA 430/2011 para descarte de efluentes¹⁰², ou seja, concentrações menores do que 0,25 mmol L^{-1} de Fe^{+2} . Assim, devido à influência de dois catalisadores no ensaio, íons ferro e luz

UV, a sinergia dos processos deveria acarretar em uma taxa de degradação mais considerável do que via utilização de apenas um catalisador. Porém tal comportamento não foi observado, como pode ser visualizado na Figura 5.12 através da comparação com o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$.

Figura 5.12 - Gráfico da concentração de TBH normalizada (Ci/Co) por tempo de experimento para as degradações FEF ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$.



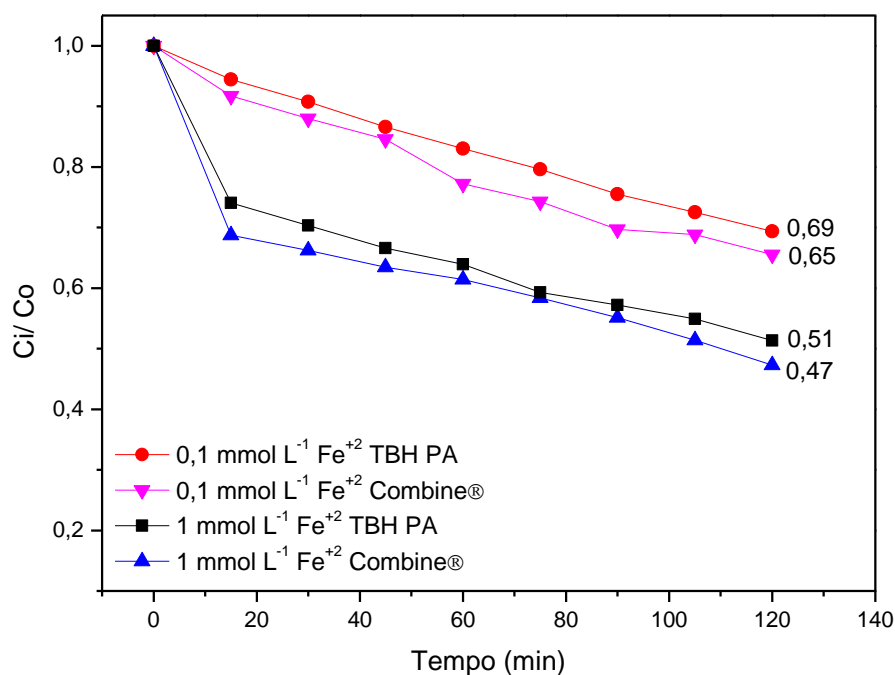
Fonte: Autoria própria

É possível verificar na Figura 5.12 que a curva de degradação do processo FEF apresentou praticamente a mesma tendência de decaimento do que o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, com um ligeiro deslocamento. O processo disponibilizou ao experimento praticamente a mesma taxa de degradação de TBH do que o ensaio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ (94,45%) e uma constante cinética de degradação apenas 30% maior ($1,12 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), apesar de apresentar uma taxa de mineralização maior do que a obtida pelo ensaio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ (19,53%), cujos resultado será discutido adiante. Tal comportamento não fora esperado para um processo de degradação via acoplamento de processos, como dito anteriormente.

Portanto, como forma de verificar se os compostos inertes presentes no herbicida comercial estariam interferindo na eficiência da degradação do TBH, foram realizados os mesmos ensaios EF anteriormente executados, porém utilizando o herbicida padrão analítico, ou seja, sem presença de compostos orgânicos inertes. As condições foram mantidas as

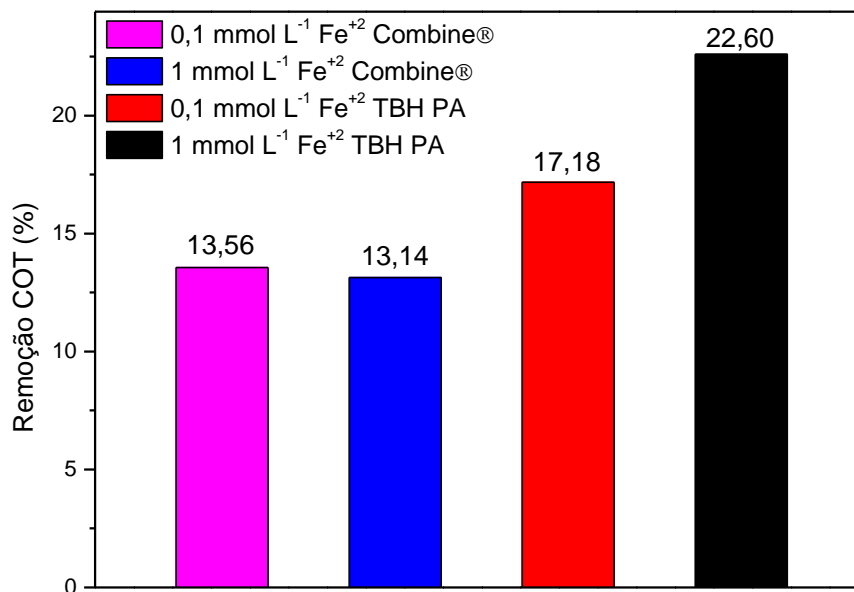
mesmas: concentração do herbicida TBH (100 ppm), concentrações de ferro (0,1 e 1,0 mmol L⁻¹), pH de solução igual a 3, fluxo de eletrólito e pressão de oxigênio. A comparação entre os ensaios de degradação do herbicida comercial (Combine ®) e o padrão analítico (PA) pode ser visualizada nas Figuras 5.13 e 5.14.

Figura 5.13 - Gráfico da concentração de TBH normalizada (Ci/Co) por tempo de experimento para as degradações EF utilizando o composto comercial (Combine ®) e padrão analítico (PA).



Fonte: Autoria própria

Figura 5.14 - Porcentagem de remoção de COT para as degradações EF utilizando o composto comercial (Combine ®) e padrão analítico (PA).



Fonte: Autoria própria

Como é possível observar pelos comportamentos de degradação do composto TBH, a presença de componentes inertes na solução do herbicida comercial (Combine ®) não apresenta relevante impacto na eficiência de eliminação do composto (Figura 5.13). Porém, na mineralização do mesmo, a existência de outras substâncias no meio reduz a porcentagem de mineralização da solução, uma vez que a presença de carbono orgânico na mesma é relativamente maior. Portanto, os compostos inertes presentes no herbicida comercial não foram os responsáveis pela baixa taxa de degradação do composto via FEF quando em comparação com o processo H₂O₂/UVC.

Por meio de pesquisas na literatura, foi possível justificar a baixa eficiência de degradação via processos EF e FEF. A estrutura molecular do TBH apresenta um anel tiadiazol e este é comprovadamente um ótimo doador de elétrons e, portanto, tende a favorecer a interação com heteroátomos⁹¹. Portanto, esse fato levou a fortes indícios de uma possível complexação com íons ferro em solução. Silva *et al.* (2010) realizaram estudos de degradação via processos Foto-Fenton com o herbicida Tebutiuron, além da avaliação da formação de possíveis complexos entre a molécula e os íons ferro, utilizando a técnica de voltametria cíclica

na ausência e na presença dos catalisadores $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e oxalato de ferro (FeOx)⁹¹. Os autores comprovaram a formação de complexos Fe-TBH na presença de nitrato de ferro devido à verificação de um novo pico durante a voltametria cíclica realizada.

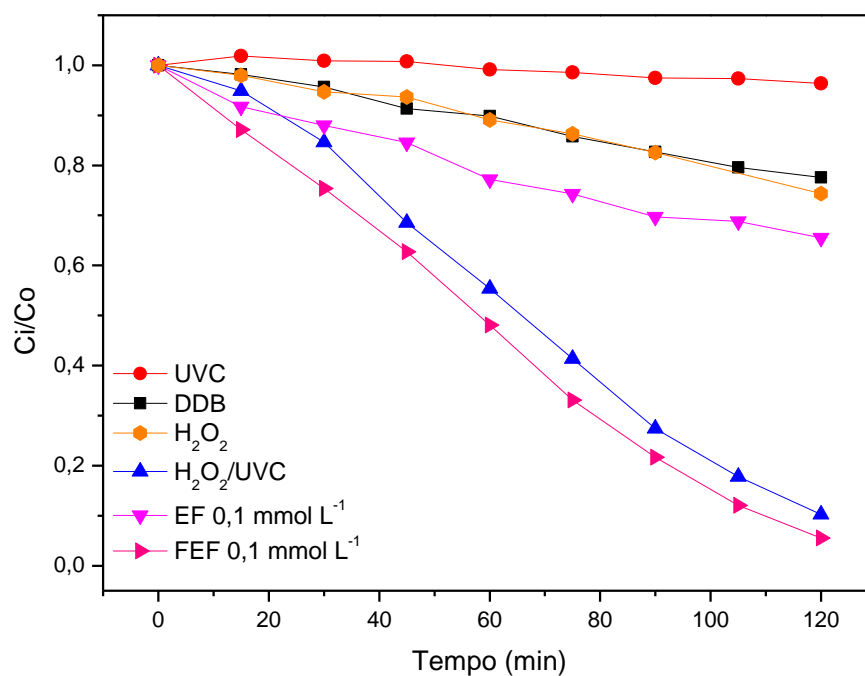
Com a adição de 1 mmol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ à solução do herbicida, foi observado um novo pico de oxidação em aproximadamente +0,64 V, quando em comparação à solução na ausência de catalisador. Esse pico foi anteriormente observado na formação de complexos de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA)¹⁰³. Além disso, foi verificado que a formação desse complexo não ocorre quando utilizado o catalisador oxalato de ferro (FeOx), uma vez que a estabilidade deste é maior do que o Fe-TBH, não havendo, portanto, a liberação de íons metálicos no meio e consequente formação do complexo. Ademais, Silva *et al.* (2010) indicam que seja possível, além da molécula de TBH, que os subprodutos de sua oxidação também possam conter o anel tiadiazol, os quais se complexam com o Fe^{+3} igualmente.

Devido, portanto, a formação de complexo Fe-TBH, os resultados obtidos durante os experimentos puderam ser melhor interpretados. A degradação relativamente baixa do TBH na presença de uma elevada concentração de íons ferro ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) - Figura 5.13- possivelmente ocorreu devido à formação de complexos Fe-TBH, o que tornou o catalisador indisponível na solução. Tal complexação pode ser observada através da redução brusca do herbicida nos primeiros 15 minutos dos experimentos, identificada na Figura 5.13, em que houve uma elevada disponibilidade inicial do catalisador no meio, deixando de ocorrer nos próximos minutos em decorrência da formação do complexo. Assim, o comportamento registrado, ou seja, a alteração de cinética de degradação no ensaio EF $0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{+2}$, pôde ser justificado e melhor interpretado.

5.2.4 Análise comparativa dos processos

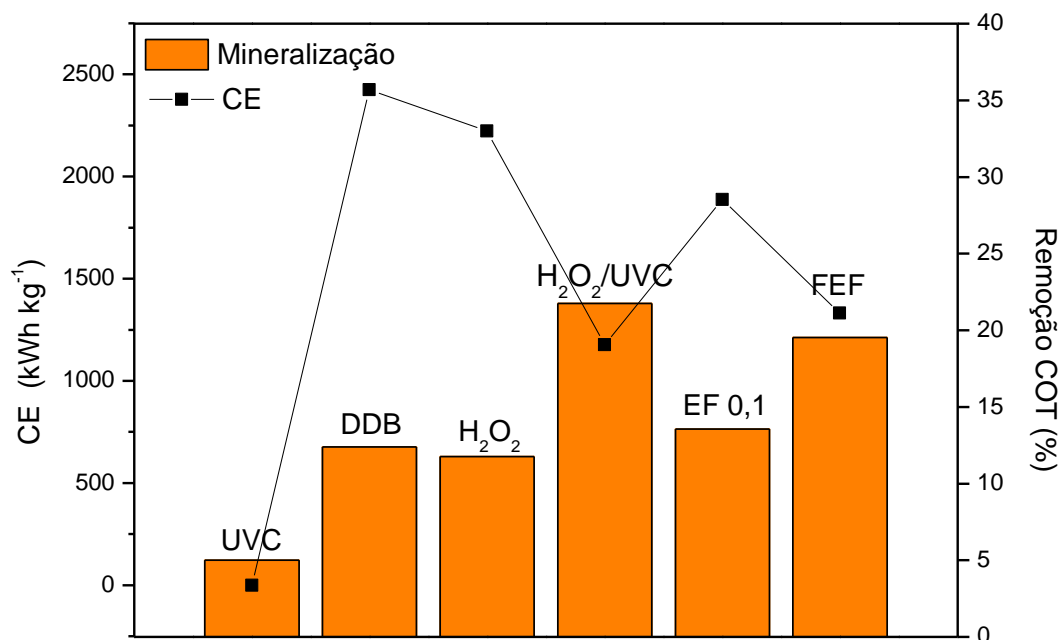
Como forma de comparar os resultados obtidos através dos diferentes ensaios de degradação, os perfis de degradação do herbicida TBH, como também as taxas de mineralização e o consumo energético de cada experimento, podem ser melhor visualizadas pelas Figuras 5.15 e 5.16.

Figura 5.15 - Gráfico da concentração de TBH normalizada (C_i/C_o) por tempo de experimento para as degradações realizadas.



Fonte: Autoria própria

Figura 5.16 - Porcentagem de remoção de COT e Consumo Energético (CE) para as degradações realizadas.



Fonte: Autoria própria

Os resultados obtidos, como os potenciais de célula médios, porcentagens de degradação, mineralização, consumo energético, além das constantes cinéticas de reações, calculadas através da Equação 5.5, estão sumarizados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Resultados obtidos com os experimentos POAEs realizados

Experimento	E célula médio (V)	Degradação TBH (%)	Remoção COT (%)	CE (kWh kg ⁻¹)	k (min ⁻¹)
UVC	-	3,65	5,01	-	$9 \cdot 10^{-4}$
DDB	10,40	22,43	12,38	2424,24	$2,1 \cdot 10^{-3}$
H2O2	9,40	25,64	11,76	222,22	$2,2 \cdot 10^{-3}$
EF 0,1 mmol L ⁻¹	9,07	34,46	13,56	1887,22	$3,8 \cdot 10^{-3}$
H ₂ O ₂ /UVC	8,84	89,77	21,76	1176,78	$8,6 \cdot 10^{-3}$
FEF 0,1 mmol L ⁻¹	9,21	94,45	19,53	1332,46	$1,12 \cdot 10^{-2}$

Fonte: Autoria própria

É possível observar nas Figuras 5.15 e 5.16 e na Tabela 5.2 que os ensaios que acarretaram em uma taxa de degradação do TBH, como também em uma maior taxa de mineralização foram os experimentos H₂O₂/UVC e FEF (89,77%, 21,76% e 94,45%, 19,53% respectivamente). Concomitante a isso, também foram os que apresentaram os menores índices de consumo energético, 1176,78 e 1332,46 kWh kg⁻¹ respectivamente, e maiores constantes cinéticas de degradação, os quais foram $8,6 \cdot 10^{-3}$ e $1,12 \cdot 10^{-2}$ min⁻¹ respectivamente.

Os ensaios que acarretaram nas menores taxas de degradação e de mineralização foram os processos UVC, DDB e H₂O₂. Isso ocorreu uma vez que tanto o processo via reações anódicas (DDB) e H₂O₂ agem na degradação de compostos orgânicos através da molécula de peróxido de hidrogênio ou via oxidação direta na superfície do eletrodo. Ou seja, quando em comparação com a ação oxidante do radical hidroxila, são de baixo impacto em tal degradação. Além disso, a molécula em estudo, TBH, não apresentou facilidade de oxidação via fotólise por luz UVC.

É notável o comportamento extremamente semelhante de degradação do FEF com o H₂O₂/UVC, fato justificado pela baixa influência dos íons ferro na oxidação do H₂O₂, tornando a luz UVC como principal catalisador de tal experimento. Este fato ocorre devido à complexação dos íons Fe⁺³ com o anel tiadiazol do herbicida, impossibilitando a redução do íon para Fe⁺² para atuar como catalisador na formação de radicais hidroxilas (Eq. 2.8).

Para a determinação de qual processo POA seria o mais viável para a degradação do TBH, foram considerados as seguintes variáveis: taxa de degradação, mineralização, consumo energético e velocidade de degradação, além da viabilidade econômica e ambiental. No presente projeto, o ensaio de degradação que apresentou maiores taxas de remoção do herbicida TBH

foi o FEF, porém com baixa variação em relação ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$. A diferença de degradação e de mineralização entre ambos processos foi de 4,68% e 2,23% respectivamente, concomitantemente com uma diferença de $155,68 \text{ kWh kg}^{-1}$ no consumo energético, ou seja, o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ foi 37,64% mais eficiente do que o FEF. Portanto, o processo Fenton não foi considerado o mais viável para a degradação do TBH no sistema utilizado no presente trabalho.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estipula um limite máximo de concentração de íons ferro nos efluentes para seu despejo em mananciais¹⁰², sendo este 15 mg L^{-1} . Esse limite é estabelecido em decorrência das inúmeras consequências da elevada concentração do metal em água. A presença de ferro na água de abastecimento acarreta na probabilidade de depósitos e incrustações nas canalizações, reduzindo o escoamento de água, além de serem responsáveis pelo desenvolvimento de ferrobactérias nocivas. Além disso, a presença de ferro em elevadas concentrações é responsável pela disponibilização de odor e cor à água, pela interferência em processos industriais, como de fabricação de papel e tecidos e, em estações de tratamento de água ou efluentes, pode implicar no entupimento de filtros devido sua precipitação^{104,105}.

Além dos prejuízos aos sistemas de distribuição de água e às estações de tratamento, o consumo elevado de ferro pode afetar a saúde de seres vivos. A presença de grandes concentrações de ferro em água potável acarreta em uma ingestão excessiva do metal, podendo afetar o processo de produção de células vermelhas do sangue, chamada hematopoiese, ao destruir novas células como também as condições para tal produção¹⁰⁶.

Assim, com o intuito de eliminar o ferro da água de abastecimento, e por consequências, seus efeitos mencionados, são necessários métodos para tal remoção, sendo o mais utilizado a oxidação, juntamente com ajuste de pH, seguido de filtração¹⁰⁴. O mecanismo mais comumente utilizado é aeração juntamente com um oxidante, como hipoclorito de sódio ou outro composto clorado¹⁰⁷. Esses passos são essenciais para a formação de compostos ferrosos e sua precipitação, facilitando a remoção do mesmo¹⁰⁴.

Maximila (2016) realizou um estudo comparando o sistema tradicional de remoção de ferro e manganês com a nanofiltração. Segundo a autora, o custo operacional de um sistema de aeração, e respectivos aparatos, como casa de química e reservatório de lavagem de filtros, produtos químicos e energia elétrica, numa estação de tratamento com capacidade de 20 L s^{-1} , é aproximadamente R\$ 390 mil por ano. O custo associado ao sistema de aeração e filtração correspondeu a R\$ 2,10 m^{-3} de água tratada, valor considerando o sistema de remoção de ferro sem o ajuste de acidez do meio, o qual elevaria ainda mais o custo associado¹⁰⁴.

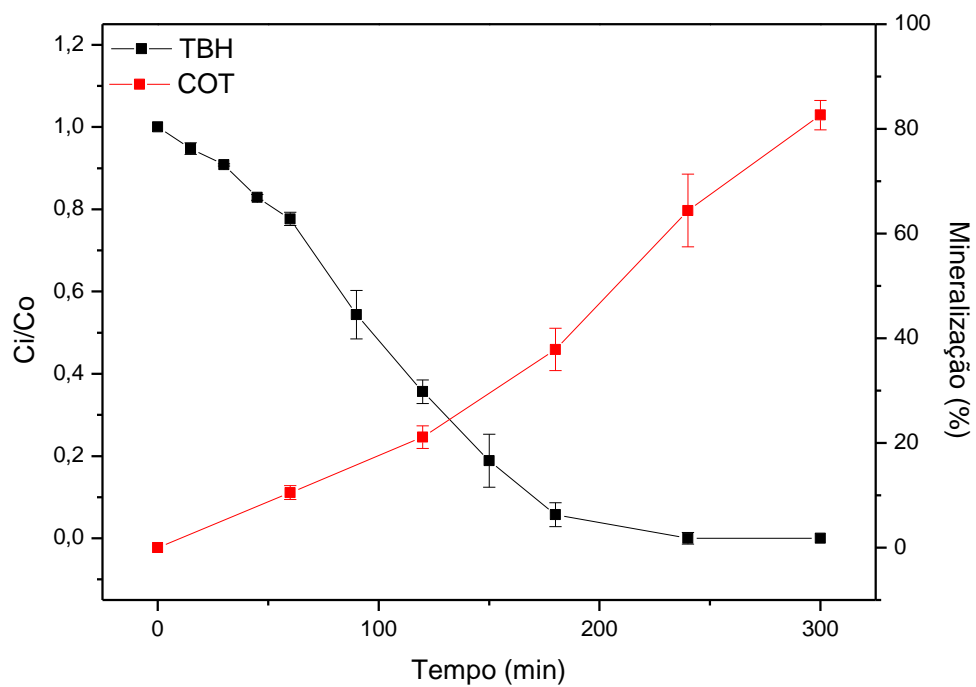
Portanto, avaliando a problemática ambiental da disposição do ferro em meios aquáticos, os custos para a remoção do mesmo em solução pós-tratamento, juntamente com os resultados de remoção do TBH obtidos, como taxa de degradação, mineralização e CE, chegou-se à conclusão de que o processo FEF não foi o processo mais viável ambiental e economicamente para o sistema empregado, mas sim o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$.

5.3 Ensaio de longa duração

O objetivo do ensaio de longa duração para degradação do composto em estudo é, principalmente, a determinação do tempo necessário para eliminação completa do mesmo no meio, além de estudar o processo de mineralização do composto alvo. Esse estudo tem como diretriz a viabilidade de aplicação futura do processo escolhido em situações em larga escala, como em simulações de efluentes reais e utilizando escalas pré-piloto, visando possível utilização em Estações de Tratamento de água e/ou efluentes.

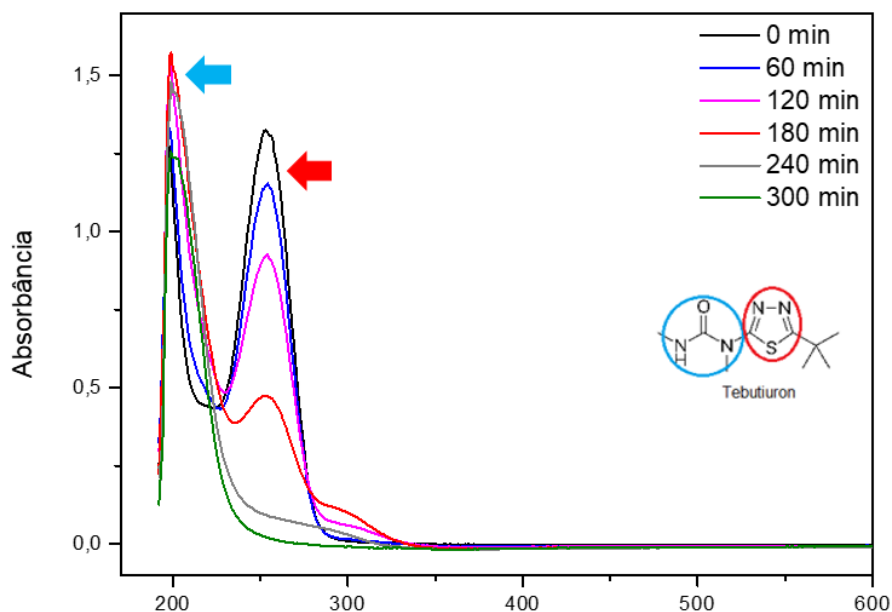
Assim, devido à determinação do processo mais eficiente para a degradação de TBH, para o estudo do ensaio de longa duração, foi escolhido o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ sob as mesmas condições anteriores utilizadas: concentração TBH de 100 ppm em eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (pH 3), sob fluxo de 50 L h^{-1} , pressão de oxigênio de $0,2 \text{ kgf cm}^{-2}$ e densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} . O ensaio realizado e respectivos resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 5.17. O monitoramento do espectro da solução pode ser visualizado na Figura 5.18.

Figura 5.17 - Concentração normalizada do TBH e porcentagem de remoção de COT por tempo de experimento em ensaio de longa duração usando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ na densidade de corrente 75 mA cm^{-2} .



Fonte: Autoria própria

Figura 5.18 - Acompanhamento da absorbância da solução por comprimento de onda no experimento de longa duração nos tempos 0, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos.



Fonte: Autoria própria

Como pode ser visualizado na Figura 5.17, o composto TBH foi totalmente degradado a partir do tempo de aproximadamente 200 minutos, enquanto mesmo após 300 minutos (5 horas) de experimento, o COT não foi totalmente eliminado, atingindo um valor mínimo de $11,17 \text{ mg L}^{-1}$ (mineralização de 82,62%). Tal fato pode ser justificado pela presença dos compostos inertes na solução comercial do herbicida e também pela formação de subprodutos durante o processo de degradação.

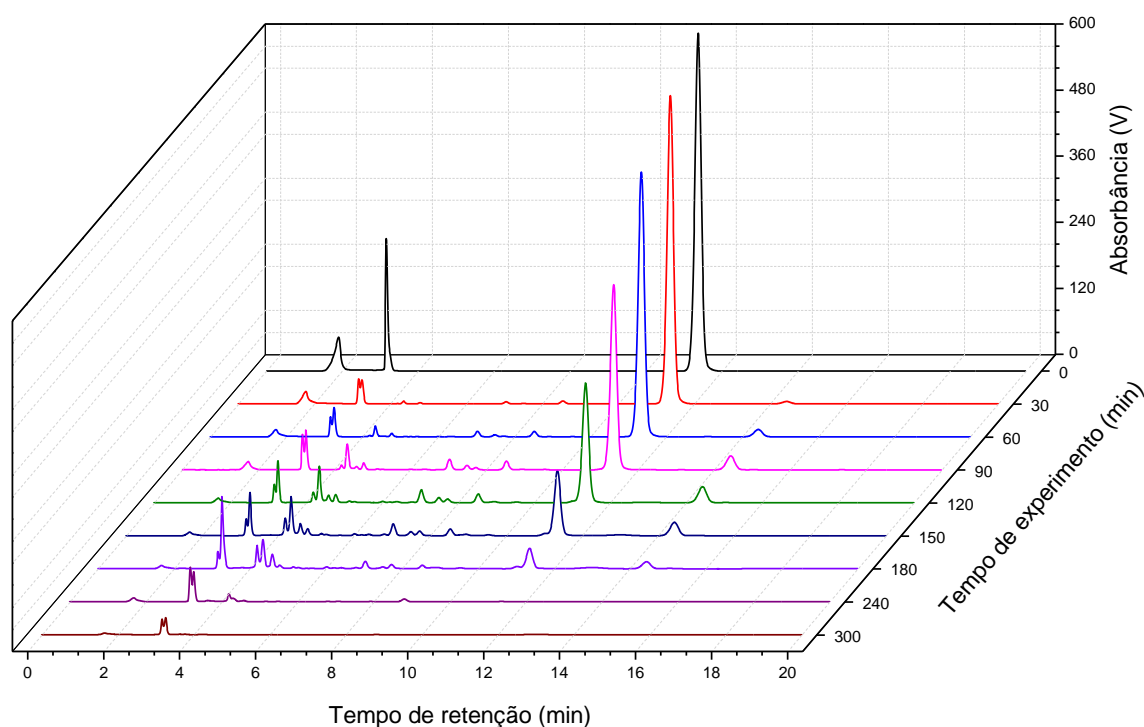
A formação de subprodutos também pode ser visualizada qualitativamente pela Figura 5.18, em que é possível notar o aparecimento de uma banda de absorção no comprimento de onda próximo de 300 nm. O mesmo atinge sua concentração máxima no tempo de 180 minutos e, a partir deste, passa a apresentar uma queda em sua concentração. Ademais, a banda em aproximadamente 200 nm, também apresenta uma intensificação de sua absorbância, indicando igualmente o surgimento de subprodutos no meio.

O espectro UV-Vis da solução com TBH apresentou duas bandas bem definidas, sendo uma registrada no comprimento de onda aproximado de 200 nm e outra de 255 nm. Analisando a molécula orgânica do TBH na figura, é possível identificar dois grupamentos relevantes em sua estrutura química: dois grupamentos amidas, indicados pelo círculo azul e um anel aromático, indiciado pelo círculo vermelho. Segundo a literatura¹⁰⁸, o comprimento de onda de absorção máxima para o grupamento amida é de 214 nm e a absorção de compostos aromáticos,

como benzeno, pode ocorrer entre 184 e 202 nm (banda primária) e 255 nm (banda secundária). Assim, as bandas observadas no espectro do TBH podem estar relacionadas com a presença de funções amidas e de grupamentos aromáticos da molécula orgânica e de possíveis subprodutos de degradação.

O decaimento do TBH como o surgimento e degradação dos subprodutos também pode ser visualizada pela Figura 5.19, em que mostra o decaimento dos picos identificados pela CLAE a cada 30 minutos durante as 5 horas de experimento.

Figura 5.19 - Cromatogramas dos tempos 0, 30, 60, 120, 150, 180, 240 e 300 minutos de ensaio de longa duração usando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ para degradação do TBH na densidade de corrente 75 mA cm^{-2}



Fonte: Autoria própria

O pico de maior intensidade representa o composto TBH, como já indicado no item 5.2 (tempo de retenção 11,425 minutos), enquanto os outros indicam a presença de compostos presentes na formulação comercial do herbicida, além da formação de subprodutos em decorrência da degradação do herbicida. A presença destes compostos justifica a baixa taxa de mineralização da solução, uma vez que mesmo após 300 minutos, ainda foi registrado um COT

residual, parte compreendido pelo pico restante observado no cromatograma. Como é possível verificar, no tempo de 300 minutos, praticamente todos os picos identificados foram eliminados do meio, inclusive o representante do composto TBH. Essa redução de subprodutos também pode ser analisada qualitativamente também através da Figura 5.18. Portanto, a utilização da luz ultravioleta como catalisador no processo de geração de radicais hidroxilas via POAEs mostrou-se promissora na degradação do herbicida TBH, inclusive na degradação de outros compostos orgânicos, como os subprodutos formados.

5.4 Comparação com literatura

Muitos estudos já foram realizados durante as últimas décadas sobre o Tebutiuron, e dentre esses, o estudo da aplicação de POAs para sua degradação. Como forma de comparar as eficiências de degradação dos resultados obtidos pelo presente trabalho, foi realizada uma revisão bibliográfica sobre artigos publicados de aplicação de POAs para a degradação do herbicida. A avaliação sintetizada dos trabalhos encontrados via POAs de degradação do TBH pode-se ser melhor visualizada nas Tabela 2.2 e Tabela 2.3 apresentadas no item 2.2.

Quando comparados os resultados obtidos pelo ensaio de longa duração com os trabalhos via POAs encontrados na literatura, pode-se observar que poucos foram os realizados com POAEs utilizando sistemas híbridos, via reações anódicas e catódicas. Grande parte dos estudos avaliaram a degradação do herbicida via mecanismos anódicos, utilizando DDBs ou eletrodos de DSA.

É perceptível a eficiência e rapidez de degradação do herbicida nos POAs não eletroquímicos, ocorrendo, em todos os trabalhos identificados nas Tabelas 2.2 e 2.3, na ordem de poucos minutos. Tal comportamento, porém, não é observado para a mineralização do TBH, provavelmente devido à elevada produção de subprodutos que incrementa no valor de COT. Apesar dos consideráveis índices de degradação, é importante ressaltar que grande parte deles foram realizados em volumes extremamente pequenos. Além disso, como já mencionado anteriormente, a adição de solução de H_2O_2 apresenta riscos de armazenamento e transporte, necessita de um monitoramento constante e acarreta numa maior produção de resíduos.

Ao analisar as tabelas, é possível notar que os estudos envolvendo os POAEs começaram a partir de 2012, ou seja, são estudos mais recentes quando comparados com os POAs químicos e fotoquímicos. Além disso, é possível observar que são poucos os estudos que empregam grandes volumes, já que grande parte dos mesmos utilizaram células de bancada

para a realização dos experimentos. E por fim, observa-se que poucos empregaram mecanismos catódicos, ou seja, grande parte dos POAEs avaliaram a influência dos processos anódicos para degradação do Tebutiruon.

Todos os estudos via POAEs indicados nas tabelas apresentaram uma remoção completa do TBH apenas após, no mínimo, 120 minutos, e tempos maiores para a mineralização completa da solução. Dentre os trabalhos, Gozzi *et al.* (2018) apresentou um sistema similar ao utilizado no presente trabalho. Os autores concluíram que o processo FEF como o mais eficiente para a degradação de 100 ppm do TBH comercial, em um sistema com volume de solução de 100 mL, aplicando como ânodo o DDB e como cátodo um EDG comercial com área de 3 cm². Tal processo utilizou 0,5 mmol L⁻¹ Fe⁺², luz UVA (6W) e aplicação de densidade de corrente de 100 mA cm². O ensaio resultou em uma degradação e mineralização totais em 240 e 540 minutos.

Portanto, é visível que, quando comparado com sistema eletroquímico similar, os resultados obtidos pelo presente trabalho foram extremamente eficientes, uma vez que o sistema H₂O₂/UVC se mostrou tão eficiente quanto àquele com a aplicação de dois catalisadores (FEF). Além disso, foi um dos poucos estudos que empregam reatores eletroquímicos, com volumes maiores que 1 L juntamente com a eletrogeração de H₂O₂ via EDGs. E por fim, o presente estudo foi um dos que apresentou os resultados de degradação do herbicida via processos sem adição de catalisador metálico, apresentando resultados relevantes quando comparados com os outros estudos via processos fotoeletro-Fenton.

6. Conclusões

O presente trabalho mostrou que o processo H₂O₂/UVC para a degradação do herbicida TBH foi tão eficiente quanto o FEF quando comparados aos processos de fotólise, H₂O₂, H₂O₂/UV, anódico e EF. Isso porque foi identificada uma baixa atuação dos íons ferro como catalisador para a geração de radicais hidroxilas no meio no processo FEF, fornecendo ao sistema um comportamento de degradação semelhante à atuação apenas da luz UVC. Essa baixa influência do Fe²⁺ ocorreu em decorrência da complexação dos íons Fe⁺³ com o composto TBH, devido à presença de anéis tiadiazol.

Sendo assim, considerando os menores custos e impactos ambientais, juntamente com a baixa diferença de indicadores de degradação entre os processos FEF e H₂O₂/UVC, como a

taxa de degradação, mineralização, consumo energético e velocidade de reação, este último foi escolhido para o estudo de ensaio de longa duração, o qual não faz uso dos íons ferro no processo, eliminando a necessidade de remoção do catalisador do meio.

No ensaio de longa duração, o TBH foi totalmente degradado em aproximadamente 180 minutos e, após 300 minutos, apresentou uma taxa de mineralização de 82,62%. Portanto, o POAE $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ mostrou-se eficiente tanto para a remoção do herbicida quanto para a mineralização de compostos orgânicos diversos, funcionando otimamente no sistema de reator em fluxo. Além disso, apresentou resultados eficientes quando em comparação com os estudos existentes na literatura para degradação do TBH via POAEs. Assim, esse processo se apresenta como excelente candidato para futuros estudos em aplicações de escalas reais para tratamento de água e de efluentes contendo compostos recalcitrantes como o herbicida Tebutiuron.

REFERÊNCIAS*

1. MINISTÉRIO DA AGROECULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO; SECRETARIA DE POLÍTICA AGRÍCOLA. **Agropecuária brasileira em números - Outubro de 2019**. Brasília, DF: Secretaria de Política Agrícola - SPA, 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/agropecuaria-brasileira-em-numeros/agropecuaria-brasileira-em-numeros-outubro-de-2019/view>
2. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO; SECRETARIA DE POLÍTICA AGRÍCOLA. **Agropecuária brasileira em números - Janeiro de 2020**. Brasília, DF: Secretaria de Política Agrícola - SPA, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/agropecuaria-brasileira-em-numeros/agropecuaria-brasileira-em-numeros-janeiro-de-2020/view>.
3. OLIVEIRA, J. S. **Blocos No Poder, Aparelhos De Estado E O Consumo De Agrotóxicos**. 2016. Dissertação (Mestrado em Economia) - Faculdade de Economia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, 2016.
4. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF UNITED NATIONS. **Top list countries - 2000 a 2017**. 2020. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP/visualize>. Acesso: 06/02/2020
5. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF UNITED NATIONS. **Pesticide use - Brazil**. 2020. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#compare> - *Agri-Environmental Indicators; Pesticides indicators*. Acesso: 20/06/2020.
6. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF UNITED NATIONS.. **Pesticide use (list) - Brazil**. 2020. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#compare>. Acesso: 20/06/2020.
7. CARNEIRO, F. F. (Org). **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015. doi:10.1016/B978-84-458-2066-7.00003-3.
8. DELLAMATRICE, P. M. & MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.18, n.12, p. 1296–1301, 2014. doi: 10.1590/1807-1929/agriambi.v18n12p1296-1301
9. DUAVÍ, W. C. *et al.* Contaminação de ambientes aquáticos por "agrotóxicos urbanos": o caso dos rios cocó e ceará, fortaleza - Ceará, Brasil. **Química Nova**, v.38, n. 5, p. 622–630, 2015. doi: 10.5935/0100-4042.20150055
10. STEFANAKIS, A. I. A Review of Emerging Contaminants in Water : Classification, sources and potencial risks. In: **Impact of Water Pollution on Human Health and Environmetal Sustainability**, Ed. 1, cap. 3, p. 57-82, 2017. doi:10.4018/978-1-4666-9559-7.ch003.
11. CALDAS, S. S. *et al.* Occurrence of Pesticides and PPCPs in Surface and Drinking Water in Southern Brazil: Data on 4-Year Monitoring. **Jounal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n.1, p. 71–80, 2019. doi: 10.21577/0103-5053.20180154
12. ARANHA, A.; ROCHA, L. "Coquetel" com 27 agrotóxicos foi achado na água de 1 em cada 4 municípios - consulte o seu. **Agenda Pública**, 2019. Disponível em: <https://apublica.org/2019/04/coquetel-com-27-agrotoxicos-foi-achado-na-agua-de-1-em-cada-4-municipios-consulte-o-seu/> . Acesso: 17/08/2020.

* De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).

13. COUPE, B. Y. R. H. & BLOMQUIST, J. D. Water-soluble pesticides in finished water of community water supplies. **Journal Awwa**, p. 56–68, 2004. doi:10.1002/j.1551-8833.2004.tb10723.x.
14. GEISSEN, V. *et al.* Emerging pollutants in the environment : A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, p. 57–65, 2015. doi: 10.1016/j.iswcr.2015.03.002
15. BEXFI, L. M. Decadal-Scale Changes of Pesticides in Ground Water of the United States, 1993 – 2003. **Journal of Environmental Quality**, v. 37, p. s226–s239, 2008. doi: 10.2134/jeq2007.0054
16. MACHADO, C. S. *et al.* Chemical contamination of water and sediments in the Pardo River , São Paulo, Brazil. **Procedia Engineering**, v. 162, p. 230–237, 2016. doi: 10.1016/j.proeng.2016.11.046
17. PE, S. & KANTIANI, L. Fate and toxicity of emerging pollutants , their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, p. 991–1007, 2008. doi: 10.1016/j.trac.2008.09.010
18. GREENPEACE. **Pesticides and our health - A growing concern**. *Res. Lab*, 2015.
19. KIM, K. H., KABIR, E. & JAHAN, S. A. Exposure to pesticides and the associated human health effects. **Science of the Total Environment**, v. 575, p. 525–535, 2017. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.09.009
20. MOSTAFALOU, S. & ABDOLLAHI, M. Pesticides: an update of human exposure and toxicity. **Archives of Toxicology**, v. 91, p. 549–599, 2017. doi: 10.1007/s00204-016-1849-x
21. OLIVEIRA, N. P. *et al.* Malformações congênitas em municípios de grande utilização de agrotóxicos em Mato Grosso, Brasil. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 19, n.10, p. 4123–4130, 2014. doi: 10.1590/1413-812320141910.08512014
22. REBELO, F. M., *et al.* Intoxicação por agrotóxicos no Distrito Federal, Brasil, de 2004 a 2007 - análise da notificação ao Centro de Informação e Assistência Toxicológica. **Ciência e Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 16, n. 8, p. 3493–3502, 2011. doi: 10.1590/S1413-81232011000900017
23. BRITO, N. N. . & SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36–47, 2012. doi: 10.5216/reec.v3i1.17000
24. RIBEIRO, R. S. *et al.* Tratamento de poluentes orgânicos pelo processo de oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio: história, motivações e tendências. **Química**, v. 133, p. 23-28, 2014.
25. RIVERA-UTRILLA, J., *et al.* Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water . A review. **Chemosphere**, v. 93, p. 1268–1287, 2013. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059
26. GARCIA-SEGURA, S., OCON, J. D. & CHONG, M. N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 48–67, 2018. doi: 10.1016/j.psep.2017.09.014
27. IKEHATA, K. *et al.* Ozonation and Advanced Oxidation Treatment of Emerging Organic Pollutants in Water and Wastewater Ozonation and Advanced Oxidation Treatment of Emerging Organic Pollutants in Water and Wastewater. **Ozone: Science & Engineering**, v. 30, n. 1, p. 21–26, 2008. doi: 10.1080/01919510701728970
28. MOREIRA, F. C. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.037
29. OTURAN, M. A. & AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. **Environmental science and**

- technology**, v. 44, n.23, p. 2577–2641, 2014. doi: 10.1080/10643389.2013.829765
30. RIBEIRO, A. R. *et al.* An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015. doi: 10.1016/j.envint.2014.10.027
 31. SIRÉS, I. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. **Environmental Science Pollution Research**, v. 21, p. 8336–8367, 2014. doi: 10.1007/s11356-014-2783-1
 32. DE ARAÚJO, K. S. *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An interdisciplinatory Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387–401, 2014. doi: 10.4136/1980-993X
 33. WANG, J. L. & XU, L. J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 251–325, 2012. doi: 10.1080/10643389.2010.507698
 34. PLIEGO, G. *et al.* Trends in the Intensification of the Fenton Process for Wastewater Treatment: An Overview. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 24, p. 2611–2692, 2015. doi: 10.1080/10643389.2015.1025646
 35. ROCHA, R. S., *et al.* Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H₂O₂/fenton em reator eletroquímico. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 354–358, 2009. doi: 10.1590/S0100-40422009000200016
 36. SANTOS, E. M. A. *et al.* Reator anaeróbio tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 2, p. 285 - 292, 2017. doi: 10.1590/s1413-41522016148154
 37. ALVES, S. A., FERREIRA, T. C. R. & LANZA, M. R. V. Oxidação eletroquímica do herbicida tebutiuron utilizando eletrodo do tipo DSA®. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 1981–1984, 2012. doi: 10.1590/S0100-40422012001000017
 38. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Índice Monográfico T05 - Tebutiuron**
 39. PES, João Hélio F.; ROSA, T. H. **O direito fundamental de acesso à água e a interrupção do serviço público de abastecimento**. Disponível em: <http://www.publicadireito.com.br/artigos/?cod=82cadb0649a3af49>. Acesso: 25/06/2020
 40. WORLD HEALTH ORGANIZATION; UNITED NATIONS CHILDREN'S FUND. **Progress on Drinking Water , Sanitation and Hygiene: 2017, update and SDG baselines**. Gênova, 2017.
 41. BRASIL. **Medida Provisória nº 868, de 27 de dezembro de 2018**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Poder Executivo, Brasília, DF, 2019
 42. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL; SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO. **24º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto - 2018**. Brasília, DF, p. 180, 2019.
 43. BRASIL; MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria de consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017**. Diário Oficial da União. Ministério de Estado da Saúde, 2017.
 44. SILVA, D. A.; SOUZA, A. D. E. Poluentes Emergentes : um Perigo Silencioso para o Meio Ambiente e um Desafio para as Novas Tecnologias de Informação e Comunicação. **Revista Direito Público**, Parte Geral - Doutrina, v. 13, n. 12, p. 76–90, 2016.
 45. WORLD WIDE FUND FOR NATURE. **Toxic Chemicals**. Disponível em: https://wwf.panda.org/knowledge_hub/teacher_resources/webfieldtrips/toxics/. Acesso: 07/08/2020.
 46. ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **O Impacto De Substâncias Químicas Sobre a Saúde Pública : Fatores Conhecidos e desconhecidos**. Brasília, DF:

- Organização Pan-Americana da Saúde, 2018.
47. NASCIMENTO, L. X.; ARAÚJO, R.T.; ALVAREZ, L.D.G. Contaminantes Orgânicos Emergentes : Impactos y Soluciones para la Salud Humana y el Medio Ambiente. **Repositorio Español de Ciencia y Tecnología**, año 17, n. 24, p. 28–34, 2015.
 48. GAVRILESCU, M., *et al.* Emerging pollutants in the environment : present and future challenges in biomonitoring , ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147–156, 2015. doi: 10.1016/j.nbt.2014.01.001
 49. LOPES, C. V. A. & ALBUQUERQUE, G. S. C. de. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde em Debate**, v. 42, n. 117, p. 518–534, 2018. doi: 10.1590/0103-1104201811714
 50. WAGNER, R., Filho, R., LUVIZOTTO-SANTOS, R. & VIEIRA, E. M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 3, p. 283-288, 2007. doi:10.5132/jbse.2007.03.012.
 51. ARMIJOS-ALCOCER, K. G. *et al.* Electrochemical Degradation of Nonylphenol Ethoxylate-7 (NP7EO) Using a DiaClean® Cell Equipped with Boron-Doped Diamond Electrodes (BDD). **Water, Air & Soil Pollution**, v. 228,n. 289, 2017. doi: 10.1007/s11270-017-3471-9
 52. OECD. OECD Environmental Outlook to 2050. **The consequences of Inaction**. Paris, OECD Publishing, 2012. doi:http://dx.doi.org/10.1787/9789264722246-en.
 53. BRASIL. **Decreto nº 4.074, de 4 de Janeiro de 2002**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Poder Executivo, Brasília, DF, 2002.
 54. WILHELM, C. M., CALSING, A. K. & DA SILVA, L. B. Assessment of DNA damage in floriculturists in southern Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 11, p. 8182–8189, 2015. doi: 10.1007/s11356-014-3959-4
 55. MIRANDA FILHO, A. L., *et al.* Brain cancer mortality in an agricultural and a metropolitan region of Rio de Janeiro, Brazil: A population-based, age-period-cohort study, 1996-2010. **BMC Cancer** , v. 14, n. 320, p. 1–9, 2014. doi: 10.1186/1471-2407-14-320
 56. KRAWCZYK, N. *et al.* Suicide mortality among agricultural workers in a region with intensive tobacco farming and use of pesticides in Brazil. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v. 56, n. 9, p. 993–1000, 2014. doi: 10.1097/JOM.0000000000000214
 57. DORNELLES, M. F. & OLIVEIRA, G. T. Effect of atrazine, glyphosate and quinclorac on biochemical parameters, lipid peroxidation and survival in bullfrog tadpoles (*Lithobates catesbeianus*). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 66, n. 3, p. 415–429, 2014. doi: 10.1007/s00244-013-9967-4
 58. RESENDE, D. C. *et al.* Does Bt maize cultivation affect the non-target insect community in the agro ecosystem? **Revista Brasileira de Entomologia**, v. 60, p. 82–93, 2016. doi: 10.1016/j.rbe.2015.12.001
 59. COSTA, E. M. *et al.* Toxicity of insecticides used in the Brazilian melon crop to the honey bee *Apis mellifera* under laboratory conditions. **Apidologie**, v. 45, p. 34–44, 2014. doi: 10.1007/s13592-013-0226-5
 60. KARAM, D., RIOS, J. N. G. & FERNANDES, R. C. Agrotóxicos. Sete Lagoas, MG, **Embrapa Milho e Sorgo**, 2015.
 61. MATTHEWS, G. A. **Pesticides: Health, Safety and the Environment**. Ascot, Reino Unido. Blackwell Publishing, 2006. ISBN-13: 978-14051-3091-2
 62. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Tebuthiuron. R.E.D. Facts**, 1994
 63. PEREIRA, G. F. **Degradação Eletroquímica dos Herbicidas Tebutiuron e Picloram usando Anodo de Diamante Dopado com Boro ou Dióxido de Chumbo em um**

- Reator Filtro-Prensa**. 2015. Tese (doutorado em Ciências). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
64. FARIA, T. A. **Sorção, Dessorção, Meia-Vida E Lixiviação Do Tebuthiuron Em Latossolos Brasileiros**. 2013. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.
 65. FARIA, M.A. **Efeito da vinhaça e herbicida contendo tebutiuron sobre bactérias em solo e toxicidade em alface**. 2018. Dissertação (mestrado em Ciências Biológicas) - Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2018.
 66. PUBCHEM. **Tebuthiuron** – **C9H16N4O5**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tebuthiuron>. Acesso em: 05/05/2020.
 67. KING, O. C., SMITH, R. A. & WARNE, M. S. **Proposed aquatic ecosystem protection guideline values for pesticides commonly used in the Great Barrier Reef catchment area: Part 1 - 2,4-D, Ametryn, Diuron, Glyphosate, Hexazinone, Imazapic, Imidacloprid, Isoxaflutole, Metolachlor, Metribuzin, Metsulfuron-methyl, Simazine and Tebuthiuron**. Department of Science, Information Technology and Innovation, Brisbane, Australia, 2017.
 68. DAM, R. A. *et al.* Human and Ecological Risk Assessment Ecological Risk Assessment of Tebuthiuron Following Application on Tropical Australian Wetlands. **Human and Ecological Risk Assessment**, v. 10, n. 6, p. 1069 - 1097, 2004. doi: 10.1080/10807030490887140
 69. ALBUQUERQUE, A. F. *et al.* Pesticides in Brazilian freshwaters: A critical review. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 18, n. 7, p. 779–787, 2016. doi: 10.1039/c6em00268d
 70. DEBLONDE, T., COSSU-LEGUILLE, C. & HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442–448, 2015. doi: 10.1016/j.ijheh.2011.08.002
 71. KLANČAR, A. *et al.* An advanced oxidation process for wastewater treatment to reduce the ecological burden from pharmacotherapy and the agricultural use of pesticides. **Ecoogical Engineering**, v. 97, p. 186–195, 2016. doi: 10.1016/j.ecoleng.2016.09.010
 72. TEIXEIRA, C. P. de A. B. **Estudo Comparativo de Tipos Diferentes de Processos Oxidativos Avançados**. 2002. Tese (doutorado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
 73. MELO, S. A. S. *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, p. 188–197, 2009. doi: 10.1590/S0100-40422009000100034
 74. DE ARAÚJO, K. S. *et al.* Processos oxidativos avançados: Fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. In: **V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, 2014, Belo Horizonte-MG. doi: 10.4136/ambi-agua.1862.
 75. FIOREZE, M., SANTOS, E. P. dos & SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**, v. 18, n.1, p. 79-91, 2014. doi: 10.5902/2236117010662
 76. DE AMORIM, C. C., LEÃO, M. M. D. & MOREIRA, R. de F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543–550, 2009. doi: 10.1590/s1413-41522009000400014
 77. PIGNATELLO, J. J., OLIVEROS, E. & MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n.1, p. 1–84, 2006. doi:

- 10.1080/10643380500326564
78. POYATOS, J. M. *et al.* Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 205, p. 187–204, 2010. doi: 10.1007/s11270-009-0065-1
 79. BARRERA-DÍAZ, C., *et al.* Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 58, n. 583, p. 256–275, 2014.
 80. SPITZER, M. **Eletroxidação de cloranfenicol e outros poluentes orgânicos utilizando reatores eletroquímicos, constituídos de anodos tipo DSA ou de diamante dopado com boro (DDB)**. 2005. Tese (doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
 81. ROCHA, R. S. *et al.* Desenvolvimento e avaliação de Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG) para geração de H₂O₂ in situ e sua aplicação na degradação do corante reativo azul 19. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 1961–1966, 2012. doi: 10.1590/S0100-40422012001000014
 82. BEATI, A. A. G. F. **Estudo da Degradação de Ranitidina Via H₂O₂ Eletrogerado/Fenton em um Reator Eletroquímico com Eletrodos de Difusão Gasosa**. 2007. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
 83. ROCHA, R. da S. **Estudo da Degradação Eletroquímica do Diclofenaco Sódico**. 2007. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007.
 84. YU, X. *et al.* A novel dual gas diffusion electrodes system for efficient hydrogen peroxide generation used in electro-Fenton. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 92–100, 2015. doi: 10.1016/j.cej.2014.11.053
 85. ROCHA, R. S. *et al.* New operational mode of an electrochemical reactor and its application to the degradation of levofloxacin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4441–4446, 2017. doi: 10.1016/j.jece.2017.08.041
 86. RAGNINI, C. de A. R. **Desenvolvimento e Otimização de Reatores com Eletrodos Tridimensionais para Eletrogeração de H₂O₂**. 2001. Tese (doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Univesidade Estadual de Campinas, 2001.
 87. MIKLOS, D. B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018. doi: 10.1016/j.watres.2018.03.042
 88. NOGUEIRA, R. F. P., Silva, M. R. A. & Trovó, A. G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, v. 79, p. 384–392, 2005. doi: 10.1016/j.solener.2005.02.019
 89. PATERLINI, W. C. & Nogueira, R. F. P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p.1107–1116, 2005. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.068
 90. SILVA, M. R. A., TROVÓ, A. G. & NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, p. 187–192, p. 2007. doi: 10.1016/j.jphotochem.2007.04.022
 91. SILVA, M. R. A., *et al.* Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation : Iron complexation and initial intermediates. **Water Research**, v. 44, n. 12, p. 3745–3753, 2010. doi: 10.1016/j.watres.2010.04.025
 92. PEREIRA, G. F. *et al.* Comparative electrochemical degradation of the herbicide

- tebuthiuron using a flow cell with a boron-doped diamond anode and identifying degradation intermediates. **Electrochimica Acta**, v. 247, p. 860–870, 2017. doi: 10.1016/j.electacta.2017.07.054
93. ALVES, S. A. *et al.* A comparative study of the electrochemical oxidation of the herbicide tebuthiuron using boron-doped diamond electrodes. **Chemosphere**, v. 88, n. 2, p. 155–160, 2012. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.02.042
 94. GOZZI, F. *et al.* Influence of chelation on the Fenton-based electrochemical degradation of herbicide tebuthiuron. **Chemosphere**, v. 199, p. 709–717, 2018. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.060
 95. MONTES, I. J. S., SILVA, B. F. & AQUINO, J. M. On the performance of a hybrid process to mineralize the herbicide tebuthiuron using a DSA® anode and UVC light : A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 237–245, 2017. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.07.003.
 96. SILVA, F. L. **Estudo da degradação do trimetoprim e do sulfametoxazol utilizando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) eletrogerado por eletrodos de difusão gasosa (EDG)**. Dissertação (mestrado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
 97. CHAI, X. S., *et al.* Rapid determination of hydrogen peroxide in the wood pulp bleaching streams by a dual-wavelength spectroscopic method. **Analytica Chimica Acta**, v. 507, n. 2, p. 281–284, 2004. doi: 10.1016/j.aca.2003.11.036
 98. REIS, R. M. *et al.* Use of gas diffusion electrode for the in situ generation of hydrogen peroxide in an electrochemical flow-by reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 649–654, 2012. doi: 10.1021/ie201317u
 99. BARROS, W. R. P. *et al.* Degradation of dipyrone by the electro-fenton process in an electrochemical flow reactor with a modified gas diffusion electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 9, p. 1673–1680, 2014. doi: 10.5935/0103-5053.20140160
 100. ALBUQUERQUE, L. F. **Estudo da oxidação do metabissulfito de sódio contido no efluente da carcinicultura**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.
 101. BRILLAS, E. A Review on the Degradation of Organic Pollutants in Waters by UV Photoelectro-Fenton and Solar Photoelectro-Fenton. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 3, p. 393–417, 2014. doi: 10.5935/0103-5053.20130257
 102. BRASIL; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Diário Oficial da União. Brasília, DF. 2011.
 103. SHIMIZU, K., *et al.* Cyclic voltammetric and aqueous equilibria model study of the pH dependant iron (II / III) ethylenediaminetetraacetate complex reduction potential. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 603, p. 44–50, 2007. doi: 10.1016/j.jelechem.2007.01.027
 104. MAXIMILA, R. P. **Remoção de ferro e manganês por nanofiltração : comparativo dos custos de remoção de ferro e manganês por nanofiltração : comparativo dos custos de implantação com sistema convencional**. Trabalho de Diplomação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
 105. MARCELINO, K. M. *et al.* Remoção de ferro em águas subterrâneas de poços tubulares em uma indústria de beneficiamento de arroz. **Revista Vincci - Periódico Científico da Faculdade SATC**, v. 2, n. 1, p. 161–182, 2017.
 106. KHATRI, N., TYAGI, S. & RAWTANI, D. Recent strategies for the removal of iron from water: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, n. 13, p. 291–304, 2017. doi: 10.1016/j.jwpe.2017.08.015
 107. MORUZZI, R. & Reali, M. Oxidação E Remoção De Ferro E Manganês Em Águas Para

- Fins De Abastecimento Público Ou Industrial– Uma Abordagem Geral. **Revista de Engenharia e Tecnoogia**, v. 4, n. 1, p. 29-43, 2012. ISSN: 2176-7270
108. PAVIA, D.L. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. Revisão Técnica Paulo Sergio Santos; tradução Pedro Barros e Roberto Torrejon. 2^a edição. São Pualo: Cengage Learning, 2015.