

**II-527 – ESTUDO COMPARATIVO DA OXIDAÇÃO ANÓDICA DOS
HERBICIDAS DIURON COMERCIAL E PADRÃO
UTILIZANDO O ÂNODO $Ti/(Ru_{0,36}Ti_{0,64})O_2$**

Vagner Fontes Dória Soares ⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade Tiradentes (Unit) em 2012. Mestre em Engenharia de Processos Industriais pela (Unit) em 2015.

Glaucia Nicolau dos Santos

Aluna de Graduação em Engenharia de Petróleo na Universidade Tiradentes (Unit)

Maria Nogueira Marques

Bacharel em Ciências com habilitação em Química pela Faculdades Oswaldo Cruz (1985), graduada em Licenciatura em Ciências com habilitação em Química pela Faculdades Oswaldo Cruz (1985). Mestre em Tecnologia Nuclear pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (1999) e doutora em Tecnologia Nuclear pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (2004). Atualmente é professora na Universidade Tiradentes (Unit) e pesquisadora do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP).

Odelsia Leonor Sanchez de Alsina

Graduada em Ciências Químicas pela Universidad de Buenos Aires (1976) e doutorado em Ciências Químicas pela Universidad de Buenos Aires (1984). Realizou pós-doutorado no Institut National Polytechnique de Toulouse, França (1992). Atualmente é professora na Universidade Tiradentes (Unit) e é pesquisadora do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP).

Eliane Bezerra Cavalcanti

Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1988), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1991), doutorado em Engenharia Eletroquímica - Université de Rennes I (1997) e Pós-doutorado no Laboratório de Eletroquímica de Materiais e Meio Ambiente - Universidade de Barcelona (2013). Atualmente é professora plena na Universidade Tiradentes (Unit) e pesquisadora coordenadora do Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes (LTRE) do Instituto de Tecnológica e Pesquisa (ITP).

Endereço ⁽¹⁾: Av. Murilo Dantas, 300 - Farolândia - Aracaju - SE - CEP: 49032-490 - Brasil - Tel: (79) 3218-2190 - e-mail: eng.vagsoares@gmail.com

RESUMO

O estudo da oxidação anódica de um efluente simulado diuron comercial foi realizado com o ânodo $Ti/(Ru_{0,36}Ti_{0,64})O_2$ variando os seguintes parâmetros de sistema: densidade de corrente (10, 20 e 30 mA cm⁻²), suporte eletrolítico (NaCl - 0,15M e Na₂SO₄ - 0,05M), pH (3,0, 7,0 e 11,0) e a influência da luz solar. Posteriormente, foi realizada a oxidação anódica de soluções modelo de diuron padrão a fim de comparar os processos de degradação. Para tanto, analisou-se a eficiência de degradação do Carbono Orgânico Total (TOC) e o consumo de energia elétrica. A oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial mostrou baixa eficiência de degradação (20%) quando o eletrólito Na₂SO₄ - 0,05 M foi utilizado aplicando densidade de corrente de 30 mA cm⁻² em soluções ácidas, mas a sua substituição por NaCl - 0,15 M aumentou a eficiência de degradação para 58%. Para todos os processos, as soluções ácidas apresentaram melhores eficiências de tratamento. A sinergia com a luz solar aumentou a velocidade de degradação. Os decaimentos do diuron e do TOC tanto para o efluente de diuron comercial quanto para o de diuron padrão seguiram o comportamento de pseudo primeira ordem sendo o valor de k_{app} 0.102 e 0.391 min⁻¹ para os efluentes de diuron comercial e padrão, respectivamente. Foram detectados componentes desconhecidos no produto comercial que parecem competir com o processo de degradação da molécula do diuron. Embora a degradação do efluente simulado de diuron comercial tenha apresentado mais subprodutos que a solução modelo de diuron padrão, a oxidação anódica de ambos os efluentes foram semelhantes.

PALAVRAS-CHAVE: Oxidação Anódica, Diuron Comercial, Diuron Padrão.

INTRODUÇÃO

O aumento da demanda de produtos alimentares tem intensificado o uso de pesticidas em áreas de irrigação causando diversos impactos negativos sobre os ecossistemas. Entre os pesticidas, o herbicida diuron (3,4-dicloro-1,1-dimetilureia) se destaca por sua utilização em todo o mundo (TOMLIN, 1995; PESCE *et al.*, 2010; ACUB, 2013). Estudos em vários continentes identificaram diuron nas áreas de captação de água para abastecimento público e mesmo em águas marinhas (GATIDOU *et al.*, 2005; CLAVER *et al.*, 2006; ALI *et al.*, 2014).

Visto que o diuron é um composto tóxico e biorefratário (NOUGADERE *et al.*, 2011), concentrações acima de 0,1 µg L⁻¹ em água potável podem representar sérios riscos para a saúde humana (MALATO *et al.*, 2002). A aplicação de diuron geralmente é realizada por pulverização sobre a superfície do solo. Como o diuron não é volátil (pressão de vapor = 6,90x10⁻⁸ mmHg), suas moléculas não tendem a se dispersar no ar, permanecendo principalmente no solo e em corpos aquáticos (GIACOMAZZI e COCHET, 2004; GARCIA *et al.*, 2012).

Devido à grande presença de diuron e outros produtos químicos biorefratários na água, vários estudos sobre tecnologias eficientes na degradação desses poluentes têm sido desenvolvidas (NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2012; BRILLAS *et al.*, 2009). Nos últimos 30 anos, os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) atraíram a atenção dos pesquisadores por sua alta eficiência de degradação de poluentes, versatilidade de aplicação, redução do consumo de produtos químicos, facilidade de operação e a possibilidade de sinergia com luz e ultrassom (PIPI *et al.*, 2013; SANCHES *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2008; OTURAN e BRILLAS, 2007).

Os PEOAs baseiam-se na geração de radical hidroxila OH• (E° = 2,80 V / EPH), a partir da eletro-oxidação de moléculas de água na superfície de um ânodo (H) (equação 1). Por esta razão, esses processos são comumente chamados de oxidação anódica (OA). Os radicais hidroxila gerados degradam moléculas orgânicas de forma não-seletiva, promovendo a sua mineralização (equação 2).



Uma vez que a geração direta de OH• ocorre na superfície do ânodo, o material do ânodo é uma variável importante para o processo de OA. PIPI *et al.* (2013) avaliaram a degradação do diuron em Ti/Ru_xTi_(1-x)O₂ e Ti/Ir_xTi_(1-x)O₂ (x = 0,3, 0,5 e 0,7) alcançando remoção de 58% da demanda química de oxigênio (DQO) em 4 horas de tratamento, quando 100 mA cm⁻² foi aplicado ao ânodo de Ti/Ru_{0,49}Ti_{0,51}O₂ em solução com Na₂SO₄ - 1,5M, pH 3,0. Mas adicionando NaCl (1000 mg L⁻¹) ao efluente, a DQO foi completamente removida neste mesmo tempo e condições de trabalho, quando o ânodo Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ foi usado. Esses autores sugerem que os eletrodos baseados em rutênio mais dióxidos de titânio são mais eficazes do que os ânodos de irídio para a degradação do diuron.

Em geral, os ânodos utilizados na oxidação anódica deve ter um elevado potencial para a evolução de O₂, de modo que a corrente fornecida não seja desperdiçada na produção deste gás (equação 3 e 4) (PANIZZA e CERISOLA, 2005; NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2012).



O tratamento de águas residuais por AO tem sido extensivamente estudado na degradação de vários compostos biorefratários, tais como produtos farmacêuticos (BRILLAS *et al.*, 2010; CAVALCANTI *et al.*, 2013), os corantes têxteis (HAMZA *et al.*, 2009; MARTINEZ-HUITLE *et al.*, 2012), solventes (CHOI *et al.*, 2010) e pesticidas (SAMET *et al.*, 2010; OTURAN *et al.*, 2012). Embora existam alguns estudos sobre a oxidação anódica de diuron padrão, poucas pesquisas têm estudado o tratamento de águas residuais contaminadas com um diuron comercial (PANIZZA e CERISOLA, 2010; PIPI *et al.*, 2013).

Este trabalho tem como objetivo estudar a oxidação anódica de produto comercial diuron no efluente simulado a fim de comparar o processo de degradação com uma solução de modelo de diuron padrão. Por meio de

decaimento de carbono orgânico total como uma função do tempo de processamento, foi avaliada a influência do pH, densidade de corrente, suporte eletrolítico e a sinergia do processo com a luz solar.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados o herbicida comercial Diuron® (Nortox) e o diuron padrão 99% de pureza (Sigma & Aldrich). Todas as soluções foram preparadas com água de elevada pureza obtido a partir de um sistema Milli-Q da Millipore (condutividade $<1,0 \text{ mS cm}^{-2}$ a 25°C). O pH inicial da solução foi ajustado com NaOH (Synth) ou H_2SO_4 (Synth). Os sais Na_2SO_4 - 0,05 M (CAVALCANTI *et al.*, 2013; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2014) e NaCl - 0,15 M (OLIVEIRA *et al.*, 2007), ambos adquiridos junto a Synth, foram usados como suportes eletrolíticos. O condutivímetro Hanna Instruments, HI 2300, foi utilizado para aferir a condutividade das amostras, cujos valores foram 10,38 e 10,12 mS cm^{-2} para as soluções de Na_2SO_4 - 0,05 M e NaCl - 0,15 M, respectivamente.

PREPARO DOS EFLUENTES

O volume adotado para as amostras tratadas foi de 0,1 L. As soluções contaminadas com o Diuron Nortox® foram preparadas com a adição de 0,03449 mL (considerando a densidade de $1,18217 \text{ g cm}^{-3}$) do produto em 100 mL de água ultrapura, resultando numa solução com $[\text{TOC}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$. Vista a concentração original de diuron no produto comercial (500 g L^{-1}), foi calculado que nas amostras do efluente simulado de diuron comercial a concentração de diuron foi de $172,5 \text{ mg L}^{-1}$. Já as soluções com o composto modelo de diuron padrão foram preparadas com 0,004 mg do produto, resultando numa solução com concentração de diuron de 40 mg L^{-1} e $[\text{TOC}] = 18,53 \text{ mg L}^{-1}$.

CONDUÇÃO DO PROCESSO

O reator utilizado nos experimentos foi uma célula vítrea cilíndrica de mistura perfeita, sob pressão atmosférica, termostatizada (à 25 e 40°C) pelo banho Nova Ética, 521/2D (Figura 1). Todos os experimentos foram executados em condições galvanostáticas sendo as densidades de corrente (10 , 20 e 30 mA cm^{-2}) aplicadas utilizando um potenciostato-galvanostato BIOLOGIC, VMP3 para um tempo de processamento de 180 minutos.

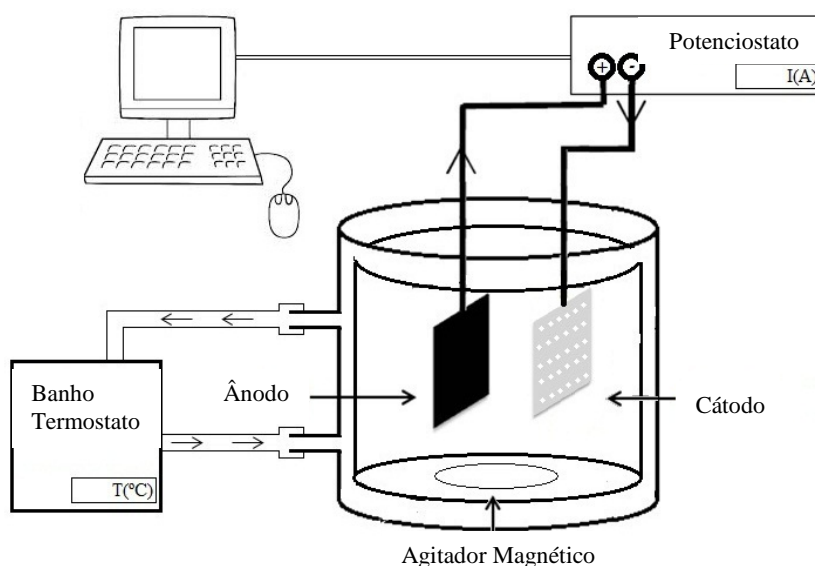


Figura 1: Esquema do sistema experimental.

Como ânodo foi utilizada uma placa com $14,76 \text{ cm}^2$ do eletrodo expandido DSA® (DeNora, Brasil) constituído por $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$. Como cátodo foi utilizada uma placa perfurada de aço inox 316®. A distância entre o ânodo e o cátodo foi fixada em 1 cm, pois distâncias maiores podem elevar o consumo energético do processo.

(ZHANG *et al.*, 2006). As soluções foram mantidas sob regime de agitação por meio do agitador magnético FISATOM, 752^a. O pH das soluções foi ajustado (para 3,0, 7,0 ou 11,0) e medido com o pHmetro IONLAB, pHB 500.

Após a identificação das melhores condições de trabalho, foram realizados experimentos com aumento da temperatura e em sinergia com a luz solar a fim de verificar a influência destes fatores externos no processo. Os ensaios em sinergia com a luz solar foram realizados em dias ensolarados no horário entre às 11h e 14h, cuja incidência da radiação global no momento de execução dos experimentos foi de 8.757 kJ/m² (INMET, 2015).

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Durante a oxidação anódica, o controle analítico para a mineralização total dos efluentes foi avaliada por meio de leituras de carbono orgânico total efetuadas no aparelho Shimadzu, TOC-LCSN. A degradação do diuron e o surgimento de subprodutos de degradação foi analisada por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) no aparelho Shimadzu, PROMINENCE, com produtos foram separados em coluna C18 Shim-pack CLC-ODS. O método utilizado para as análises teve fase móvel com vazão de 0,5 mL/min de solução água ultrapura:acetonitrila (52:48) com forno operando a 30°C. A detecção espectrofotométrica do diuron e demais produtos foi realizada por meio de detector de rede de fotodiodo SPD-M20A.

Os íons inorgânicos gerados durante o processo de mineralização foram quantificados utilizando um cromatógrafo de íons Dionex (modelo ICS3000) com detecção condutimétrica equipado com *Loop* de injeção de 25 µL e coluna analítica IonPac AS19 (2 x 250 milímetros).

ANÁLISES DE PROCESSO

Foi calculado o consumo de energia gasto para a degradação a partir do TOC degradado de acordo com a Equação 5 (ALMEIDA *et al.*, 2011):

$$CE \text{ (kWh.mg}^{-1}\text{TOC)} = \frac{V_{it}}{V_s \Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}} \quad \text{equação (5)}$$

Onde V é o potencial médio da célula em volts, I (A) a intensidade de corrente aplicada, V_s o volume de 0,1 L empregado, Δ(TOC)_{exp} a variação do carbono orgânico em mg L⁻¹ no tempo t (h) de tratamento considerado para o cálculo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente foi analisada a influência do pH nas eletrólises do efluente simulado de diuron comercial contendo o suporte eletrolítico Na₂SO₄ – 0,05M. A Figura 2 mostra o decaimento do carbono orgânico total (TOC) em função do tempo das eletrólises para diferentes valores de pH na densidade de corrente de 30 mA cm⁻² a 25°C. A degradação do TOC foi de 26, 13, 16% para os ensaios realizados em pH 3,0, 7,0 e 11,0, respectivamente.

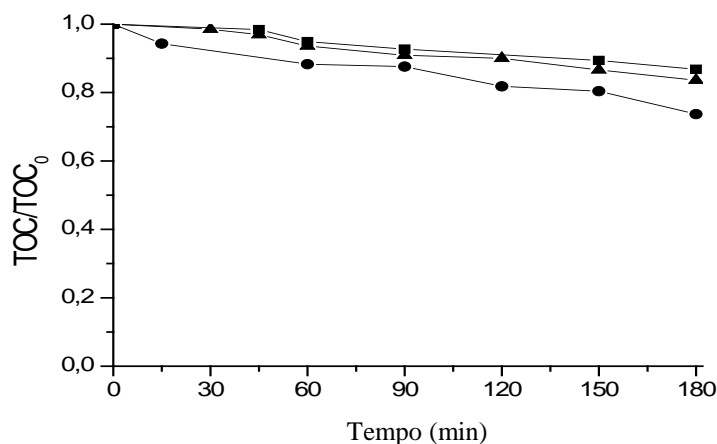


Figura 2: Variação do TOC normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $\text{TOC}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, tendo como eletrólito suporte o $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$ a 30 mA cm^{-2} , Temperatura 25°C , aplicando pH (●) 3,0, (■) 7,0 e (▲) 11,0.

A melhor taxa de degradação obtida em pH 3,0 provavelmente se deve à menor formação de O_2 na superfície anódica (BRINGAS *et al.*, 2011). NETO e ANDRADE (2009) estudaram a produção de O_2 e indicaram que enquanto a acidificação do meio diminui a geração de O_2 devido à maior dissociação de H^+ , o meio alcalino favorece a síntese desse gás por causa do excesso de íons OH^- na solução. A produção do gás O_2 diminui a área de contato entre o eletrodo e as espécies em solução por causa da formação de bolhas na superfície do ânodo, diminuindo a eficiência de tratamento. Além disso, a geração de O_2 compete com a formação de OH^\bullet . Estes resultados condizem com aqueles encontrados no trabalho de PIPI *et al.* (2013) que estudou a degradação do Diuron Nortox[®] em eletrodos de $\text{Ti/Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, onde solução contendo 50 mg L^{-1} do herbicida obteve aproximadamente 25% de degradação do TOC quando submetida a 100 mA cm^{-2} em pH 3,0 e $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,05 \text{ M}$ no eletrodo de constituição $\text{Ti/Ru}_{0,49}\text{Ti}_{0,51}\text{O}_2$.

Quando a base eletrolítica foi modificada para o $\text{NaCl} - 0,15 \text{ M}$, pôde-se constatar também que o meio alcalino diminuiu a eficiência da eletrólise (Figura 3). Enquanto que em meio ácido e neutro a degradação de TOC foi de aproximadamente 46%, em pH 11 as mesmas condições eletrolíticas atingiram apenas 35% de degradação após 180 min de eletrólise.

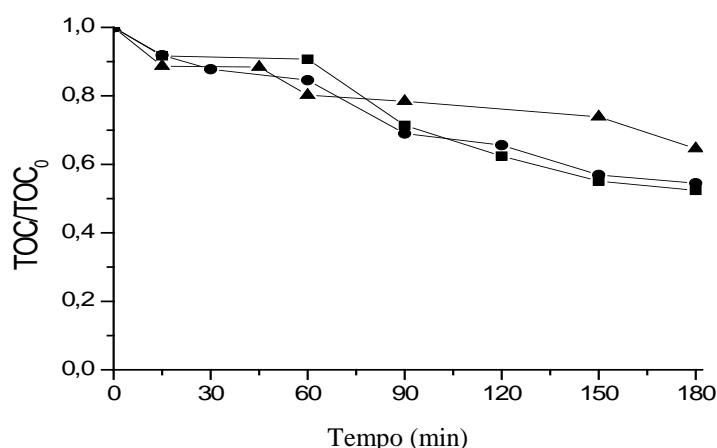
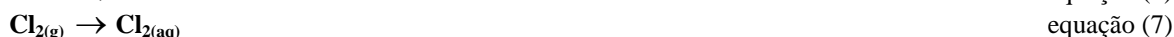


Figura 3: Variação do TOC normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $\text{TOC}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, tendo como eletrólito suporte o $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ a 20 mA cm^{-2} , Temperatura 25°C , aplicando pH (●) 3,0, (■) 7,0 e (▲) 11,0.

As taxas de degradação nos meios ácidos e básicos com $\text{NaCl} - 0,15\text{M}$ foram muito superiores às registradas para os experimentos realizados com $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,05\text{M}$. Isto pode ser explicado pela geração de

agentes oxidantes indiretos provenientes do NaCl. Como é sabido, quando o sal NaCl é dissolvido em solução aquosa ele ioniza-se em cloretos (Equação 6) que podem ser oxidados a cloro ativo na superfície do ânodo (Equação 7) e, por hidrólise, pode ser convertido a HClO (Equação 8) (TRASATTI, 1987). O radical HClO tem potencial de redução igual a 1,49 V/EPH (TRASATTI, 1987), logo, ele funciona como um agente oxidante que promove a degradação dos poluentes em solução de forma indireta. Entretanto, o pH alcalino pobre em prótons provoca a ionização do HClO para uma maior concentração de íons hipoclorito OCl^- (Equação 9) ou, ainda, pode promover também a conversão direta do $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ para este íon (Equação 10). Portanto, quando o NaCl é utilizado como suporte eletrolítico as soluções com pH menor ou igual a 7,0 apresentam poder oxidante total de solução mais alto devido à presença do HClO que é um oxidante forte (ANDRADE *et al.*, 2009) refletindo numa maior degradação da matéria orgânica.



As baixas taxas de degradação proporcionadas pelo $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ quando em presença de $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,05\text{M}$ e os benefícios alcançados com a substituição deste suporte eletrolítico pelo NaCl – 0,15 M, que proporciona a formação de agentes oxidantes indiretos, indicam que o principal meio de degradação deste eletrodo é a oxidação indireta.

A fim de efetuar a análise comparativa das taxas de degradação alcançadas pelo NaCl – 0,15M em relação ao $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,05\text{M}$, foram realizados experimentos em pH ácido nas diferentes densidades de corrente tanto para o sulfato de sódio quanto para o cloreto de sódio (Figura 4). Foi possível perceber que em todas as densidades de corrente aplicadas o NaCl possibilitou taxas de degradação muito melhores que o Na_2SO_4 , o que pode ser atribuído à habilidade de geração de espécies oxidantes indiretas a partir do NaCl. Ao comparar as eficiências de degradação do TOC entre 20 e 30 mA cm^{-2} , pode-se observar que o aumento da densidade de corrente quando o sulfato de sódio é utilizado tem baixa influencia na eficiência final de degradação, o que pode ser atribuído à uma maior formação de O_2 na superfície anódica em 30 mA cm^{-2} que diminui o contato dos poluentes em solução com os radicais OH^\bullet . Tal fato sugere que as reações de degradação do processo com Na_2SO_4 são limitadas apenas pela transferência de massa do seio da solução para a superfície do eletrodo, região onde ocorrem reações entre os poluentes e os radicais hidroxila. Já quando NaCl é utilizado pode-se observar uma maior eficiência de degradação com o aumento da densidade de corrente, indicando que o processo de degradação não deve estar limitado pela ação dos radicais OH^\bullet provavelmente porque as principais reações de degradação são as de oxidação indireta.

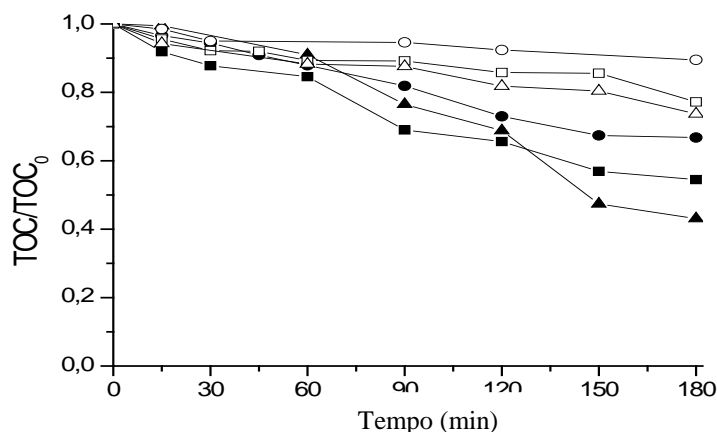


Figura 4: Variação do TOC normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, $\text{TOC}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH 3,0, Temperatura 25°C, aplicando os sais (○, □, △) $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$ e (●, ■, ▲) $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ nas densidades de corrente de (○, ●) 10, (□, ■) 20 e (△, ▲) 30 mA cm^{-2} .

Enquanto que na densidade de corrente de 10 mA cm⁻² o efluente com Na₂SO₄ – 0,05M degradou apenas 10% do carbono orgânico total, o efluente com NaCl – 0,15M degradou cerca de 33% do TOC. Para as correntes de 20 e 30 mA cm⁻² as taxas de degradação alcançadas com a utilização de cloreto de sódio foram 45,5 e 56,9%, respectivamente. Quando o sal utilizado foi o sulfato de sódio, os valores de eficiência de degradação alcançados foram 22,7 e 26,3% para as correntes de 20 e 30 mA cm⁻².

Como discutido anteriormente, a acidificação das soluções foi benéfica para os processos independentemente da base eletrolítica aplicada. Entretanto, quando o NaCl foi utilizado, a tendência de decaimento e a eficiência de degradação final foram similares tanto em meio ácido quanto para a solução neutra. Este fato é similar ao encontrado por SONG *et al.* (2010) na degradação do corante têxtil *C.I. Reactive Red 195* em ânodo dimensionalmente estável de Ti/SnO₂-Sb/PbO₂. Portanto, foram realizados experimentos em pH 7,0 nas densidades de corrente de 10, 20 e 30 mA cm⁻² a fim de avaliar a real necessidade de acidificação do meio.

A Figura 5 apresenta o decaimento do carbono orgânico total numa solução eletrolítica contendo NaCl – 0,15 M a pH = 7 e 25°C. Pode-se observar que a taxa de degradação de carbono orgânico total aumenta para densidades de corrente maiores. Nos experimentos mostrados na Figura 5, as densidades de corrente de 10, 20 e 30 mA cm⁻² resultaram numa eficiência de degradação de 31, 48 e 58%, respectivamente, após 180 min de tratamento. Para todas as densidades de corrente, a eficiência final de degradação do TOC foi similar aos experimentos realizados em pH ácido. A partir disso, sugere-se que a acidificação do meio não é necessária para a oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial, possibilitando a redução de gastos com produtos químicos. O aumento das taxas de degradação com o aumento da densidade de corrente pode ser atribuído à produção de maiores quantidades de OH• a partir da aceleração da reação da Equação 1 (NETO e ANDRADE, 2009), como também o aumento da formação de HClO.

Como ainda pode ser visto na Figura 5, o comportamento do decaimento do TOC são similares para as diferentes densidades de corrente aplicadas, havendo três principais fases de degradação: (1) do momento inicial ao tempo de 45-60 minutos são registradas baixas velocidades de degradação do TOC; (2) após 120 minutos e até o tempo de 150 minutos há um decaimento mais acentuado que, (3) a partir de então, tende a estabilizar.

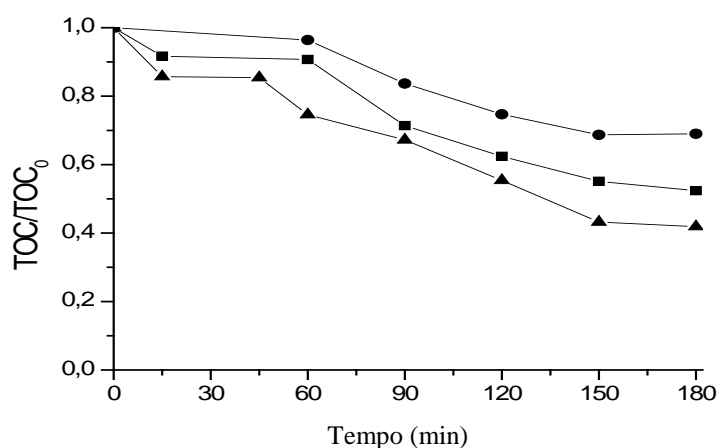


Figura 5: Variação do TOC normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, TOC₀ = 100 mg L⁻¹, tendo como eletrólito suporte o [NaCl] = 0,15M a pH 7, Temperatura 25°C aplicando densidades de corrente de (●) 10, (■) 20 e (▲) 30 mA cm⁻².

Visto que o decaimento menos acentuado do TOC após 150 minutos independe da densidade de corrente aplicada, pode ser assumida a hipótese de que a superfície anódica está sofrendo passivação por meio da deposição de produtos poliméricos provenientes da degradação dos poluentes, o que é comumente observado neste tipo de eletrodo em processos de oxidação anódica de compostos aromáticos (PANIZZA e MARTÍNEZ-HUITLE, 2013; ZHAO *et al.*, 2008).

É importante evidenciar que nenhum tampão foi utilizado nos experimentos, logo o pH da solução variou no decorrer do processo. A variação do pH foi mensurada no momento final das eletrólises. Ao fim de todos os

tratamentos realizados em meio ácido e neutro com o eletrólito NaCl as soluções apresentaram pH final em torno de 7,0.

Para verificar a influência da luz solar no processo de degradação, primeiramente foi exposta à luz solar uma solução do efluente simulado de diuron comercial. Após 180 minutos, as leituras do teor de TOC mostraram que o produto comercial de diuron não sofreu mineralização por fotólise, pois a concentração inicial e final do TOC foram de 100 mg L⁻¹. A partir de então, foi realizado um experimento com outra solução do efluente simulado com a base eletrolítica de NaCl – 0,15M na densidade de corrente de 30 mA cm⁻² a pH 7,0 e 25°C em ausência e presença de luz solar (Figura 6) a fim de analisar a influência da luz solar nos diferentes estágios do processo de oxidação anódica.

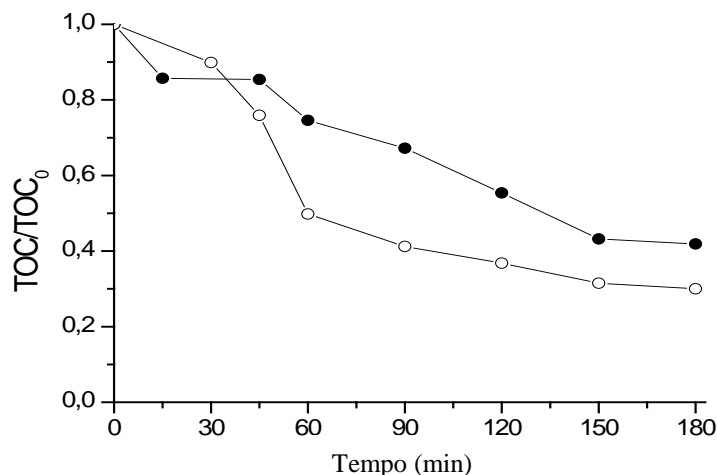


Figura 6: Variação do TOC normalizado em função do tempo, de efluente simulado de diuron comercial em meio aquoso, TOC₀ = 100 mg L⁻¹, tendo como eletrólito suporte o [NaCl] = 0,15M a 30 mA cm⁻², pH 7,0, Temperatura 25°C, em (●) ausência e (○) presença de luz solar.

A análise da Figura 6 mostra que as taxas de degradação nos primeiros 45 minutos de processo foram similares para ambos os ensaios. Provavelmente isto ocorre porque neste tempo o maior percentual do componente em solução ainda é o diuron comercial e, como visto anteriormente, este produto não apresentou decaimento do TOC quando submetido à fotólise. Porém, após 45 minutos do processo, pode-se perceber uma velocidade maior de decaimento da matéria orgânica para a oxidação anódica realizada em sinergia com a luz do sol, evidenciando que a luz solar proporciona o aumento da velocidade de mineralização do efluente simulado. É bem sabido que o processo de OA proporciona a mineralização dos compostos orgânicos por meio da quebra das cadeias carbônicas gerando muitos intermediários de degradação orgânicos (KARCI, 2014).

Nos primeiro estágio do processo de OA, a degradação do diuron tende a gerar subprodutos orgânicos complexos ainda de difícil degradação (FARRÉ *et al.*, 2007). Portanto, é provável que as variações até 45 minutos entre o processo realizado sob a luz do sol e aquele sem a sinergia solar sejam similares porque a molécula original do diuron é resistente à fotólise (OKAMURA, 2002). Entretanto, em uma hora de tratamento a taxa de degradação do experimento em sinergia com a luz solar é superior em mais de 20% que a taxa de degradação do TOC do experimento sem sinergia da luz do sol, sendo que ao fim do processo essa diferença é cerca de 10% maior. Esta maior eficiência pode estar associada à fotólise de cadeias carbônicas alifáticas dos subprodutos do diuron (KATSUMATA *et al.*, 2009; DJEBBAR *et al.*, 2008).

Como parte do carbono orgânico dissolvido ainda permanece sem ser mineralizada após os 180 min em todos os processos aqui discutidos, é importante estudar quais intermediários de degradação estão sendo formados durante as eletrólises.

ESTUDO COMPARATIVO DA OXIDAÇÃO ANÓDICA DO EFLUENTE SIMULADO DE DIURON COMERCIAL COM A SOLUÇÃO MODELO DE DIURON PADRÃO

Preliminarmente à comparação da oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial com o processo de OA da solução modelo de diuron padrão, foram realizados experimentos com a solução modelo de diuron

aplicando 30 mA cm^{-2} com a utilização do suporte eletrolítico NaCl na temperatura de 30°C variando o pH para 3,0 e 7,0 a fim de verificar se as tendências de decaimento do TOC seriam similares às aquelas encontradas para os experimentos realizados com o efluente simulado de diuron padrão. Os resultados encontrados estão apresentados na Figura 7. Como pode ser visto, em solução ácida a taxa de degradação do TOC da solução modelo de diuron foi 50% maior que em pH 7,0. Este fato diverge do encontrado para o tratamento do efluente simulado de diuron comercial, onde as soluções ácidas apresentaram eficiência de degradação similares às neutras. Além disso, na solução modelo de diuron em pH 7,0 foi possível notar visualmente o aparecimento de compostos insolúveis enegrecidos que ficaram dispersos no meio eletrolítico. Essas partículas são provavelmente poliméricas, contendo cadeias de carbono orgânico (SAMET *et al.*, 2010). Ou seja, ao invés de o carbono orgânico total em solução ser degradado, ele pode ter sido convertido para fase sólida.

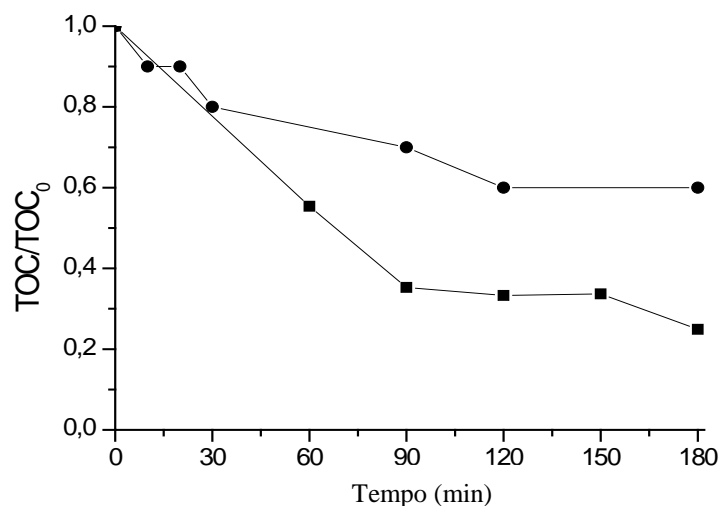


Figura 7: Variação do TOC normalizado em função do tempo, de uma solução de diuron padrão em meio aquoso, $\text{TOC}_0 = 18,53 \text{ mg L}^{-1}$, aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} em $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ com $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ a 25°C nos pHs (●) 7,0 e (■) 3,0.

Este fato também diverge do encontrado para o efluente simulado de diuron comercial, onde as eletrólises de soluções em pH 7,0 não resultaram na formação de particulado. A partir do exposto, as condições 30 mA cm^{-2} , NaCl – 0,15M a pH 3,0 e 25°C na presença de luz solar foram selecionadas para a realização dos experimentos com a solução modelo de diuron padrão para a posterior comparação com a oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial.

TRATAMENTOS COM A SOLUÇÃO MODELO DE DIURON PADRÃO

A oxidação anódica da solução modelo de diuron padrão no ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ foi seguida de análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) a fim de identificar a degradação do herbicida diuron e possível formação de subprodutos de degradação (Figura 8).

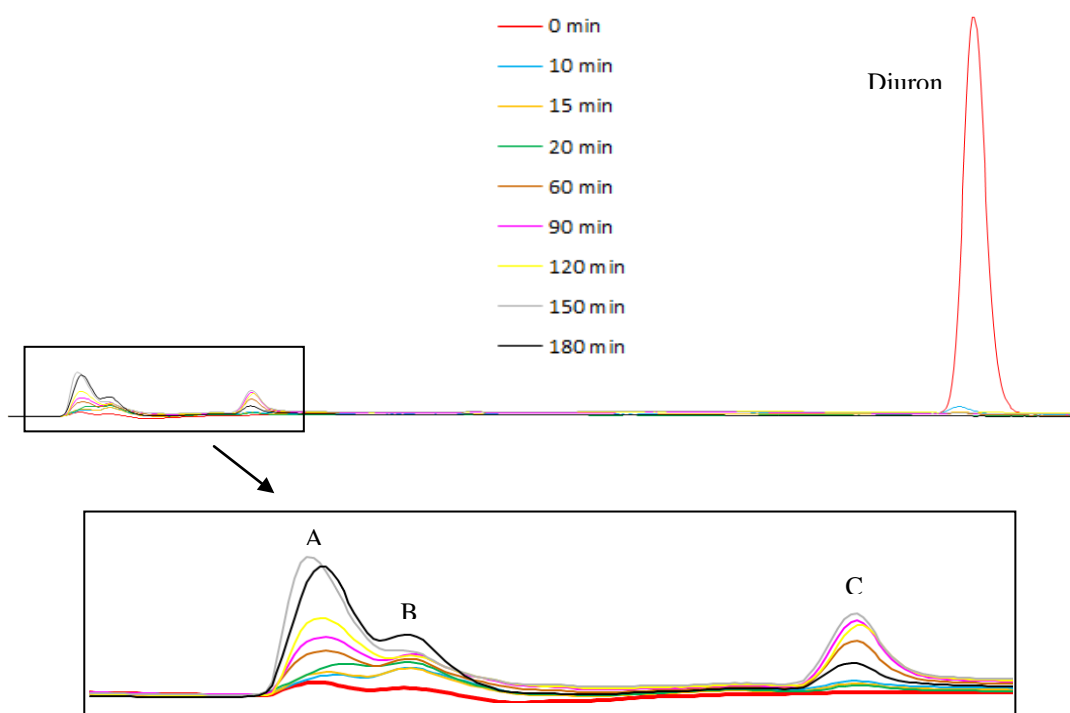


Figura 8: Cromatogramas do processo de degradação da solução padrão de diuron em $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ na presença de luz solar.

Apesar de o tempo de leitura total das análises por CLAE terem sido de 22 minutos a fim de identificar a formação de diclorobenzeno que teve um tempo de retenção de 19,5 min, apenas os compostos A, B e C foram identificados como intermediários de degradação do diuron. Ou seja, em nenhuma das análises posteriores à oxidação anódica, os subprodutos 3,4-DCA, DCPMU e diclorobenzeno foram detectados. Os tempos de retenção dos compostos A, B e C foram 2,5, 2,7 e 3,5 minutos, respectivamente.

Quando as intensidades de pico do composto C foram analisadas, percebeu-se que sua formação se inicia já em apenas 10 minutos de eletrólise, aumentando até 150 minutos, mas em 180 minutos sua degradação já pode ser observada. O mesmo é observado para o composto A, porém a concentração do composto B continuou a aumentar até 180 minutos de tratamento.

Por apresentar-se com um tempo de retenção de 2,7 min, o composto B pode estar associado à ureia ou a formamida. Entretanto, não se pode afirmar que de fato o composto B representa as concentrações da formamida ou ureia, pois o comprimento de onda de 190 nm utilizado para a leitura destas concentrações está muito próximo do espectro de absorvância da água e compostos inorgânicos, podendo haver interferências na análise.

Quando o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ foi utilizado em suas melhores condições de tratamento (Figura 9), pôde-se notar um acentuado decaimento do diuron já no início do tratamento. Porém, o TOC no momento de desaparecimento total do diuron ainda é muito alto, evidenciando que intermediários de degradação com teor de carbono orgânico estão sendo gerados (BAHRI *et al.*, 2013; MACOUNOVA *et al.*, 1998). Como a análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência registrou apenas os intermediários A, B e C, provavelmente a carga orgânica presente na solução após o decaimento total do diuron provém desses subprodutos de degradação.

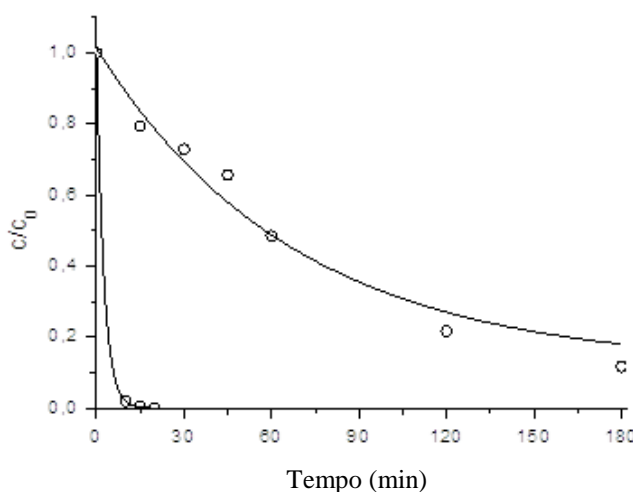


Figura 9: Cinética de degradação do (○) diuron e do (●) TOC em função do tempo na eletrólise da solução padrão de diuron em $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ na presença de luz solar. — Modelo de pseudo-primeira ordem

No momento inicial a concentração inicial de diuron na solução modelo de diuron padrão foi de $38,5 \text{ mg L}^{-1}$, correspondendo a uma carga orgânica de $[\text{TOC}] = 18,53 \text{ mg L}^{-1}$. Ao fim dos 180 minutos do processo de OA, a solução tratada apresentou uma concentração final de $\text{TOC} = 2,59 \text{ mg/L}$.

Modelos empíricos foram ajustados tanto para o decaimento do diuron quanto para o decaimento da taxa de carbono total. O modelo que apresentou melhor ajuste foi de pseudo primeira ordem, expresso na equação 11, que corresponde a um decaimento exponencial, conforme a equação 12.

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad \text{equação (11)}$$

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt} \quad \text{equação (12)}$$

É interessante observar que apesar da velocidade de reação do decaimento diuron ser bem acentuada no tratamento com $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ em NaCl , apresentando constante cinética aparente (k_{app}) igual a $0,391 \text{ min}^{-1}$, a velocidade de mineralização da solução é bem menor, com valor de K_{app} de $0,015 \text{ min}^{-1}$, como se mostra na Tabela 2.

TRATAMENTOS COM O EFLUENTE SIMULADO DE DIURON COMERCIAL

Quando o efluente simulado de diuron comercial foi submetido ao processo de oxidação anódica no eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ e 25°C na presença de luz solar, pôde-se observar a formação de 12 diferentes intermediários em solução. A Figura 10 apresenta os cromatogramas referentes à eletrólise do diuron comercial no eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$.

Antes da oxidação anódica, a concentração de diuron lida por CLAE foi de $179,1 \text{ mg L}^{-1}$. Visto que a massa de carbono do diuron é de $0,46332 \text{ gC/gdiuron}$, a contribuição de carga orgânica proveniente das moléculas de diuron no efluente simulado comercial foi calculada em $79,90 \text{ mg L}^{-1}$. Além do diuron foi possível identificar os produtos K e L (Figura 10). Visto que estes picos não apareceram no cromatograma da solução modelo de diuron padrão, eles podem ser atribuídos aos componentes desconhecidos do produto comercial.

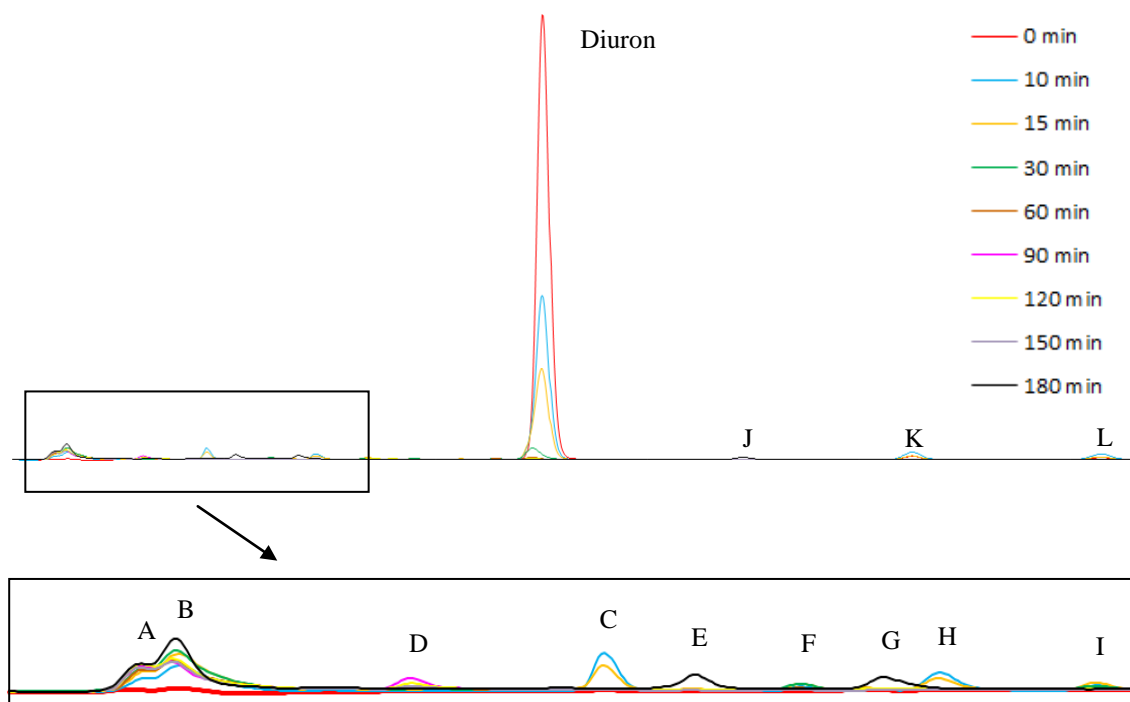


Figura 10: Cromatogramas referentes ao processo de degradação do efluente simulado de diuron comercial em $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ e 25°C na presença de luz solar.

Após 10 minutos de eletrólise, de forma similar à oxidação anódica da solução com a solução modelo de diuron padrão, foi detectada a geração dos compostos A, B, C e H no efluente simulado de diuron comercial. Entretanto, enquanto que no tratamento da solução padrão a intensidade do pico C neste tempo é muito baixa, crescendo até 150 minutos de processo, no efluente simulado este pico diminuiu já no tempo de 15 minutos desaparecendo totalmente após 30 minutos de processo, onde os compostos F e I foram registrados com intensidade de pico baixa. Ao fim do processo, foram registrados os picos A, B, E e G, enquanto que no tratamento com a solução modelo de diuron os picos presentes foram A, B e C. Os tempos de retenção dos picos detectados estão expressos na Tabela 1.

Tabela 1: Tempos de retenção dos produtos da oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial em eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ na presença de luz solar.

Pico	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Tempo de Retenção (min)	2,5	2,7	3,5	4,1	4,3	4,7	4,9	5,1	5,7	9,5	11,2	13,1

É importante notar a quantidade de diuron no efluente simulado de diuron comercial correspondeu a $79,90 \text{ mg L}^{-1}$. Logo, uma vez que a concentração inicial de TOC foi de 100 mg L^{-1} , subentende-se que $20,10 \text{ mg L}^{-1}$ da TOC inicial provavelmente provém dos compostos K e L. Visto que existem outros componentes no produto comercial além do diuron, os intermediários de degradação detectados durante o processo de OA podem ser provenientes do diuron, dos compostos adicionais K e L ou ainda de outros produtos não identificados na análise de CLAE. A grande quantidade de subprodutos identificados quando o efluente simulado de diuron comercial é comparado com a solução modelo de diuron padrão também pode ter sido propiciada pela alta concentração de diuron no efluente comercial que provavelmente repercutiu numa maior concentração dos subprodutos por mais tempo em solução, permitindo sua coleta para identificação em CLAE.

Como pode ser visto na Figura 11, a degradação total da molécula do diuron quando o efluente simulado de diuron comercial foi submetido ao processo de oxidação anódica foi obtida em apenas 60 minutos de processo, sendo que com apenas 30 minutos a concentração registrada de diuron foi de apenas 0,40 mg/L.

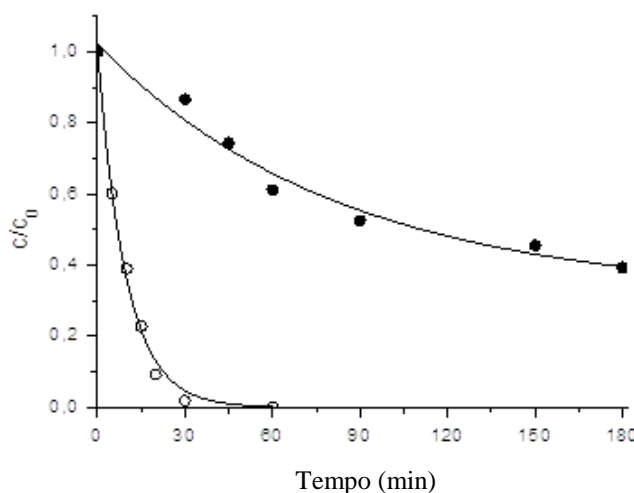


Figura 11: Cinética de degradação do (○) diuron e (●) TOC em função do tempo de eletrólise do efluente simulado de diuron comercial em $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0 $[\text{NaCl}] = 0,15 \text{ M}$, na presença de luz solar. — Modelo de pseudo-primeira ordem

Entretanto, quando a curva de TOC é observada, pode-se evidenciar que a eficiência de mineralização do composto também é baixa, pois ao tempo de 60 min, quando não há mais diuron em solução, apenas cerca de 40% do TOC foi degradado. Ou seja, o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ gera subprodutos de degradação com elevada carga de carbono orgânico e a mineralização direta do composto não é característica do processo de oxidação anódica no ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}$.

Ao fim do processo, a eficiência de mineralização foi cerca de 60%, de forma que a concentração final de TOC em solução foi de 39,10 mg/L. Estes resultados sugerem que o principal meio de oxidação dos compostos são as reações com os oxidantes indiretos que geram muitos intermediários de degradação (QUIROZ *et al.*, 2014), não ocorrendo a eletro oxidação direta do composto na superfície do ânodo.

A análise cinética de decaimento do diuron e da taxa de carbono orgânico total na oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial permite observar que, de forma empírica, os decaimentos se adequam satisfatoriamente ao modelo de pseudo primeira ordem. Seguindo este modelo, as constantes cinéticas aparentes (k_{app}) calculadas para os processos indicam que a oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial se deu numa velocidade em cerca de 3,5 vezes menor que a oxidação anódica da solução modelo de diuron padrão (Tabela 2). Ou seja, provavelmente os compostos adicionais presentes no produto comercial competem com a oxidação do diuron, diminuindo, assim, a velocidade de decaimento deste composto.

Tabela 2: Dados cinéticos das eletrólises do efluente simulado de diuron comercial em $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ aplicando densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} a pH 3,0, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{M}$ na presença de luz solar.

Efluente	Análise	Modelo Ajustado	R ²	k_{app} (min ⁻¹)	Consumo (kWh/gTOC)
Solução Modelo de Diuron padrão	Diuron	Pseudo 1ª Ordem	0,99	$0,391 \pm 0,005$	0,420
	TOC	Pseudo 1ª Ordem	0,97	$0,015 \pm 0,002$	
Efluente Simulado de Diuron comercial	Diuron	Pseudo 1ª ordem	0,99	$0,102 \pm 0,005$	0,540
	TOC	Pseudo 1ª ordem	0,93	$0,008 \pm 0,001$	

Visto que os modelos ajustados para as cinéticas de degradação do diuron tanto no efluente simulado de diuron comercial quanto na solução modelo de diuron padrão seguem o modelo de decaimento exponencial de primeira ordem, é possível concluir que nos processos de oxidação anódica aqui estudados as velocidades das reações dependem da concentração de diuron em solução, havendo limitação do processo por causa da transferência de diuron do seio da solução para a superfície do eletrodo (SIRÊS *et al.*, 2006). Em consequência, o mesmo foi observado para a degradação do carbono orgânico total em solução.

Quando os valores de k_{app} do diuron e do TOC são comparados, nota-se uma grande diferença entre a velocidade de decaimento do diuron e da carga orgânica para ambos os processos, evidenciando que muitos intermediários de degradação foram gerados no meio e que a oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial tende a ser um processo similar ao da solução modelo de diuron padrão.

Além dos valores de k calculados para a degradação do diuron, a Tabela 2 apresenta o consumo de energia elétrica gasto na degradação de cada grama de carbono orgânico total nos diferentes processos. Enquanto que o consumo de energia na oxidação anódica da solução modelo de diuron padrão foi de 0,420 kWh/gTOC, o consumo calculado no tratamento do efluente simulado de diuron comercial foi 540 kWh/gTOC. Mas é importante notar que a concentração inicial de TOC para essas soluções foram de 18,53 e 100 mg L⁻¹. Ou seja, houve um grande desperdício energético no tratamento da solução modelo devido à sua baixa concentração de matéria orgânica. Tal fato confirma a hipótese de que a eficiência do tratamento depende da concentração de poluentes do meio e sugere que o processo de oxidação anódica pode ser aplicado com maior eficiência à efluentes com concentrações de poluentes consideráveis, sendo necessários mais estudos sobre a concentração de poluentes do meio a fim de verificar limitações no processo.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial no ânodo Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ apresentou baixa eficiência de degradação com o suporte Na₂SO₄ – 0,05M, mas a substituição deste eletrólito por NaCl – 0,15M aumentou a eficiência do processo em mais de 100%, alcançando taxa de mineralização de cerca de 58% quando 30 mA cm⁻² foi aplicado em soluções com pH igual ou menor que 7,0.

O pH mostrou-se como uma importante variável a ser controlada por causa da geração dos radicais oxidantes indiretos, sendo o pH 3,0 ideal tanto para a formação dos agentes indiretos quanto para evitar a formação de polímeros em solução.

A sinergia da oxidação anódica com a luz solar beneficiou a cinética inicial do processo.

Na oxidação anódica do efluente simulado de diuron comercial em Ti/Ru_{0,36}Ti_{0,64}O₂ foram identificados 12 intermediários de degradação, enquanto que na OA da solução modelo de diuron padrão foram identificados apenas 3 subprodutos.

O decaimento do diuron segue o modelo de pseudo primeira ordem, sendo as constantes cinéticas (k_{app}) do diuron na OA do efluente simulado e da solução modelo 0,102 e 0,391 min⁻¹, respectivamente.

O decaimento do TOC também é de pseudo primeira ordem, sendo os valores de K_{app} de 0,015 e 0,008 para a solução modelo e para o efluente simulado de diuron comercial, respectivamente.

O consumo energético para o efluente com maior concentração de carga orgânica, apresentou um gasto de 0,540 kWh/gTOC quando 30 mA cm⁻² foi aplicado ao efluente simulado de diuron comercial contendo carga orgânica de 100 mg L⁻¹.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACUB, 2013. Agricultural Chemical Usage Database. Disponível em: <www.environment.gov.au/settlements/chemicals/agriculture/index.html>. Consultado em: 12/12/2014.
2. ALI, H. R., ARIFIN, M. M., SHEIKH, A. M., SHAZILI, N. A. M., HOLMES, G. Australia's pesticide environmental risk assessment failure: The case of diuron and sugarcane. *Marine Pollution Bulletin*, v.88, p.7–13, 2014.
3. ALMEIDA, L.C., GARCIA-SEGURA, S., BOCCHI, N., BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: process optimization by response surface methodology. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.103, p.21–30, 2011.
4. ANDRADE, L. S., TASSO, THIAGO T., SILVA, DIOGO L., FILHO, R. R. C., BOCCHI, A., BIAGGIO, SONIA R. On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye. *Electrochimica Acta*, v.54, p.2024–2030, 2009.
5. BAHRI, M., CALVO, L., POLO, A.M., GILARRANZ, M.A., MOHEDANO, A.F., RODRIGUEZ, J.J. Identification of by-products and toxicity assessment in aqueous-phase hydrodechlorination of diuron with palladium on activated carbon catalysts. *Chemosphere*, v.91, p.1317–1323, 2013.
6. BRILLAS, E., SEGURA, S. G., SKOUMAL, M., ARIAS, C. Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, v.79, p.605–612, 2010.
7. BRILLAS, E., SIRÉS, I., OTURAN, MEHMET A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, v.109, p.6570–6631, 2009.
8. BRINGAS, E., SAIZ, J., ORTIZ, I. Kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of diuron on boron-doped diamond electrodes. *Chemical Engineering Journal*, v.172, p.1016–1022, 2011.
9. CAVALCANTI, E. B., GARCIA-SEGURA, S., CENTELLAS, F., BRILLAS, E. Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: Degradation kinetics and oxidation products. *Water Research*, v.47, p.1803–1815, 2013.
10. CHOI, J. Y., LEE, Y. J., SHIN, J., YANG, J. W. Anodic oxidation of 1,4-dioxane on boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.179, p. 762–768, 2010.
11. CLAVER, A., ORMAD, P., RODRÍGUEZ, L., J OVELLEIRO, J. L. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemosphere*, v.64, p.1437–1443, 2006.
12. DJEBBAR, K. E., ZERTAL, A., DEBBACHE, N., SEHILI, T. Comparison of Diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, v.88, p.1505–1512, 2008.
13. FARRÉ, J. M., DOMÉNECH, X., PERAL, J. Combined photo-Fenton and biological treatment for Diuron and Linuron removal from water containing humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, v.147, p.167–174, 2007.
14. GARCIA, D. B., ALVES, S. N. R., CASON, J. B., CHRISTOFFOLETI, P. J. Lixiviação de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em formulação comercial e isoladamente em dois solos contrastantes. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v.11, n.2, p.222–230, 2012.
15. GARCIA-SEGURA, S., CAVALCANTI, E. B., BRILLAS, E. Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solarphotoelectro-Fenton.From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.144, p.588– 598, 2014.
16. GATIDOU, G., KOTRIKLA, A., THOMAIDIS, NIKOLAOS S., LEKKAS, THEMISTOKLES D. Determination of the antifouling booster biocides irgarol 1051 and diuron and their metabolites in seawater by high performance liquid chromatography–diode array detector. *Analytica Chimica Acta*, v.528, p. 89–99, 2005.
17. GIACOMAZZI, S., COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere*, v.56, p.1021–1032, 2004.
18. HAMZA, M., ABDELHEDI, R., BRILLAS, E., SIRE, I. Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.627, p.41–50, 2009.
19. INMET. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/>>, consultado em: 13/03/2015.
20. KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. *Chemosphere*, v.99, p.1–18, 2014.

21. KATSUMATA H., SADA M., NAKAOKA Y., KANECO, S., SUZUKI T., OHTA, K. Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂. *Journal of Hazardous Material*, v.171, p.1081–1087, 2009.
22. LATIMER, W. M. Oxidation potentials. Prentice-Hall Inc., v.2, 1952.
23. MACOUNOVA, K., KLIMA, J., BERNARD, C., DEGRAND, C. Ultrasound-assisted anodic oxidation of diuron. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.457, p.141–147, 1998.
24. MALATO, S., BLANCO, J., CÁCERES, J., ALBA, A. R. F., AGÜERA, A., RODRÍGUEZ, A. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by Photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. *Catalysis Today*, v.76, p.209–220, 2002.
25. MARTINEZ-HUITLE, C. A., SANTOS, E. V., ARAUJO, D. M., PANIZZA, M. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.674, p.103–107, 2012.
26. NETO, A. S., ANDRADE, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA[®] compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. *Electrochimica Acta*, v.54, p. 2039–2045, 2009.
27. NIDHEESH, P.V., GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, v.299, p.1–15, 2012.
28. NOUGADÈRE, A., RENINGER, J. C., VOLATIER, J. L., LEBLANC, J. C. Chronic dietary risk characterization for pesticide residues: A ranking and scoring method integrating agricultural uses and food contamination data. *Food and Chemical Toxicology*, v.49, p.1484–1510, 2011.
29. OKAMURA H. Photodegradation of the antifouling compounds Irgarol 1051 and Diuron released from a commercial antifouling paint. *Chemosphere*, v.48, p.43–50, 2002.
30. OLIVEIRA, F. H., OSUGI, M. E., PASCHOAL, F.M.M., PROFETI, D., OLIVI, P., ZANONI, M.V.B. Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated using Ti/Sn_(1-x)Ir_xO₂ electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.37, p.583–592, 2007.
31. OTURAN, M.A., BRILLAS, E. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications. *Electrochimica Acta*, v.25, p.1–18, 2007.
32. OTURAN, N., BRILLAS, E., OTURAN, MEHMET A. Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode. *Environmental Chemistry Letters*, v.10, p. 165–170, 2012.
33. PANIZZA, A. M., MARTINEZ-HUITLE, C. A. Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate – Comparison between Ti–Ru–Sn ternary oxide, PbO₂ and boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, v.90, p.1455–1460, 2013.
34. PANIZZA, M., CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta*, v.51, p.191–199, 2005.
35. PESCE, S., LISSALDE, S., LAVIEILLE, D., MARGOUM, C., MAZZELLA, N., ROUBEIX, V., MONTUELLE, B. Evaluation of single and joint toxic effects of diuron and its main metabolites on natural phototrophic biofilms using a pollution-induced community tolerance (PICT) approach. *Aquatic Toxicology*, v.99, p.492–499, 2010.
36. PIPI, ANGELO R. F., AQUINO, S. N., ANDRADE, A. R. Electrochemical Degradation of Diuron in Chloride Medium using DSA[®] Based Anodes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.24, n.8, p.1259–1266, 2013.
37. QUIROZ, M. A., SÁNCHEZ-SALASA, J. L., REYNAA, S., BANDALAA, E. R., PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M., MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Degradation of 1-hydroxy-2,4-dinitrobenzene from aqueous solutions by electrochemical oxidation: Role of anodic material. *Journal of Hazardous Materials*, v.268, p.6–13, 2014.
38. SAMET, Y., AGENGUI, L., ABDELHÉDI, R. Anodic oxidation of chlorpyrifos in aqueous solution at lead dioxide electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 650, p. 152–158, 2010.
39. SAMET, Y., AGENGUI, L., ABDELHÉDI, R. Anodic oxidation of chlorpyrifos in aqueous solution at lead dioxide electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v.650, p.152–158, 2010.
40. SANCHES, S., CRESPO, MARIA T. B., PEREIRA, VANESSA J. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. *Water research*, v.44, p.1809 – 1818, 2010.
41. SIRÉS, I., CABOT, P., CENTELLAS, F., GARRIDO, J. A., RODRÍGUEZ, R. M., ARIAS, C., BRILLAS, E. Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, v.52, p.75–85, 2006.

42. SONG, S., FAN, J., HE, Z., ZHAN, L., LIU, Z., CHEN, J., XU, X. Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes. *Electrochimica Acta*, v.55, p.3606–3613, 2010.
43. TOMLIN, C. The Pesticide Manual, A World Compendium. Incorporating the Agrochemicals Handbook. tenth ed. British Crop Protection Council-Crop Protection Publications, Surrey, United Kingdom, The Royal Society of Chemistry, 1995.
44. TRASATTI, S. Progress in the understanding of the mechanism of chlorine evolution at oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, v.32, p.369–382, 1987.
45. ZHANG, H., ZHANG, D., ZHOU, J. Removal of COD from landfill leachate by electrophenton method. *Journal of Hazardous Materials*, v.135, p.106-111, 2006.
46. ZHAO, G., SHEN, S., LI, M., WU, H., CAO, T., LI, D. The mechanism and kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond and Pt electrodes. *Chemosphere*, v.73, p.1407–1413, 2008.