

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA
FACULTAD DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS QUÍMICAS

LETICIA MIRELLA DA SILVA

Tratamento eletroquímico para remover carbamatos de águas e solo

Tratamiento electroquímico para eliminar carbamatos de aguas y suelo

Orientadores: **PROF. DR. ARTUR DE JESUS MOTHEO**

PROF. DR. MANUEL ANDRÉS RODRIGO RODRIGO

São Carlos – SP

2024

LETICIA MIRELLA DA SILVA

Tratamento eletroquímico para remover carbamatos de águas e solo

Tratamiento electroquímico para eliminar carbamatos de aguas y suelo

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências – Programa de Química. Memoria presentada a la Universidad de Castilla-La Mancha para optar al grado de Doctor por la Universidad de Castilla-La Mancha – Programa de Ingeniería Química y Ambiental (Mención de Doctorado Internacional).

Área de concentração: Físico Química

Orientadores: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

Prof. Dr. Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo

São Carlos – SP

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:
Data:



Documento assinado digitalmente
LETICIA MIRELLA DA SILVA
Data: 13/05/2024 21:21:14-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Da Silva, Leticia Mirella

Tratamento eletroquímico para remover carbamatos de águas e solos /
Leticia Mirella Da Silva. — São Carlos, 2024.
197 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos /
Universidade de São Paulo, 2024.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

Coorientador: Prof. Dr. Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo

1. Oxidação eletroquímica. 2. Metil parabeno. 3. Surfactante. 4. Dióxido de cloro. 5. Metomil. I. Título.

Clélia Junko Kinzu Dimário - CRB: 5814/8



DEDICATÓRIA

Dedico esta tese à minha filha Lívia que nasceu durante a elaboração da mesma.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram para a realização desta tese, que é parte importante para minha formação acadêmica e profissional.

Agradeço de coração à minha família, minha mãe Lucivânia, meu pai Antônio, minha irmã Michele e meu marido Lucas pelo suporte emocional desprendido durante o doutorado e escrita desta tese.

Meus profundos agradecimentos aos meus orientadores de Tese, Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo e Prof. Dr. Manuel Andrés Rodrigo, pela orientação sólida, sabedoria e comprometimento que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Quero estender minha gratidão aos amigos incríveis que estiveram ao meu lado durante este percurso desafiador. Carlos, Lais e Tatiane, agradeço pela amizade leal e pelo suporte constante, que tornaram os momentos difíceis mais leves.

Aos colegas com quem trabalhei: Lívia, Rodrigo, Aline, Taynara, Paula, Gessica, Isabele, Rocío e Douglas agradeço por compartilharem experiências, desafios e conquistas, criando um ambiente colaborativo que enriqueceu meu crescimento pessoal e profissional.

Agradeço também à FAPESP (Processos nº. 2018/26475-9, 2017/10118-0 e 2021/06908-0) por seu suporte financeiro, que foi vital para a concretização desta tese. Também vale mencionar o apoio financeiro recebido pelo Governo espanhol e da União Europeia por meio do projeto de pesquisa PDC2021-121105-I00.

Por fim, agradeço a todos que conviveram comigo durante esse período de trabalho e comprometimento à pesquisa. Esse suporte foi essencial para que esta tese fosse concluída.

EPÍGRAFE

“Não importa o que fizeram com você. O que importa é o que você faz com aquilo que fizeram com você”.

Jean-Paul Sartre

“Se podemos sonhar, também podemos tornar nossos sonhos realidade.”

Walt Disney

RESUMO

DA SILVA, Leticia Mirella. **Tratamento eletroquímico para remover carbamatos de águas e solo.** 2024. 197 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Universidade de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, 2024.

A poluição de solos e águas por pesticidas pode ocorrer de diversas formas, seja pelo uso inadequado ou derramamento acidental no meio ambiente. Vários estudos são dedicados à recuperação desses recursos naturais. O metomil, um pesticida carbamato comum no Brasil, usado para controle de insetos, pode causar sérios problemas de interferência endócrina em animais e humanos. Diante disso, é necessário recuperar o meio afetado e torná-lo livre de orgânicos dissolvidos. Esta Tese abordou diferentes tratamentos eletroquímicos para remover carbamatos de águas e solos. Inicialmente, ensaios foram realizados com uma molécula modelo (metil parabeno- MeP) para entender o funcionamento de um reator eletroquímico. O estudo incluiu a análise de surfactantes na remoção de MeP em meio aquoso. Em seguida, tratamentos de metomil em meio aquoso e solo foram conduzidos utilizando reatores de fluxo impressos em impressora 3D para geração contínua de HClO_3 , H_2O_2 , ClO_2 e O_3 . Durante o estudo da remoção de MeP, investigou-se a influência de variáveis como densidade de corrente, pH e concentração de surfactante. Observou-se que altas densidades de corrente e pH básico favorecem a degradação de MeP. Concentrações elevadas de surfactantes podem reduzir a eficiência do processo de oxidação de MeP. O surfactante catiônico apresentou maior efeito interferente. No tratamento de metomil em meio ácido, íons persulfato favoreceram a sua remoção, e a concentração provocou alterações na cinética. No tratamento com dióxido de cloro em fluxo contínuo, foi produzido um fluxo de ClO_2 eficiente na oxidação do metomil. Um reator eletroquímico com ânodo de MOM degradou o metomil, porém, com maior consumo energético. O uso contínuo de ozônio mostrou eficiência na oxidação de metomil quando ativado com luz UV e H_2O_2 . No tratamento de solo contaminado sinteticamente, o uso contínuo de dióxido de cloro resultou na depleção total do metomil na solução simulada de lavagem de solos. Entretanto, a dosagem direta no solo teve desempenho reduzido, destacando a importância da otimização desses parâmetros. Dessa forma, esta Tese demonstra a viabilidade da remediação de águas residuárias e solo por meio de diferentes tecnologias eletroquímicas diretas ou mediadas por oxidantes gasosos.

Palavras-chave: oxidação eletroquímica; metil parabeno, surfactantes, metomil, clorato, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro, lavagem de solos.

RESUMEN

DA SILVA, Leticia Mirella. **Tratamiento electroquímico para eliminar carbamatos de aguas y suelo**. 2024. 197 f. Tesis (Doctorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidad de São Paulo, São Carlos, Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, 2024.

La contaminación del suelo y el agua por pesticidas puede ocurrir de varias maneras, ya sea por uso inadecuado o derrame accidental en el medio ambiente. Varios estudios están dedicados a la recuperación de estos recursos naturales. El metomilo, un pesticida carbamato común en Brasil, utilizado para el control de insectos, puede causar graves problemas de interferencia endocrina en animales y humanos. En vista de esto, es necesario recuperar el medio afectado y liberarlo de compuestos orgánicos disueltos. En esta tesis se abordaron diferentes tratamientos electroquímicos para eliminar carbamatos del agua y suelos. Inicialmente, se realizaron pruebas con una molécula modelo (metilparabeno-MeP) para comprender el funcionamiento de un reactor electroquímico. El estudio incluyó el análisis de tensioactivos en la remoción de MeP en medio acuoso. A continuación, se realizaron tratamientos con metomilo en medio acuoso y suelo utilizando reactores de flujo impresos en una impresora 3D para la generación continua de HClO_3 , H_2O_2 , ClO_2 y O_3 . Durante el estudio de la eliminación de MeP, se investigó la influencia de variables como la densidad de corriente, el pH y la concentración de surfactante. Observando que las altas densidades de corriente y el pH básico favorecen la degradación del MeP. Como también las altas concentraciones de tensioactivos pueden reducir la eficiencia del proceso de oxidación de MeP. El tensioactivo catiónico mostró un mayor efecto interferente. En el tratamiento del metomilo en medio ácido, los iones persulfato favorecieron su eliminación, y la concentración provocó cambios en la cinética. En el tratamiento con dióxido de cloro en flujo continuo, se produjo un flujo de ClO_2 que fue eficiente en la oxidación del metomilo. Un reactor electroquímico con un ánodo MOM degradó el metomilo, pero con mayor consumo energético. El uso continuo de ozono ha demostrado eficiencia en la oxidación del metomilo cuando se activa con luz UV y H_2O_2 . En el tratamiento de suelos contaminados sintéticamente, el uso continuo de dióxido de cloro resultó en el agotamiento total de metomilo en la solución de lavado de suelo simulada. Sin embargo, la dosificación directa en el suelo redujo el rendimiento, lo que pone de manifiesto la importancia de optimizar estos parámetros. Así, esta Tesis demuestra la viabilidad de la remediación de aguas residuales y suelos a través de diferentes tecnologías electroquímicas directas o gaseosas mediadas por oxidantes.

Palabras clave: oxidación electroquímica; metilparabeno, tensioactivos, metomilo, clorato, peróxido de hidrógeno, dióxido de cloro, lavado de suelos.

ABSTRACT

DA SILVA, Leticia Mirella. **Electrochemical treatment to remove carbamates from water and soil**. 2024. 197 f. Thesis (Doctorate) – Institute of Chemistry of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, University of Castilla-La Mancha, Ciudad Real, 2024.

Soil and water pollution by pesticides can occur in different ways, either through improper use or accidental spillage into the environment. Several studies are dedicated to the recovery of these natural resources. Methomyl, a common pesticide of the carbamate class in Brazil, used to control insects, can cause serious problems, like endocrine interference in animals and humans. Because of this, it is necessary to recover the affected medium and make it free of dissolved organics. This thesis addressed different electrochemical treatments to remove carbamates from water and soil. Initially, tests were carried out with a model molecule (methyl paraben-MeP) to understand the functioning of an electrochemical reactor. The study included the analysis of surfactants in the removal of MeP in an aqueous medium. Then, methomyl treatments in aqueous medium and soil were conducted using 3D-printed flow reactors for continuous generation of HClO_3 , H_2O_2 , ClO_2 and O_3 . During the study of MeP removal, the influence of variables such as current density, pH, and surfactant concentration was investigated. It was observed that high current densities and basic pH favor MeP degradation. High concentrations of surfactants can reduce the efficiency of the MeP oxidation process. The cationic surfactant showed a higher interfering effect. When treating methomyl in an acidic medium, persulfate ions favored its removal, with the concentration modifying the kinetics. In the treatment with chlorine dioxide in a continuous flow, a flow of ClO_2 was produced that was efficient in the oxidation of methomyl. However, an electrochemical reactor with an MMO anode degraded the methomyl with a greater energy consumption. The continuous use of ozone showed efficiency in the oxidation of methomyl when activated with UV light and H_2O_2 . In treating synthetically contaminated soil, continued use of chlorine dioxide resulted in the complete depletion of methomyl in the simulated soil wash solution. However, direct dosing into the soil had reduced performance, highlighting the importance of optimizing these parameters. Thus, this Thesis demonstrates the feasibility of remediating wastewater and soil through direct electrochemical technologies or those mediated by gaseous oxidants.

Keywords: electrochemical oxidation; methylparaben, surfactants, methomyl, chlorate, hydrogen peroxide, chlorine dioxide, soil washing.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1.** Esquema representativo do método de extração do SDS para leitura no espectrofotômetro de UV-Vis.73
- Figura 3.2.** Metodologia de monitoramento de íons persulfato via UV-vis.75
- Figura 4.1.** (A) Imagem do reator eletroquímico de fluxo utilizado, (B) Desenho do reator fornecido pelo fabricante CONDIAS® e (C) Eletrodo de Diamante Dopado com Boro suportado em Nióbio (Nb/DDB) da DIACHEM®.88
- Figura 4.2.** Sistema utilizado para a realização das eletrólises utilizando um (a) reator de fluxo com ânodo de Nb/DDB, (b) uma bomba peristáltica, (c) um reservatório de vidro, (d) uma fonte de alimentação e (e) um controlador de fluxo.88
- Figura 4.3.** Remoção eletroquímica de MeP ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e MeP + surfactantes utilizando diferentes densidades de corrente (j_{app}) em função do tempo (min). (○) MeP, (●) MeP + SDS ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), (△) MeP + CTAB ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e (▲) MeP + Genapol ($0,08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). $j_{app} =$ (a) 15, (b) 30 e (c) 45 mA cm^{-2} . Ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à 25 °C e $\text{pH}_i=8$92
- Figura 4.4.** Cinética de remoção de MeP na presença e ausência de surfactantes na aplicação do processo eletroquímico usando os seguintes sistemas: (○) MeP ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), (●) MeP + SDS ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), (△) MeP + CTAB ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), e (▲) MeP + Genapol ($0,08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Aplicando 15 mA cm^{-2} , durante 2 h de eletrólise. Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à 25 °C e $\text{pH}_i=8$94
- Figura 4.5.** Remoção de COT (%) em 1 h de eletrólise, aplicando densidades de corrente de (○) 15, (■) 30 and (■) 45 mA cm^{-2} . Onde: $[\text{MeP}] = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SDS}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{CTAB}] = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, and $[\text{Genapol}] = 0,08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à 25 °C e $\text{pH}_i=8$94
- Figura 4.6.** Valores de eficiência de corrente geral (ECG, a) e consumo de energia (CE, b) em função de j_{app} (mA cm^{-2}), considerando 2h de eletrólise. Onde: (○) MeP ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), (●) MeP + SDS ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), (△) MeP + CTAB ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e (▲) MeP + Genapol ($0,08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à 25 °C e $\text{pH}_i=8$95

- Figura 4.7.** Monitoramento de íons persulfato durante a degradação de SDS, utilizando densidades de corrente de (○) 15, (●) 30 e (▲) 45 mA cm⁻². Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO₃ (6 x 10⁻³ mol L⁻¹), à 25 °C e pH_i=8,7.98
- Figura 4.8.** Cinética da reação de degradação de MeP com e sem surfactantes utilizando processo eletroquímico. Onde: (○) MeP (1,3 x 10⁻³ mol L⁻¹), (●) MeP + SDS (1,45 x 10⁻³ mol L⁻¹), (Δ) MeP + Ctab (0,91 x 10⁻³ mol L⁻¹) e (▲) MeP + Genapol (0,5 x 10⁻³ mol L⁻¹), aplicando 15 mA cm⁻² em 2 h. Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO₃ (6 x 10⁻³ mol L⁻¹), à 25 °C e pH_i=8.100
- Figura 4.9.** Remoção de COT (%) para os sistemas sem e com surfactantes a diferentes concentrações ([C], 10⁻³ mol L⁻¹), sendo (◐) baixas concentrações e (◑) altas concentrações de surfactante. Aplicando 15 mA cm⁻² em 2 h, em meio de NaHCO₃ (6 x 10⁻³ mol L⁻¹), à 25 °C e pH_i=8.100
- Figura 4.10.** Remoção (%) de MeP (vazio) e COT (cheio) na presença e ausência de surfactantes na aplicação do processo eletroquímico utilizando os seguintes sistemas: MeP (1,3 x 10⁻³ mol L⁻¹), MeP + SDS (1,45 x 10⁻³ mol L⁻¹), MeP + CTAB (0,9 x 10⁻³ mol L⁻¹) e MeP + Genapol (0,5 x 10⁻³ mol L⁻¹). Aplicando 15 mA cm⁻², durante 3 h de eletrólise. Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO₃ (6 x 10⁻³ mol L⁻¹), à 25 °C e pH_i=8.102
- Figura 4.11.** Espectros de absorvância de MeP (1,3 x 10⁻³ mol L⁻¹) em diferentes pH_i. Em meio de NaHCO₃ (6 x 10⁻³ mol L⁻¹), à 25 °C.104
- Figura 4.12.** Cinética da remoção de MeP (1,3 x 10⁻³ mol L⁻¹) em diferentes valores de pH_i em função do tempo, aplicando 15 mA cm⁻² durante 2 h de eletrólise. Os valores de pH_i foram: (▲) 3, (○) 8 e (●) 11. Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO₃ (6 x 10⁻³ mol L⁻¹), à 25 °C.105
- Figura 4.13.** Remoção de SDS (%) contido em uma solução de MeP + SDS em função do tempo (min) e da variação de pH_i ajustado em (▲) 3, (○) 8 e (●) 11, aplicando j=45 mA cm⁻². Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO₃ (6 x 10⁻³ mol L⁻¹), à 25 °C.106
- Figura 4.14.** Remoção eletroquímica de MeP (1,3 x 10⁻³ mol L⁻¹) e MeP + surfactantes com pH inicial de (a) 3 e (b) 11, em função do tempo, aplicando 15 mA cm⁻², durante 2 h de eletrólise. Onde: (○) MeP, (●) MeP + SDS (1,45 x 10⁻³ mol L⁻¹), (Δ) MeP + CTAB

($0,91 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), e (\blacktriangle) MeP + Genapol ($0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à $25 \text{ }^\circ\text{C}$107

Figura 4.15. Remoção de COT (%) dos sistemas contendo apenas MeP ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e MeP + Surfactantes (no CMC) em diferentes valores de pH_i , aplicando 15 mA cm^{-2} , durante 2 h de eletrólise. Onde: (\square) MeP, (\otimes) MeP + SDS ($1,45 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), (\blacksquare) MeP + CTAB ($0,91 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), e (\boxtimes) MeP + Genapol ($0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à $25 \text{ }^\circ\text{C}$108

Figura 4.16. Remoção de COT (%) do sistema contendo MeP ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e SDS ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo (min) e da variação de pH_i ajustado em (\blacktriangle) 3, (\circ) 8 e (\bullet) 11, aplicando $j=45 \text{ mA cm}^{-2}$. Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_i=8$108

Figura 4.17. Remoção de metomil ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo (min) em diferentes meios: Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e H_2SO_4 na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando diferentes densidades de corrente (\blacktriangle) 10, (\blacktriangle) 15 e (\blacktriangle) 20 mA cm^{-2} , à $25 \text{ }^\circ\text{C}$109

Figura 4.18. Remoção de metomil ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo (min), aplicando 15 mA cm^{-2} , em meio de (\bullet) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, (\bullet) Na_2SO_4 e (\bullet) H_2SO_4 na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$111

Figura 4.19. Monitoramento de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ em função do tempo (min), durante a degradação de metomil ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em meio de (\blacksquare) Na_2SO_4 e (\blacksquare) H_2SO_4 na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando 15 mA cm^{-2} , à $25 \text{ }^\circ\text{C}$111

Figura 4.20. Monitoramento de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ em função da carga (10^3 C L^{-1}), durante a degradação de metomil ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) aplicando densidades de corrente de (\bullet) 10, (\bullet) 15 e (\bullet) 20 mA cm^{-2} em meio de H_2SO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), à $25 \text{ }^\circ\text{C}$112

Figura 4.21. (a) Remoção de metomil e seu composto comercial (CC, $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo (min), aplicando 15 mA cm^{-2} , em meio de (\bullet) H_2SO_4 , (\bullet) Na_2SO_4 e (\bullet) Na_2HCO_3 na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. **(b)** Remoção de metomil (\blacktriangleright), uma mistura Metomil e etanol (\blacktriangleright) e seu composto comercial, CC (\blacktriangleright). $[\text{Metomil}] = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{etanol}] = 31,6 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando 15 mA cm^{-2} , à $25 \text{ }^\circ\text{C}$113

Figura 4.22. (a) Cinética de remoção do metomil (●) e seu composto comercial, CC (□) em função do tempo (min) variando a concentração do composto comercial. (b) Variação da constante cinética de velocidade da reação com a concentração inicial do composto comercial do metomil. $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando 15 mA cm^{-2} , à $25 \text{ }^\circ\text{C}$113

Figura 4.23. Remoção de carbono orgânico total para metomil puro (barra cinza) e seu composto comercial, CC (verde) em função da concentração inicial de metomil ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em 2 horas de eletrólise. $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando 15 mA cm^{-2} , à $25 \text{ }^\circ\text{C}$114

Figura 5.1. A) Planta de clorato: (a) tanque de alimentação com NaCl (5 g L^{-1}), (b) bomba de baixa vazão, (c) tanque de geração, (d) bomba peristáltica, (e) reator de fluxo eletroquímico com ânodo de RuO_2/Ti , (f) fonte de alimentação, (g) reservatório de 1 L para acumulação do produto. B) Planta de peróxido de hidrogênio: (a) tanque de alimentação com NaClO_4 ($14,05 \text{ g L}^{-1}$) em pH ácido, (b) bomba de baixa vazão, (c) tanque de geração, (d) bomba peristáltica, (e) célula de difusão de gás com GDE, (f) fonte de alimentação, (g) reservatório para acumulação do produto.129

Figura 5.2. (A) Esquema de produção de ClO_2 utilizado para o tratamento do metomil em dissolução. (B) Sistema utilizado durante a oxidação eletroquímica com ânodo de MOM. (a) tanque de recirculação com Na_2SO_4 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), (b) reator de fluxo eletroquímico e (c) fonte de alimentação. $j_{\text{app}} = 79,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e volume inicial de 500 mL.131

Figura 5.3. Projeto mecânico da célula-conceito de clorato E3L. Onde: 1. placa catódica; 2. Anel de fixação do cátodo com furos de entrada-saída de fluxo; 3. cátodo (Placa de Titânio); 4. Junta de silicone de 1 mm; 5. Ânodo MOM (RuO_2/Ti); 6. Anel de fixação do ânodo com distribuidor de fluxo; 7. Placa anódica com 1 mm de intervalo entre-eletrodos.134

Figura 5.4. a) Monitoramento das espécies de cloro (mg L^{-1}) em função da carga aplicada. (b) Produção de clorato (mg h^{-1}) versus o fluxo contínuo (mL h^{-1}) quando aplicadas as densidades de corrente de (Δ) 150 e (\bullet) 312 mA cm^{-2} . (c) Eficiência de geração de clorato ($\text{mg W}^{-1}\text{h}^{-1}$) versus Q (Ah L^{-1}), utilizando como eletrólito 5000 mg L^{-1} de NaCl e as densidades de corrente de (Δ) 150 e (\bullet) 312 mA cm^{-2} . A carga (Ah L^{-1}) foi calculado a partir corrente aplicada (A) dividido pelo fluxo contínuo (mL h^{-1}) vezes 1000.135

Figura 5.5. a) Eficiências de corrente 1 (η_1) e b) Eficiências de corrente 2 (η_2) versus carga (Ah L^{-1}), quando a produção de clorato atinge um estado estacionário. Onde a linha sólida representa o modelo cinético, (Δ) é 150 mA cm^{-2} e (\bullet) é 312 mA cm^{-2} . Ver Tabela 5.2 para entender o modelo cinético.136

Figura 5.6. Esquema do protótipo-conceito E3L de síntese de H_2O_2 em célula eletroquímica do tipo EDG. 1. Placa de entrada e saída anódico com distribuidor de fluxo, 2. ânodo (placa de titânio), 3. junta de silicone de 1 mm, 4. Espaçador do tipo junta de silicone de 5,1 mm, 6. Eletrodo EDG de papel carbono, 7. Placa do EDG catódico com distribuidor de fluxo. Intervalo entre eletrodos de 5 mm.138

Figura 5.7. a) Evolução da concentração de peróxido de hidrogênio (\bullet) e produção de H_2O_2 (Δ) com o fluxo de eletrólitos (mL h^{-1}) nos sistemas contínuos. b) A constante de decomposição calculada (k , h^{-1}) de cada experimento em função do fluxo (mL h^{-1}). Utilizando a densidade de corrente aplicada de $4,6 \text{ mA cm}^{-2}$ e $14,05 \text{ g L}^{-1}$ de HClO_4 (círculos: concentração de H_2O_2 ; triângulo: produção de H_2O_2 ; quadrados: decomposição k). O modelo cinético das reações está demonstrado na Tabela 5.3.139

Figura 5.8. Dependência de (a) ClO_2 (\bullet) e (b) HClO^- (Δ) formados a partir da razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_3$140

Figura 5.9. Monitoramento do ClO_2 líquido (símbolos sólidos) e gás (símbolos vazios) com tempo (min) utilizando uma vazão de ar de 10 L h^{-1} , 4 mmol h^{-1} de ClO_3^- e $0,18 \text{ mmol h}^{-1}$ de H_2O_2 . Círculos: E1; triângulos E2.142

Figura 5.10. a) Evolução de I_2 (\bullet) e b) Curva de decaimento do Metomil com o tempo (min) durante a dosagem do ClO_2 produzido utilizando uma vazão de ar de 10 L h^{-1} , 4 mmol h^{-1} de ClO_3^- e $0,18 \text{ mmol h}^{-1}$ de H_2O_2 . Figura *inset*: curva de decaimento do metomil considerando a área relativa ($\text{área}/\text{área}_0$). Círculos: metomil; triângulo: intermediário 5,5 min; quadrados: intermediário 5,7 min.143

Figure 5.11. a) Monitoramento de dióxido de cloro líquido produzido (mmol) no reservatório de reação (Tanque 1) e b) do gás dióxido de cloro (mmol) diluído no tanque de tratamento com resíduos contaminados (Tanque 2). Onde: quadrado, círculo, cruz, diamante e triângulo são as condições 1, 2, 3, 4 e 5 explicadas na Tabela 5.1, respectivamente.145

Figura 5.12. (a) Decaimento da concentração de metomil devido à reação ClO_2 em diferentes condições. *Inset*: A taxa constante calculada vs. vazão de ar (mL h^{-1}). b) Área

do cromatograma da soma dos intermediários durante a oxidação do metomil utilizando o ClO_2 produzido. Onde: quadrado, círculo, cruz, diamante e triângulo são as condições 1, 2, 3, 4 e 5 explicadas na Tabela 5.1, respectivamente, e $a_{\text{int}}/a_{\text{Met}}$ é a área de intermediários dividida pela área de Metomil.146

Figure 5.13. (a) Remoção eletroquímica de metomil com ânodo de MOM (RuO_2/Ti), utilizando $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de metomil. (b) Área do cromatograma da soma dos intermediários (\circ) formados durante a reação de oxidação eletroquímica do metomil utilizando ânodo de MO (RuO_2/Ti). O eletrólito de suporte utilizado foi $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $j=79,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e V_i de 500 mL.147

Figura 5.14. (a) Monitoramento de tensão (V, \circ) e consumo energético (Wh, \times) do processo de oxidação eletroquímica usando ânodo de MOM (RuO_2/Ti) ($I = 6,24 \text{ A}$). (b) Remoção eletroquímica de metomil com ânodo de MOM (RuO_2/Ti), utilizando $0,2$ e $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de metomil representados por (\bullet) e (\circ), respectivamente. Eletrólito suporte: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $j=79,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e $V_i=500 \text{ mL}$148

Figura 6.1. Esquema experimental montado com a célula eletroquímica utilizada para geração de ozônio.159

Figura 6.2. Ozônio acumulado (a), eficiência de corrente (b) e eficiência energética (c) em diferentes densidades de corrente (círculos: 50 mA cm^{-2} ; quadrados: 100 mA cm^{-2} ; triângulos: 150 mA cm^{-2} ; cruzes: 200 mA cm^{-2}) utilizando temperatura de $15 \text{ }^\circ\text{C}$, fluxo de O_2 de 20 mL h^{-1} , água Milli-Q como solução.161

Figura 6.3. Acúmulo de ozônio (a), eficiência de corrente (b) e eficiência energética (c) em diferentes temperaturas (círculos: $5 \text{ }^\circ\text{C}$; quadrados: $15 \text{ }^\circ\text{C}$; triângulos: $25 \text{ }^\circ\text{C}$) utilizando intensidade de corrente de 150 mA cm^{-2} , fluxo de O_2 de 20 mL h^{-1} , água milli-Q como solução.162

Figura 6.4. a) Degradação de metomil, b) pico do cromatógrafo detectado aos 4,3 min e c) pico do cromatógrafo detectado aos 7 min nos diferentes tratamentos estudados (círculos: O_3 ; quadrados: H_2O_2 ; triângulos: UV; cruzes: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; estrelas: O_3/UV). ...163

Figura 6.5. Constante cinética de pseudo-primeira ordem ($k \text{ min}^{-1}$) para as diferentes tecnologias aplicadas para a degradação de metomil. *Inset*: Coeficiente sinérgico para O_3/UV e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$165

Figura 7.1. (A) Reator de fluxo eletroquímico utilizado para geração de clorato com placa de titânio como cátodo e MMO como ânodo. (B) Célula de difusão gasosa utilizada para geração de peróxido de hidrogênio com MMO como ânodo e papel carbono pintado como cátodo.174

Figura 7.2. Sistema de produção de ClO_2 utilizado para o tratamento de metomil nos tratamentos de lavagem do solo (A) e de solo por meio de um tubo perfurado (B). Para tratamento do solo, foi utilizada uma maquete dividida em sessões e um tubo perfurado para transporte do gás, conforme mostrado.175

Figura 7.3. a) Evolução das espécies de cloro (círculos: cloreto; quadrados: hipoclorito; triângulos: clorato) em modo contínuo ($95,3 \text{ mL h}^{-1}$, $11,7 \text{ A}$, $1,8 \text{ L}$ e 5 g L^{-1} de NaCl do eletrólito inicial) e b) Geração de peróxido de hidrogênio em modo contínuo (197 mL h^{-1} , $0,05 \text{ A}$, $0,5 \text{ L}$, $14,0 \text{ g L}^{-1}$ NaClO_4 do eletrólito inicial). c) Acúmulo de gás dióxido de cloro (mmol) no decorrer do tempo, em horas. Linhas: concentrações teóricas utilizando um modelo fenomenológico.177

Figura 7.4. a) Remoção de metomil pelo ClO_2 gerado em diferentes proporções de solo/água e b) concentração de oxidante total medida no meio reacional (círculos: razão 1:1, quadrados: razão 1:2; triângulos: razão 1:4). As condições de geração de ClO_2 : 100 mL de HClO_4 (70%); fluxo de ar: 30 mL min^{-1} ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 28,9 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ClO}_3^-] = 5022 \text{ mg L}^{-1}$; volume inicial: 500 mL179

Figura 7.5. Remoção de metomil do tratamento de lavagem do solo com dióxido de cloro por um tubo perfurado. A concentração média de metomil desde o início foi de $11,3 \text{ mg kg}^{-1}$ de solo seco. As condições de geração de ClO_2 foram: Fluxo de ar: 30 mL min^{-1} ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 28,9 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ClO}_3^-] = 5022 \text{ mg L}^{-1}$; fluxo de H_2O_2 de $69,2 \text{ mL h}^{-1}$; fluxo de ClO_3^- de 180 mL h^{-1}179

Figura 7.6. A umidade (a), pH (b) e condutividade (c) médios do solo em diferentes profundidades (círculos: até 5 cm de profundidade, quadrados de 5 a 10 cm de profundidade e triângulos de 10 a 15 cm de profundidade) ao longo do solo tratado em diferentes tempos de 30 , 60 e 120 min . As condições de geração de ClO_2 foram: Fluxo de ar de 30 mL min^{-1} ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 28,9 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ClO}_3^-] = 5022 \text{ mg L}^{-1}$; fluxo de H_2O_2 de $69,2 \text{ mL h}^{-1}$; fluxo de ClO_3^- de 180 mL h^{-1}180

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Principais carbamatos que causam interferência endócrina, seu uso e propriedades.....	48
Tabela 3.1. Composição do fabricante do composto comercial contendo metomil.....	72
Tabela 4.1. Descrição das propriedades dos surfactantes usados.	83
Tabela 4.2. Concentrações micelares críticas (CMCs) dos surfactantes medidas experimentalmente em diferentes meios.	90
Tabela 4.3. Dados comparativos de k_{obs} , remoção de MeP e COT (%) em diferentes j_{app} Concentrações: 1,4, 0,1 e 0,08 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ para o SDS, CTAB e Genapol, respectivamente. Meio de NaHCO ₃ (6 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹), à 25 °C, com pH _i =8 e [MeP] _i = 1,3 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	93
Tabela 4.4. Dados comparativos dos resultados obtidos para a degradação de SDS aplicando três densidades de corrente diferentes durante 2 horas de eletrólise. Em meio de NaHCO ₃ (6 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹), 25 °C.	97
Tabela 4.5. Dados comparativos de remoção de MeP, k_{obs} e remoção de COT em diferentes pH _i com e sem surfactantes nas seguintes concentrações 1,45, 0,91 e 0,5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ para o SDS, CTAB e Genapol, respectivamente. Em meio de NaHCO ₃ 6 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , à 25 °C e [MeP] _i = 1,3 mol L ⁻¹	101
Tabela 4.6. Valores iniciais de COT para os sistemas contendo MeP (1,3 x10 ⁻³ mol L ⁻¹) com e sem surfactantes, utilizando NaHCO ₃ 6 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , à 25 °C.	101
Tabela 4.7. Condições para remoção de metomil (0,1 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹) com diferentes densidades de corrente e eletrólitos suporte, todos na concentração de 0,01 mol L ⁻¹	114
Tabela 5.1. Condições de geração de ClO ₂ , utilizando 100 mL de HClO ₄ (70%) e V _i =500 mL.	132
Tabela 5.2. Modelo cinético para reações de oxidação de cloreto e cloro.	137
Tabela 5.3. Modelo cinético utilizado para calcular a taxa de decomposição de H ₂ O ₂ (k, h ⁻¹) para reações de produção de peróxido de hidrogênio.	141
Tabela 6.1. Comparação da eficiência de corrente e do consumo de energia da nova célula E3L com dados da literatura.	163

LISTA DE ABREVIATURAS

CE – Consumo energético

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência

CMC – Concentração micelar crítica

COT – Carbono orgânico total

CTAB – Brometo de hexa-decil-trimetilamônio

DDB – Diamante dopado com boro

DQO – Demanda química de oxigênio

ECG – Eficiência de corrente geral

ETA – Estação de tratamento de água

ETE – Estação de tratamento de esgoto

ETs – Estações de tratamento

GENAPOL – Genapol C-100

GOMET – “*Gaseous oxidants mediated electrochemical technology*” ou Tecnologia eletroquímica mediada por oxidantes gasosos

IE – Interferentes endócrinos

MeP – Metil parabeno

MOM – Mistura de óxidos metálicos

Nb/DDB – Diamante dopado com boro suportado em Nióbio

PEOAs – Processos eletroquímicos oxidativos avançados

POAs – Processos oxidativos avançados

SDS – Dodecil sulfato de sódio

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	23
OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE (PORTUGUÊS).....	23
1.1. Objetivo geral.....	27
1.2. Metas	27
1.3. Estrutura da tese	27
OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS (ESPAÑOL).....	31
1.1. El objetivo general	32
1.2. Metas	32
1.3. Estructura de la tesis.....	32
OBJECTIVES AND THESIS STRUCTURE (ENGLISH).....	35
1.1. The main goal.....	36
1.2. Goals.....	36
1.3. Thesis structure	36
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	39
Água e sua distribuição planetária	40
Usos da água e qualidade requerida.....	41
Fontes e mecanismos de poluição das águas	42
Poluição de solos e impacto na qualidade da água	43
Interferentes endócrinos.....	45
Carbamatos	46
Metil parabeno	46
Tratamentos usuais de águas.....	47
Tratamentos não convencionais de águas	49
Geração eletroquímica de oxidantes (oxidação química)	52
Bibliografia	54
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
3.1. Reagentes	71
3.1.1. Reagentes usados para degradação de poluentes com reator de cinco células com ânodos de Nb/DDB.	71
3.1.2. Reagentes usados para os trabalhos de geração de oxidantes na Espanha....	71
3.2. Técnicas analíticas	72

3.2.1. Análise de Metil Parabeno (MeP)	72
3.2.2. Análise do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS)	73
3.2.3. Análise de metomil.....	73
3.2.4. Monitoramento de íons persulfato	74
3.2.5. Monitoramento de íons de cloro	75
3.2.6. Monitoramento de Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂).....	75
3.2.7. Monitoramento da geração de dióxido de cloro (ClO ₂).....	76
3.2.8. Quantificação de oxidantes totais.....	76
3.2.9. Quantificação de ozônio (O ₃) produzido.....	77
3.2.10. Análise de metomil e seu composto comercial na Espanha.....	77
3.3. Bibliografia	78
CAPÍTULO 4: OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS USANDO UM REATOR COM MULTICÉLULAS E ÂNODOS DE NB/DDB: A INFLUÊNCIA DE INTERFERENTES	80
4.1. Introdução	81
4.2. Materiais e procedimentos experimentais.....	87
4.2.1. Eletrodos e células eletroquímicas	87
4.2.2. Configuração experimental	87
4.2.3. Determinações de Concentração Micelar Crítica (CMC)	89
4.2.4. Análises de carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO).....	89
4.2.7. Cálculo de Eficiência de Corrente Geral (ECG, %) e Consumo de Energia (CE, kW h gCOT ⁻¹).....	90
4.3. Resultados e discussões	91
4.3.1. Efeito da densidade de corrente aplicada (<i>j_{app}</i>)	91
4.3.2. Oxidação de SDS	96
4.3.3. Efeito da Concentração dos Surfactantes	98
4.3.4. Efeito da variação do pH na remoção de MeP na presença de surfactantes	104
4.3.5. Degradação de metomil (carbamato)	109
4.4. Considerações gerais.....	115
4.5. Bibliografia	116
CAPÍTULO 5: GERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE DIÓXIDO DE CLORO PARA USO EM REMEDIAÇÃO AMBIENTAL	125
5.1. Introdução	126
5.2. Materiais e procedimentos experimentais.....	128

5.2.1. Geração de cloratos (ClO_3^-).....	128
5.2.2. Geração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	130
5.2.3. Geração de dióxido de cloro (ClO_2):.....	130
5.2.4. Projeto de células e fabricação por impressão 3D.....	132
5.3. Resultados e discussões	133
5.3.1. Produção eletroquímica de clorato em modo contínuo.....	133
5.3.2. Produção eletroquímica de peróxido de hidrogênio em modo contínuo.....	137
5.3.3. Produção e aplicação de dióxido de cloro para tratamento de metomil em meio aquoso.....	139
5.3.4. Geração contínua de dióxido de cloro.....	143
5.3.5. Degradação de metomil usando a eletrólise direta e indireta mediada ClO_2	144
5.4. Considerações gerais.....	149
5.5. Bibliografia	150
CAPÍTULO 6: GERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE OZÔNIO PARA USO EM REMEDIAÇÃO AMBIENTAL.....	155
6.1. Introdução	156
6.2. Materiais e procedimentos experimentais.....	158
6.3. Resultados e discussões	160
6.3.1. Uso de ozônio produzido eletroquimicamente para degradação de metomil	164
6.4. Considerações gerais.....	166
6.5. Bibliografia	166
CAPÍTULO 7: REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM METOMIL USANDO GASES OXIDANTES PRODUZIDOS ELETROQUIMICAMENTE.....	171
7.1. Introdução	172
7.2. Materiais e procedimentos experimentais.....	173
7.2.1. Configuração experimental	173
7.2.2. Tratamento de lavagem de solo.....	174
7.2.3. Tratamento de solo in-situ.....	175
7.3. Resultados e discussões	176
7.3.1. Uso de dióxido de cloro para remoção de metomil de uma solução contendo solo	176
7.3.2. Uso de dióxido de cloro para remoção de metomil contido no solo.....	178
7.4. Considerações gerais.....	181

7.5. Bibliografia	181
CAPÍTULO 8	184
CONSIDERAÇÕES FINAIS (PORTUGUÊS)	184
CONSIDERACIONES FINALES (ESPAÑOL)	188
FINAL CONSIDERATIONS (English)	192
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	196

CAPÍTULO 1

OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE (PORTUGUÊS)

A presente tese de doutorado foi desenvolvida no Laboratório de Eletroquímica Interfacial e Ambiental do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, em colaboração com o Laboratório de Engenharia Eletroquímica e Meio Ambiente do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Castilla-La Mancha, Espanha.

1.1. Objetivo geral

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização de reatores eletro-oxidativos com ânodos de misturas de óxidos metálicos (MOM) e de diamante dopado com boro (DDB) e geração de gases oxidantes gasosos para degradação de agrotóxicos da classe dos carbamatos presente em meio aquoso e no solo.

1.2. Metas

- i. Realizar um estudo de degradação inicial utilizando uma molécula modelo (metil parabeno) no intuito de operar o novo reator de diamante dopado com boro e estudar a influência dos parâmetros de degradação como: corrente aplicada, pH inicial e a interferência de surfactantes na degradação da molécula modelo.
- ii. Avaliar a degradação de carbamatos utilizando diferentes processos eletroquímicos como: oxidação direta e/ou oxidação indireta via eletro-geração de ClO_3^- , H_2O_2 , ClO_2 e O_3 .
- iii. Realizar degradação de diferentes tipos de efluente simulado contendo pelo menos um composto da classe dos carbamatos no intuito de entender os possíveis efeitos interferentes nessas condições.
- iv. Estudar as melhores condições de trabalho dos reatores como: corrente aplicada, pH inicial, remoção de cor (se houver), presença de espécies geradoras de radicais oxidativos em solução (ClO^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e H_2O_2).

1.3. Estrutura da tese

No intuito de atender as metas citadas acima, esta Tese foi organizada em 8 capítulos, onde o Capítulo 2 foi dedicado a uma fundamentação teórica abordando os seguintes conceitos: a importância da água e dos solos, a contaminação de águas e solos, a contaminação por micro poluentes, interferentes endócrinos, metil parabeno e metomil. Além disso, também foi explicado como ocorre o tratamento de águas tradicionais nas estações de tratamento de águas, bem como os tratamentos alternativos, mais recentes,

citando os tratamentos físicos e explicando os mecanismos de oxidação direta e indireta e geração de oxidantes gasosos.

No Capítulo 3 foram descritos os materiais e metodologias de procedimentos analíticos usados para determinação dos poluentes e dos gases oxidantes gerados, além de técnicas analíticas de medição das propriedades físicas do efluente líquido e sólido (solo).

No Capítulo 4 foram realizados ensaios iniciais usando um reator comercial com cinco células e ânodos de Nb/DDB para remover o metil parabeno (molécula modelo), e foi analisada a influência de surfactantes na remoção eletroquímica de um poluente químico (metil parabeno). Depois disso, o mesmo reator também foi usado para remoção de metomil, poluente da classe dos carbamatos, estudando a influência do meio ácido e da concentração na remoção de metomil.

Na sequência, também foram dedicados estudos à geração de oxidantes químicos gasosos como o clorato, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro e ozônio. Para geração de cada oxidante citado foram desenvolvidos sistemas específicos e apropriados e posteriormente foram usados para remoção de metomil presente em água, efluente sintético produto da lavagem de solo e solo.

Assim, no Capítulo 5 são demonstrados os resultados referentes ao estudo da geração de oxidantes em modo contínuo, como o clorato e o peróxido de hidrogênio, verificando as melhores condições de geração de cada oxidante de forma que chegasse a uma concentração constante durante o tempo. Posteriormente, foram feitos testes de geração de ClO_2 com proporções diferentes de clorato e peróxido, de forma que essa geração fosse otimizada. Para então começar a gerar ClO_2 em modo contínuo, ou seja, pela adição contínua de Clorato e peróxido ao mesmo tempo. Uma vez gerado o dióxido de cloro em quantidades significativas, foi possível aplicar o gás gerado para remoção de um contaminante, neste caso, o metomil. Assim, foram realizados testes de degradação de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de metomil em dissolução. E por fim, a eficiência do sistema desenvolvido é testada e comparada com um processo de oxidação eletroquímica utilizando ânodo do tipo DSA[®].

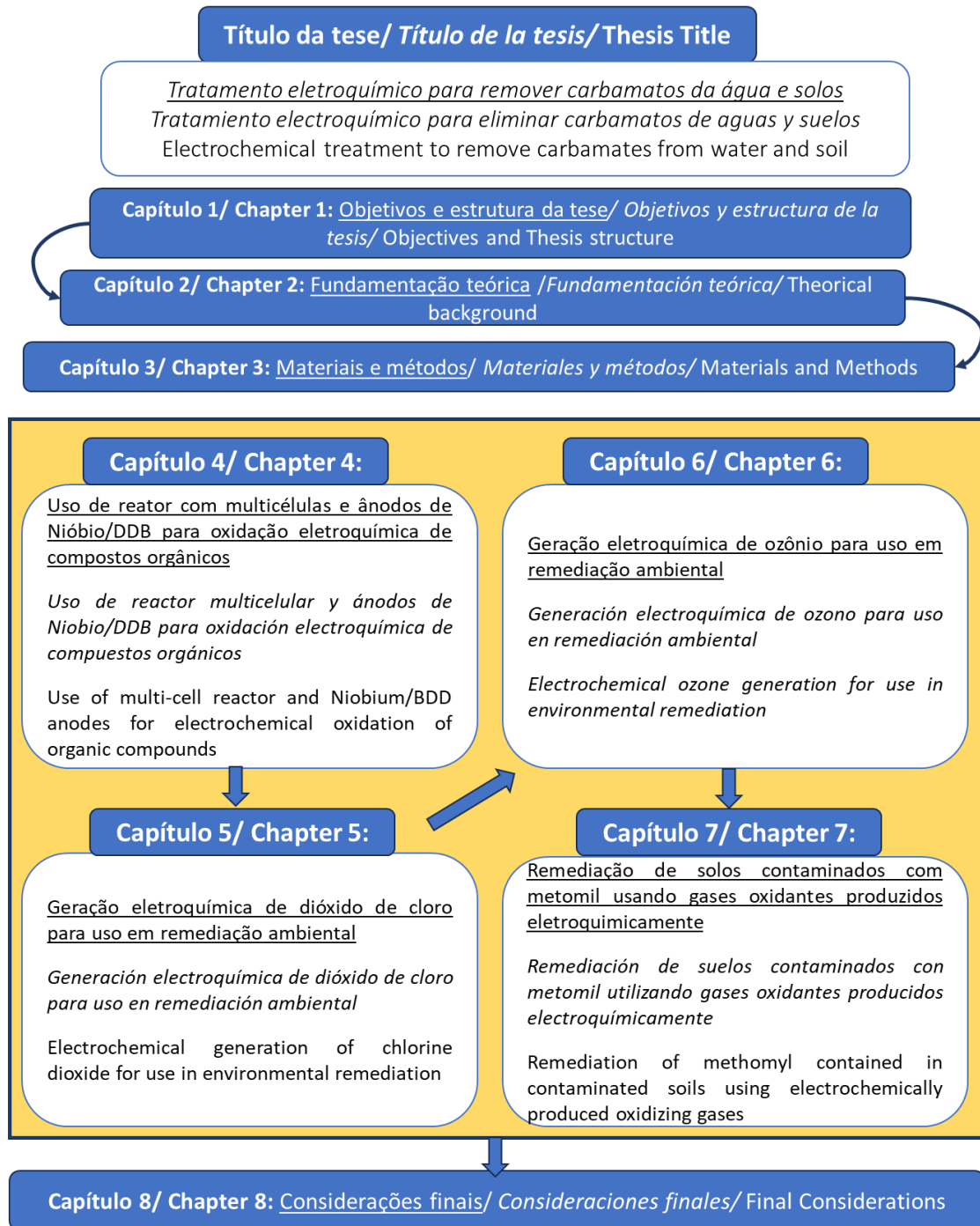
O capítulo 6 foi dedicado ao estudo de geração de ozônio usando um reator impresso em impressora 3D, especialmente projetado para esse fim. Neste estudo, o

ozônio também é associado à luz UV e H₂O₂ para avaliar sua eficiência na remoção de metomil presente em meio aquoso.

No Capítulo 7 são demonstrados os resultados obtidos a partir da geração de dióxido de cloro *in situ*, usado em modo simultâneo para tratamento de metomil presente em um efluente sintético de lavado de solos (mistura solo + água) e em solo sinteticamente contaminado.

Por fim, no Capítulo 8 são apresentadas considerações finais e perspectivas futuras sobre os resultados obtidos durante o período de doutorado. É importante ressaltar que apenas o resumo e os Capítulos 2 e 8 estão escritos em português, espanhol e inglês. Os outros capítulos desta Tese estão escritos em português. A estrutura da tese está ilustrada pelo esquema mostrado na página seguinte.

Estrutura da Tese /Estructura de tesis /Thesis Structure



CAPÍTULO 1

OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS (ESPAÑOL)

Esta tesis doctoral fue desarrollada en el Laboratorio de Electroquímica Interfacial y Ambiental del Departamento de Física y Química del Instituto de Química de São Paulo, Universidad de São Paulo, en colaboración con el Laboratorio de Ingeniería Electroquímica y Medio Ambiente del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla-La Mancha, España.

1.1. El objetivo general

El objetivo principal de este trabajo fue evaluar el uso de reactores electro-oxidativos con ánodos de mezclas de óxidos metálicos (MOM) y mezclas de diamante dopado con boro (DDB) y la generación de gases oxidantes gaseosos para la degradación de plaguicidas de la clase carbamato presentes en medio acuoso y en suelo.

1.2. Metas

- i. Realizar un estudio inicial de degradación utilizando una molécula modelo (metilparabeno) para operar el nuevo reactor de diamante dopado con boro y estudiar la influencia de parámetros de degradación como la corriente aplicada, el pH inicial y la interferencia de los tensioactivos en la degradación de la molécula modelo.
- ii. Evaluar la degradación de carbamatos mediante diferentes procesos electroquímicos tales como: oxidación directa y/o oxidación indirecta mediante generación electroquímica de ClO_3^- , H_2O_2 , ClO_2 y O_3 .
- iii. Realizar la degradación de diferentes tipos de efluentes simulados que contengan al menos un compuesto de la clase de los carbamatos para comprender los posibles efectos de interferencia en estas condiciones.
- iv. Estudiar las mejores condiciones de trabajo de los reactores tales como: corriente aplicada, pH inicial, eliminación de color (si la hubiera), presencia de especies que generen radicales oxidativos en la disolución (ClO^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y H_2O_2).

1.3. Estructura de la tesis

Para cumplir con los objetivos mencionados, esta Tesis se organizó en ocho capítulos, donde el Capítulo 2 se dedicó a una fundamentación teórica abordando los siguientes conceptos: la importancia del agua y suelos, la contaminación del agua y suelos, la contaminación por micro-contaminantes, disruptores endocrinos, el metilparabeno y el metomilo. Además, también se explicó cómo es el tratamiento tradicional del agua en las plantas de tratamiento de agua, así como los tratamientos

alternativos más recientes, citando tratamientos físicos y explicando los mecanismos de oxidación directa, oxidación indirecta y generación de oxidantes gaseosos.

En el Capítulo 3 se describen los materiales y metodologías de los procedimientos analíticos utilizados para determinar los contaminantes y gases oxidantes generados, así como las técnicas analíticas para medir las propiedades físicas de los efluentes líquidos y sólidos (suelos).

En el Capítulo 4, se realizaron ensayos iniciales utilizando un reactor comercial con cinco celdas y ánodos de Nb/DDB para eliminar el metilparabeno (molécula modelo), y se analizó la influencia de los tensioactivos en la eliminación electroquímica de un contaminante químico (metilparabeno). Después de eso, el mismo reactor también fue utilizado para eliminar el metomilo, un contaminante de la clase de los carbamatos, estudiando la influencia del medio ácido y la concentración en la eliminación del metomilo.

Posteriormente, también se dedicaron estudios a la generación de oxidantes químicos gaseosos como clorato, peróxido de hidrógeno, dióxido de cloro y ozono. Para la generación de cada uno de los oxidantes mencionados, se desarrollaron sistemas específicos y apropiados, usados para eliminar el metomilo presente en el agua, en un efluente sintético producto del lavado del suelo y en suelo.

Así, en el Capítulo 5 se demuestran los resultados del estudio de la generación de oxidantes en modo continuo, como clorato y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), verificando las mejores condiciones para la generación de cada oxidante para que alcanzara la concentración constante en el tiempo. Posteriormente, se realizaron ensayos de generación de ClO_2 con diferentes proporciones de clorato y peróxido, optimizando esta generación. Para luego comenzar a generar ClO_2 en modo continuo, mediante la adición continua de clorato y peróxido de hidrógeno al mismo tiempo. Una vez que el dióxido de cloro se generó en cantidades significativas, fue posible aplicar el gas generado para eliminar un contaminante, en este caso, el metomilo. Así, se realizaron ensayos de degradación de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ metomilo en disolución. Por último, la eficiencia del sistema desarrollado fue probada y comparada con un proceso de oxidación electroquímica utilizando ánodo de DSA[®].

El capítulo 6 se dedicó al estudio de la generación de ozono utilizando un reactor impreso en 3D, especialmente diseñado para este fin. En este estudio, el ozono también

se asocia con la luz ultravioleta y el H₂O₂ para evaluar su eficiencia en la eliminación del metomilo presente en medio acuoso.

En el Capítulo 7 se muestran los resultados obtenidos a partir de la generación de dióxido de cloro *in situ*, utilizado simultáneamente para el tratamiento del metomilo presente en un efluente sintético procedente del lavado de suelos (mezcla de suelo y agua) y en suelos contaminados sintéticamente.

Finalmente, en el Capítulo 8 se presentan las consideraciones finales y las perspectivas futuras sobre los resultados obtenidos durante el periodo doctoral. Es importante señalar que solo el resumen y los capítulos 2 y 8 están escritos en portugués, español e inglés. Los demás capítulos de esta tesis están escritos en portugués. La estructura de la tesis se muestra en el diagrama en la página 24 de este capítulo.

CHAPTER 1

OBJECTIVES AND THESIS STRUCTURE (ENGLISH)

This doctoral thesis was developed at the Laboratory of Interfacial and Environmental Electrochemistry of the Department of Physical Chemistry of the Institute of Chemistry of São Carlos, University of São Paulo, in collaboration with the Laboratory of Electrochemical and Environmental Engineering of the Department of Chemical Engineering of the University of Castilla-La Mancha, Spain.

1.1. The main goal

The main objective of this work was to evaluate the use of electro-oxidative reactors with anodes of mixtures of metal oxides (MMO) and boron-doped diamond (BDD) for the degradation of pesticides of the carbamate class and generation of oxidizing gases.

1.2. Goals

- i. Perform an initial degradation study using a model molecule (methylparaben) to operate the new boron-doped diamond reactor and study the influence of degradation parameters such as applied current, initial pH, and the interference of surfactants in the degradation of the model molecule.
- ii. Evaluate carbamates' degradation using electrochemical processes such as direct oxidation and indirect oxidation via electro-generation of ClO_3^- , H_2O_2 , ClO_2 e O_3 .
- iii. Perform degradation of different types of simulated effluent containing at least one compound from the carbamate class to understand the possible interfering effects in these conditions.
- iv. Study the best working conditions of the reactors, such as: applied current, initial pH, color removal (if any), and presence of species generating oxidative radicals in solution (ClO^- , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ and H_2O_2).

1.3. Thesis structure

To meet the goals mentioned above, this Thesis was organized into 8 chapters, where Chapter 2 was dedicated to a theoretical foundation addressing the following concepts: the importance of water and soil, the contamination of water and soil, contamination by micropollutants, endocrine disruptors, methylparaben, and methomyl. Furthermore, it also explained how traditional water treatment occurs in water treatment plants (WTP), as well as more recent alternative treatments, citing physical treatments and explaining the mechanisms of direct and indirect oxidation and generation of gaseous oxidants.

In Chapter 3, the materials and methodologies of analytical procedures used to determine the pollutants and oxidizing gases generated were described. In addition, the analytical techniques for measuring the physical properties of liquid and solid effluent (soil) also were explained.

In Chapter 4, initial tests were carried out using a commercial reactor with five cells and Nb/DDB anodes to remove methylparaben (model molecule), and the influence of surfactants on the electrochemical removal of a chemical pollutant (methylparaben) was analyzed. After that, the same reactor was also used to remove methomyl, a carbamate class pollutant, studying the influence of the acidic medium and concentration on methomyl removal.

Subsequently, studies were also dedicated to the generation of gaseous chemical oxidants such as chlorate, hydrogen peroxide, chlorine dioxide and ozone. To generate each oxidant mentioned, specific and appropriate systems were developed, which were later used to remove methomyl present in water, in a synthetic effluent product of soil washing and the soil.

Thus, in Chapter 5, the results related to the study of the generation of oxidants in continuous mode, such as chlorate and hydrogen peroxide, are demonstrated, verifying the best conditions for the generation of each oxidant to reach constant concentrations over time. Subsequently, ClO_2 generation tests were carried out with different proportions of chlorate and peroxide, so that this generation could be optimized. Then, it was possible to continuously generate ClO_2 , that is, by continuously adding chlorate and peroxide at the same time. Once chlorine dioxide was generated in significant quantities, it was possible to apply the gas to remove a contaminant, in this case, methomyl. Thus, degradation tests were carried out on 0.1 mmol L^{-1} of methomyl in dissolution. Finally, the efficiency of the developed system is tested and compared with an electrochemical oxidation process using a DSA[®] type anode.

Chapter 6 was dedicated to the study of ozone generation using a reactor printed on a 3D printer, specially designed for this purpose. In this study, ozone is also associated with UV light and H_2O_2 to evaluate its efficiency in removing methomyl present in aqueous media.

In Chapter 7, the results obtained from the generation of chlorine dioxide *in situ* are demonstrated, used simultaneously to treat methomyl present in a synthetic soil washing effluent (soil + water mixture) and synthetically contaminated soil.

Finally, Chapter 8 gives the final considerations and future perspectives on the results obtained during the doctorate period. It is important to highlight that only the Abstract and Chapters 1 and 8 are written in Portuguese, Spanish, and English. The other chapters of this Thesis are written in Portuguese. The structure of the thesis is illustrated by the diagram shown on page 24 of this chapter.

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Água e sua distribuição planetária

Os oceanos e mares constituem a maior reserva de água do planeta, abrangendo cerca de 97% da água global (KHAN ACADEMY, 2023; PENA, 2023). Essas vastas extensões desempenham um papel vital nos ciclos climáticos, regulando o clima e sustentando ecossistemas marinhos diversificados. A água salgada dos oceanos é uma fonte potencial para a dessalinização, enquanto os mares são cruciais para a pesca e comércio global, representando uma interconexão essencial para a vida na Terra.

Rios e lagos compõem uma parte vital dos recursos hídricos globais, representando uma importante fonte de água doce. Os rios são vias essenciais para o transporte de água e nutrientes, influenciando ecossistemas ao longo de suas margens. Lagos, por sua vez, atuam como reservatórios, regulando o fluxo de água e fornecendo habitat para diversas formas de vida. Ambos desempenham um papel fundamental no abastecimento de água para comunidades humanas e na manutenção da biodiversidade.

Já as águas subterrâneas são recursos ocultos, armazenadas em aquíferos e camadas subterrâneas. Essas águas desempenham um papel crucial na sustentabilidade hídrica, servindo como fonte de água potável para muitas comunidades ao redor do mundo. No entanto, sua exploração descontrolada pode levar à diminuição dos lençóis freáticos, resultando em problemas de escassez. A gestão equilibrada desses recursos é essencial para garantir sua disponibilidade a longo prazo (SELBORNE, 2001).

A escassez de água potável afeta diversas regiões do globo, resultando em desafios significativos para o abastecimento humano, a agricultura e os ecossistemas locais. Muitas áreas enfrentam estresse hídrico devido à crescente demanda da agricultura desenfreada, má gestão dos recursos hídricos e alterações climáticas. A falta de acesso à água potável prejudica diretamente a saúde e o desenvolvimento socioeconômico dessas comunidades, destacando a necessidade urgente de estratégias sustentáveis de gestão da água.

Por outro lado, algumas regiões são propensas a inundações, onde eventos climáticos extremos ou aumento do nível do mar podem resultar em inundações significativas. Essas inundações podem causar danos sérios à infraestrutura, ecossistemas e comunidades locais, destacando a importância do planejamento e da mitigação de desastres. A gestão integrada da água torna-se essencial para equilibrar a distribuição desigual e minimizar os impactos adversos desses eventos extremos (PAZ; TEODORO; MENDONÇA, 2000).

Usos da água e qualidade requerida

A água destinada ao consumo humano é uma prioridade crítica, influenciando diretamente a saúde pública. Além de ser vital para a hidratação, a água é usada em atividades cotidianas, como preparação de alimentos, higiene pessoal, limpeza doméstica etc. Garantir a potabilidade dessa água é essencial, envolvendo processos rigorosos de tratamento para remover impurezas e microrganismos prejudiciais. O acesso à água segura e limpa é um direito humano fundamental, e sua escassez ou contaminação pode resultar em sérios impactos na saúde do ser humano.

A agricultura é um dos maiores consumidores de água, sendo essencial para o cultivo de alimentos em escala global. A irrigação, em particular, desempenha um papel crucial na produção agrícola, mas também representa um desafio significativo para a gestão hídrica sustentável. Além disso, a água é uma matéria-prima essencial em diversos setores industriais, sendo usada em processos de fabricação, resfriamento e limpeza. A demanda industrial por água é significativa, e sua qualidade desempenha um papel crítico na integridade dos processos produtivos e na redução do impacto ambiental. Estratégias de reuso, tratamento avançado e práticas de gestão eficiente são implementadas para equilibrar as necessidades industriais com a preservação dos recursos hídricos.

Dados os principais usos da água, foram definidos padrões de potabilidade da água para cada uso, para consumo humano, por exemplo são estabelecidos critérios rigorosos para garantir a segurança e a saúde da população. Para isso, é monitorado a presença de substâncias químicas, metais, bactérias e vírus. E atender aos padrões estabelecidos é fundamental para evitar doenças transmitidas pela água e assegurar que a água fornecida às comunidades atenda aos mais altos padrões de qualidade. O padrão de potabilidade da água é diferente para cada país, no Brasil esses padrões são definidos pela portaria de potabilidade da água do Ministério da Saúde, nº 888, atualizada em maio de 2021. Na Espanha, a legislação que define os padrões de potabilidade da água para consumo humano é o Decreto Real dado em 7 de fevereiro de 2003. Já nos Estados Unidos existe a Lei da Água Potável (SDWA), com última atualização em 1996 e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), estas duas definem os padrões de potabilidade da água (CRUVUNEL; DUARTE, 2013).

Além disso, também existem leis que definem padrões específicos de qualidade da água destinada à produção agrícola e industrial regulamentado pela resolução do CONAMA N° 357 (CONAMA, 2005). A água utilizada na irrigação agrícola deve

atender a normas específicas para garantir a produtividade das culturas e prevenir a contaminação do solo. Essas normas incluem a concentração de sais, a presença de metais pesados e outros contaminantes que podem afetar a qualidade do solo e a saúde das plantas. A gestão cuidadosa da qualidade da água de irrigação é vital para garantir a segurança alimentar e a sustentabilidade agrícola (ALMEIDA, 2010).

Por outro lado, a legislação para processos industriais varia conforme a aplicação, mas em geral, requer água livre de contaminantes que possam prejudicar a eficiência dos processos e a qualidade dos produtos (CRISTINA et al., 2017). Em algumas indústrias, como a eletrônica, até pequenas impurezas podem ter efeitos significativos. Portanto, os padrões de qualidade industrial são projetados para garantir a integridade dos processos produtivos, a segurança dos trabalhadores e a minimização do impacto ambiental.

Fontes e mecanismos de poluição das águas

Com o crescimento da produção agrícola e da industrialização das pequenas cidades, as águas superficiais e subterrâneas estão cada vez mais suscetíveis a contaminação. Com isso, é possível identificar algumas fontes de poluição como: o despejo industrial, agricultura intensiva e o descarte incorreto de resíduos urbanos. Por isso, vários estudos vêm demonstrado a presença de contaminantes químicos nos rios, lagos e mares. Tal contaminação e dispersão desses contaminantes nas águas e no meio ambiente pode atingir os seres humanos ao consumir a água não tratada. E até mesmo organismos não-alvo, como os peixes e outros animais marinhos, que podem sofrer alterações fisiológicas e, em alguns casos mais severos, levar até a morte (DE OLIVEIRA et al., 2020; PRIYA et al., 2022; SEVERO et al., 2020).

Além disso, o número de contaminantes prioritários e emergentes ultrapassa vários milhares e por isso muitos não são monitorados pelos órgãos responsáveis de cada país. Isso ocorre porque o monitoramento de milhares de compostos de baixa concentração é um desafio, mesmo quando são usadas diferentes técnicas de espectrometria para análise de águas (LEBEDEV et al., 2020). Ainda assim, existem diversos estudos dedicados ao desenvolvimento de técnicas de detecção e monitoramento desses poluentes, chamados poluentes químicos emergentes. Assim, alguns estudos demonstram a presença desses poluentes, com concentração variável entre ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, presentes em águas de rios e mares. Esses compostos conhecidos como micro-poluentes emergentes, em sua maioria

ainda não possuem restrições de uso ou legislação vigente que definam quantidades seguras para o consumo humano, apesar de serem interferentes endócrinos ou até mesmo agentes causadores de câncer.

Segundo a revisão bibliográfica realizada por Kumar et al. (2023): A partir de 2000, 33 compostos químicos identificados em águas superficiais (de água doce e salgada) foram enfatizados pela União Europeia (UE) como poluentes prioritários a serem removidos em duas décadas para proteger o estado ecológico do ambiente aquático (HENA; GUTIERREZ; CROUÉ, 2021). Segundo este autor, em 2007, também foram encontrados compostos químicos, principalmente produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, PPCP's, do inglês: *Pharmaceutical and personal care products*, incluindo ftalatos, iopamidol, diclofenaco, carbamazepina, triclosan, ácido clofíbrico, almíscares e ibuprofeno etc., que foram classificados como poluentes prioritários. A maioria desses compostos químicos são substâncias causadoras de interferência endócrina (EDC's) ou até mesmo de câncer (PRIYA et al., 2022). Dentre os principais micro poluentes vastamente utilizados são produtos químicos utilizados pela indústria (SURANA et al., 2022), pesticidas utilizados durante a atividade agrícola (NIE et al., 2020) e PPCP's. Dentre estes, o principal grupo de poluentes químicos são os PPCPs, que possuem diversas aplicações, e estão presentes em produtos usados em tratamentos de embelezamento, em produtos de higiene pessoal e até mesmo em tratamentos terapêuticos (BUNING et al., 2021; LEBEDEV et al., 2020).

Para avaliar o possível impacto desses contaminantes na fauna local podem ser realizados estudos das quantidades de poluentes no meio ambiente, de organismos capturados em locais contaminados ou até mesmo o biomonitoramento, com uso de bioindicadores, capazes de avaliar o possível efeito dos contaminantes na fauna local. Esse tipo de monitoramento é muito importante, já que a presença de contaminantes no meio ambiente pode afetar não só os seres humanos, como também o desenvolvimento de espécies nativas que se reproduzem em períodos de alta produção agrícola próximas aos rios (SEVERO et al., 2020).

Poluição de solos e impacto na qualidade da água

Outra preocupação é com a contaminação de solos que vêm aumentando nas últimas décadas devido à alta produção agrícola. Tal contaminação pode afetar os ecossistemas, bem como alterar a qualidade da água subterrânea ou até mesmo torná-la imprópria para o consumo humano (COUTO et al., 2009; SOARES; FARIA; ROSA, 2016).

O solo é um ambiente natural, que promove o desenvolvimento de plantas, microrganismos e pequenos animais invertebrados. Além disso, o solo também é essencial para a agricultura e a pecuária. No entanto, a contaminação de solos têm sido cada vez mais frequente com o aumento da população, a atividade agrícola intensa e a atividade industrial nas grandes cidades. Essa contaminação pode ocorrer através do derramamento de produtos químicos, atividade agrícola não sustentável e do armazenamento e descarte inadequado de produtos químicos e resíduos sólidos. Com isso, esses produtos químicos podem permanecer no ecossistema por muitos anos e ainda ser transferido para as águas. O solo contaminado com agrotóxicos, por exemplo, pode ser transferido para as águas através da lixiviação natural ou antrópica causando grande impacto nos corpos d'água locais, prejudicando a fauna local e à saúde humana quando ingerido através do consumo de água, peixes, frutas e verduras contaminadas (KOUL et al., 2018). Por isso, em caso de contaminação do solo, faz-se necessário a remediação do mesmo através do uso de técnicas eficientes para remover os contaminantes e evitar a propagação da poluição (DOS SANTOS et al., 2015; DE ARAÚJO et al., 2018).

Dentre as técnicas de remediação empregadas para o tratamento de solos contaminados com produtos químicos é a lavagem de solos; esta técnica envolve o uso de líquidos, geralmente soluções aquosas com diferentes tipos de extratores (compostos orgânicos, ácidos, surfactantes etc.), usados para separar os poluentes químicos do solo. Assim, o solo contaminado é misturado com a água que contém os extratores em uma unidade de extração com agitação. Após a lavagem, espera-se que as partículas de solo assentem e a solução de lavagem possa ser separada, regenerada ou enviada para um aterro sanitário (MORILLO; VILLAVERDE, 2017).

Dependendo da natureza do poluente a ser extraído, uma ampla gama de solventes podem ser aplicada no mecanismo de lavagem do solo; alguns dos solventes aplicados neste mecanismo incluem tensoativos sintéticos, biossurfactantes e solventes orgânicos - como ciclo dextrina, álcoois, frações de éter de petróleo, entre outros (LIU et al., 2021; MORILLO; VILLAVERDE, 2017). Entre estes, os surfactantes têm sido amplamente aplicados no mecanismo de lavagem do solo porque exibem baixa tensão superficial em soluções aquosas e melhoram a solubilidade de poluentes persistentes presentes no solo, possibilitando a extração destes (MOUSSET et al., 2014; SILVA et al., 2015).

A técnica de lavagem de solo têm sido usada para o tratamento de solos contaminados por poluentes como compostos organoclorados (BETANCUR-

CORREDOR et al., 2015; DOMINGUEZ; ROMERO; SANTOS, 2019; GAO et al., 2013; VILLA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2010; YE et al., 2013), herbicidas, dimetenamida (FLAHERTY et al., 2013), fenantreno (BAI et al., 2019), entre outros contaminantes. Isso ocorre porque a lavagem do solo com surfactante possibilita a extração dos contaminantes do solo e tratamento do efluente gerado, com eficiência que varia entre 60 e 99% (MORILLO; VILLAVERDE, 2017).

Contudo, apesar de diversos estudos publicados na literatura tenham proposto diferentes mecanismos para a extração de contaminantes do solo, poucos desses estudos têm demonstrado efetivamente como recuperar o efluente resultante do processo de lavagem de solos (LIU et al., 2021; MORILLO; VILLAVERDE, 2017).

Interferentes endócrinos

Interferentes endócrinos (*IE*) são substâncias encontradas no meio ambiente, alimentos e produtos de consumo que interferem na biossíntese, metabolismo e até mesmo na ação hormonal do nosso organismo. Na revisão elaborada pela Sociedade Endócrina (DIAMANTI-KANDARAKIS et al., 2009) apresenta evidências que os *IEs* podem causar efeitos interferentes tanto no sistema de reprodução feminino e masculino, como também, estão relacionados a doenças tais como, câncer de mama e de próstata, neuro-endocrinologia, tireoide e obesidade.

Os interferentes endócrinos podem piorar o quadro clínico de indivíduos que têm doenças infecciosas, causando distúrbios ao sistema imunológico e consequentemente interferindo no equilíbrio endócrino do ser humano (OHNISHI et al., 2008). Dessa forma, vários estudos têm sido desenvolvidos no intuito de identificar quais substâncias causam interferência no sistema endócrino. Dentre os grupos de substâncias que apresentam interferência endócrina, temos: hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, compostos orgânicos policlorados, agrotóxicos (organoclorados, carbamatos, organofostatos e outros subgrupos), ftalatos, solventes orgânicos e bisfenol A (BROUWERS et al., 2009).

Dada a vasta variedade de compostos que apresentam *IE*, Ohnishi et al. (2008) estudou o efeito interferente de alguns agrotóxicos na ativação de uma proteína (IFN- β) que atua no sistema imunológico do ser humano. Verificando que vários agrotóxicos apresentaram efeitos inibidores, já que ativaram a produção da proteína IFN- β . Dentre os compostos estudados por Ohnishi et al. (2008) com efeito inibidor, estão ingredientes

ativos como a atrazina, carbaril, malation e simazina de uso autorizado no Brasil, além do benomil e ziram que têm seu uso proibido.

Carbamatos

O metomil, comercializado como Lannate[®] ou BrilhanteBR[®], possui alta solubilidade em água (entre 55 e 58 g L⁻¹ a 25 °C) e massa molar de 162,21 g mol⁻¹. É um carbamato de oxima comumente utilizado para controlar artrópodes, nematóides, moscas e pragas de plantações. Apesar do seu uso ser restrito, o uso extensivo deste pesticida em práticas agrícolas levou à toxicidade ambiental e problemas de saúde humana. Pois quando usado de forma errada ou ingerido pode causar interferência endócrina nos organismos vivos (MAKIHATA; KAWAMOTO; TERANISHI, 2003; MNIF et al., 2011; OHNISHI et al., 2008).

Assim, métodos de oxidação, incineração, adsorção e degradação microbiana foram desenvolvidos para remover resíduos de inseticidas de ambientes de solo / água (LIN et al., 2020). Além desses, Grgur et al. (2014) cita apenas alguns processos oxidativos avançados utilizados para degradação de metomil. São eles: Foto-Fenton, fotólise direta, fotólise conduzida por TiO₂, detecção com eletrodo de ouro, Eletro-Fenton e oxidação eletroquímica utilizando Ti/ RuO₂ (GRGUR; MIJIN, 2014).

Metil parabeno

Substâncias como os parabenos são amplamente utilizadas como conservantes em alimentos, cosméticos, produtos de higiene pessoal e até mesmo em medicamentos devido ao seu baixo custo (CHENG et al., 2017; GUO; KANNAN, 2013; KARTHIKRAJ et al., 2017). Com isso, a ocorrência dessas substâncias em meio aquoso e também em solos tem sido cada vez mais frequente, podendo interagir com surfactantes, no caso de limpeza de solos, e formar compostos mais tóxicos e mais difíceis de degradar (BŁEDZKA; GROMADZIŃSKA; WASOWICZ, 2014; CALAFAT et al., 2010; HARVEY; EVERETT, 2012; HONDA; ROBINSON; KANNAN, 2018; PAI et al., 2020).

Tabela 2.1. Principais carbamatos que causam interferência endócrina, seu uso e propriedades.

Carbamatos	Solubilidade (mg L ⁻¹)	Uso	Efeito endócrino	Referências
Aldicarb	60000	Banido	Efeito inibitório de 17 β-estradiol e na atividade da progesterona.	(COCCO, 2002; MAKIHATA; KAWAMOTO; TERANISHI, 2003; MNIF et al., 2011)
Benomil	2	Permitido	Aumenta a produção de estrogênio e de aromatase.	(MNIF et al., 2011)
Carbaril	40	-	Diminui a eficiência de estrogênios	(MAKIHATA; KAWAMOTO; TERANISHI, 2003; MNIF et al., 2011)
Carbendazim	8	Permitido	Aumenta a produção de estrogênios e a atividade de aromatase.	(MAKIHATA; KAWAMOTO; TERANISHI, 2003; MNIF et al., 2011)
Carbofurano	700	Banido	Aumenta o nível de progesterona, cortisol e estradiol, enquanto diminui o nível de testosterona.	(BOYD BARR et al., 2010; MNIF et al., 2011)
Mancozebe	6,2	-	Efeito inibitório na tireoide em ratos.	(COCCO, 2002)
Metiocarbe	24	Permitido	Inibe a atividade de androgênio e causa o aumento da atividade de estrogênio.	(RAUN ANDERSEN et al., 2002)
Metomil	58000	Restrito	Prejudica a atividade da aromatase e a produção de estrogênio.	(MAKIHATA; KAWAMOTO; TERANISHI, 2003; MNIF et al., 2011)
Oxamil	280000	Restrito	Diminui o efeito de estrogênios.	(COCCO, 2002)
Propoxur	1800	Permitido	Diminui a eficiência de estrogênios	(BENTUM; ESSUMANG; DODOO, 2006)

Fonte: Adaptado de Mnif et al. (2011).

Mesmo o metil parabeno (MeP) sendo a versão mais simples, comparado com o propil e butil-parabeno, é um composto bastante comum, devido à sua propriedade conservante. E mesmo com seu uso restrito, ainda são encontrados em medicamentos e produtos de cuidado pessoal (CALAFAT et al., 2010; CHEN et al., 2017a).

Tratamentos usuais de águas

Nas estações de tratamento de água normalmente usam apenas processos físico-químicos para retirada de impurezas. A ETA Vila Pureza localizada em São Carlos/ SP,

por exemplo, é do tipo convencional, onde o tratamento de água é realizado por meio das seguintes etapas: coagulação, floculação, sedimentação, filtração, desinfecção, fluoretação e correção de pH.

No processo de filtração, a água passa através de diversos tipos de filtros para remover partículas suspensas, sedimentos e impurezas. Esses filtros podem ser de areia, carvão ativado ou de membranas. Na etapa de coagulação e floculação ocorre a remoção de partículas coloidais e matéria orgânica da água. A coagulação envolve a adição de produtos químicos, como sulfato de alumínio ferroso, formando flocos com as partículas em suspensão. Na floculação, é realizada a agitação suave da água para promover a formação de flocos maiores com a adição de flúor-silicato de sódio, para que esses sólidos possam ser facilmente removidos.

Durante a desinfecção são adicionados agentes de desinfecção, como cloro ou ozônio, para eliminar microrganismos patogênicos presentes na água. A adição de cloro (NaCl) para desinfecção é o método mais comum, enquanto a ozonização, menos comum principalmente no Brasil, usa-se o gás ozônio para desinfetar a água. Por fim, para correção do pH, utiliza-se o hidróxido de cálcio (SAAE, 2021).

Existem, ainda, as tecnologias sustentáveis para o tratamento de água ambientalmente amigáveis, que ajudam a reduzir o desperdício de águas como os Wetland, filtração natural e o reuso de cinzas. Os “*Wetlands*”, são containers construídos com plantas aquáticas que filtram e purificam a água naturalmente. Durante o processo de filtração natural utiliza processos naturais, como areia e pedras, para purificar a água. Já o reuso de águas cinzas consiste na prática de tratar e reutilizar a água proveniente de pias, chuveiros e máquinas de lavar, por exemplo, para fins não potáveis, como irrigação de jardins. Contudo, durante esses tratamentos ou os convencionais realizados nas ETAS não são eficientes para remoção de micro poluentes químicos das águas, como é o caso dos interferentes endócrinos cada vez mais presentes nas águas. Com isso, vários estudos vêm sendo dedicados nos últimos para o estudo de tratamentos não convencionais de águas livres de poluentes químicos tanto para o consumo humano, quanto para uso na indústria e atividade agrícola (ROUT et al., 2021).

Tratamentos não convencionais de águas

Os tratamentos não convencionais de águas são aqueles que não são aplicados nas ETAS e ETES (Estação de Tratamento de águas e esgotos). São métodos que podem ser mais eficientes que os convencionais para o tratamento de efluentes industriais e águas contaminadas acidentalmente, esses processos podem ser físicos ou químicos. Dentre os tratamentos que envolvem processos físicos estão: a adsorção por carvão ativado que consegue remover desde compostos orgânicos a metais pesados da água; a adsorção iônica que utiliza resinas de troca iônica para remover os íons presentes nos efluentes; microfiltração por membranas usada para remoção de pequenas partículas e microrganismos; ultrafiltração usada para remoção de partículas maiores contidas na água; osmose reversa que é bastante usada no processo de dessalinização e purificação de águas.

Além dos tratamentos físicos, outros tipos de tratamentos têm sido propostos para a remediação desses contaminantes; entre as técnicas alternativas aplicadas incluem processos biológicos (AMIN et al., 2010; FAN; WANG, 2012; FERNANDEZ-SANROMAN et al., 2020), químicos (MAO et al., 2020; TAY; RAHMAN; ABAS, 2010), processos de oxidação avançados (POA) (CHEN et al., 2017b; DHAKA et al., 2017; GOMES et al., 2020b, 2017; KUMAR et al., 2017; WANG; WANG; SUN, 2017), e processos eletroquímicos (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2023) e processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA) (MARTÍNEZ-HUITLE; PANIZZA, 2018b; OTURAN; AARON, 2014a; RODRIGO; OTURAN; OTURAN, 2014b; ROUT et al., 2021).

Os POAs são processos que envolvem a geração de espécies com alto poder oxidativo, capazes de degradar substâncias orgânicas. Segundo Moreira et al. (MOREIRA et al., 2017c) a oxidação anódica pode ocorrer por transferência direta de elétrons para a superfície do ânodo (M) ou pela geração de radicais como o $\bullet\text{OH}$, fisissorvido na superfície do ânodo, proveniente da reação de oxidação da água segundo a Equação 1, caracterizando a oxidação indireta.



Outro agente oxidante mais fraco, como o H_2O_2 , pode ser produzido pela dimerização de $\text{M}(\bullet\text{OH})$ (Eq. 2), e o O_3 , que pode ser formado quando a molécula de água perde elétrons na superfície do ânodo (Eq. 3). Existem ainda processos eletroquímicos

oxidativos avançados (PEOA) associados ao método Fenton, no qual radicais Fe^{2+} e H_2O_2 (reagente de Fenton) são geradas completamente ou parcialmente por meio das reações com o ânodo para degradar o poluente.



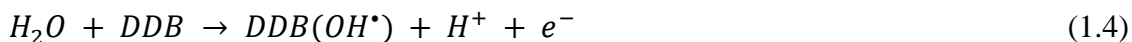
Quando é usada luz de irradiação UV ou luz solar associada ao Eletron-Fenton, esse processo é chamado foto-Eletron-Fenton ou solar foto-Eletron-Fenton (BRILLAS, 2014). Esses processos têm sido vastamente utilizados para o tratamento de efluentes contaminados com pesticidas (BRILLAS, 2014; MOREIRA et al., 2017; RODRIGO et al., 2014).

A escolha do material utilizado como ânodo em reações de oxidação eletroquímica é de extrema importância para que o tratamento seja eficaz. É importante considerar que os ânodos ativos levam à oxidação anódica direta, já os ânodos não-ativos levam a oxidação anódica indireta. Segundo Moreira *et al.* (2017) e Malpass e Motheo (2021) o **ânodo ativo** possui baixo sobrepotencial de desprendimento de oxigênio (O_2), em que o $M(^{\bullet}OH)$ é transformado em um superóxido ou óxido de alto estágio (MO) via Equação 2. O mesmo combinado com a superfície do ânodo M (par redox MO/M) age como mediador na oxidação de compostos orgânicos.

Alguns eletrodos do tipo misturas de óxidos metálicos (MOM) são ânodos ativos, Os MOMs são constituídos de um eletrodo composto de um revestimento eletroquimicamente ativo depositado em uma base metálica, onde o titânio é largamente utilizado. Esse revestimento é normalmente constituído de misturas binária de óxidos, em que um dos óxidos é um condutor e o outro é inerte, geralmente se apresenta na forma M/AO_x-BO_y em que o M é a base metálica, AO_x é o óxido condutor e BO_y é o óxido inerte do revestimento (COMNINELLIS et al., 1991; RAO et al., 2014). Dentre os materiais mais usados para tratamento de efluentes estão os eletrodos de Ti/ Ru- TiO_2 e Ti/ Ir- TiO_2 (*Dimensionally stable anode*, DSA[®]), titanato dopado com Pt, SnO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , entre outros (ALVES, 2010; MALPASS et al., 2009; SOUZA et al., 2014; VERCESI et al., 1991).

Já os **ânodos não-ativos** possuem alto sobrepotencial de desprendimento de oxigênio (O_2) e os radicais hidroxilas ($^{\bullet}OH$) são tão pouco fisissorvidos na superfície do ânodo que podem reagir com moléculas orgânicas, promovendo a mineralização delas.

Primeiro, ocorre a eletro-geração de $\bullet\text{OH}$ na superfície do eletrodo não-ativo, como o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB), durante a eletrólise da água (Eq. 4). Depois, os radicais hidroxila reagem com as moléculas orgânicas e promover a mineralização completa das mesmas (Eq. 5).



Dentre os ânodos não-ativos existentes, o eletrodo de DDB é o ânodo não-ativo mais potente que existe, devido a sua capacidade oxidativa e por isso é considerado o mais adequado para reações de oxidação anódica (MOREIRA et al., 2017a).

Vários estudos que utilizaram ânodos DDB para remoção de contaminantes relataram ter obtido eficiência próxima a 100% em termos de remoção de fenóis orgânicos, corantes, ácido acetilsalicílico, ácido fórmico oxálico e conservantes; a maioria desses estudos empregou principalmente a oxidação anódica com corrente relativamente baixa para o tratamento dos compostos de interesse (GANDINI et al., 2000; GHERARDINI et al., 2001; HE et al., 2015; LI et al., 2018; STETER et al., 2014b).

Embora o silício tenha sido amplamente utilizado como substrato para ânodos DDB devido à sua maior adesão ao filme DDB e à seu menor coeficiente de expansão térmica ($CETSi = 2,5 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) (MIAO et al., 2020), mais recentemente, outros materiais incluindo Ti, Ta e Nb, têm sido usados como substrato por apresentar boa condutividade elétrica e resistência mecânica (DE QUEIROZ et al., 2017). Alguns desses materiais, que foram empregados mais recentemente como substratos para ânodos DDB, mostraram vantagens quando comparado com o silício. Por exemplo, descobriu-se que o nióbio pode ser facilmente usado como substrato de DDB em termos de escalonamento de PEOA's para níveis industriais (DA SILVA et al., 2018; WELTER et al., 2020). Alguns estudos relatados na literatura têm demonstrado que os ânodos DDB suportados em nióbio (Nb/DDB) apresentam maior eficiência no tratamento de efluentes têxteis, medicamentos, ácidos carboxílicos e metil parabeno (AQUINO et al., 2011; ARENHART HEBERLE et al., 2019; DE QUEIROZ et al., 2017; STETER et al., 2014b).

De modo geral, os PEOAs têm sido amplamente empregados para o tratamento de contaminantes presentes na água (DA SILVA et al., 2018; GARCIA-SEGURA et al., 2018; MOREIRA et al., 2017a). Dentre as vantagens de usar esse tipo de processo para

tratamento de águas estão (GARCIA-SEGURA et al., 2018; MARTINEZ-HUITLE et al., 2015):

- Facilidade de operação;
- Possibilidade de ampliação de escala;
- Possui alta eficiência na remoção de poluentes orgânicos;
- Apresenta baixo consumo de energia, quando aplicadas baixas densidades de corrente;

Em comparação com outros processos de tratamento alternativos, descobriu-se que os PEOAs exibem alta eficiência quando se trata da remoção de contaminantes, como os carbamatos (Tabela 2.1) e os parabenos (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; DIONISIO et al., 2019b, 2020; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; PERALTA-HERNÁNDEZ et al., 2012; STETER; BRILLAS; SIRÉS, 2018).

Geração eletroquímica de oxidantes (oxidação química)

Durante décadas, tecnologias eletroquímicas têm sido avaliadas quanto ao seu uso na remediação ambiental, sendo de particular interesse nos estudos realizados para a destruição de poluentes contidos em águas residuárias (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2023; RASCHITOR et al., 2019). Uma das principais desvantagens encontradas é a necessidade de ter uma alta condutividade iônica nos resíduos a serem tratados para diminuir a tensão da célula (e, portanto, o consumo de energia) enquanto fornece oxidantes (após a oxidação de sais na superfície dos eletrodos) (DIONISIO et al., 2019b; LACASA et al., 2019; SILVA; SILVA; MOTHEO, 2021). De fato, a maioria dos trabalhos publicados na literatura (com um nível de prontidão tecnológica deficiente) baseou-se no uso de soluções sintéticas contendo cloretos, sulfato ou muitos outros tipos de eletrólitos de suporte (ARAÚJO et al., 2015; CAO et al., 2021; MORA-GOMEZ et al., 2019; SOPAJ et al., 2015). A seleção deste sal (ou de uma mistura de sais) mostrou-se de extrema importância para entender as mudanças observadas na mistura reacional durante o tratamento eletroquímico (AHN et al., 2017; COTILLAS et al., 2017; DIONISIO et al., 2019c; MORA-GÓMEZ et al., 2020; PHILLIPS; JAMES; MAGNUSON, 2018). O aumento da salinidade da água mostrou-se inadequado para processos eletroquímicos, levando a um tipo diferente de poluição de efluentes tratados,

menos perigosos, mas mais persistente no meio ambiente (BROWN; BOSTEELS; MARDEN, 2023; MELLES; CAÑEDO-ARGÜELLES; DERRY, 2023; SHEIBANI et al., 2023). A remoção de sais é um dos problemas mais desafiadores a serem enfrentados na tecnologia ambiental e, com exceção da evaporação, normalmente é necessário o uso de tecnologias aplicadas (LI et al., 2020; XU et al., 2015) como osmose reversa ou eletrodialise, que não resolve o problema completamente (ZHOU et al., 2011, 2012), produzindo dois fluxos de diferentes concentrações de sal a partir do córrego poluído, sendo o gerenciamento do fluxo de rejeição um problema complicado. O efeito crítico do eletrólito também foi demonstrado, e é amplamente reconhecido que o uso de precursores oxidantes promove altas eficiências (MARTÍNEZ-HUITLE; PANIZZA, 2018a; PANIZZA; CERISOLA, 2004). O uso de cobalto, prata e muitas outras espécies são exemplos de "assassinos" que inclusive têm sido usados em escala real para a oxidação eletroquímica indireta (EO) de resíduos reais (CLEMATIS et al., 2019; CLEMATIS; PANIZZA, 2021; ESCALONA-DURÁN et al., 2019a; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2023). De fato, em busca de novos agentes oxidantes que não deixem "impressões digitais" durante sua ação, no último ano, uma nova abordagem foi proposta: a produção eletroquímica de oxidantes gasosos em um processo separado, otimizado para ter alta eficiência, seguido pelo borbulhamento desses oxidantes nos resíduos a serem tratados. Este método permite que um eletrólito sob medida produza um oxidante forte, que é adicionado exclusivamente ao resíduo a ser tratado, afetando assim sua composição final em menor grau. Nesse contexto, dois oxidantes importantes são: o ozônio e o dióxido de cloro.

As aplicações do ozônio vêm sendo avaliadas há muito tempo, pois foram produzidas rapidamente por diferentes tecnologias (CHRISTENSEN; YONAR; ZAKARIA, 2013a; DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001; METHENITI et al., 2018; RICE, 2010; RODRÍGUEZ et al., 2008), entre os quais se destaca a descarga de corona pulso: (CUONG et al., 2019; ZHU et al., 2020). Recentemente, alternativas eletroquímicas têm sido relatadas para produzir ozônio com maior eficiência (DA SILVA et al., 2010; HU et al., 2020; MENA et al., 2023; RODRÍGUEZ-PEÑA et al., 2021e). Como resultado, podemos esperar mais aplicações de sua eficiente produção eletroquímica. Outra referências que podem servir: (ACOSTA-SANTOYO et al., 2021; SCIALDONE et al., 2015).

Da mesma forma, o dióxido de cloro parece promissor, mas requer um esforço significativo para atingir o mesmo nível de maturidade de ozônio (SALES MONTEIRO et al., 2021a). O dióxido de cloro é amplamente aplicado em Estações de Tratamento de Água (ETA) (MARTÍNEZ-HUITLE; PANIZZA, 2018b; ÖZDEMIR, 2020a; XU et al., 2022), onde é produzido quimicamente pela combinação de clorito com ácido clorídrico (TERHALLE et al., 2018b). É um desinfetante altamente eficiente e com menos contraindicações do que o cloro/hipoclorito mais utilizado, pois oxida o conteúdo orgânico da água sem produzir espécies organocloradas, evitando assim os graves problemas associados à formação de orgânicos clorados como os tri-halo-metanos, com um efeito muito negativo no meio ambiente e na saúde humana (MOSTAFA et al., 2018; ÖZDEMIR, 2020a).

Além do vasto uso do dióxido de cloro nas ETs, sua capacidade de oxidação fez com que esse oxidante tivesse uma ampla gama de aplicações não apenas em outras aplicações de desinfecção (limpeza de superfícies durante a pandemia de COVID), mas também em processos industriais onde é usado como um agente de branqueamento (JIN et al., 2006a; SCHIJVEN et al., 2019; XU et al., 2022). Além disso, um excelente potencial para uso futuro é sua aplicação na oxidação de poluentes contidos em águas residuárias (MIAO et al., 2017; MONTEIRO et al., 2021a, 2022; PADHI; SUBRAMANIAN; SATPATHY, 2019).

Bibliografia

ACOSTA-SANTOYO, Gustavo; LEÓN-FERNÁNDEZ, Luis F.; BUSTOS, Erika; CAÑIZARES, Pablo; RODRIGO, M. A.; LLANOS, Javier. On the production of ozone, hydrogen peroxide and peroxone in pressurized undivided electrochemical cells. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 390, n. 0013–4686, p. 1-7, 2021.

AHN, Yong Yoon; YANG, So Young; CHOI, Chimyung; CHOI, Wonyong; KIM, Soonhyun; PARK, Hyunwoong. Electrocatalytic activities of Sb-SnO₂ and Bi-TiO₂ anodes for water treatment: Effects of electrocatalyst composition and electrolyte. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 282, p. 57–64, 2017.

ALMEIDA, Otávio Álvares De. **Qualidade da Água de Irrigação**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2010. 234p,

ALVES, Patrícia Aparecida. **Tratamento Eletroquímico e Eletroquímico Foto-Assistido na Degradação de Efluentes da Indústria Têxtil**. 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

AMIN, Aeshna; CHAUHAN, Sateesh; DARE, Manish; BANSAL, Arvind Kumar. Degradation of parabens by *Pseudomonas beteli* and *Burkholderia latens*. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, Netherlands, v. 75, n. 2, p. 206–212, 2010.

AQUINO, José M.; PEREIRA, Gabriel F.; ROCHA-FILHO, Romeu C.; BOCCHI, Nerilso; BIAGGIO, Sonia R. Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or b-PbO₂ as anode. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 192, n. 3, p. 1275–1282, 2011.

ARAÚJO, Danyelle Medeiros De; SÁEZ, Cristina; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; CAÑIZARES, Pablo; RODRIGO, M. A. Influence of mediated processes on the removal of Rhodamine with conductive-diamond electrochemical oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 166–167, p. 454–459, 2015.

ARENHART HEBERLE, Alan Nelson; GARCÍA-GABALDÓN, Montserrat; ORTEGA, Emma María; BERNARDES, Andréa Moura; PÉREZ-HERRANZ, Valentín. Study of the atenolol degradation using a Nb/BDD electrode in a filter-press reactor. **Chemosphere**, Oxford, v. 236, p. 1-8, 2019.

BAI, Xinxin; WANG, Yan; ZHENG, Xin; ZHU, Kangmeng; LONG, Anhua; WU, Xiaogang; ZHANG, Hui. Remediation of phenanthrene contaminated soil by coupling soil washing with Tween 80, oxidation using the UV/S₂O₈²⁻ process and recycling of the surfactant. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 369, p. 1014–1023, 2019.

BETANCUR-CORREDOR, Bibiana; PINO, Nancy J.; CARDONA, Santiago; PEÑUELA, Gustavo A. Evaluation of biostimulation and Tween 80 addition for the bioremediation of long-term DDT-contaminated soil. **Journal of Environmental Sciences**, Amsterdam, v. 28, p. 101–109, 2015.

BŁEDZKA, Dorota; GROMADZIŃSKA, Jolanta; WASOWICZ, Wojciech. Parabens. From environmental studies to human health. **Environment International**, Oxford, v. 67, p. 27–42, 2014.

BOYD BARR, Dana; ANANTH, Cande V; YAN, Xiaoyong; LASHLEY, Susan; SMULIAN, John C.; LEDOUX, Thomas A.; HORE, Paromita; ROBSON, Mark G. Pesticide concentrations in maternal and umbilical cord sera and their relation to birth outcomes in a population of pregnant women and newborns in New Jersey. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, n. 4, p. 790–795, 2010.

BRILLAS, Enric; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 166–167, p. 603–643, 2015.

BROUWERS, M. M.; VAN TONGEREN, M.; HIRST, A. A.; BRETVELD, R. W.; ROELEVELD, Nel. Occupational exposure to potential endocrine disruptors: Further development of a job exposure matrix. **Occupational and Environmental Medicine**, London, v. 66, n. 9, p. 607–614, 2009.

BROWN, Phil D.; BOSTEELS, Thomas; MARDEN, Brad T. Salt load transfer and changing salinities across a new causeway breach in Great Salt Lake: Implications for adaptive management. *Lakes and Reservoirs: Science, Policy and Management for Sustainable Use*, Ogden, v. 28, n. 1, p. 1–15, 2023.

BÜNING, Bastian; RECHTENBACH, Dorothea; BEHRENDT, Joachim; OTTERPOHL, Ralf. Removal of emerging micropollutants from wastewater by nanofiltration and biofilm reactor (MicroStop). *Environmental Progress and Sustainable Energy*, Hoboken, v. 40, n. 3, p.1-9, 2021.

CALAFAT, Antonia M.; YE, Xiaoyun; WONG, Lee Yang; BISHOP, Amber M.; NEEDHAM, Larry L. Urinary concentrations of four parabens in the U.S. Population: NHANES 2005-2006. *Environmental Health Perspectives*, Research Triangle Park, v. 118, n. 5, p. 679–685, 2010.

CAO, Wanming; WU, Nannan; QU, Ruijuan; SUN, Cheng; HUO, Zongli; AJAREM, Jamaan S.; ALLAM, Ahmed A.; WANG, Zunyao; ZHU, Feng. Oxidation of benzophenone-3 in aqueous solution by potassium permanganate: kinetics, degradation products, reaction pathways, and toxicity assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, Heidelberg, v. 28, n. 24, p. 31301–31311, 2021.

CHEN, Jing; PYCKE, Benny F. G.; BROWNAWELL, Bruce J.; KINNEY, Chad A.; FURLONG, Edward T.; KOLPIN, Dana W.; HALDEN, Rolf U. Occurrence, temporal variation, and estrogenic burden of five parabens in sewage sludge collected across the United States. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 593–594, p. 368–374, 2017. a.

CHEN, Yiqun; DENG, Pinya; XIE, Pengchao; SHANG, Ran; WANG, Zongping; WANG, Songlin. Heat-activated persulfate oxidation of methyl- and ethyl-parabens: Effect, kinetics, and mechanism. *Chemosphere*, Oxford, v. 168, p. 1628–1636, 2017. b.

CHENG, Min; ZENG, Guangming; HUANG, Danlian; YANG, Chunping; LAI, Cui; ZHANG, Chen; LIU, Yang. Advantages and challenges of Tween 80 surfactant-enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 314, p. 98–113, 2017.

CHRISTENSEN, Paul Andrew; YONAR, Taner; ZAKARIA, Khalid. The Electrochemical Generation of Ozone: A Review. *Ozone: Science and Engineering*, New York, v. 35, n. 3, p. 149–167, 2013.

CLEMATIS, Davide; ABIDI, Jihen; CERISOLA, Giacomo; PANIZZA, Marco. Coupling a boron doped diamond anode with a solid polymer electrolyte to avoid the addition of supporting electrolyte in electrochemical advanced oxidation processes. *ChemElectroChem*, Weinheim, v. 6, n. 6, p. 1794–1799, 2019.

CLEMATIS, Davide; PANIZZA, Marco. Application of boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of real wastewaters. *Current Opinion in Electrochemistry*, Oxford, v. 30, p. 100844, 2021.

COCCO, Pierluigi. On the rumors about the silent spring. Review of the scientific evidence linking occupational and environmental pesticide exposure to endocrine disruption health effects. **Caderno Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 2, p. 379–402, 2002.

COMNINELLIS, Ch.; VERCESI, G. P. Problems in DSA[®] coating deposition by thermal decomposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 21, n. 2, p. 136–142, 1991.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de Março de 2005 (Retificada)**. Seção 204, 36 f. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfda_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf. Acesso em: 10 dez. 2023.

COTILLAS, Salvador; CAÑIZARES, Leonor; MUÑOZ, Martín; SÁEZ, Cristina; CAÑIZARES, Pablo; RODRIGO, Manuel A. Is it really important the addition of salts for the electrolysis of soil washing effluents? **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 246, p. 372–379, 2017.

COUTO, Hudson J. B.; MASSARANI, Guilio; BISCAIA, Evaristo C.; SANT'ANNA, Geraldo L. Remediation of sandy soils using surfactant solutions and foams. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 164, n. 2–3, p. 1325–1334, 2009.

CRISTINA, Laisa; MAIA, Candido; CEZAR, Hermano; JAMBO, Medaber. Tratamento eletroquímico de efluentes industriais – alternativa para a remoção de contaminantes e potencial aproveitamento de H₂. **Revista Matéria- suplemento**, Rio de Janeiro, p. 1-10, 2017.

CRUVUNEL, Letícia Aparecida; DUARTE, Neimar Freitas. **Análise comparativa das legislações vigentes sobre microrganismos contaminantes de água - Brasil, Estados Unidos e Espanha**. In Semana De Ciência E Tecnologia do IFMG- campus Bambuí, 8., 2013. Anais...Bambui: IFMG. Disponível em: <https://www.bambui.ifmg.edu.br/evento/images/SEP/2015/03.pdf>. Acesso em: 7 dez. 2023.

CUONG, Le Cao; NGHI, Nguyen Hoang; DIEU, Tran Vinh; OANH, Doan Thi Yen; VUONG, Dang Duc. Influence of oxygen concentration, feed gas flow rate and air humidity on the output of ozone produced by corona discharge. **Vietnam Journal of Chemistry**, Oxford, v. 57, n. 5, p. 604–608, 2019.

DA SILVA, L. M.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Green processes for environmental application. Electrochemical ozone production. **Pure and Applied Chemistry**, Berlin, v. 73, n. 12, p. 1871–1884, 2001.

DA SILVA, Leonardo M.; FRANCO, Débora V.; SOUSA, Lindomar G.; GONÇALVES, Ismael C. Characterization of an electrochemical reactor for the ozone production in electrolyte-free water. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 40, n. 4, p. 855–864, 2010.

DA SILVA, Salatiel W.; NAVARRO, Emma M. O.; RODRIGUES, Marco A. S.; BERNARDES, Andréa M.; PÉREZ-HERRANZ, Valentín. The role of the anode material and water matrix in the electrochemical oxidation of norfloxacin. **Chemosphere**, Oxford, v. 210, p. 615–623, 2018.

DE ARAÚJO, Karla C. F.; P. BARRETO, Jéssica P.; CARDOZO, Jussara C.; DOS SANTOS, Elisama Vieira; DE ARAÚJO, Danyelle M.; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Sulfate pollution: evidence for electrochemical production of persulfate by oxidizing sulfate released by the surfactant sodium dodecyl sulfate. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 16, n. 2, p. 647–652, 2018.

DE OLIVEIRA, Milina; FRIHLING, Breno Emanuel Farias; VELASQUES, Jannaina; FILHO, Fernando Jorge Corrêa Magalhães; CAVALHERI, Priscila Sabioni; MIGLIOLO, Ludovico. Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants: Occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 705, p.1-16, 2020.

DE QUEIROZ, Jorge Leandro Aquino; DA SILVA, Amison Rick Lopes; DE MOURA, Dayanne Chianca; DA SILVA, Djalma Ribeiro; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Electrochemical study of carboxylic acids with Nb-supported boron doped diamond anode. Part 1: Potentiodynamic measurements and bulk oxidations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 794, p. 204–211, 2017.

DHAKA, Sarita; KUMAR, Rahul; KHAN, Moonis Ali; PAENG, Ki Jung; KURADE, Mayur B.; KIM, Sun Joon; JEON, Byong Hun. Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 321, p. 11–19, 2017.

DIAMANTI-KANDARAKIS, Evanthia; BOURGUIGNON, Jean-pierre; GIUDICE, Linda C.; HAUSER, Russ; PRINS, Gail S.; SOTO, Ana M.; ZOELLER, R. Thomas; GORE, Andrea C. Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. **Endocrine Reviews**, Cary, v. 30, p. 293–342, 2009.

DIONISIO, Dawany; MOTHEO, Artur de Jesus; SÁEZ, Cristina.; RODRIGO, Manuel Andrés. Effect of the electrolyte on the electrolysis and photoelectrolysis of synthetic methyl paraben polluted wastewater. **Separation and Purification Technology**, London, v. 208, p. 201–207, 2019. a.

DIONISIO, Dawany; MOTHEO, Artur J.; SÁEZ, Cristina; CANIZARES, Pablo; RODRIGO, Manuel A. Coupling ultrasound to the electro-oxidation of methyl paraben synthetic wastewater: Effect of frequency and supporting electrolyte. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 6, n. 4, p. 1199–1205, 2019. b.

DIONISIO, Dawany; SANTOS, Lucas H. E.; RODRIGO, Manuel A.; MOTHEO, Artur J. Electro-oxidation of methyl paraben on DSA[®]-Cl₂: UV irradiation, mechanistic aspects and energy consumption. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 338, p. 135901, 2020.

DOMINGUEZ, Carmen M.; ROMERO, Arturo; SANTOS, Aurora. Selective removal of chlorinated organic compounds from lindane wastes by combination of nonionic surfactant soil flushing and Fenton oxidation. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 376, p. 120009, 2019.

DOS SANTOS, Elisama Vieira; SÁEZ, Cristina; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos Alberto; CAÑIZARES, Pablo; RODRIGO, Manuel Andres. Combined soil washing and CDEO for the removal of atrazine from soils. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 300, n. 0304–3894, p. 129–134, 2015.

ENRIC BRILLAS. Electro-Fenton, UVA Photoelectro-Fenton, and Solar Photoelectro-Fenton Treatments of Organics in Waters Using a Boron-Doped Diamond Anode: A Review. **Journal of the Mexican Chemical Society**, Mexico City, v. 58, n. 3, p. 239–255, 2014.

ESCALONA-DURÁN, Florymar; VILLEGAS-GUZMAN, Paola; DOS SANTOS, Elisama Vieira; DA SILVA, Djalma Ribeiro; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Intensification of petroleum elimination in the presence of a surfactant using anodic electrochemical treatment with BDD anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Nanjing, v. 832, p. 453–458, 2019.

FAN, Chihhao; WANG, Hsin-Chih. Degradation of Methyl Paraben by the Aerated Pebble-bed Biofilm System. **APCBEE Procedia**, Kowloon, v. 1, p. 299–303, 2012.

FERNANDEZ-SANROMAN, Angel; ACEVEDO-GARCÍA, Valeria; PAZOS, Marta; SANROMÁN, M. Angeles; ROSALES, Emilio. Removal of sulfamethoxazole and methylparaben using hydrocolloid and fiber industry wastes: Comparison with biochar and laccase-biocomposite. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 271, p. 1–12, 2020.

FLAHERTY, Ryan J.; NSHIME, Bertil; DELAMARRE, Michael; DEJONG, Sam; SCOTT, Pamela; LANTZ, Andrew W. Cyclodextrins as complexation and extraction agents for pesticides from contaminated soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 91, n. 7, p. 912–920, 2013.

GANDINI, D.; MAHÉ, E.; MICHAUD, P. A.; HAENNI, W.; PERRET, A.; COMNINELLIS, Ch. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, Netherlands, v. 30, n. 12, p. 1345–1350, 2000.

GAO, Yan Fei; YANG, Hong; ZHAN, Xin Hua; ZHOU, Li Xiang. Scavenging of BHCs and DDTs from soil by thermal desorption and solvent washing. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 20, n. 3, p. 1482–1492, 2013.

GARCIA-SEGURA, Sergi; OCON, Joey D.; CHONG, Meng Nan. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, London, v. 113, p. 48–67, 2018.

GHERARDINI, L.; MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; COMNINELLIS, Ch.; VATISTAS, N. Electrochemical Oxidation of 4-Chlorophenol for Wastewater

Treatment: Definition of Normalized Current Efficiency (ϕ). **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 148, n. 6, p. D78-D82, 2001.

GOMES, João F. LEAL, Inês; BEDNARCZYK, Katarzyna; GMUREK, Marta; STELMACHOWSKI, Marek; DIAK, Magdalena; EMÍLIA QUINTA-FERREIRA, M.; COSTA, Raquel; QUINTA-FERREIRA, Rosa M.; MARTINS, Rui C. Photocatalytic ozonation using doped TiO₂ catalysts for the removal of parabens in water. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 609, p. 329–340, 2017.

GOMES, João; LINCHO, João; MAZIERSKI, Paweł; MIODYŃSKA, Magdalena; ZALESKA-MEDYŃSKA, Adriana; MARTINS, Rui C. Unexpected effect of ozone on the paraben's mixture degradation using TiO₂ supported nanotubes. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 743, p. 1-13, 2020.

GRGUR, Branimir N.; MIJIN, Dušan Ž. A kinetics study of the methomyl electrochemical degradation in the chloride containing solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 147, p. 429–438, 2014.

GUO, Ying; KANNAN, Kurunthachalam. A survey of phthalates and parabens in personal care products from the United States and its implications for human exposure. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 47, n. 24, p. 14442–14449, 2013.

HARVEY, Philip W.; EVERETT, David J. Parabens detection in different zones of the human breast: Consideration of source and implications of findings. **Journal of Applied Toxicology**, Oxford, v. 32, n. 5, p. 305–309, 2012.

HE, Yapeng; HUANG, Weimin; CHEN, Rongling; ZHANG, Wenli; LIN, Haibo. Improved electrochemical performance of boron-doped diamond electrode depending on the structure of titanium substrate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 758, p. 170–177, 2015.

HENA, Sufia; GUTIERREZ, Leonardo; CROUÉ, Jean Philippe. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) from wastewater using microalgae: A review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 403, p. 1-26, 2021.

HONDA, Masato; ROBINSON, Morgan; KANNAN, Kurunthachalam. Parabens in human urine from several Asian countries, Greece, and the United States. **Chemosphere**, Oxford, v. 201, p. 13–19, 2018.

HU, Yisong; ZANG, Ying; YANG, Yuan; DUAN, Ao; WANG, Xiaochang C.; NGO, Huu Hao; LI, Yu You; DU, Runda. Zero-valent iron addition in anaerobic dynamic membrane bioreactors for preconcentrated wastewater treatment: Performance and impact. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 742, p. 1-12, 2020.

JIN, Dong Seop; DESHWAL, Bal Raj; PARK, Young Seong; LEE, Hyung Keun. Simultaneous removal of SO₂ and NO by wet scrubbing using aqueous chlorine dioxide solution. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 135, p. 412–417, 2006.

KARTHIKRAJ, Rajendiran; VASU, Anuji K.; BALAKRISHNA, Keshava; SINHA, Ravindra K.; KANNAN, Kurunthachalam. Occurrence and fate of parabens and their metabolites in five sewage treatment plants in India. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 593–594, p. 592–598, 2017.

KHAN ACADEMY. Para todos os alunos, todas as salas de aula. **Resultados reais. Distribuição da água na Terra**. KHAN: São Paulo: Fundação Lemann, 2023. Disponível em: <https://pt.khanacademy.org/science/5-ano/matria-e-energia-a-gua-na-terra/a-agua-na-terra/a/distribuicao-da-agua-na-terra>. Acesso em: 7 dez. 2023.

KOUL, Bhupendra; TAAK, Pooja; KOUL, Bhupendra; TAAK, Pooja. Soil Pollution: Causes and Consequences In: **Biotechnological Strategies for Effective Remediation of Polluted Soils**, Singapura: Springer Singapore, 2018. p. 1–37. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-13-2420-8_1. Acesso em: 3 abr. 2021.

KUMAR, Amit; SHALINI; SHARMA, Gaurav; NAUSHAD, Mu; KUMAR, Ajay; KALIA, Susheel; GUO, Changsheng; MOLA, Genene Tessema. Facile hetero-assembly of superparamagnetic Fe₃O₄/BiVO₄ stacked on biochar for solar photo-degradation of methyl paraben and pesticide removal from soil. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Amsterdam, v. 337, p. 118–131, 2017.

KUMAR, Manish; SRIDHARAN, Srinidhi; SAWARKAR, Ankush D.; SHAKEEL, Adnan; ANERAO, Prathmesh; MANNINA, Giorgio; SHARMA, Prabhakar; PANDEY, Ashok. Current research trends on emerging contaminants pharmaceutical and personal care products (PPCPs): A comprehensive review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 859, p. 1-20, 2023.

LACASA, E.; COTILLAS, S.; SAEZ, C.; LOBATO, J.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Environmental applications of electrochemical technology. What is needed to enable full-scale applications? **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 16, p. 149–156, 2019.

LEBEDEV, Albert T.; MAZUR, Dmitrii M.; ARTAEV, Viatcheslav B.; TIKHONOV, Georgy Y. Better screening of non-target pollutants in complex samples using advanced chromatographic and mass spectrometric techniques. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 18, n. 5, p. 1753–1760, 2020.

LI, Haoran; YAN, Zhe; LI, Yan; HONG, Wenpeng. Latest development in salt removal from solar-driven interfacial saline water evaporators: Advanced strategies and challenges. **Water Research**, Oxford, v. 177, n. 115770, p. 1–19, 2020.

LI, Xiaojie; LI, Hongji; LI, Mingji; LI, Cuiping; SUN, Dazhi; LEI, Yingjie; YANG, Baohe. Preparation of a porous boron-doped diamond/Ta electrode for the electrocatalytic degradation of organic pollutants. **Carbon**, Oxford, v. 129, p. 543–551, 2018.

LIN, Ziqiu; ZHANG, Wenping; PANG, Shimei; HUANG, Yaohua; MISHRA, Sandhya; BHATT, Pankaj; CHEN, Shaohua. Current Approaches to and Future Perspectives on

Methomyl Degradation in Contaminated Soil/Water Environments. **Molecules**, Basel, v. 25, n. 3, p. 738, 2020.

LIU, J.; ZHAO, L.; LIU, Q.; LI, J.; QIAO, Z.; SUN, P.; YANG, Y. A critical review on soil washing during soil remediation for heavy metals and organic pollutants. **International Journal of Environmental Science and Technology**, Tehran, p. 1–24, 2021.

MAKIHATA, Nobuko M.; KAWAMOTO, Tatsuhiko K.; TERANISHI, Kiyoshi T. Simultaneous Analysis of Carbamate Pesticides in Tap and Raw Water by LC / ESI / MS. **Analytical sciences**, Tokyo, v. 19, p. 543–549, 2003.

MALPASS, Geoffrey Roger Pointer; MIWA, Douglas Waychi; MIWA, Adriana Cristina Poli; MACHADO, Sergio Antonio Spinola; MOTHEO, Artur de Jesus. Study of photo-assisted electrochemical degradation of carbaryl at dimensionally stable anodes (DSA[®]). **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 167, n. 1–3, p. 224–229, 2009.

MAO, Qianhui; LI, Qi; LI, Huimin; YUAN, Shoujun; ZHANG, Jibiao. Oxidative paraben removal with chlorine dioxide: Reaction kinetics and mechanism. **Separation and Purification Technology**, London, v. 237, p. 116327, 2020.

MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; RODRIGO, Manuel A.; SIRÉS, Ignasi; SCIALDONE, Onofrio. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: A critical review. **Chemical Reviews**, Washington, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 2015.

MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; RODRIGO, Manuel A.; SIRÉS, Ignasi; SCIALDONE, Onofrio. A critical review on latest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 328, p. 1-60, 2023.

MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos Alberto; PANIZZA, Marco. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 11, p. 62–71, 2018. b. DOI: 10.1016/J.COEELEC.2018.07.010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451910318301212>. Acesso em: 1 ago. 2019.

MELLES, Stephanie J.; CAÑEDO-ARGÜELLES, Miguel; DERRY, Alison M. Documenting the impacts of increasing salinity in freshwater and coastal ecosystems: Introduction to the special issue. **Limnology And Oceanography Letters**, Hoboken, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2023.

MENA, Ismael F.; MONTIEL, Miguel A.; SÁEZ, Cristina; RODRIGO, Manuel A. Improving performance of proton-exchange membrane (PEM) electro-ozonizers using 3D printing. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 464, n. February, p. 0–7, 2023.

METHENITI, Maria Evangelia; FRONTISTIS, Zacharias; RIBEIRO, Rui S.; SILVA, Adrián M. T.; FARIA, Joaquim L.; GOMES, Helder T.; MANTZAVINOS, Dionissios.

Degradation of propyl paraben by activated persulfate using iron-containing magnetic carbon xerogels: investigation of water matrix and process synergy effects.

Environmental Science and Pollution Research, Heidelberg, v. 25, n. 35, p. 34801–34810, 2018.

MIAO, Dongtian; LIU, Ting; YU, Yanglei; LI, Songbo; LIU, Guoshuai; CHEN, Yin hao; WEI, Qiuping; ZHOU, Kechao; YU, Zhiming; MA, Li. Study on degradation performance and stability of high temperature etching boron-doped diamond electrode.

Applied Surface Science, Amsterdam, v. 514, p. 1-10, 2020.

MIAO, H. F.; HAN, H. H.; JI, X. P.; LU, M. F.; HUANG, Z. X.; RUAN, W. Q.

Oxidative transformation of oxcarbazepine by Cl₂, ClO₂ and O₃: Characteristics and pathways. **Water Science and Technology: Water Supply**, London, v. 17, n. 1, p. 84–94, 2017.

MNIF, Wissem; IBN, Aziza; HASSINE, Hadj; BOUAZIZ, Aicha; BARTEGI, Aghleb; THOMAS, Olivier. Effect of Endocrine Disruptor Pesticides: A Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Basel, v. 8, p. 2265–2303, 2011.

MONTEIRO, Mayra K. S.; MORATALLA, Ángela; SÁEZ, Cristina; DOS SANTOS, Elisama V.; RODRIGO, Manuel A. Production of chlorine dioxide using hydrogen peroxide and chlorates. **Catalysts**, Basel, v. 11, n. 12, p. 1-10, 2021.

MONTEIRO, Mayra Kerolly Sales; MORATALLA, Ángela; SÁEZ, Cristina; SANTOS, Elisama Vieira Dos; RODRIGO, Manuel Andrés. Towards the production of chlorine dioxide from electrochemically in-situ produced solutions of chlorate. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 97, n. 8, p. 2024–2031, 2022.

MORA-GÓMEZ, J.; GARCÍA-GABALDÓN, M.; CARRILLO-ABAD, J.; MONTAÑÉS, M. T.; MESTRE, S.; PÉREZ-HERRANZ, V. Influence of the reactor configuration and the supporting electrolyte concentration on the electrochemical oxidation of Atenolol using BDD and SnO₂ ceramic electrodes. **Separation and Purification Technology**, London, v. 241, p. 1-10, 2020.

MORA-GOMEZ, J.; ORTEGA, E.; MESTRE, S.; PÉREZ-HERRANZ, V.; GARCÍA-GABALDÓN, M. Electrochemical degradation of norfloxacin using BDD and new Sb-doped SnO₂ ceramic anodes in an electrochemical reactor in the presence and absence of a cation-exchange membrane. **Separation and Purification Technology**, London, v. 208, p. 68–75, 2019.

MOREIRA, Francisca C.; BOAVENTURA, Rui A. R.; BRILLAS, Enric; VILAR, Vítor J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 202, p. 217–261, 2017.

MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 586, p. 576–597, 2017.

MOSTAFA, Ehab; REINSBERG, Philip; GARCIA-SEGURA, Sergi; BALTRUSCHAT, Helmut. Chlorine species evolution during electrochlorination on boron-doped diamond anodes: In-situ electrogeneration of Cl_2 , Cl_2O and ClO_2 . **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 281, p. 831–840, 2018.

MOUSSET, Emmanuel; OTURAN, Mehmet A.; VAN HULLEBUSCH, Eric D.; GUIBAUD, Gilles; ESPOSITO, Giovanni. Soil washing/flushing treatments of organic pollutants enhanced by cyclodextrins and integrated treatments: State of the art. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, New York, v. 44, n. 7, p. 705–795, 2014.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: A review. **Engineering Geology**, Amsterdam, v. 60, n. 1–4, p. 371–380, 2001.

NIE, Jing; SUN, Yuqing; ZHOU, Yaoyu; KUMAR, Manish; USMAN, Muhammad; LI, Jiangshan; SHAO, Jihai; WANG, Lei; TSANG, Daniel C. W. Bioremediation of water containing pesticides by microalgae: Mechanisms, methods, and prospects for future research. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 707, p. 136080, 2020.

OHNISHI, Takahiro; YOSHIDA, Tomohisa; IGARASHI, Arisa; MUROI, Masashi; TANAMOTO, Ken-ichi. Effects of possible endocrine disruptors on MyD88-independent TLR4 signaling. **FEMS Immunology and Medical Microbiology**, Chichester, v. 52, p. 293–295, 2008.

OTURAN, Mehmet A.; AARON, Jean-Jacques. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, New York, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2014.

ÖZDEMİR, Kadir. Chlorine and chlorine dioxide oxidation of natural organic matter in water treatment plants. **Environment Protection Engineering**, Wroclaw, v. 46, n. 4, p. 87–97, 2020.

PADHI, R. K.; SUBRAMANIAN, S.; SATPATHY, K. K. Formation, distribution, and speciation of DBPs (THMs, HAAs, ClO_2^- , and ClO_3^-) during treatment of different source water with chlorine and chlorine dioxide. **Chemosphere**, Oxford, v. 218, p. 540–550, 2019.

PAI, Chih Wei; LEONG, Dexter; CHEN, Chia Yang; WANG, Gen Shuh. Occurrences of pharmaceuticals and personal care products in the drinking water of Taiwan and their removal in conventional water treatment processes. **Chemosphere**, Oxford, v. 256, p. 1–9, 2020.

PANIZZA, Marco; CERISOLA, Giacomo. Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 38, n. 20, p. 5470–5475, 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es049730n>. Acesso em: 14 abr. 2023.

PAZ, Vital Pedro da Silva; TEODORO, Reges Eduardo Franco; MENDONÇA, Fernando Campos. Recursos hídricos, agricultura irrigada e meio ambiente. **Revista**

Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, v. 4, n. 3, p. 465–473, 2000.

PENA, Rodolfo Alves. **Distribuição da água no mundo**. 2023. Disponível em: <https://brasilescola.uol.com.br/geografia/distribuicao-agua-no-mundo.htm>. Acesso em: 7 dez. 2023.

PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M.; MÉNDEZ-TOVAR, M.; GUERRA-SÁNCHEZ, R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. a.; NAVA, J. L. A brief review on environmental application of boron doped diamond electrodes as a new way for electrochemical incineration of synthetic dyes. **International Journal of Electrochemistry**, London, v. 2012, p. 1–18, 2012.

PHILLIPS, Rebecca B.; JAMES, Ryan R.; MAGNUSON, Matthew L. Electrolyte selection and microbial toxicity for electrochemical oxidative water treatment using a boron-doped diamond anode to support site specific contamination incident response. **Chemosphere**, Oxford, v. 197, p. 135–141, 2018.

POINTER MALPASS, Geoffroy Roger; MOTHEO, Artur de Jesus. Recent advances on the use of active anodes in environmental electrochemistry. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 27, n. 100689, p. 1–13, 2021.

PRIYA, A. K.; GNANASEKARAN, Lalitha; RAJENDRAN, Saravanan; QIN, Jiaqian; VASSEGHIAN, Yasser. Occurrences and removal of pharmaceutical and personal care products from aquatic systems using advanced treatment- A review. **Environmental Research**, Maryland Heights, v. 204, p. 1–15, 2022.

RAO, Anantha N. Subba; VENKATARANGAIAH, Venkatesha T. Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment. **Environmental Science Pollution Research**, Heidelberg, v. 21, p. 3197–3217, 2014.

RASCHITOR, A.; LLANOS, J.; RODRIGO, M. A.; CAÑIZARES, P. Combined electrochemical processes for the efficient degradation of non-polar organochlorine pesticides. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 248, n. 0301–4797, p. 1–7, 2019.

RAUN ANDERSEN, Helle; VINGGAARD, Anne Marie; HØJ RASMUSSEN, Thomas; GJERMANDSEN, Irene Marianne; CECILIE BONEFELD-JØRGENSEN, Eva. Effects of currently used pesticides in assays for estrogenicity, androgenicity, and aromatase activity in vitro. **Toxicology and Applied Pharmacology**, Maryland Heights, v. 179, n. 1, p. 1–12, 2002.

RICE, Rip G. Applications of ozone for industrial wastewater treatment — A review. **The Journal of the International Ozone Association**, New York, v. 18, n. 6, p. 477–515, 2010. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919512.1997.10382859>. Acesso em: 18 abr. 2023.

- RODRIGO, Manuel. Andrés.; OTURAN, Mehmet. A.; OTURAN, Nihal. Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water: A review. **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, n. 17, p. 8720–8745, 2014.
- RODRÍGUEZ, A.; ROSAL, R.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; MEZCUA, M.; AGÜERA, A.; HERNANDO, M. D.; LETÓN, P.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; GARCÍA-CALVO, E. Ozone-Based Technologies in Water and Wastewater Treatment. **Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste**, Madrid, v. 5, p. 127–175, 2008.
- RODRÍGUEZ-PEÑA, Mayra; BARRIOS PÉREZ, José Antonio; LLANOS, Javier; SÁEZ, Cristina; RODRIGO, Manuel Andrés; BARRERA-DÍAZ, Carlos Eduardo. New insights about the electrochemical production of ozone. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 27, p. 100697, 2021.
- ROUT, Prangya R.; ZHANG, Tian C.; BHUNIA, Puspendu; SURAMPALLI, Rao Y. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 753, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720355194>. Acesso em: 22 jan. 2024.
- SERVIÇO AUTONOMO DE ÁGUA E ESGOTO DE SÃO CARLOS. **Estações de tratamento de água (ETA)**. São Carlos: SAAE, 2021. Disponível em: <https://saesaocarlos.com.br/wp/servicos/agua/estacoes-de-tratamento-de-agua-eta/>. Acesso em: 09 dez. 2023.
- SALES MONTEIRO, Mayra Kerolly; SALES MONTEIRO, Mayara Maria; DE MELO HENRIQUE, André Miller; LLANOS, Javier; SAEZ, Cristina; DOS SANTOS, Elisama Vieira; RODRIGO, Manuel Andrés. A review on the electrochemical production of chlorine dioxide from chlorates and hydrogen peroxide. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 27, n. 100685, p. 1–15, 2021.
- SCHIJVEN, Jack; TEUNIS, Peter; SUYLEN, Trudy; KETELAARS, Henk; HORNSTRA, Luc; RUTJES, Saskia. QMRA of adenovirus in drinking water at a drinking water treatment plant using UV and chlorine dioxide disinfection. **Water Research**, Oxford, v. 158, p. 34–45, 2019.
- SCIALDONE, Onofrio; GALIA, Alessandro; GATTUSO, Carolina; SABATINO, Simona; SCHIAVO, Benedetto. Effect of air pressure on the electro-generation of H₂O₂ and the abatement of organic pollutants in water by electro-Fenton process. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 182, p. 775–780, 2015.
- SELBORNE, Lord. **A Ética do Uso da Água Doce**: Um levantamento. Brasília: UNESCO Brasil, 2001. 80p.
- SEVERO, Eduardo Stringini; MARINS, Aline Teixeira; CEREZER, Cristina; COSTA, Dennis; NUNES, Mauro; PRESTES, Osmar Damian; ZANELLA, Renato; LORO, Vania Lucia. Ecological risk of pesticide contamination in a Brazilian river located near a rural area: A study of biomarkers using zebrafish embryos. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Philadelphia, v. 190, p. 1-9, 2020.

SHEIBANI, Sorour; ATAIE-ASHTIANI, Behzad; SAFAIE, Ammar; MOSSA HOSSEINI, Seiyed. Coupled water and salt balance models for Lake Urmia: Salt precipitation and dissolution effects. **Journal of Great Lakes Research**, Philadelphia, v. 49, n. 3, p. 581–595, 2023.

SILVA, Leticia M.; SILVA, Livia R.; MOTHEO, Artur J. Using niobium/BDD anode-based multi-cell flow reactor for the electrochemical oxidation of methyl paraben in the presence of surfactants. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 44, n. 102439, p. 1–9, 2021.

SILVA, LUANA ALVES; FERREIRA, YANE KARLA; PRADO, Aline Alves Oliveira; SANTOS; SILVA, DANIEL PEREIRA; RUZENE, Denise Santos; Perspectivas e Aplicações de Agentes Surfactantes. **Simpósio de Engenharia de Produção de Sergipe**, Aracaju, v. 7, p. 506–516, 2015. Disponível em: www.simprod.ufs.br. Acesso em: 21 out. 2021.

SOARES, Dayane Fonseca; FARIA, Anízio Márcio; ROSA, André Henrique. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 2, p. 277–284, 2016. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522017000200277&lng=pt&tlng=pt. Acesso em: 19 Jan. 2024.

SOPAJ, Flamur; RODRIGO, Manuel A.; OTURAN, Nihal; PODVORICA, Fetah I.; PINSON, Jean; OTURAN, Mehmet A. Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 262, p. 286–294, 2015.

SOUZA, Fernanda L.; AQUINO, José M.; MIWA, Douglas W.; RODRIGO, Manuel A.; MOTHEO, Artur J. Electrochemical degradation of dimethyl phthalate ester on a DSA[®] electrode. In: **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 492–501, 2014.

STETER, Juliana R.; BRILLAS, Enric; SIRÉS, Ignasi. Solar photoelectro-Fenton treatment of a mixture of parabens spiked into secondary treated wastewater effluent at low input current. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 224, p. 410–418, 2018.

STETER, Juliana R.; ROCHA, Robson S.; DIONÍSIO, Dawany; LANZA, Marcos R. V.; MOTHEO, Artur J. Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 117, p. 127–133, 2014.

SURANA, Deepti; GUPTA, Juhi; SHARMA, Satyawati; KUMAR, Sunil; GHOSH, Pooja. A review on advances in removal of endocrine disrupting compounds from aquatic matrices: Future perspectives on utilization of agri-waste based adsorbents. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 826, p. 154129, 2022.

TAY, Kheng Soo; RAHMAN, Noorsaadah Abd; ABAS, Mhd Radzi Bin. Ozonation of parabens in aqueous solution: Kinetics and mechanism of degradation. **Chemosphere**, Oxford, v. 81, n. 11, p. 1446–1453, 2010.

TERHALLE, Jens; KAISER, Pascal; JÜTTE, Mischa; BUSS, Johanna; YASAR, Sermin; MARKS, Robert; UHLMANN, Helmut; SCHMIDT, Torsten C.; LUTZE, Holger V. Chlorine Dioxide - Pollutant Transformation and Formation of Hypochlorous Acid as a Secondary Oxidant. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 52, n. 17, p. 9964–9971, 2018.

VERCESI, G. P.; ROLEWICZ, J.; COMMINELLIS, Ch.; HINDER, J. Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes: Choice of base metal. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 176, n. C, p. 31-47, 1991.

VILLA, Ricardo D.; TROVÓ, Alam G.; NOGUEIRA, Raquel F. Pup. Soil remediation using a coupled process: soil washing with surfactant followed by photo-Fenton oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 174, n. 1–3, p. 770–775, 2010.

WANG, Shizong; WANG, Jianlong; SUN, Yuliang. Degradation of chlorinated paraben by integrated irradiation and biological treatment process. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 189, p. 29–35, 2017.

WELTER, Júlia Bitencourt; DA SILVA, Salatiel Wohlmuth; SCHNEIDER, Daniela Eduarda; RODRIGUES, Marco Antônio Siqueira; FERREIRA, Jane Zoppas. Performance of Nb/BDD material for the electrochemical advanced oxidation of prednisone in different water matrix. **Chemosphere**, Oxford, v. 248, p. 126062, 2020.

XU, Donghai; HUANG, Chuanbao; WANG, Shuzhong; LIN, Guike; GUO, Yang. Salt deposition problems in supercritical water oxidation. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 279, p. 1010–1022, 2015.

XU, Meng Yuan; LIN, Yi Li; ZHANG, Tian Yang; HU, Chen Yan; TANG, Yu Lin; DENG, Jing; XU, Bin. Chlorine dioxide-based oxidation processes for water purification: A review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 436, p. 1-13, 2022.

YE, Mao YANG, Xing Lun; SUN, Ming Ming; BIAN, Yong Rong; WANG, Fang; GU, Cheng Gang; WEI, Hai Jiang; SONG, Yang; WANG, Lei; JIN, Xin; JIANG, Xin. Use of organic solvents to extract organochlorine pesticides (OCPS) from aged, contaminated soils. **Pedosphere**, Beijing, v. 23, n. 1, p. 10–19, 2013.

ZHOU, Minghua; LIU, Liang; JIAO, Yongli; WANG, Qian; TAN, Qingqing. Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes. **Desalination**, Tianjin, China, v. 277, n. 1–3, p. 201–206, 2011.

ZHOU, Minghua; TAN, Qingqing; WANG, Qian; JIAO, Yongli; OTURAN, Nihal; OTURAN, Mehmet A. Degradation of organics in reverse osmosis concentrate by electro-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 215–216, p. 287–293, 2012.

ZHU, Yong; CHEN, Chen; SHI, Jianwei; SHANGGUAN, Wenfeng. A novel simulation method for predicting ozone generation in corona discharge region. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 227, p. 1-14, 2020.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Como mencionado anteriormente, os trabalhos descritos nesta tese foram desenvolvidos no Laboratório de Eletroquímica Interfacial e Ambiental do Instituto de Química de São Carlos (São Carlos, Brasil) e no Laboratório de Engenharia Eletroquímica e Meio Ambiente no Edifício San Alberto Magno da Universidade de Castilla-La Mancha (Ciudad Real, Espanha). Os eletrodos e células utilizadas, assim como a configuração experimental foram descritas nos Capítulos 4, 5, 6 e 7 desta tese. Assim, a seguir serão descritos os reagentes e procedimentos analíticos necessários para o desenvolvimento de cada Capítulo de resultados desta Tese.

3.1. Reagentes

3.1.1. Reagentes usados para degradação de poluentes com reator de cinco células com ânodos de Nb/DDB.

Os reagentes utilizados para o preparo dos efluentes foram: água ultrapura (Milli-Q™ Millipore; resistividade > 18 MΩ), 200 mg L⁻¹ ou 1,3 mol L⁻¹ de metil parabeno (CAS: 99-76-3, 99%, Sigma-Aldrich), 500 mg L⁻¹ de bicarbonato de sódio (CAS: 144-55-8, P.A, Synth), dodecil sulfato de sódio - SDS (CAS: 151-21-3, P.A, Sigma-Aldrich), brometo de hexadeciltrimetilamônio - CTAB (CAS: 57-09-0, P.A, Sigma-Aldrich) e Genapol C-100 - Genapol (CAS: 61791-13-7, P.A, Sigma-Aldrich); todos os surfactantes foram utilizados em diferentes concentrações considerando as respectivas concentrações micelares críticas (CMCs), citadas posteriormente no Capítulo 4. Para ajuste de pH foram usadas soluções de 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio (CAS: 1310-73-2, P.A, Quemis) e 0,5 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico (CAS: 7664-93-9, P.A, Êxodo científica). Para os experimentos com agrotóxico, foi utilizado 0,1 x 10⁻³ mol L⁻¹ de metomil (CAS:16752-77-5, P.A, Sigma-Aldrich).

3.1.2. Reagentes usados para os trabalhos de geração de oxidantes na Espanha

Para a geração de oxidantes, foram utilizados água deionizada (sistema Millipore Milli-Q®, com resistividade de 18,2 MΩ.cm a 25 °C e COT:2 ppb) e os seguintes reagentes padrão analítico (P.A.): cloreto de sódio (CAS: 7647-14-5, 99,5%, PanReac), perclorato de sódio (CAS:7601-89-0, 98%, Sigma-Aldrich), ácido perclórico (CAS:7601-90-3 , 70%, Sigma-Aldrich) e solução de oxissulfato de titânio (IV) (CAS:13825-74-6,

1,9-2,1%, Sigma-Aldrich), esse último foi utilizado como indicador para medição de H₂O₂.

Tabela 3.1. Composição dada pelo fabricante do composto comercial contendo metomil.

Compostos	C (g L ⁻¹)	C (% m/v)
Metomil	215	21,5
Etanol	420	42,0
Outros ingredientes	324	32,4

Fonte: Bula do composto comercial.

Para a quantificação dos oxidantes, foi utilizada uma titulação iodométrica baseada na oxidação do iodeto de potássio, (CAS:7681-11-0, 99,9 %, Merk) em excesso, onde as amostras foram acidificadas com ácido sulfúrico (20% v/v), para posterior reação com 0,001 mol L⁻¹ tiosulfato de sódio (CAS:7772-98-7, 99,5 %, Scharlab) em titulador automático Metrohm. O metomil pestanal comprado no Brasil (CAS:16752-77-5, P.A, Sigma-Aldrich) também foi usado na Espanha para fins de calibração. O composto comercial descrito na Tabela 3.1 foi empregado para degradação em soluções aquosas.

3.2. Técnicas analíticas

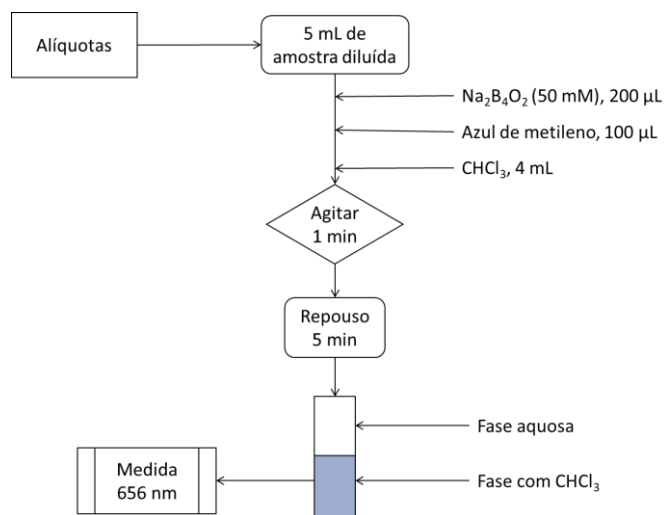
3.2.1. Análise de Metil Parabeno (MeP)

A análise de MeP foi realizada por meio de espectrofotometria, utilizando um espectrofotômetro Multispec 1501 da Shimadzu. Para análise desse composto, as amostras precisaram ser diluídas em 13,5 vezes (160 µL de amostra para 2 mL de água). Os espectros foram registrados na faixa de onda de 200 a 800 nm. Dada a variação do pico de MeP com o pH, foram necessárias duas curvas de calibração do MeP, levando em consideração o comprimento de onda máximo para cada pH estudado ($\lambda_{m\acute{a}x}$). Sendo assim, $\lambda_{m\acute{a}x} = 255$ nm foi empregado para pH de 3 e 8, enquanto $\lambda_{m\acute{a}x} = 296$ nm foi empregado para o pH 11 (BENTO et al., 2018; NAIK; NANDIBEWOR, 2014). Para medição do pH inicial e final das amostras foi utilizado um pHmetro BEL Engenharia modelo W3B.

3.2.2. Análise do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS)

Para análise de SDS foi adotada a metodologia simplificada de JURADO *et al.* (2006) (JURADO *et al.*, 2006), a qual consiste em reagir o SDS com fenolftaleína

Figura 3.1. Esquema representativo do método de extração do SDS para leitura no espectrofotômetro de UV-Vis.



Fonte: Adaptado de Jurado *et al.* (JURADO *et al.*, 2006).

alcoólica e tetraborato de sódio, para então realizar uma extração líquido-líquido onde o complexo formado é extraído para fase orgânica (clorofórmio). Por fim, a fase orgânica obtida é diluída e a leitura da amostra é realizada em 656 nm. Assim, em um tubo de ensaio de 10 mL, a amostra contendo o SDS foi diluída 100 vezes, em seguida foi adicionado 200 μL da solução de tetraborato de sódio, 4 a 6 gotas de fenolftaleína, 100 μL de azul de metileno e 4 mL de clorofórmio. Em seguida, o tubo foi agitado vigorosamente por 1 min e deixado em repouso por 5 min, para realização da leitura com um espectrofotômetro (UV - VIS) MultiSpec 1501 da Shimadzu no comprimento de onda de 656 nm, conforme demonstrado na Figura 3.1.

3.2.3. Análise de metomil

A análise de metomil foram realizadas utilizando o método de cromatográfica líquida de alta eficiência (CLAE). Para isso foi utilizado uma coluna do tipo Zorbax C18,

fase móvel composta por acetonitrila: água (40:60, v/v), fluxo de 0,6 ml min⁻¹, 40 °C, volume de injeção de 20 µL e $\lambda_{\text{máx}}=233$ nm.

3.2.4. Monitoramento de íons persulfato

Para realizar o monitoramento de íons persulfato de amostras diluídas foi adotada a metodologia sugerida por LIANG *et al.* (2008) (LIANG *et al.*, 2008). Este método foi utilizado para analisar as amostras de MeP na presença do surfactante aniônico (SDS) e de metomil em meio ácido. Este método, demonstrado na Figura 3.2, se baseia na oxidação química *in situ* (ISCO) que utiliza uma solução de NaHCO₃/KI, na qual o ânion persulfato (S₂O₈²⁻) reage com KI na presença de NaHCO₃, formando uma solução de iodo de cor amarela. Essa solução possui dois picos de absorção máxima: $\lambda_{\text{máx}}=288$ e 351 nm, com recomendação de leitura de absorbância em 351 nm para evitar interferência espectral da matriz reagente.

A adição de NaHCO₃ na solução, serve para evitar a oxidação do iodeto pelo ar antes que reaja com a amostra. Para isso, alíquotas de 250 µL das amostras foram misturadas a 2 mL da solução ISCO (1:20 de NaHCO₃:KI, respectivamente). Antes da leitura no espectrofotômetro MultiSpec 1501 da Shimadzu ($\lambda_{\text{máx}}=351$ nm), agitadas e deixadas descansar por 15 min. A amostras que já continham persulfato (0,01 mol L⁻¹) foram diluídas 10 vezes. Assim, a partir das medidas de absorbância foi possível determinar a concentração em função do tempo, por meio da equação:

$$C_t = \frac{A_t}{a} - b \quad (3.1)$$

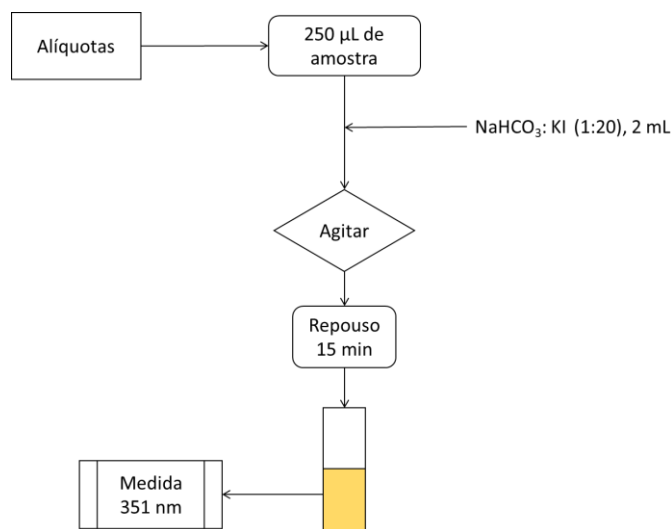
A eficiência da remoção das amostras pode ser quantificada como (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015):

$$\% \text{ Remoção de cor} = \frac{[C_0 - C_t]}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde, C_t é a concentração em um tempo t , A_t é a absorbância lida em um determinado comprimento de onda e t é o tempo, a é a inclinação da reta, b é um coeficiente de proporcionalidade da reta e C_0 é a concentração inicial do composto. Além disso, para reações de primeira ordem, a velocidade da reação (k , em s⁻¹) foi quantificada através de gráficos de $\ln \frac{C}{C_0}$ versus t (s), cuja linearidade pode ser expressa como:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -kt \quad (3.3)$$

Figura 3.2. Metodologia de monitoramento de íons persulfato via UV-vis.



Fonte: Adaptado de Liang *et al.*(LIANG *et al.*, 2008).

3.2.5. Monitoramento de íons de cloro

Durante a geração de ClO_3^- , alíquotas de 3 mL foram tomadas a cada hora para serem analisadas no cromatógrafo de íons e para monitorar os íons ClO_3^- , Cl^- e ClO_4^- durante a eletrólise. A análise por cromatografia iônica foi realizada utilizando um cromatógrafo da Metrohm 930 Compact IC Flex (Madri, Espanha) acoplado a um detector de condutividade, com uma fase móvel composta por 85:15 v/v 3,6 mmol L⁻¹ Na_2CO_3 /acetona e fluída a 0,8 mL min⁻¹ através de uma coluna Metrosep A. Supp 7. A temperatura da estufa foi de 40 °C e o volume de injeção de 20,0 µL. Já os íons hipoclorito (ClO^-) foram monitorados a partir da técnica de titulação, usando um titulador automático com uma solução As^{3+} para reagir com os íons hipoclorito presentes na solução.

3.2.6. Monitoramento de Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

O monitoramento de H_2O_2 foi realizado utilizando um espectrofotômetro UV-VIS (410 nm). Para medição deste oxidante foi necessário: 0,5 mL de amostra, 0,5 mL de solução de oxissulfato de titânio (IV) (1,9-2,1 %, Sigma Aldrich) e 4,5 mL de água e

posterior medição no espectrofotômetro calibrado a 410 nm. Esta metodologia é baseada no método desenvolvido por Eisenberg *et al.* [25] e também aplicada por Cordeiro-Junior *et al.* [26] e Sales Monteiro *et al.* (CORDEIRO-JUNIOR *et al.*, 2022).

3.2.7. Monitoramento da geração de dióxido de cloro (ClO₂)

O ClO₂ gerado também foi monitorado por espectrofotometria utilizando um Spectroquant[®] Prove 300 da Merck KGaA, D-64293 Darmstadt, com absorvância de comprimento de onda em 360 nm. A curva de calibração do padrão ClO₂ foi baseada em experimentos anteriores realizados por Monteiro *et al.* (MONTEIRO *et al.*, 2021b). Para determinações de ClO₂ da fase gasosa, foi necessário borbular 5 mL do gás produzido em um tubo de ensaio contendo 10 mL de água Milli-Q[®] para posterior medição. No caso do experimento 1, o gás gerado foi direcionado diretamente a um tanque contendo uma solução concentrada de iodeto de potássio (2 mol L⁻¹), produzindo uma solução contendo iodo. Neste último caso, a solução de iodo foi titulada com tiosulfato de sódio para quantificação de oxidantes totais que será explicado no próximo tópico (3.2.8).

3.2.8. Quantificação de oxidantes totais

A concentração dos oxidantes totais produzidos durante a geração de cloratos e dióxido de cloro foi determinada por titulação iodométrica, de acordo com a metodologia citada por Andrade (ANDRADE, 2001). A iodometria é um método indireto, que pode ser usado para determinação de oxidantes totais, onde os oxidantes reagem com os íons iodeto (I⁻) para produzir iodo molecular (I₂), que pode ser quantificado como um redutor padrão. Assim, para a quantificação dos oxidantes, as amostras coletadas foram diluídas até atingir o volume de 10 mL, as quais foram adicionados 5 mL de uma solução de H₂SO₄ (20% v/v) e iodeto de potássio (KI) em excesso, para que todos os oxidantes reagissem com os íons iodeto. Com isso, o iodo produzido foi titulado com uma solução de tiosulfato de sódio a 0,001 mol L⁻¹ (Na₂S₂O₃), que neste caso foi utilizado como redutor padrão (Eq. 8). Sendo assim, a concentração dos oxidantes totais ([Ox_t]) foi determinada de acordo com a Equação 9, onde [S₂O₃²⁻] corresponde a concentração de íons de tiosulfato, V_{tit} ao volume de titulante utilizado, 2 é um coeficiente estequiométrico e V_{am} é o volume de amostra analisado.



$$[Ox_t] = \frac{[S_2O_3^{2-}] \times V_{tit}}{2 \times V_{am}} \quad (3.5)$$

3.2.9. Quantificação de ozônio (O_3) produzido

O ozônio gasoso produzido foi medido pelo método de titulação iodométrica. Para análise deste oxidante, a amostra gasosa foi borbulhada em solução de KI (adicionada em excesso). Em seguida, a amostra foi titulada em meio ácido com tiosulfato (0,001 mol L^{-1}) utilizando-se um equipamento de titulação (Titrino 702 SM da Metrohm) como descrito na Seção 3.2.8.

3.2.10. Análise de metomil e seu composto comercial na Espanha

A concentração de metomil foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) usando uma série Agilent (PN: 959961-902) acoplada a um detector DAD a 223 nm e uma coluna analítica Zorbax Eclipse Plus C18 por HPLC-DAD (Agilent 1260 Infinity). A fase móvel foi uma mistura de ácido fórmico (0,1%) e acetonitrila (80/20, v/v) a uma vazão de $0,3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, volume de injeção de $20 \text{ }\mu\text{L}$ e $\lambda_{\text{máx}} = 233 \text{ nm}$.

Os dados e informações desta seção foram baseados nos seguintes artigos publicados:

Leticia M. Silva, Livia R. Silva, Artur J. Motheo. “Using niobium/BDD anode-based multi-cell flow reactor for the electrochemical oxidation of methyl paraben in the presence of surfactants”, *Journal of Water Process Engineering*, 44, 1-9, Copyright Elsevier, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102439>.

Leticia M. Silva, Ismael F. Mena, Miguel A. Montiel, Cristina Saez, Artur J. Motheo, Manuel A. Rodrigo. “Electrochemical generation of chlorine dioxide for use in environmental remediation”, *Process Safety and Environmental Protection*, 177, 1249-1259, Copyright Elsevier, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.07.088>.

Leticia M. Silva, Ismael F. Mena, Cristina Saez, Artur J. Motheo, Manuel A. Rodrigo. “Electrochemical generation of ozone for application in environmental remediation”,

3.3. Bibliografia

ANDRADE, João Carlos De. Determinações Iodométricas. **Revista Chemkeys**, Campinas, p. 1–6, 2001.

BENTO, Rafael N.; RENDAS, Miguel A.; BERNARDES, Carlos E. S.; SANTOS, M. Soledade C. S.; ANTUNES, Fernando; MINAS DA PIEDADE, Manuel E. Kinetics of the base catalysed hydrolysis of methyl paraben revisited: Implications for determination of the effective volume of flow-microcalorimeters used to study cell cultures. **Thermochimica Acta**, Netherlands, v. 659, p. 82–88, 2018.

BRILLAS, Enric; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 166–167, p. 603–643, 2015.

CORDEIRO-JUNIOR, Paulo Jorge Marques; LOBATO BAJO, Justo; LANZA, Marcos Roberto De Vasconcelos; RODRIGO RODRIGO, Manuel Andrés. Highly Efficient Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide Using the GDE Technology. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, DC, v. 61, n. 30, p. 10660–10669, 2022.

EISENBERG, George M. Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. **Industrial and Engineering Chemistry - Analytical Edition**, Philadelphia, Penna, v. 15, n. 5, p. 327–328, 1943.

JURADO, E.; FERNÁNDEZ-SERRANO, M.; NÚÑEZ-OLEA, J.; LUZÓN, G.; LECHUGA, M. Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants: Applications to the study of primary biodegradation in aerobic screening tests. **Chemosphere**, Oxford, v. 65, n. 2, p. 278–285, 2006.

LIANG, Chenju; HUANG, Chiu-Fen; MOHANTY, Nihar; KURAKALVA, Rama Mohan. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. **Chemosphere**, Oxford, v. 73, n. 9, p. 1540–1543, 2008.

MONTEIRO, Mayra K. S.; MORATALLA, Ángela; SÁEZ, Cristina; DOS SANTOS, Elisama V.; RODRIGO, Manuel A. Production of chlorine dioxide using hydrogen peroxide and chlorates. **Catalysts**, Basel, v. 11, n. 12, p. 1478, 2021.

NAIK, Keerti M.; NANDIBEWOR, Sharanappa T. Electroanalytical method for the determination of methylparaben. **Sensors and Actuators, A: Physical**, Amsterdam, v. 212, p. 127–132, 2014.

SALES MONTEIRO, Mayra Kerolly; MORATALLA, Ángela; SÁEZ, Cristina; DOS SANTOS, Elisama Vieira; RODRIGO, Manuel Andrés. Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide in Perchloric Acid Supporting Electrolytes for the Synthesis of

Chlorine Dioxide. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, DC, v. 61, n. 9, p. 3263–3271, 2022.

CAPÍTULO 4: OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS USANDO UM REATOR COM MULTICÉLULAS E ÂNODOS DE NB/DDB: A INFLUÊNCIA DE INTERFERENTES

Este capítulo é baseado no artigo publicado:

SILVA, L. M., SILVA, L. R., MOTHEO, A. J. *Using niobium/BDD anode-based multi-cell flow reactor for the electrochemical oxidation of methyl paraben in the presence of surfactants.* Journal of Water Process Engineering, vol. 44, p. 1-9, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102439>

4.1. Introdução

A contaminação do solo tornou-se uma grande preocupação ambiental nas últimas décadas. Além de afetar os ecossistemas, a contaminação do solo pode alterar a qualidade das águas subterrâneas ou torná-las impróprias para o consumo humano (COUTO et al., 2009) Em vista disso, quando contaminantes químicos acidentalmente se derramam no solo, é necessário o uso de técnicas eficientes capazes de remover os contaminantes do solo e evitar a propagação da poluição (DOS SANTOS et al., 2015; F. DE ARAÚJO et al., 2018) Uma das técnicas de remediação externa que têm sido empregadas para o tratamento de contaminantes químicos no solo é a lavagem do solo; Esta técnica envolve o uso de líquidos, geralmente soluções aquosas com diferentes tipos de extratores (compostos orgânicos, ácidos, surfactantes, etc.), para remover poluentes químicos do solo. O solo contaminado é misturado com a água contendo os extratores em uma unidade de extração agitada. Após a lavagem, espera-se que as partículas de solo se depositem, e a solução de lavagem pode ser separada e regenerada ou enviada para um aterro (MORILLO; VILLAVARDE, 2017).

Embora vários estudos publicados na literatura tenham proposto diferentes mecanismos para a extração de contaminantes do solo, poucos desses estudos demonstraram efetivamente como recuperar soluções lavadas ou produtos resultantes do processo de lavagem de solos (LIU et al., 2021; MORILLO; VILLAVARDE, 2017). Técnicas de lavagem de solos têm sido utilizadas para o tratamento de solos contaminados por poluentes como compostos organoclorados (BETANCUR-CORREDOR et al., 2015; DOMINGUEZ; ROMERO; SANTOS, 2019; GAO et al., 2013; VILLA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2010; YE et al., 2013) herbicidas, acetocloro, alacloro, metil-alacloro, dimetenamida (BAI et al., 2019; FLAHERTY et al., 2013)(BAI et al., 2019)(BAI et al., 2019)(BAI et al., 2019)(BAI et al., 2019)(BAI et al., 2019), entre outros compostos. A lavagem do solo com surfactantes permite extrair os contaminantes do solo, e isso abre caminho para o tratamento posterior do solo, levando à eficiência na remoção de contaminantes de 60-99% (MORILLO; VILLAVARDE, 2017).

Dependendo da natureza do poluente a ser extraído, uma ampla gama de solventes pode ser aplicada no mecanismo de lavagem do solo; Alguns dos solventes aplicados nesse mecanismo incluem tensoativos sintéticos, biosurfactantes e solventes orgânicos - como ciclo-dextrina, álcoois, frações de éteres de petróleo, entre outros (LIU et al., 2021;

MORILLO; VILLAVERDE, 2017). Surfactantes têm sido amplamente aplicados no mecanismo de lavagem do solo por apresentarem baixa tensão superficial em soluções

Tabela 4.1. Descrição das propriedades dos surfactantes usados.

Denominação	Fórmula	Classe	M.M. (g mol ⁻¹)	Solubilidade (H ₂ O) (g L ⁻¹)
SDS (dodecil sulfato de sódio)	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	Aniônico	288,38	150 ^{20°C}
CTAB (brometo de hexadecil trimetilamônio)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	Catiônico	364,45	100
GENAPOL (Genapol C-100)	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ - O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ -H	Não iônico	627	100

aquosas e por melhorarem a solubilidade de poluentes ambientais persistentes presentes no solo.

Surfactantes são moléculas orgânicas anfipáticas que apresentam partes polares e apolares (KRESHECK, 1975) Com base no grupo presente na cabeça polar (GÖNDER et al., 2010) os surfactantes podem ser classificados em compostos aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfotéricos, podendo se comportar como ácidos ou base de acordo com o pH do meio (DECIO DALTIM, 2011; KRESHECK, 1975). Surfactantes têm sido amplamente utilizados para a remoção de contaminantes no solo devido à sua capacidade altamente eficiente de capturar moléculas contaminantes. O presente trabalho teve como objetivo estudar o tratamento de efluentes provenientes de lavagem de solo a partir da aplicação de efluentes sintéticos. Para simular um efluente de lavagem no solo, utilizou-se parabeno metílico em meio bicarbonato na presença de três tensoativos, constituídos por: i) grupo aniônico: dodecil sulfato de sódio – SDS; ii) o grupo catiônico (brometo de cetiltrimetilamônio c – CTAB); e iii) o grupo não iônico (Genapol C-100 – Genapol) (Tabela 4.1).¹

Os tensoativos aniônicos têm uma carga negativa na parte polar da molécula. Essa região possui átomos de oxigênio (de alta eletronegatividade) que atraem elétrons de

¹Genapol C 100 é um álcool graxo natural etoxilato baseado em cadeias lineares de carbono usado como agente umectante, dispersante e emulsificante.

carbonos e hidrogênios vizinhos, e isso contribui ainda mais para aumentar a polaridade negativa da região.

Assim, as cargas negativas se concentram no final do tensoativo aniônico, aumentando sua capacidade de atrair moléculas de água; dessa forma os surfactantes aniônicos são encontrados para ser altamente solúvel em água. Além disso, tensoativos aniônicos são fortemente influenciados pela presença de eletrólitos na solução (sais solubilizados ou valores extremos de pH) (DECIO DALTIM, 2011).

Os surfactantes catiônicos, por outro lado, têm uma carga positiva na parte molar da molécula. Este tipo de surfactantes é relativamente mais tóxico em ambientes aquáticos em comparação com outros tipos de surfactantes; O alto grau de toxicidade observado nos tensoativos catiônicos pode ser atribuído à presença de nitrogênio quaternário na parte polar dos surfactantes. Além disso, as características físico-químicas dos tensoativos catiônicos podem ser influenciadas pela presença de eletrólitos na solução e por valores extremos de pH (DECIO DALTIM, 2011; KUMAR; RUB, 2019).

Tensoativos não iônicos são amplamente utilizados em processos de biodegradação devido à sua falta de cargas e baixa Concentração Micelar Crítica (CMC); Essas características ajudam a minimizar quaisquer efeitos tóxicos (BROWN; JAFFÉ, 2006; KENOVA et al., 2018). Genapol é um álcool de cadeia alifática que é composto por cadeias alquílicas de 9-18 átomos de carbono e 5-23 grupos etoxilados; Esse álcool pode ser encontrado em diferentes ambientes e em concentrações variadas (MOTTERAN et al., 2014).

Uma das propriedades essencialmente relevantes dos surfactantes é a CMC. Assim, esta é uma propriedade intrínseca de cada tensoativo e representa a concentração na qual se inicia o processo de formação das micelas. O uso de altas concentrações de tensoativos para solubilizar substâncias poluentes resulta na geração de efluentes de maior complexidade e mais difíceis de tratar do que os próprios contaminantes (LORENA DE OLIVEIRA; SANDRA DE CÁSSIA, 2017; MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001) Assim, a quantidade de tensoativo necessária para solubilizar poluentes é um fator importante a ser considerado, principalmente em processos de remediação do solo, pois a aplicação de uma alta concentração de tensoativos no solo pode causar sérios danos ao meio ambiente se os surfactantes forem descartados nos corpos d'água (LORENA DE OLIVEIRA; SANDRA DE CÁSSIA, 2017) Surfactantes também são amplamente utilizados em vários produtos de limpeza e beleza, e assim interagem com diferentes moléculas, incluindo parabenos, que são comumente encontrados em corpos d'água devido ao seu uso

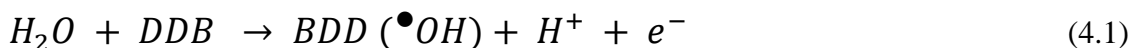
generalizado (ANDERSEN; LARSEN, 2013; D'SOUZA; RATHI, 2015; DIAS, 2015; KARTHIKRAJ et al., 2017; NAEEM et al., 2015). No presente estudo, o metilparabeno (MeP) foi escolhido como molécula modelo para essa classe de contaminantes por ser uma molécula nociva que pode causar desequilíbrios nos sistemas hormonais. Substâncias como os parabenos são amplamente utilizadas como conservantes em alimentos, cosméticos, produtos de higiene pessoal e até mesmo em medicamentos devido ao seu baixo custo (CHENG et al., 2017; GUO; KANNAN, 2013; KARTHIKRAJ et al., 2017). Como resultado, a ocorrência dessas substâncias em meios aquosos e também em solos tem sido cada vez mais frequente, podendo interagir com surfactantes, no caso de limpeza do solo, e formar compostos com maior grau de perigo (BŁEDZKA; GROMADZIŃSKA; WASOWICZ, 2014; CALAFAT et al., 2010; HARVEY; EVERETT, 2012; HONDA; ROBINSON; KANNAN, 2018; PAI et al., 2020)

A interação da MeP com os surfactantes pode influenciar efetivamente a degradação da MeP. Essa interação pode levar a uma redução tanto na eficiência energética quanto no grau de mineralização. Além disso, os inúmeros subprodutos formados na interação entre o MeP e os surfactantes podem ser relativamente mais tóxicos que o MeP (DIONISIO et al., 2019a, 2019d, 2019c).

As técnicas tradicionais aplicadas em estações de tratamento de água e esgoto não são altamente eficientes quando se trata da remoção dos contaminantes de preocupação emergente (CEs) presentes na água (ROUT et al., 2021). Assim, diferentes métodos alternativos têm sido propostos para a remediação desses compostos que contaminam o solo e a água; entre as técnicas alternativas aplicadas incluem processos biológicos [37–39] e químicos [40,41], processos (AMIN et al., 2010; FAN; WANG, 2012; FERNANDEZ-SANROMAN et al., 2020) e processos (CHEN et al., 2017b; DHAKA et al., 2017; GOMES et al., 2020a; MAO et al., 2020; MARTÍNEZ-HUITLE; PANIZZA, 2018a; OTURAN; AARON, 2014b; RODRIGO; OTURAN; OTURAN, 2014a; ROUT et al., 2021; TAY; ABD. RAHMAN; MHD. RADZI BIN ABAS, 2010; TAY; RAHMAN; ABAS, 2010; WANG; WANG; SUN, 2017). Ao comparar com os outros processos de tratamento alternativos, verificou-se que os PEOA's apresentam alta eficiência quando se trata da remoção de CEs, como parabenos, do ambiente (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; DIONISIO et al., 2019b, 2020; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; PERALTA-HERNÁNDEZ et al., 2012; STETER; BRILLAS; SIRÉS, 2018)

Os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOA's) têm sido amplamente empregados para o tratamento de contaminantes na água devido à sua facilidade de

operação, ampliação das instalações, alta eficiência na remoção de poluentes orgânicos e consumo de energia relativamente menor (DA SILVA et al., 2018; GARCIA-SEGURA; OCON; CHONG, 2018a; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; MOREIRA et al., 2017b). A eletro-geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) ocorre nas superfícies de eletrodos não ativos, como o DDB, durante a eletrólise da água (Eq. 4.1). Esses radicais, sofrem fisissorção na superfície do ânodo e podem reagir com as moléculas orgânicas, promovendo a mineralização dessas moléculas (Eq. 4.2).



O Diamante Dopado com Boro (DDB) mostrou-se muito eficiente quando empregado como ânodo em reatores de fluxo; essa eficácia é atribuída à presença dos radicais hidroxila adsorvidos em sua superfície ($\bullet\text{OH}$), o que confere ao ânodo potencial de oxidação de 2,2-2,6 em meio ácido (MOREIRA et al., 2017b). Vários estudos que empregaram ânodos DDB para a remoção de contaminantes relataram ter obtido eficiência próxima a 100% em termos de remoção de fenóis orgânicos, corantes, ácido acetilsalicílico, ácido fórmico oxálico e conservantes; a maioria deles Os estudos empregaram principalmente oxidação anódica com corrente relativamente baixa para o tratamento dos compostos de interesse (GANDINI et al., 2000; GHERARDINI et al., 2001; HE et al., 2015; LI et al., 2018; STETER et al., 2014b).

Enquanto o silício tem sido amplamente utilizado como substrato para ânodos de DDB devido à sua maior adesão ao filme de DDB e menor coeficiente de expansão térmica ($CETS_i = 2,5 \times 10^{-60} \text{ C}^{-1}$) (MIAO et al., 2020), mais recentemente outros materiais, incluindo Ti, Ta e Nb, têm sido utilizados como substrato por apresentarem boa condutividade elétrica e resistência mecânica (DE QUEIROZ et al., 2017). Alguns desses materiais, que têm sido mais recentemente empregados como substratos para ânodos DDB, demonstraram ter algumas vantagens não desprezíveis sobre o silício. Por exemplo, descobriu-se que o nióbio é mais fácil de usar como substrato DDB em termos de escalonamento de PEOA's para níveis industriais em comparação com o silício (DA SILVA et al., 2018; WELTER et al., 2020). Vários estudos relatados na literatura têm demonstrado que ânodos DDB suportados em nióbio (Nb/DDB) apresentam maior eficiência no tratamento de efluentes têxteis, fármacos, ácidos carboxílicos e metil-

parabenos (AQUINO et al., 2011; ARENHART HEBERLE et al., 2019; DE QUEIROZ et al., 2017; STETER et al., 2014b).

Assim, o presente estudo teve como objetivo avaliar o efeito interferente de três tipos de surfactantes durante a degradação de MeP utilizando um reator com ânodos de Nb/DDB. O estudo buscou avaliar a influência dos surfactantes na degradação de MeP com base na variação da densidade de corrente e concentração de surfactante (abaixo da CMC e na CMC), bem como o efeito da variação de pH para os sistemas na presença e ausência dos surfactantes. Além disso, para melhor avaliar a efetividade da técnica de tratamento proposta neste estudo, foram calculadas a eficiência geral da corrente e o consumo de energia por unidade de massa.

4.2. Materiais e procedimentos experimentais

Os dados e informações desta seção foram publicados na revista “*Journal of Water Process Engineering*”, 44, Leticia M. Silva, Livia R. Silva, Artur J. Motheo. “*Using niobium/BDD anode-based multi-cell flow reactor for the electrochemical oxidation of methyl paraben in the presence of surfactants*”, 102439, Copyright Elsevier, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102439>.

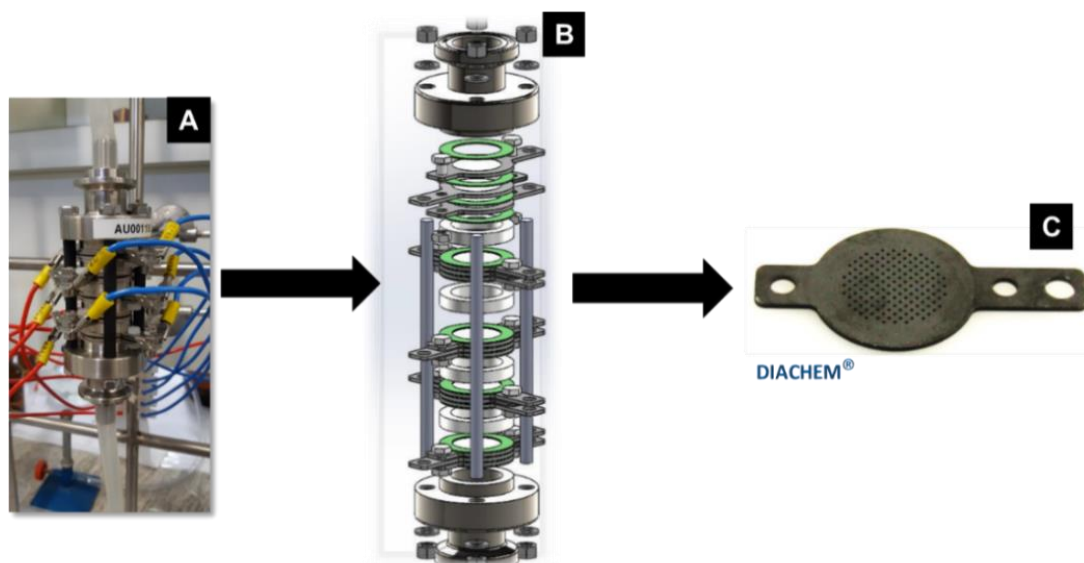
4.2.1. Eletrodos e células eletroquímicas

Os experimentos de oxidação eletroquímica foram realizados em um reator de fluxo da CONDIAS[®] GmbH com cinco células em série, sendo cada conjunto composto por um ânodo de diamante dopado com Boro poroso suportado em uma placa de Nióbio-Nb/DDB (DIACHEM[®]). O eletrodo de Nb/DDB possui área ativa de 4,1 cm², e cada eletrodo é disposto entre dois cátodos de aço inoxidável no reator, como demonstrado na Figura 4.1.

4.2.2. Configuração experimental

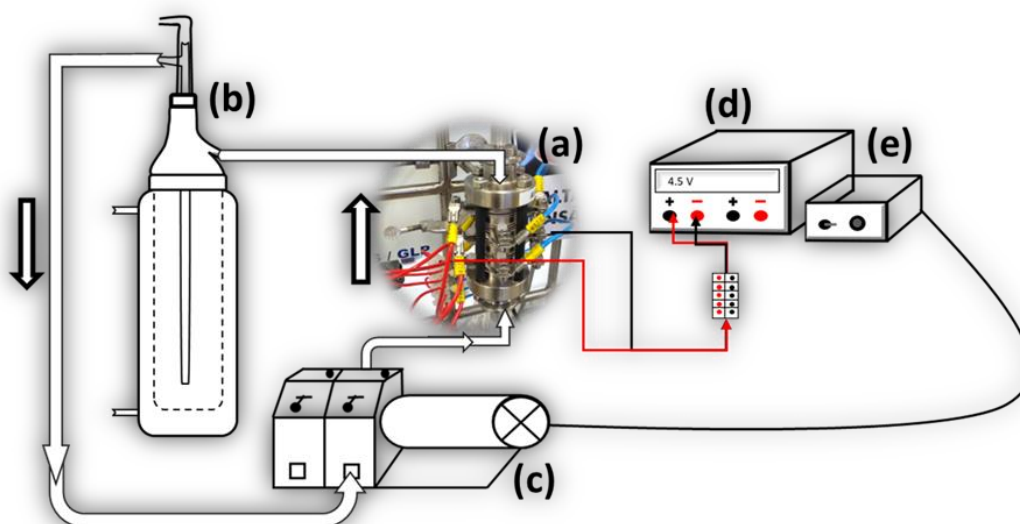
Os experimentos de oxidação eletroquímica foram realizados utilizando o reator em fluxo da Figura 4.1. Com o auxílio de uma bomba peristáltica operando a 9 mL s⁻¹, o reator foi conectado a um reservatório de vidro com capacidade de 0,5 L e uma fonte de alimentação CC estabilizada, conforme a Figura 4.2. Foi utilizado um volume inicial de 295 e 350 mL para o MeP e o metomil, respectivamente.

Figura 4.1. (A) Imagem do reator eletroquímico de fluxo utilizado, (B) Desenho do reator fornecido pelo fabricante CONDIAS[®] e (C) Eletrodo de Diamante Dopado com Boro suportado em Nióbio (Nb/DDB) da DIACHEM[®].



Fonte: (A) Próprio autor, (B) CONDIAS[®] e (C) DIACHEM[®].

Figura 4.2. Sistema utilizado para a realização das eletrólises utilizando um (a) reator de fluxo com ânodo de Nb/DDB, (b) uma bomba peristáltica, (c) um reservatório de vidro, (d) uma fonte de alimentação e (e) um controlador de fluxo.



Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

Para garantir a ausência de resíduos orgânicos nos frascos de amostras, estes foram limpos sendo mergulhados durante a noite em solução de permanganato de potássio ácida, e em seguida foram lavados com uma solução diluída de peróxido de hidrogênio. Já para limpeza do reator foi realizada uma eletrólise em fluxo com solução de H₂SO₄ a 0,1 mol L⁻¹ durante 20 min após uso.

Os reagentes e técnicas analíticas utilizadas durante os experimentos realizados com o sistema citado, já foram descritos no Capítulo 3.

4.2.3. Determinações de Concentração Micelar Crítica (CMC)

Foi determinada a concentração micelar crítica (CMC) de três tipos de surfactantes em meio de bicarbonato de sódio e na presença de MeP. Os surfactantes estudados foram: dodecil sulfato de sódio – SDS (do inglês: “*Sodium dodecyl sulfate*”) de caráter aniônico, brometo de cetiltrimetilamônio - CTAB de caráter catiônico e Genapol C-100 de caráter neutro. As CMCs dessas moléculas foram determinadas usando técnicas de condutividade (resultados podem ser vistos na Tabela 4.2). Para o genapol C-100 não foi possível determinar o CMC experimental, pelo caráter neutro dessa molécula.

4.2.4. Análises de carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO)

Foram coletadas alíquotas de 4-10 mL do efluente simulado a cada hora de eletrólise. As análises foram realizadas utilizando um aparelho de COT - VCPN da Shimadzu (*made in Japan*) e os valores de remoção de COT (%) foram obtidos por meio da Equação 4.3 baseado nas concentrações de COT (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

$$\% \text{ remoção de COT} = \frac{COT_0 - COT}{COT_0} \times 100 \quad (4.3)$$

A demanda química de oxigênio (DQO) das amostras de SDS foi determinada usando um método de espectrofotometria de dicromato/digestão. A partir deste, uma amostra de 2,5 ml é misturada com uma solução de digestão (contendo dicromato de potássio) e uma solução catalisadora (contendo sulfato de prata). Em seguida, esta mistura é submetida à digestão por 120 min a 150 °C usando um reator DRB200-HACH para que a medição de DQO possa ser realizada usando um calorímetro DR890-HACH.

Tabela 4.2. Concentrações micelares críticas (CMCs) dos surfactantes medidas experimentalmente em diferentes meios.

CMC*	SDS	CTAB	GENAPOL
Teórico	8,0	0,9	0,075
H ₂ O	8,8	1,1	-
NaHCO ₃	1,6	1,0	-
MeP + NaHCO ₃	1,4	0,9	-

*Unidade de concentração em 10⁻³ mol L⁻¹. Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

4.2.7. Cálculo de Eficiência de Corrente Geral (ECG, %) e Consumo de Energia (CE, kW h gCOT⁻¹)

Para uma melhor análise dos resultados obtidos, foram realizados cálculos de eficiência da corrente geral (ECG, %) e de consumo de energia (CE, kW h gCOT⁻¹) por meio das Equações 4.4 e 4.5, respectivamente. Onde V_s é o volume da solução tratada (L), F é a constante de Faraday (96.487 C mol⁻¹), COT_i e COT_f são os valores de COT inicial e final (g L⁻¹), I é a corrente aplicada (A), 2,67 é o fator de correlação entre o O₂ e as massas molares do átomo de carbono de forma que COT pudessem ser usadas nesta equação (COUTO et al., 2009), e a constante 8 é a massa de oxigênio equivalente (g eq⁻¹).

$$ECG (\%) = 2,67 \frac{(COT_i - COT_f) \cdot F \cdot V_s}{8 \cdot I \cdot t} \times 100 \quad (4.4)$$

Já o consumo de energia (CE) por unidade de massa (kW h g⁻¹TOC⁻¹) foi estimado por Flox et al. (FLOX et al., 2007) pela Equação 4.5, onde, U é a voltagem média da célula (V).

$$CE (\text{kW h g}^{-1}\text{COT}^{-1}) = \frac{UIt \times 1000}{(COT_i - COT_f)V} \quad (4.5)$$

4.3. Resultados e discussões

O metilparabeno foi utilizado como molécula-modelo, no intuito de aplicar o método de oxidação eletroquímica utilizando um reator com ânodo de Diamante Dopado com Boro (DDB). Por meio desse sistema foi realizado um estudo da influência de surfactantes na degradação do MeP, testando três densidades de corrente diferentes. Além disso, também foi realizado um estudo da influência do pH inicial na degradação do composto orgânico com e sem surfactantes.

4.3.1. Efeito da densidade de corrente aplicada (j_{app})

A Figura 4.3 mostra os resultados obtidos da análise da remoção de MeP em função do tempo de eletrólise, aplicando três densidades de corrente ($j_{app} / \text{mA cm}^{-2}$) diferentes, na ausência e presença dos surfactantes SDS, CTAB e Genapol. Foram escolhidas concentrações dos surfactantes abaixo da CMC (valores indicados na Tabela 4.2). Os resultados obtidos mostraram que, na ausência dos surfactantes, a degradação do MeP segue uma cinética de pseudo-primeira ordem (Fig. 4.4), com a constante de velocidade observada ($k_{obs} / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) dependente de j_{app} (STETER et al., 2014a, 2014b). A Tabela 4.3 mostra os valores obtidos para k_{obs} , taxa de remoção de MeP, de COT, ECG e CE de acordo com a densidade de corrente aplicada. Tais resultados, indicaram que os surfactantes desempenharam um papel interferente na degradação de MeP.

Na densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} (Fig. 4.3a), o sistema contendo MeP + CTAB exibiu o maior efeito interferente durante a eletrólise, com $k_{obs} = -2,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e taxa de remoção de 94,9% de MeP em 2 horas de eletrólise. Os sistemas MeP + Genapol e MeP + SDS apresentaram menor inibição em relação ao sistema MeP + CTAB, já que apresentaram remoções de MeP de 64,8%, 60,2% e 37,3% obtidas para os sistemas contendo Genapol, SDS e CTAB, respectivamente, em uma hora de eletrólise (ver Tabela 4.3). Na densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} (Fig. 4.3b), ambos os sistemas contendo SDS e CTAB registraram efeitos de interferência semelhantes, com k_{obs} próximo de $-4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e taxas de remoção de MeP de 78,4% e 71,2% em uma hora de eletrólise. Curiosamente, o sistema MeP + Genapol apresentou um perfil de remoção de MeP bastante semelhante ao do sistema contendo apenas MeP, com taxas de remoção de MeP de cerca de 82% (MeP + Genapol) e $k_{obs} = -5,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Figura 4.3. Remoção eletroquímica de MeP ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e MeP + surfactantes utilizando diferentes densidades de corrente (j_{app}) em função do tempo (min). (\circ) MeP, (\bullet) MeP + SDS ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), (\triangle) MeP + CTAB ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e (\blacktriangle) MeP + Genapol ($0,08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). $j_{\text{app}} =$ (a) 15, (b) 30 e (c) 45 mA cm^{-2} . Ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à 25 °C e $\text{pHi}=8$.

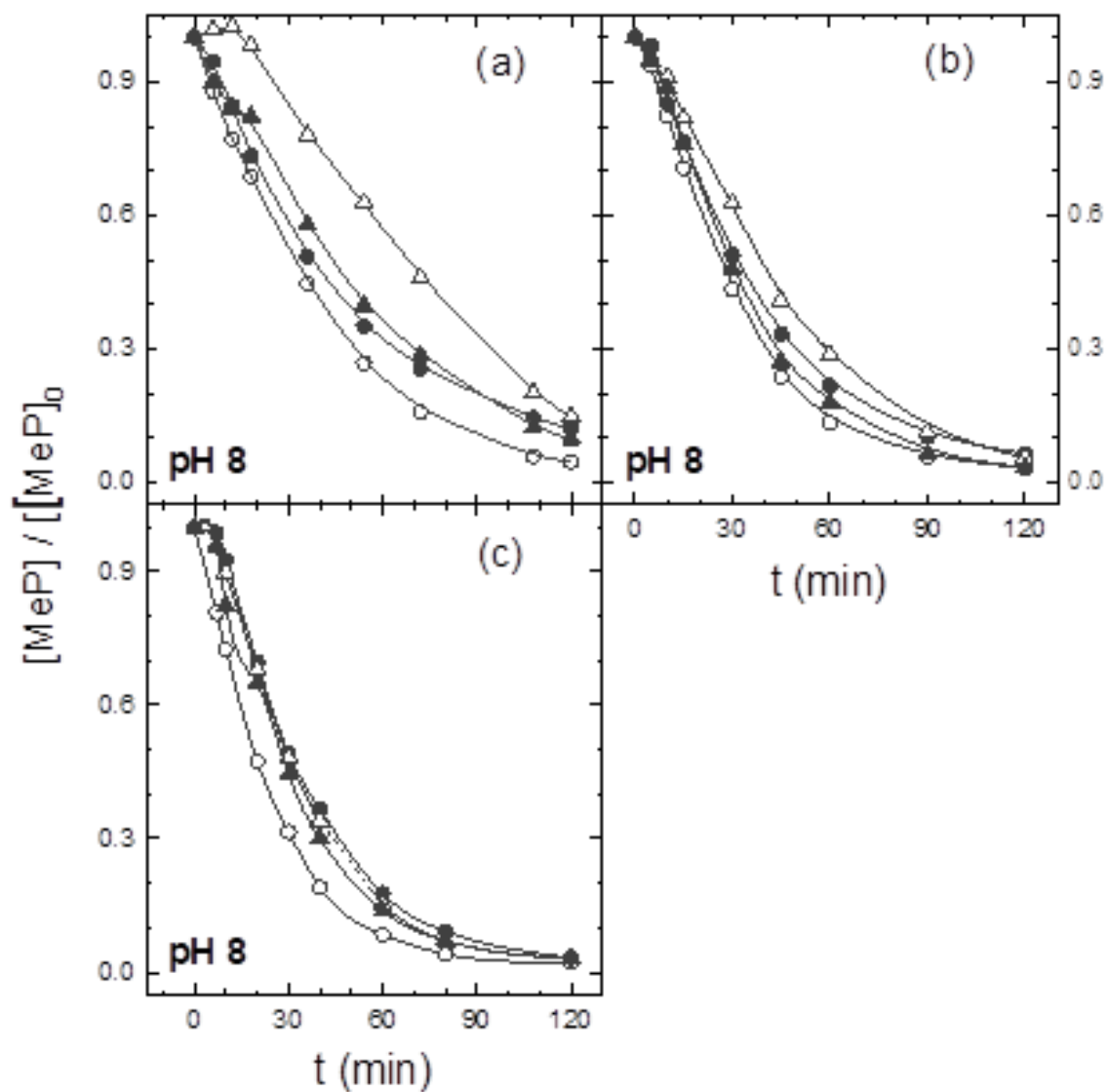


Tabela 4.3. Dados comparativos de k_{obs} , remoção de MeP e COT (%) em diferentes j_{app} Concentrações: 1,4, 0,1 e 0,08 x 10⁻³ mol L⁻¹ para o SDS, CTAB e Genapol, respectivamente. Meio de NaHCO₃ (6 x 10⁻³ mol L⁻¹), à 25 °C, com pH_i=8 e [MeP]_i = 1,3 x 10⁻³ mol L⁻¹.

j_{app} (mA cm ⁻²)	Composição	k_{obs} (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	Remoção de MeP (%)	Remoção de COT (%)
15	MeP	-4,4	73,2	68,6
	MeP + SDS	-3,0	64,8	18,7
	MeP + CTAB	-2,2	59,1	49,7
	MeP + GENAPOL	-3,3	60,2	34,6
30	MeP	-5,7	84,5	99,3
	MeP + SDS	-4,5	78,4	44,0
	MeP + CTAB	-4,2	73,1	80,7
	MeP + GENAPOL	-5,4	82,0	83,6
45	MeP	-6,8	90,2	100,0
	MeP + SDS	-5,5	82,2	69,6
	MeP + CTAB	-6,0	84,8	93,3
	MeP + GENAPOL	-6,0	86,2	84,6

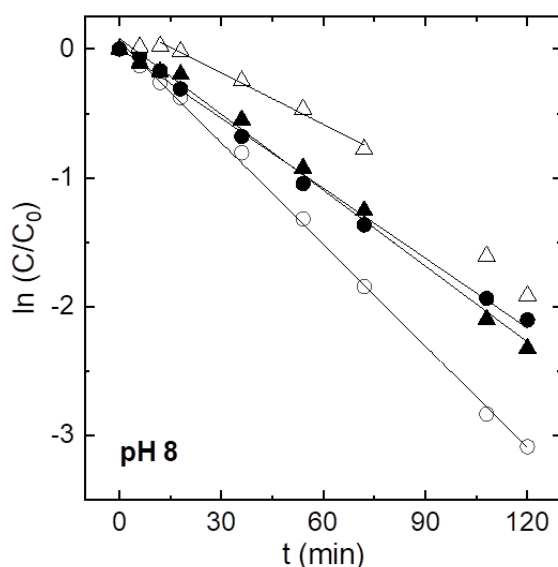
*Os valores de remoção (%) e k (10⁻⁴ s⁻¹) se referem a 1 hora de eletrólise, aplicando $j = 15$ mA cm⁻². Os valores de k foram calculados usando ajuste linear, com R²= 0,996.

Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

Ao aumentar a densidade de corrente para 45 mA cm⁻² (Fig. 4.3c), houve uma redução significativa no efeito de interferência dos surfactantes, com diferentes misturas de surfactantes registrando valores k_{obs} semelhantes e taxas de remoção de MeP variando entre 82% e 86% em uma hora de eletrólise (ver Tabela 4.3). Assim, a partir da Figura 4.3, de maneira geral, o aumento na densidade de corrente promoveu a diminuição do efeito de interferência dos surfactantes em termos de remoção de MeP em 1 hora de eletrólise.

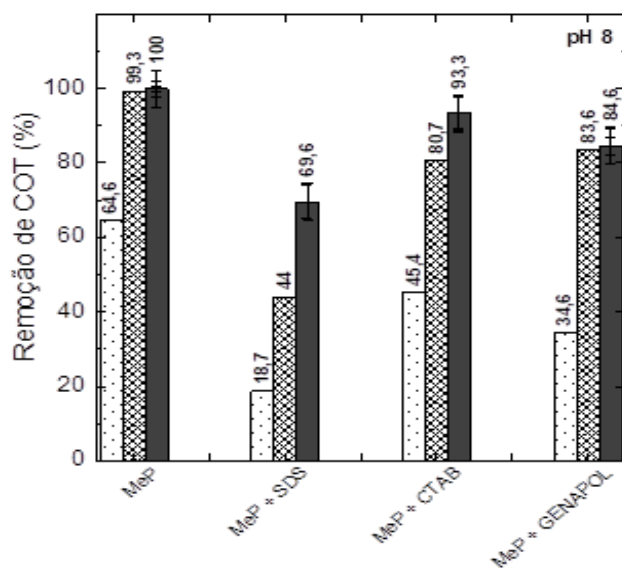
Com o aumento da densidade de corrente, também houve um aumento considerável na mineralização dos sistemas contendo surfactantes. Sendo que a mineralização dos sistemas MeP + SDS e MeP + CTAB ocorreram de forma mais rápida do que para o sistema contendo MeP + Genapol. Dado que a aplicação de uma densidade de corrente de 45 mA cm⁻² levou a remoções de COT de 69,6, 93,3 e 84,6% para os sistemas contendo MeP + SDS, MeP + CTAB e MeP + Genapol, respectivamente, em uma hora de eletrólise (Fig. 4.5).

Figura 4.4. Cinética de remoção de MeP na presença e ausência de surfactantes na aplicação do processo eletroquímico usando os seguintes sistemas: (○) MeP ($1,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), (●) MeP + SDS ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), (△) MeP + CTAB ($0,1 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), e (▲) MeP + Genapol ($0,08 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹). Aplicando 15 mA cm^{-2} , durante 2 h de eletrólise. Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO₃ (6×10^{-3} mol L⁻¹), à 25 °C e pH_i=8.



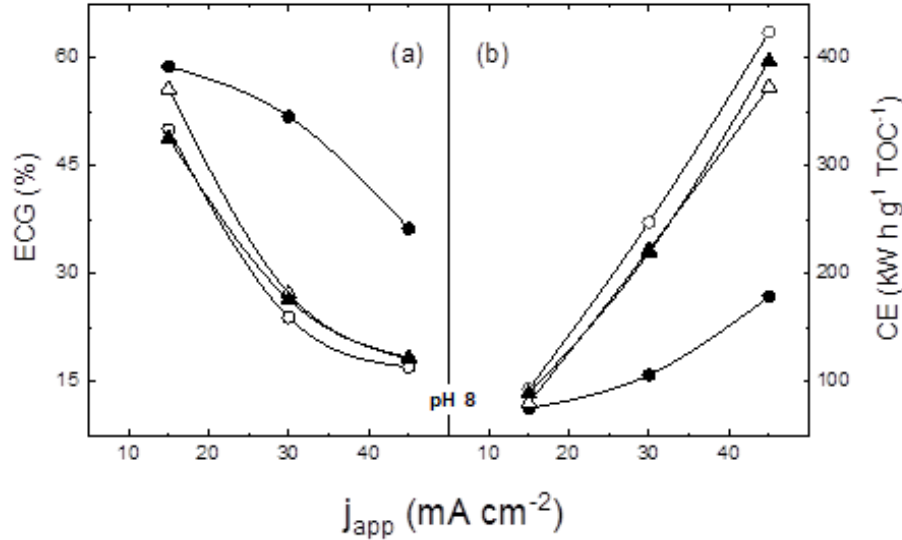
Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

Figura 4.5. Remoção de COT (%) em 1 h de eletrólise, aplicando densidades de corrente de (▨) 15, (▩) 30 and (■) 45 mA cm⁻². Onde: [MeP]= $1,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, [SDS]= $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, [CTAB]= $0,1 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, and [Genapol]= $0,08 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO₃ (6×10^{-3} mol L⁻¹), à 25 °C e pH_i=8.



Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

Figura 4.6. Valores de eficiência de corrente geral (ECG, a) e consumo de energia (CE, b) em função de j_{app} (mA cm^{-2}), considerando 2h de eletrólise. Onde: (\circ) MeP ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), (\bullet) MeP + SDS ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), (Δ) MeP + CTAB ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e (\blacktriangle) MeP + Genapol ($0,08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_i=8$.



Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

No entanto, a aplicação de altas densidades de corrente (variando de 15 a 45 mA cm^{-2}) implica no uso de altas cargas elétricas (variando de 3,8 a $11,5 \times 10^3 \text{ CL}^{-1}$) para a degradação do composto de interesse em um curto período (em uma hora). Isso significa que uma porção maior de energia é perdida devido a reações secundárias que ocorrem no seio da solução (Equações 4.6-4.8), conforme demonstrado por Lanzarini-Lopes (LANZARINI-LOPES et al., 2017).



Assim, na Figura 4.6 são apresentados os valores estimados de ECG (% , Eq. 4.4) e o CE (kW h gCOT^{-1} , Eq. 4.5), demonstrando uma redução significativa na ECG (%), com o aumento da densidade de corrente aplicada e do consumo energético (kW h gCOT^{-1}). Quanto à mineralização de MeP, a aplicação da densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} por 2 horas de eletrólise mostrou maior eficiência e menor consumo energético (Fig. 4.6).

Já para os sistemas contendo MeP e os surfactantes CTAB e Genapol os valores de ECG e CE foram próximos aos obtidos para MeP. Isso evidencia a baixa influência desses surfactantes na mineralização de compostos orgânicos, ocasionada pela baixa concentração atribuída ao CTAB e Genapol ($0,1 \times 10^{-3}$ e $0,08 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, respectivamente). Porém, o sistema MeP + SDS apresentou resultados notáveis entre os sistemas aqui investigados; com maior ECG e menor CE em comparação com os outros sistemas. Para MeP + SDS, os resultados podem ser atribuídos à formação de radicais persulfato devido ao aumento da densidade de corrente (ESCALONA-DURÁN et al., 2019b). Além disso, como esperado, a quantidade de COT removida do sistema MeP + SDS (140,2 mg L⁻¹), utilizando $j=15$ mA cm⁻² foi ligeiramente maior em comparação com os sistemas compostos por MeP + CTAB, MeP + Genapol e MeP (apresentando COT removido de 132,6, 116,7 e 119,4 mg L⁻¹, respectivamente) em duas horas de eletrólise.

Portanto, com base nos resultados obtidos nesta seção, a menor densidade de corrente foi escolhida para a realização dos experimentos subsequentes. Além disso, a partir das conclusões obtidas a partir da Fig. 4.6, será possível otimizar parâmetros como tempo de eletrólise, eficiência e custos operacionais durante o processo de ampliação do aparato eletroquímico (FRANGOS et al., 2016; LANZARINI-LOPES et al., 2017).

4.3.2. Oxidação de SDS

No intuito de compreender como o surfactante aniônico (SDS) influencia na remoção de MeP, foram realizadas degradações deste surfactante aplicando diferentes densidades de corrente (15, 30 e 45 mA cm⁻²), monitorando a remoção de SDS (%) e de DQO (%) ao longo de 2 horas de eletrólise (Tabela 4.4). Por meio desses resultados, foi possível observar que a remoção do surfactante não aumentou com o aumento da densidade de corrente. Já a remoção de DQO aumentou gradativamente, obtendo um aumento de 11 % quando a densidade de corrente aplicada mudou de 30 para 45 mA cm⁻². BATOUL MOHEBRAD et al. (2018) ao realizar degradação de SDS constatou um aumento da remoção do surfactante utilizando densidades de corrente muito baixas variando de 0,75 a 6,15 mA cm⁻², observando que a densidade de corrente de 3,125 mA cm⁻² seria a ideal para a remoção desse surfactante.

Tabela 4.4. Dados comparativos dos resultados obtidos para a degradação de SDS aplicando três densidades de corrente diferentes durante 2 horas de eletrólise. Em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

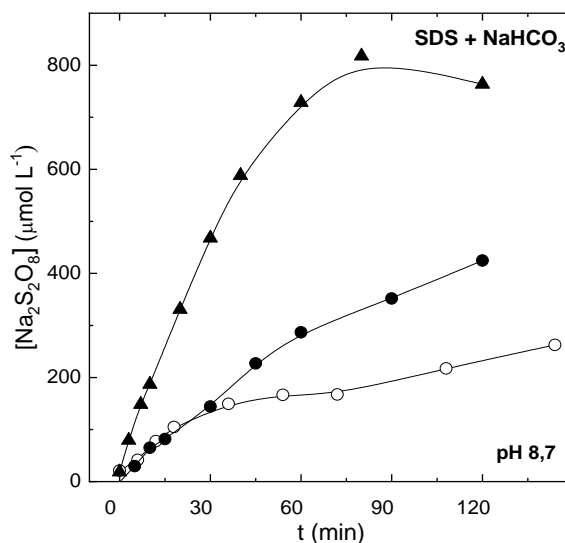
j_{app} (mA cm^{-2})	Q_{app} (10^3C L^{-1})	Remoção de SDS (%)	Remoção de DQO (%)
15	7,6	95,7	62,8
30	9,1	81,7	72,2
45	22,7	93,3	83,0

Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

No presente estudo também foi observado que a remoção de SDS foi favorecida a baixas densidades de corrente como 15 mA cm^{-2} (Tabela 4.4). Já o aumento da remoção de DQO com o aumento da densidade de corrente pode ser justificado pelo aumento da concentração de íons hidroxila e persulfato em solução, que favorecem a mineralização dos compostos orgânicos em solução, como demonstrado na Figura 4.7. Nesta Figura mostra um aumento significativo da concentração de persulfato em solução quando a densidade de corrente foi alterada de 15 mA cm^{-2} para 45 mA cm^{-2} , obtendo valores de remoção de DQO de 62, 8 e 83,0 %, respectivamente (Tabela 4.4). Indicando que o aumento da mineralização do composto, em torno de 20 %, está diretamente relacionado ao aumento da corrente aplicada.

ESCALONA-DURÁN et al. (2020) também observou essa dependência entre a eletro-geração de oxidantes e a densidade de corrente. De acordo com ESCALONA-DURÁN et al. (2020), a aplicação de uma densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} , ao invés de 20 mA cm^{-2} , levou a um maior acúmulo de radical persulfato e uma melhora de 25% na degradação do SDS. Neste caso, a melhora na remoção do surfactante foi atribuída à presença de uma grande quantidade de espécies oxidantes, radicais hidroxila e persulfato produzidos pelo ânodo não-ativo (ESCALONA-DURÁN et al., 2020; F. DE ARAÚJO et al., 2018). Assim, a eletrólise de uma solução contendo SDS em meio bicarbonato tende a liberar radicais persulfato em solução com aumento da densidade de corrente, o que explicaria o aumento do ECG% (Fig. 4.6). No entanto, não foi possível quantificar o persulfato gerado durante a eletrólise no sistema MeP + SDS, fato que pode ser atribuído à possível presença de subprodutos da degradação do MeP, que podem gerar um desvio

Figura 4.7. Monitoramento de íons persulfato durante a degradação de SDS, utilizando densidades de corrente de (○) 15, (●) 30 e (▲) 45 mA cm⁻². Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO₃ (6 x 10⁻³ mol L⁻¹), à 25 °C e pH_i=8,7.



Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

no comprimento de onda de UV lido para os íons persulfatos (DHAKA et al., 2017; DOS SANTOS et al., 2015; STETER et al., 2014b). Com isso, é importante ressaltar que o surfactante também possui uma cadeia de 12 carbonos; e a presença desta cadeia de carbonos representa uma grande quantidade de COT que se espera ser consumida pelas espécies oxidantes geradas em solução, o que torna a mineralização do SDS mais lenta (DOS SANTOS et al., 2015, 2017; ESCALONA-DURÁN et al., 2020). Esta mineralização mais lenta do SDS a baixas densidades de corrente pode ser uma vantagem, quando este surfactante é usado para capturar uma molécula poluente em processos de lavagem de solos. Já que, no caso da lavagem de solos, a mineralização do surfactante não é desejável, já que poderia ser reutilizado para o mesmo fim (BEFKADU; CHEN, 2018; ESCALONA-DURÁN et al., 2019a; TRELLU et al., 2017b).

4.3.3. Efeito da Concentração dos Surfactantes

Para uma melhor compreensão do efeito de interferência dos surfactantes na remoção de MeP, experimentos foram realizados usando soluções contendo MeP e os surfactantes com concentrações na CMC para SDS e CTAB, e acima da CMC para Genapol em meio NaHCO₃ (Tabela 4.2). Para a realização desses experimentos, foi aplicada a densidade de corrente de 15 mA cm⁻² a fim de evitar a formação de espuma e a consequente perda de matéria orgânica durante a eletrólise. Além disso, vale ressaltar

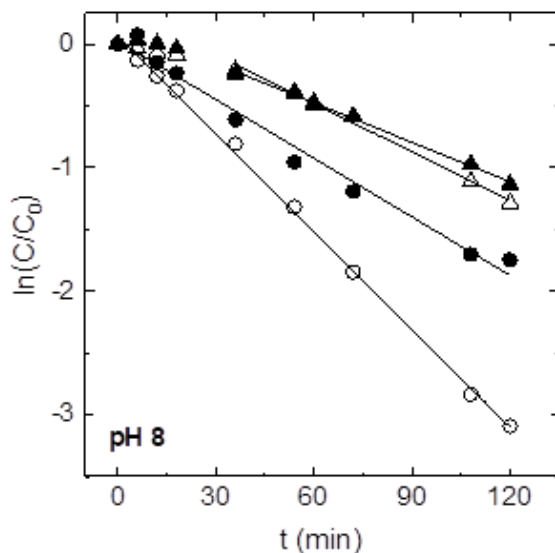
que a aplicação da densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} também promoveu o aumento de ECG e a diminuição de CE nos experimentos anteriores conduzidos a baixas concentrações dos surfactantes (Fig. 4.6). A Figura 4.8 mostra a cinética dos sistemas na presença e ausência dos surfactantes com concentrações no CMC e acima da CMC.

Já a Figura 4.9 mostra as remoções de COT do sistema contendo apenas MeP e para os sistemas compostos por MeP + Surfactantes em diferentes concentrações. Com base nestes resultados, pode-se confirmar que a degradação do MeP seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem com $k_{\text{obs}} = -4,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, conforme mencionado anteriormente.

Além disso, houve uma diminuição de 1,7, 2,0 e 2,3 vezes no valor de k_{obs} (10^{-4} s^{-1}) para os sistemas contendo SDS, CTAB e, Genapol, respectivamente, em comparação com os valores de k_{obs} obtidos para o sistema contendo apenas MeP. Vale ressaltar que para os sistemas contendo CTAB e Genapol, o valor de k_{obs} foi calculado após 36 min. Observando as Figuras 4.8 e 4.9 e os dados das Tabelas 4.3 e 4.5 referentes a aplicação de $j_{\text{app}}=15 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\text{pH}_i=8$, pode-se concluir que o aumento na concentração dos surfactantes levou a uma redução significativa de remoção de COT e MeP, bem como na constante cinética ($k_{\text{obs}} / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Demonstrando o efeito interferente dos surfactantes na degradação de MeP, quando usados na CMC.

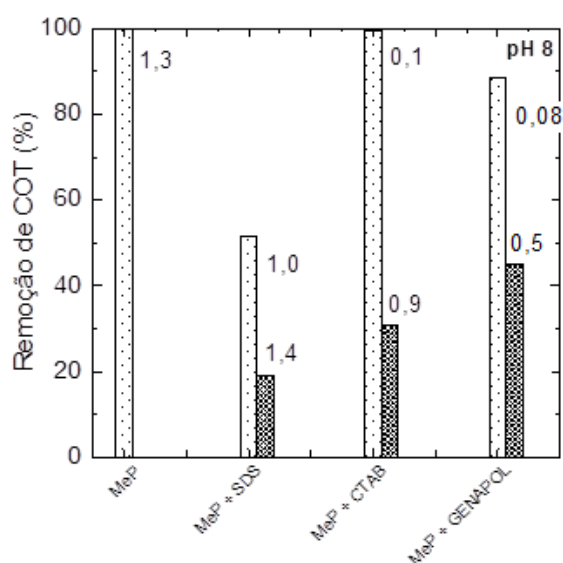
Os efeitos interferentes podem ter sido desencadeados por dois fatores. Um desses fatores é o aumento de matéria orgânica com o aumento da concentração do surfactante conforme mostrado na Tabela 4.6. Quando a concentração de CTAB foi aumentada de 0,1 para $0,91 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, houve um aumento de $183,7 \text{ mg L}^{-1}$ na quantidade de matéria orgânica na concentração de COT, o que causou uma queda de 69% na remoção de COT e uma diminuição de 22,7% na remoção de MeP, conforme mostrado nas Tabelas 4.3 e 4.5. O outro fator, diz respeito à formação de micelas entre as moléculas do contaminante e o surfactante, que dificultam a remoção do MeP e de COT. Isso pode ter ocorrido de forma perceptível para o sistema contendo surfactante catiônico (CTAB), que tem mais afinidade com a molécula MeP em sua forma iônica ($\text{pH}_i \cong 8$) – Tal afinidade promoveu ligações mais fortes entre as moléculas de MeP e CTAB.

Figura 4.8. Cinética da reação de degradação de MeP com e sem surfactantes utilizando processo eletroquímico. Onde: (○) MeP ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), (●) MeP + SDS ($1,45 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), (△) MeP + Ctab ($0,91 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e (▲) MeP + Genapol ($0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), aplicando 15 mA cm^{-2} em 2 h. Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_i=8$.



Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

Figura 4.9. Remoção de COT (%) para os sistemas sem e com surfactantes a diferentes concentrações ($[C]$, $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), sendo (▨) baixas concentrações e (▩) altas concentrações de surfactante. Aplicando 15 mA cm^{-2} em 2 h, em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_i=8$.



Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

Tabela 4.5. Dados comparativos de remoção de MeP, k_{obs} e remoção de COT em diferentes pH_i com e sem surfactantes nas seguintes concentrações 1,45, 0,91 e 0,5 x 10⁻³ mol L⁻¹ para o SDS, CTAB e Genapol, respectivamente. Em meio de NaHCO₃ 6 x 10⁻³ mol L⁻¹, à 25 °C e [MeP]_i = 1,3 mol L⁻¹.

pH	Composição	k_{obs} (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	R ²	Remoção de MeP (%)	Remoção de COT (%)
3	MeP	-4,8	0,998	96,2	75,8
	MeP + SDS	-3,1	0,998	89,3	23,7
	MeP + CTAB	-113,7	0,997	70,8	16,3
	MeP + GENAPOL	-1,5	0,999	65,1	34,4
8	MeP	-4,6	0,999	96,9	100
	MeP + SDS	-2,6	0,988	88,7	19,1
	MeP + CTAB	-2,2	0,994	71,8	30,4
	MeP + GENAPOL	-1,8	0,997	81,1	45,1
11	MeP	-6,5	0,997	99,2	100
	MeP + SDS	NL	-	94,5	32,6
	MeP + CTAB	NL	-	89,5	33,8
	MeP + GENAPOL	-2,1	0,994	88,0	54,4

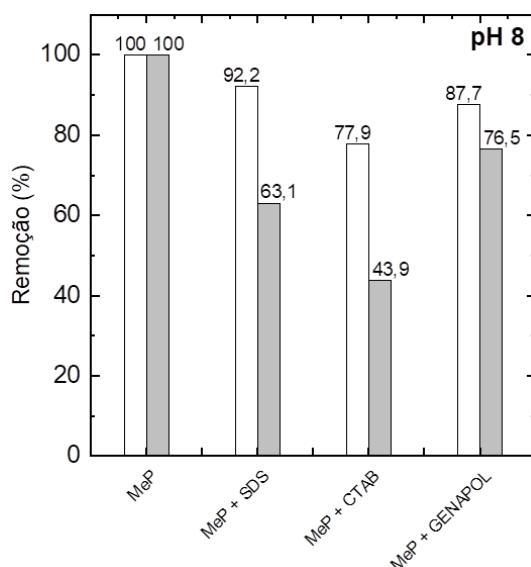
*Os valores de remoção (%) e k (10⁻⁴ s⁻¹) se referem a 1 hora de eletrólise, aplicando $j = 15$ mA cm⁻². Os valores de k foram calculados usando ajuste linear.

Tabela 4.6. Valores iniciais de COT para os sistemas contendo MeP (1,3 x 10⁻³ mol L⁻¹) com e sem surfactantes, utilizando NaHCO₃ 6 x 10⁻³ mol L⁻¹, à 25 °C.

Composição	Baixa [C] (10 ⁻³ mol L ⁻¹)	Baixa [C] COT _i (mg L ⁻¹)	Alta [C] (10 ⁻³ mol L ⁻¹)	Alta [C] COT _i (mg L ⁻¹)
MeP	1,3	119,4	1,3	119,4
MeP + SDS	1,0	271,6	1,4	324,1
MeP + CTAB	0,1	138,8	0,9	322,5
MeP + GENAPOL	0,08	132,0	0,5	318,8

Fonte: Próprio autor.

Figura 4.10. Remoção (%) de MeP (vazio) e COT (cheio) na presença e ausência de surfactantes na aplicação do processo eletroquímico utilizando os seguintes sistemas: MeP ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), MeP + SDS ($1,45 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), MeP + CTAB ($0,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e MeP + Genapol ($0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Aplicando 15 mA cm^{-2} , durante 3 h de eletrólise. Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_i=8$.



Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

Os resultados de remoção de MeP (%) da Figura 4.10 mostraram que o sistema contendo CTAB apresentou remoção de MeP de 77,9% enquanto o sistema com SDS apresentou remoção de MeP de 92,2% em 3 horas de eletrólise. Adicionalmente, o sistema contendo o surfactante catiônico apresentou remoção de COT relativamente menor (43,9%) em comparação ao surfactante aniônico (63,1%). Comprovando, assim, maior interferência do CTAB na remoção de MeP.

Já o Genapol foi utilizado em uma concentração próxima ao seu CMC de $0,075 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2O com COT equivalente de aproximadamente $12,56 \text{ mg L}^{-1}$. Quando as taxas de remoção de MeP foram comparadas para os sistemas contendo MeP e MeP + Genapol, foi possível observar que o sistema contendo Genapol exibiu uma redução de 1,3 vezes em k_{obs} (10^{-4} s^{-1}) e uma ligeira queda na remoção de MeP em comparação com o sistema contendo somente MeP (ver Fig. 4.4).

Já que o sistema MeP + Genapol registrou uma remoção de MeP de 94,36% em 2 horas de eletrólise. Além disso, o sistema MeP + Genapol ($0,08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) apresentou

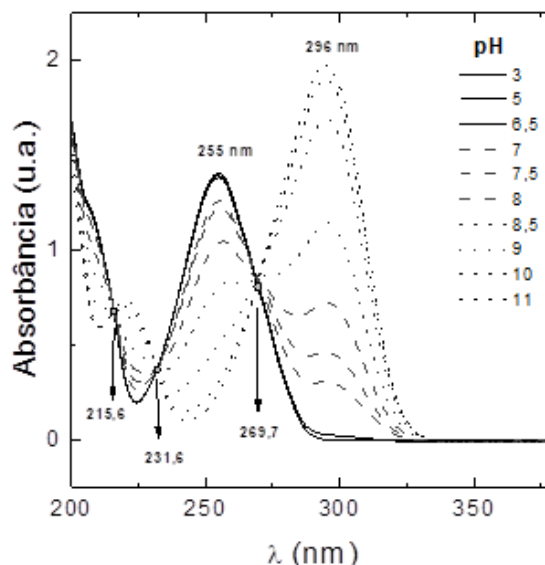
uma ligeira diminuição de cerca de 11,6% na remoção de COT em comparação com o sistema contendo apenas MeP (ver Fig. 4.5); tal redução é equivalente ao aumento de COT promovido pela adição de um tensoativo não iônico no sistema (Tabela 4.6).

Vale ressaltar que o sistema contendo Genapol ($0,08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) exibiu remoção total de COT após 3 horas de eletrólise. No entanto, a aplicação de uma concentração maior de Genapol ($0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) no sistema MeP + Genapol provocou uma redução na mineralização do sistema (54,4%), com uma redução tanto no valor de k_{obs} ($1,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) quanto na remoção de MeP (13,2%) em relação aos resultados obtidos com a aplicação de uma concentração inferior de Genapol ($0,08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (Tabelas 4.3 e 4.5, 15 mA cm^{-2} , $\text{pH}_i = 8$). Sendo um surfactante neutro, o Genapol não interage de forma iônica com a molécula de MeP e por isso não interfere significativamente na remoção de MeP quando aplicado em baixa concentração (comparado ao CTAB).

No entanto, Genapol exerce um efeito de supressão/interferente mais evidente na remoção de MeP, quando usado numa concentração maior que a CMC ($0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Assim, pode-se deduzir que tanto a concentração do surfactante quanto o nível de interação entre a molécula de MeP e o surfactante exercem influência significativa na remoção do poluente orgânico e na eficiência de mineralização durante o processo de oxidação anódica com ânodo Nb/DDB. Além disso, o aumento da concentração de tensoativos resulta na formação de micelas e em uma concentração inicial mais elevada de COT. Essas micelas desempenham um papel de interferência no processo de remoção, criando um ambiente protetor ao redor do poluente orgânico, o que reduz a disponibilidade de moléculas-alvo para DDB. ($\bullet\text{OH}$) (TRELLU et al., 2017a). Vale ressaltar que oxidação de MeP foi possível mesmo na presença de micelas e baixa densidade de corrente (de 15 mA cm^{-2}). Os resultados obtidos nas 3 h de eletrólise mostraram taxas de remoção de MeP de 92,2, 77,9 e 87,7% para os sistemas contendo SDS, CTAB e Genapol, respectivamente (Fig. 4.10).

De forma semelhante, TRELLU et al. (2017a) realizaram oxidação anódica com ânodo de DDB, empregando uma densidade de corrente de $2,1 \text{ mA cm}^{-2}$ para degradar fenantreno, antraceno, pireno e fluoranteno na presença do surfactante neutro (TW80). Os autores alcançaram uma degradação de 83%, 90%, 77% e 75% dos compostos em 23 horas de tratamento, demonstrando a alta eficiência do reator deste estudo (Figura 4.1) na remoção de contaminantes em presença de diversos surfactantes, com uma densidade de corrente relativamente baixa e um curto período de eletrólise.

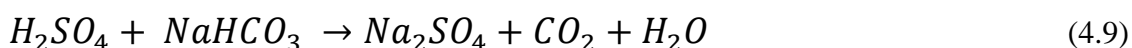
Figura 4.11. Espectros de absorvância de MeP ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes pH_i . Em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

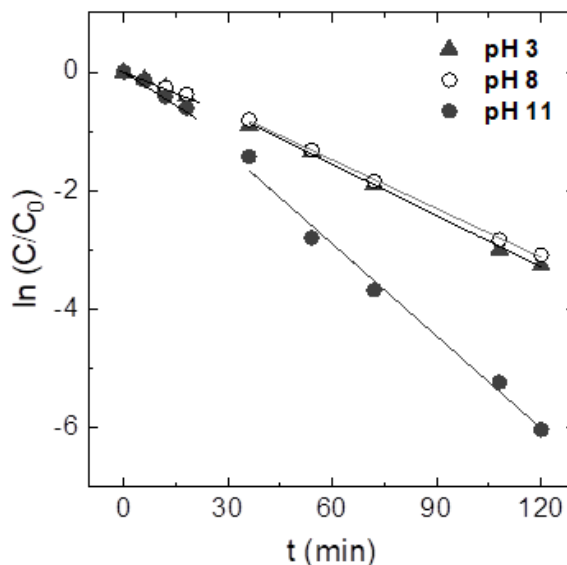
4.3.4. Efeito da variação do pH na remoção de MeP na presença de surfactantes

Como pode ser observado na Figura 4.11, o MeP ($\lambda = 254 \text{ nm}$) permaneceu em sua forma original quando o pH_i estava entre 3 e 6,5 (STETER et al., 2019). Pois de acordo com o diagrama de especiação do bicarbonato em função do pH, em meio ácido, os íons bicarbonato (HCO_3^-) não estão presentes em solução devido à acidificação da solução com H_2SO_4 . Isso pode ser demonstrado pela Equação:



Entre o pH 6,5 a 8,0, observa-se a ocorrência de uma transição, com a coexistência de duas formas de MeP, quando sua molécula apresenta $\lambda = 255 \text{ nm}$ e quando a molécula está em sua forma iônica em $\lambda = 296 \text{ nm}$. Assim, quando o meio se torna mais básico, pela adição de NaOH para ajuste do pH, o cátion (Na^+) em solução tende a se ligar ao OH^- do meio. Isso faz com que o MeP sofra ressonância e aceite o Na^+ , assumindo sua forma iônica ($\lambda = 296 \text{ nm}$) para o pH mais básico (9, 10 e 11). Alguns estudos anteriores relatados na literatura apresentaram as estruturas químicas do MeP associados aos espectros de UV em meio NaOH (BENTO et al., 2018) e em meio fosfato com $\text{pH} = 7$ (NAIK; NANDIBEWOOR, 2014).

Figura 4.12. Cinética da remoção de MeP ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes valores de pH_i em função do tempo, aplicando 15 mA cm^{-2} durante 2 h de eletrólise. Os valores de pH_i foram: (\blacktriangle) 3, (\circ) 8 e (\bullet) 11. Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



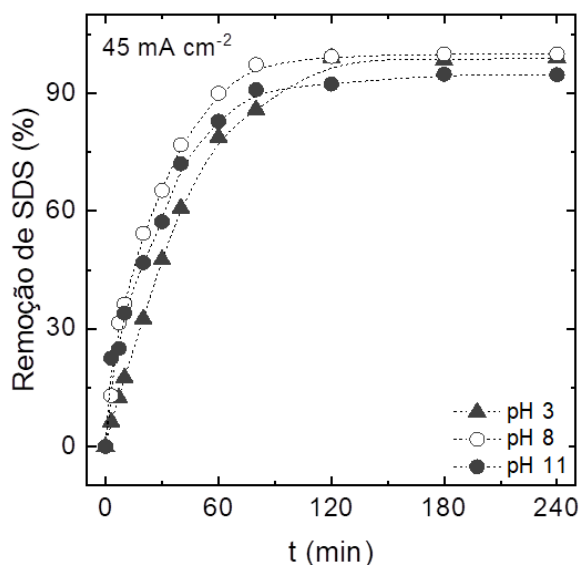
Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

Além disso, o processo de transição do MeP em diferentes valores de pH_i (Figura 4.11) é semelhante ao do butil parabeno. Já que essa transição do butil parabeno com a variação do pH pôde ser observada por Bledzka et al. (BLEDZKA; GRYGLIK; MILLER, 2009a), onde os autores determinaram a constante de equilíbrio ácido-base.

A Figura 4.12 mostra a cinética de remoção de MeP em meio ácido ($\text{pH}_i = 3$) e básico ($\text{pH}_i = 8$ e 11); aqui, pode-se observar que o uso de pH_i 3 e 8 produziu resultados semelhantes em termos de remoção de MeP. No entanto, o meio mais alcalino, com $\text{pH} = 11$, levou a uma remoção mais rápida de MeP, com remoção de MeP de 99,2% obtida em 1 hora de eletrólise (Tabela 4.5). Isso ocorre porque, em meio alcalino, a forma iônica do MeP permanece em solução e, por ser mais instável, torna-se mais fácil de degradar. A remoção de SDS (%) também foi favorecida quando utilizado o pH básico (8 e 11) em para o sistema contendo MeP + SDS, aplicando 45 mAcm^{-2} (Fig. 4.13).

A Figura 4.14 mostra a remoção de MeP em função do tempo (min) para os sistemas contendo MeP e MeP + Surfactantes, onde os surfactantes foram usados na CMC ou acima da CMC. Os resultados obtidos mostraram que a remoção do MeP em 2 horas, em ambos os meios, seguiu a sequência: MeP > MeP + SDS > MeP + CTAB > MeP + Genapol. Em ambiente ácido, foi constatado uma redução drástica da condutividade em solução, o

Figura 4.13. Remoção de SDS (%) contido em uma solução de MeP + SDS em função do tempo (min) e da variação de pH_i ajustado em (\blacktriangle) 3, (\circ) 8 e (\bullet) 11, aplicando $j=45 \text{ mA cm}^{-2}$. Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de $\text{NaHCO}_3 (6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})$, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



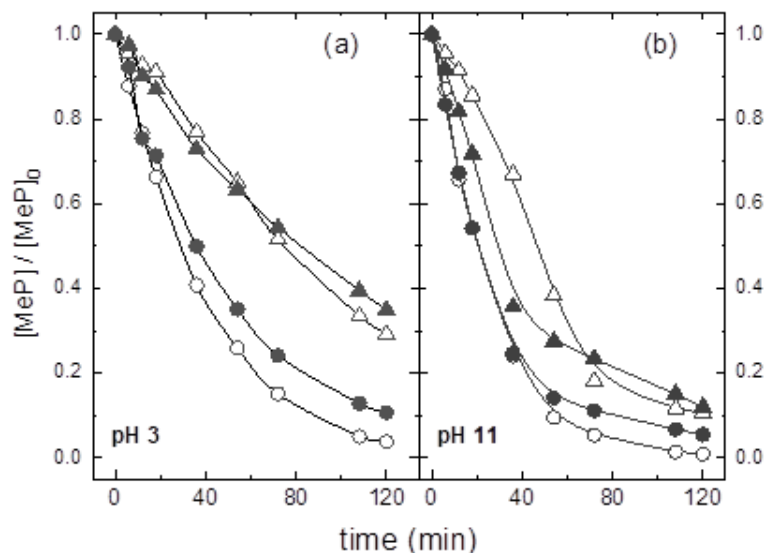
Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

que dificulta a passagem de corrente no meio eletrolítico. Sendo assim a degradação mais rápida do poluente (MeP) foi observada no ambiente básico ($\text{pH}_i = 8$) para todos os sistemas investigados (Tabela 4.5). Nesse caso, o sistema com SDS foi favorecido pela presença de íons sulfato liberados por essa molécula (ESCALONA-DURÁN et al., 2020).

Quanto aos resultados obtidos para remoção de COT em 2 horas de eletrólise (Figura 4.15) mostraram um aumento significativo na mineralização dos poluentes orgânicos para os sistemas com e sem surfactantes quando o pH da solução foi alterado de 3 para 8.

E meio mais alcalino ($\text{pH}_i=11$) promoveu um ligeiro aumento na remoção de COT para os sistemas contendo SDS e CTAB, e uma redução em 34% para a solução contendo Genapol (Tabela 4.5). Esses resultados mostram que o MeP pode ser facilmente degradado quando está na forma iônica, preservando o surfactante em questão. Contudo, a interação do MeP com os tensoativos leva à formação de produtos, que podem ser mais difíceis de serem mineralizados (BLEDZKA; GRYGLIK; MILLER, 2009b; NAIK; NANDIBEWOOR, 2014). A fim de complementar os resultados obtidos foram realizadas eletrólises aplicando 45 mA cm^{-2} por 4 horas, monitorando a remoção de COT (%) por hora, para o sistema contendo MeP + SDS, utilizando diferentes pH_i (Fig. 4.16).

Figura 4.14. Remoção eletroquímica de MeP ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e MeP + surfactantes com pH inicial de (a) 3 e (b) 11, em função do tempo, aplicando 15 mA cm^{-2} , durante 2 h de eletrólise. Onde: (○) MeP, (●) MeP + SDS ($1,45 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), (△) MeP + CTAB ($0,91 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), e (▲) MeP + Genapol ($0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

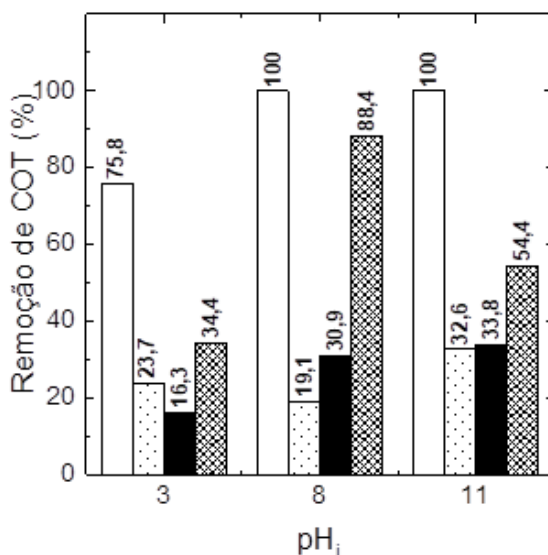


Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

A partir desses resultados foi possível observar maior remoção de COT quando pH inicial foi ajustado em 8, obtendo uma remoção em torno de 91 % em 2 horas, para o sistema contendo MeP + SDS. Para o mesmo sistema, foi obtido um perfil de remoção de COT (%) similar na primeira hora de eletrólise em meio ácido (pH_i 3) ou básico (pH_i =11), sendo modificado ao longo do tempo, até atingir a remoção de 99,6 % em 3 horas no pH 8, 96,2 e 97,4 % de remoção em 4 horas de eletrólise para o pH 3 e 11, respectivamente (Fig. 4.16).

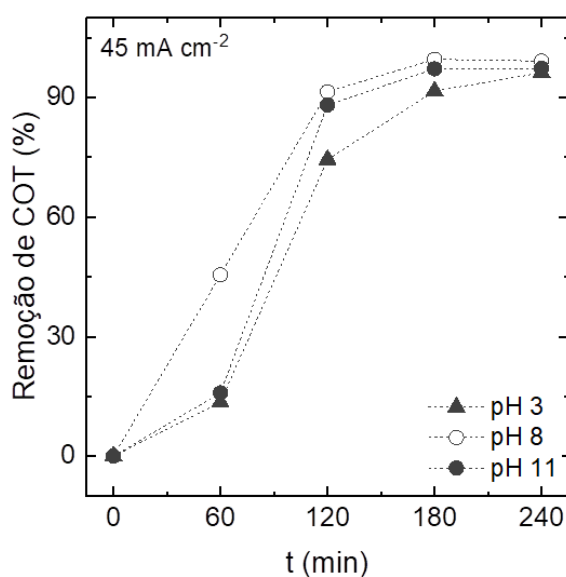
Contudo, no caso do sistema MeP+SDS, a mineralização total do surfactante não é conveniente, já que este pode ser recuperado e reutilizado na indústria. Por isso, a densidade de corrente adequada para os experimentos foi de 15 mA cm^{-2} durante 2 horas. Pois, nestas condições, foi possível remover boa parte do poluente (MeP), em meio a diferentes surfactantes, sem necessidade de mineralização total, de forma a preservar o surfactante.

Figura 4.15. Remoção de COT (%) dos sistemas contendo apenas MeP ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e MeP + Surfactantes (no CMC) em diferentes valores de pH_i , aplicando 15 mA cm^{-2} , durante 2 h de eletrólise. Onde: (□) MeP, (◐) MeP + SDS ($1,45 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), (■) MeP + CTAB ($0,91 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), e (◑) MeP + Genapol ($0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



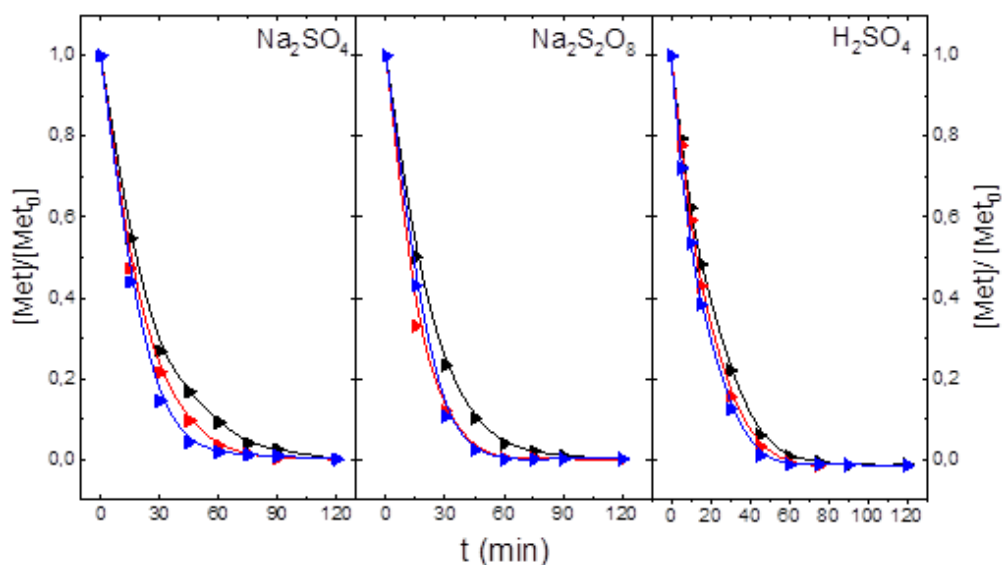
Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

Figura 4.16. Remoção de COT (%) do sistema contendo MeP ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e SDS ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo (min) e da variação de pH_i ajustado em (▲) 3, (○) 8 e (●) 11, aplicando $j=45 \text{ mA cm}^{-2}$. Utilizando um ânodo de Nb/DDB, em meio de NaHCO_3 ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_i=8$.



Fonte: Silva L.M; Silva L. R.; Motheo, A. J., 2021.

Figura 4.17. Remoção de metomil ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo (min) em diferentes meios: Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e H_2SO_4 na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando diferentes densidades de corrente (\blacktriangle) 10, (\blacktriangle) 15 e (\blacktriangle) 20 mA cm^{-2} , à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Próprio autor.

4.3.5. Degradação de metomil (carbamato)

A Figura 4.17 mostra a remoção de Metomil em função do tempo (min) em meio de sulfato de sódio (Na_2SO_4), persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Em meio de Na_2SO_4 , houve um aumento gradativo da remoção do poluente com o aumento da densidade de corrente de 10 até 20 mA cm^{-2} . Em meio de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, a remoção de metomil foi um pouco mais lenta ao utilizar $j=10 \text{ mA cm}^{-2}$ e apresentou o mesmo perfil de remoção para j de 15 ou de 20 mA cm^{-2} . Um comportamento similar foi obtido em meio de H_2SO_4 , onde a remoção de 99,1% do poluente foi atingida em 45 min, a 20 mA cm^{-2} . O aumento do valor da constante de reação com a densidade de corrente aplicada pode ser atribuído à formação mais rápida de espécies eletroativas, como o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (GRGUR; MIJIN, 2014).

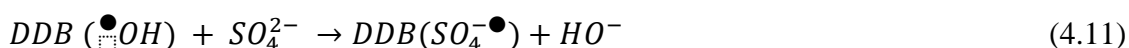
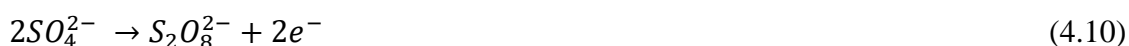
Contudo, a constante de reação também pode estar associada a outros fatores como o eletrólito suporte e o pH da solução (GARCIA-SEGURA; OCON; CHONG, 2018b; SIRÉS et al., 2014). Por isso, foi escolhida a densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} para de realização dos próximos experimentos.

No intuito de identificar a influência do meio na remoção de metomil, a Figura 4.18 mostra a remoção de metomil em função do tempo (min) em meio de Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e

H₂SO₄ e *j* fixa em 15 mA cm⁻². Demonstrando que o meio não interferiu na remoção de metomil. Com isso, foi possível investigar como ocorre a produção de radicais persulfato em cada meio (Figura 4.19).

Sabe-se que o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) produz altas quantidades de radicais •OH, que estão fisicamente adsorvidos na superfície desse ânodo (DDB (•OH)). Além disso, o ânodo de DDB também pode produzir outros agentes oxidantes como o cloro ativo, ozônio, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e persulfato (S₂O₈⁻²). Este último é considerado um radical oxidante forte, com potencial de redução (E°) de 2,1 V vs. SHE (Eq. 10-12), que é maior do que o valor para outros oxidantes, como o H₂O₂ (E° = 1,8 V) (ARAÚJO et al., 2018).

A geração do radical de persulfato segue as seguintes reações (ESCALONA-DURÁN et al., 2020):

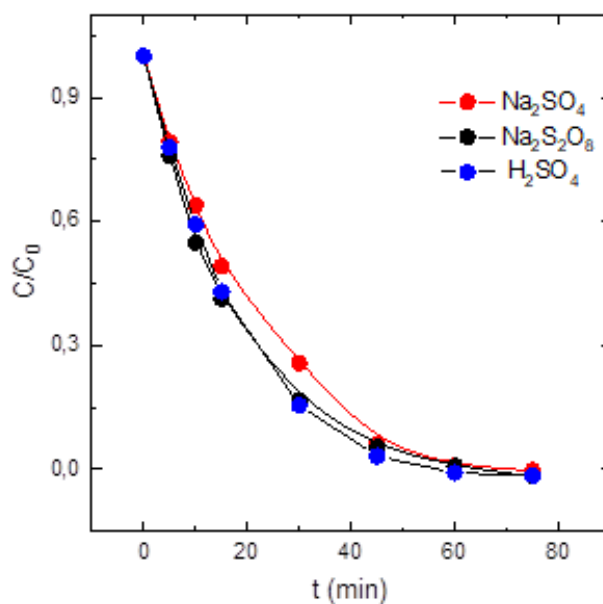


Em meio de Na₂S₂O₈ ou H₂SO₄ foi necessária uma carga de 2,43 10³ C L⁻¹ para remover 99,3% e 96,9% de metomil, respectivamente. Já em meio de sulfato não foi necessário o uso de uma densidade de corrente muito alta, pois a carga de 2,7 10³ C L⁻¹ (10 mA cm⁻²) foi suficiente para remover 99,0 % de metomil. Os dados citados estão na Tabela 4.7.

No intuito de compreender a eficiência de remoção do metomil em meio de H₂SO₄, foi realizado o monitoramento da formação de íons S₂O₈⁻² aplicando diferentes densidades de corrente (Figura 4.20). Em meio de sulfato, houve um aumento constante da concentração de S₂O₈⁻², apresentando um desvio da linearidade em 30 min (Fig. 4.19).

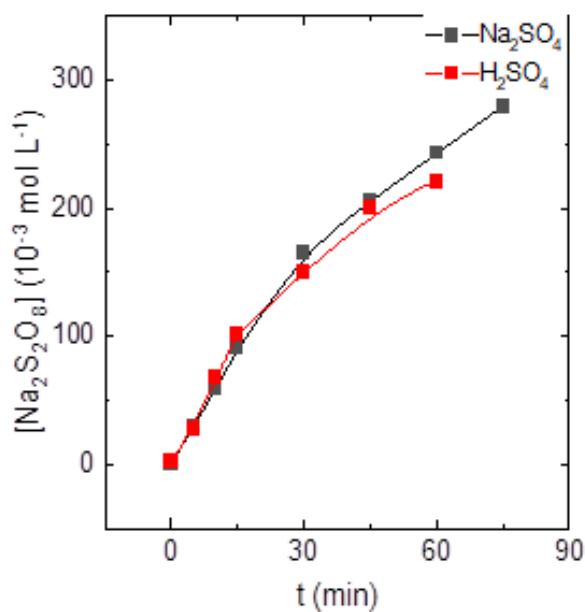
Em meio de H₂SO₄, a concentração de S₂O₈⁻² aumentou até atingir uma concentração máxima ([C]_{máx}=221,2 e 244,6 μmol L⁻¹) quando a carga de 3,24 x10³ C L⁻¹ foi aplicada, para *j* de 15 e 20 mA cm⁻², respectivamente; sendo que a partir dessa carga o comportamento foi constante. Contudo, para 10 mA cm⁻² em meio de H₂SO₄, a produção de íons persulfato aumentou até atingir [C]_{máx} de 199,5 μmol L⁻¹ em 1,62 x10³ C L⁻¹. Tais resultados sugerem a produção de radicais •S₂O₈⁻² durante a eletrólise do metomil, evidenciando ainda, a existência de uma carga limite para formação desses radicais em meio de H₂SO₄ (Fig. 4.20).

Figura 4.18. Remoção de metomil ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo (min), aplicando 15 mA cm^{-2} , em meio de (●) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, (●) Na_2SO_4 e (●) H_2SO_4 na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, à 25°C .



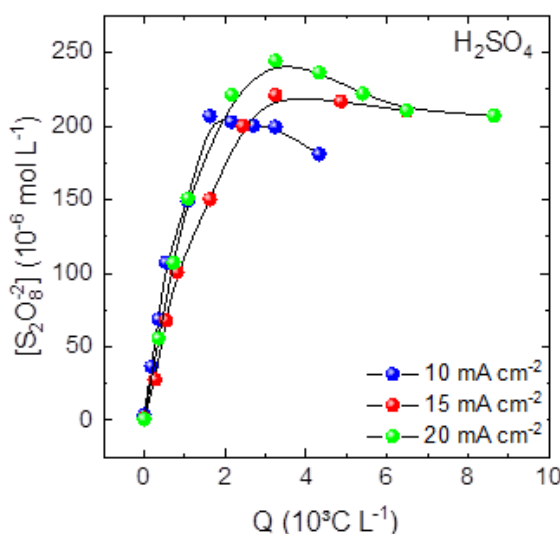
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.19. Monitoramento de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ em função do tempo (min), durante a degradação de metomil ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em meio de (■) Na_2SO_4 e (■) H_2SO_4 na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando 15 mA cm^{-2} , à 25°C .



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.20. Monitoramento de $S_2O_8^{2-}$ em função da carga ($10^3 C L^{-1}$), durante a degradação de metomil ($0,1 \times 10^{-3} mol L^{-1}$) aplicando densidades de corrente de (●) 10, (●) 15 e (●) 20 $mA cm^{-2}$ em meio de H_2SO_4 ($0,01 mol L^{-1}$), à 25 °C.



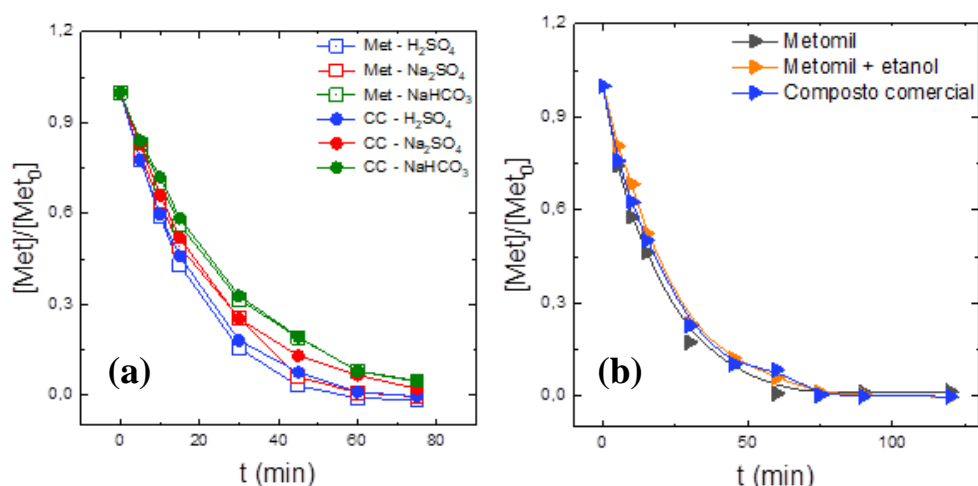
Fonte: Próprio autor.

Também foram investigados compostos comerciais contendo metomil (21,5% m/v), etanol (42,0 % m/v), e outros componentes não especificados (32,4 % m/v). Realizaram-se testes variando o eletrólito suporte e a concentração inicial do composto, comparando os resultados com a degradação do metomil puro (Figura 4.21). Notou-se que a taxa de remoção do contaminante permaneceu inalterada quando o composto foi utilizado a uma concentração de $0,1 \times 10^{-3} mol L^{-1}$ em eletrólises com ácido sulfúrico e bicarbonato de sódio. Contudo, em eletrólises com sulfato de sódio, houve uma leve interferência ao utilizar o composto comercial, embora essa interferência não tenha relevância estatística, conforme ilustrado na Figura 4.21b.

Como resultado, foram conduzidos testes de degradação variando a concentração inicial do contaminante, variando de $0,1$ a $5,0 \times 10^{-3} mol L^{-1}$, com o intuito de determinar a que concentração as impurezas presentes no composto comercial podem interferir na remoção do metomil em meio de sulfato de sódio (Figura 4.22). Isso revelou que, ao utilizar o composto comercial a uma concentração de $5,0 \times 10^{-3} mol L^{-1}$, a constante cinética de remoção do metomil diminuiu significativamente, sugerindo uma possível interferência das impurezas contidas no composto comercial.

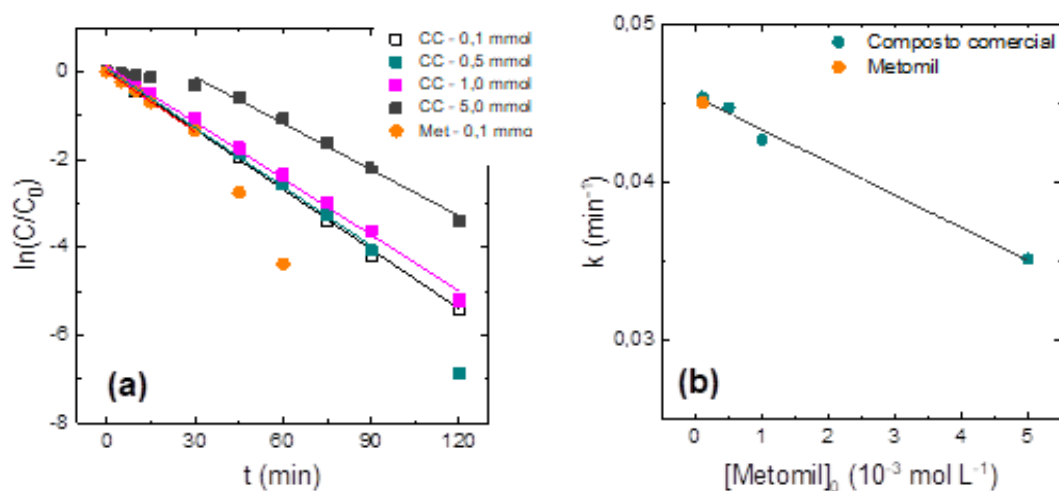
Os resultados de remoção de carbono orgânico total (COT, %) em 2 horas de eletrólise, apresentados na Figura 4.23, demonstram alterações significativas na remoção de COT com o aumento da concentração do composto comercial.

Figura 4.21. (a) Remoção de metomil e seu composto comercial (CC, $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo (min), aplicando 15 mA cm^{-2} , em meio de (●) H_2SO_4 , (●) Na_2SO_4 e (●) Na_2HCO_3 na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. (b) Remoção de metomil (▶), uma mistura Metomil e etanol (▶) e seu composto comercial, CC (▶). $[\text{Metomil}] = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{etanol}] = 31,6 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando 15 mA cm^{-2} , à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



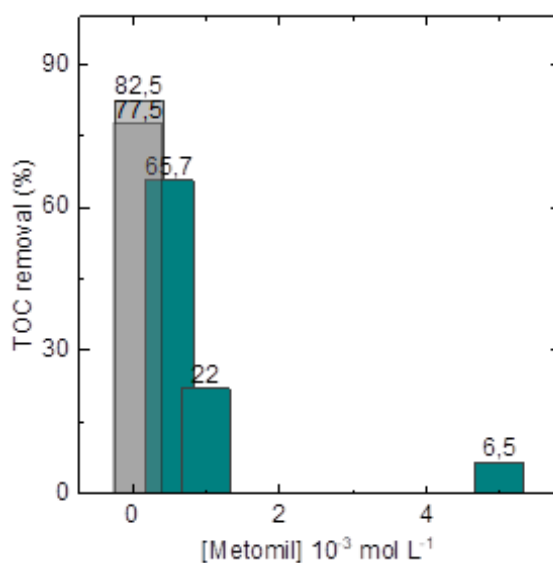
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.22. (a) Cinética de remoção do metomil (●) e seu composto comercial, CC (□) em função do tempo (min) variando a concentração do composto comercial. (b) Variação da constante cinética de velocidade da reação com a concentração inicial do composto comercial do metomil. $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando 15 mA cm^{-2} , à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.23. Remoção de carbono orgânico total para metomil puro (barra cinza) e seu composto comercial, CC (verde) em função da concentração inicial de metomil (10^{-3} mol L^{-1}) em 2 horas de eletrólise. $[Na_2SO_4] = 0,01$ mol L^{-1} , aplicando 15 mA cm^{-2} , à 25 °C.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.7. Condições para remoção de metomil ($0,1 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) com diferentes densidades de corrente e diferentes eletrólitos suporte, todos na concentração de $0,01$ mol L^{-1} .

j_{app} (mA cm^{-2})	meio	pH _i	Carga (10^3 C L^{-1})	Remoção de Metomil (%)
10	Na_2SO_4	5,8	2,70	99,0
	$Na_2S_2O_8$	3,2	2,70	99,8
	H_2SO_4	2,0	2,16	99,4
15	Na_2SO_4	5,8	3,24	99,1
	$Na_2S_2O_8$	3,2	2,43	99,3
	H_2SO_4	1,7	2,43	96,9
20	Na_2SO_4	5,7	3,24	99,6
	$Na_2S_2O_8$	3,1	3,2	99,4
	H_2SO_4	1,8	3,24	99,1

Fonte: Próprio autor.

Ao verificar que quanto maior a concentração inicial de metomil, mais difícil será de remover totalmente os orgânicos em solução. Ao mesmo tempo, quando se comparou a remoção de COT para o metomil puro e de seu composto comercial na mesma concentração foram obtidos valores de 77,5 e 82,5 %, respectivamente, indicando maior remoção de COT para o composto comercial. Por fim, ao utilizar uma concentração inicial de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi possível remover apenas 6,5 % de COT, o que se deve a maior quantidade de orgânico em solução e a presença de outros compostos presentes no composto comercial.

4.4. Considerações gerais

Como conclusão parcial do sistema MeP + Surfactantes, podemos inferir que vários fatores podem influenciar na eletrólise de MeP na presença de surfactantes utilizando ânodos de Nb/DDB. São eles:

- i. A natureza do surfactante, se é aniônico (SDS), catiônico (CTAB) ou neutro (Genapol). Quando o surfactante é iônico com carga oposta à forma iônica do poluente, se liga ao poluente com mais facilidade, formando micelas mais difíceis de quebrar. Isso ocorreu com o sistema contendo MeP + CTAB ($0,91 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).
- ii. As condições de eletrólise ($j_{\text{app}}/ \text{ mA cm}^{-2}$), o aumento da densidade de corrente aumentou a velocidade de reação, contudo, provocou a redução da eficiência de corrente geral e aumento considerável no consumo energético calculado para os sistemas contendo MeP, MeP + CTAB e MeP + Genapol.
- iii. A concentração do surfactante, quando próxima da CMC implica na redução da eficiência de remoção de MeP e COT; sob esta condição, seriam necessárias mais de 3 horas para mineralizar totalmente os compostos orgânicos em solução.
- iv. O pH do meio, a partir da aplicação de pH ácido (3) e básico (8 e 11), foi possível observar um aumento significativo na mineralização dos sistemas contendo MeP + Surfactantes quando o pH da solução foi modificado de 3 para 8. Já a degradação da solução contendo apenas MeP foi favorecida pelo pH 11, em meio de NaHCO_3 .

Esses resultados foram publicados numa revista científica internacional intitulada: “*Journal of Water Process Engineering*”. Cujo título é: “*Using niobium/BDD anode-based multi-cell flow reactor for the electrochemical oxidation of methyl paraben in the presence of surfactants*”.

No caso do sistema com metomil, a partir do estudo da densidade de corrente, foi possível constatar que o aumento da densidade de corrente promoveu a remoção de metomil de forma mais rápida. Em meio de H_2SO_4 , foi necessária uma carga de $2,43 \times 10^3 \text{ C L}^{-1}$ (15 mA cm^{-2}) para remover 96,9% de metomil em pH ácido. Em meio de sulfato, não foi necessário o uso de uma densidade de corrente muito alta, pois a carga de $2,7 \times 10^3 \text{ C L}^{-1}$ (10 mA cm^{-2}) foi suficiente para remover o 99 % de metomil.

Em todos os meios estudados foi possível monitorar a formação de íons persulfato em solução, obtendo um comportamento diferente cada meio estudado. Em meio de sulfato, houve um aumento constante de $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$, apresentando um desvio da linearidade em 30 min. Já em meio de ácido sulfúrico, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ aumentou até $3,24 \times 10^3 \text{ C L}^{-1}$ e a partir desse ponto começou a cair para as densidades de corrente de 15 e 20 mA cm^{-2} , o que sugere a existência de uma carga limite para formação de persulfato no meio estudado.

Quanto ao uso de um composto comercial, não foi possível observar mudanças significativas na remoção de metomil quando utilizadas concentrações próximas de $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Por outro lado, notou-se uma redução na eficiência de remoção de metomil ao utilizar concentrações maiores que $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, tais mudanças foram ocasionadas, provavelmente, pela presença de impurezas contidas no composto comercial.

4.5. Bibliografia

AMIN, Aeshna; CHAUHAN, Sateesh; DARE, Manish; BANSAL, Arvind Kumar. Degradation of parabens by *Pseudomonas beteli* and *Burkholderia latens*. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, Netherlands, v. 75, n. 2, p. 206–212, 2010. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20206257/>. Acesso em: 8 set. 2020.

SURVEY of parabens. Copenhagen: The Danish Environmental Protection Agency, 2013. Disponível em: <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2013/04/978-87-93026-02-5.pdf>. Acesso em: 30 nov. 2023.

AQUINO, José M.; PEREIRA, Gabriel F.; ROCHA-FILHO, Romeu C.; BOCCHI, Nerilso; BIAGGIO, Sonia R. Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or b-PbO₂ as anode. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 192, n. 3, p. 1275–1282, 2011.

ARAÚJO, Karla C. F.; BARRETO, Jéssica P.; CARDOZO, Jussara C.; DOS SANTOS, Elisama Vieira; DE ARAÚJO, Danyelle M.; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Sulfate

pollution: evidence for electrochemical production of persulfate by oxidizing sulfate released by the surfactant sodium dodecyl sulfate. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 16, n. 2, p. 647–652, 2018.

ARENHART HEBERLE, Alan Nelson; GARCÍA-GABALDÓN, Montserrat; ORTEGA, Emma María; BERNARDES, Andréa Moura; PÉREZ-HERRANZ, Valentín. Study of the atenolol degradation using a Nb/BDD electrode in a filter-press reactor. **Chemosphere**, Oxford, v. 236, p. 124318, 2019.

BAI, Xinxin; WANG, Yan; ZHENG, Xin; ZHU, Kangmeng; LONG, Anhua; WU, Xiaogang; ZHANG, Hui. Remediation of phenanthrene contaminated soil by coupling soil washing with Tween 80, oxidation using the UV/S₂O₈²⁻ process and recycling of the surfactant. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, Netherlands, v. 369, p. 1014–1023, 2019.

BEFKADU, Abayneh Ayele; CHEN, Quanyuan. Surfactant-Enhanced Soil Washing for Removal of Petroleum Hydrocarbons from Contaminated Soils: A Review. **Pedosphere: Soil Science Society of China**, Beijing, v. 28, n. 3, p. 383–410, 2018.

BENTO, Rafael N.; RENDAS, Miguel A.; BERNARDES, Carlos E. S.; SANTOS, M. Soledade C. S.; ANTUNES, Fernando; MINAS DA PIEDADE, Manuel E. Kinetics of the base catalysed hydrolysis of methyl paraben revisited: Implications for determination of the effective volume of flow-microcalorimeters used to study cell cultures. **Thermochimica Acta**, Netherlands, v. 659, p. 82–88, 2018.

BETANCUR-CORREDOR, Bibiana; PINO, Nancy J.; CARDONA, Santiago; PEÑUELA, Gustavo A. Evaluation of biostimulation and Tween 80 addition for the bioremediation of long-term DDT-contaminated soil. **Journal of Environmental Sciences**, Amsterdam, v. 28, p. 101–109, 2015.

BŁEDZKA, Dorota; GROMADZIŃSKA, Jolanta; WASOWICZ, Wojciech. Parabens. From environmental studies to human health. **Environment International**, Oxford, v. 67, p. 27–42, 2014.

BLEDZKA, Dorota; GRYGLIK, Dorota; MILLER, Jacek S. Photodegradation of butylparaben in aqueous solutions by 254 nm irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Amsterdam, v. 203, n. 2–3, p. 131–136, 2009. a.

BRILLAS, Enric; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 166–167, p. 603–643, 2015.

BROWN, Derick G.; JAFFÉ, Peter R. Effects of nonionic surfactants on the cell surface hydrophobicity and apparent Hamaker constant of a *Sphingomonas* sp. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 40, n. 1, p. 195–201, 2006.

CALAFAT, Antonia M.; YE, Xiaoyun; WONG, Lee Yang; BISHOP, Amber M.; NEEDHAM, Larry L. Urinary concentrations of four parabens in the U.S. Population: NHANES 2005–2006. **Environmental Health Perspectives**, United States, v. 118, n. 5, p. 679–685, 2010.

CHEN, Yiqun; DENG, Pinya; XIE, Pengchao; SHANG, Ran; WANG, Zongping; WANG, Songlin. Heat-activated persulfate oxidation of methyl- and ethyl-parabens: Effect, kinetics, and mechanism. **Chemosphere**, Oxford, United Kingdom, v. 168, p. 1628–1636, 2017.

CHENG, Min; ZENG, Guangming; HUANG, Danlian; YANG, Chunping; LAI, Cui; ZHANG, Chen; LIU, Yang. Advantages and challenges of Tween 80 surfactant-enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, Netherlands, v. 314, p. 98–113, 2017.

COUTO, Hudson J. B.; MASSARANI, Guilio; BISCAIA, Evaristo C.; SANT'ANNA, Geraldo L. Remediation of sandy soils using surfactant solutions and foams. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 164, n. 2–3, p. 1325–1334, 2009.

D'SOUZA, Paschal; RATHI, Sanjay K. Shampoo and conditioners: What a dermatologist should know? **Indian Journal of Dermatology**, India, v. 60, n. 3, p. 248–254, 2015. Disponível em: [/pmc/articles/PMC4458934/](http://pmc/articles/PMC4458934/). Acesso em: 15 mar. 2021.

DA SILVA, Salatiel W.; NAVARRO, Emma M. O.; RODRIGUES, Marco A. S.; BERNARDES, Andréa M.; PÉREZ-HERRANZ, Valentín. The role of the anode material and water matrix in the electrochemical oxidation of norfloxacin. **Chemosphere**, Oxford, v. 210, p. 615–623, 2018.

DE QUEIROZ, Jorge Leandro Aquino; DA SILVA, Amison Rick Lopes; DE MOURA, Dayanne Chianca; DA SILVA, Djalma Ribeiro; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Electrochemical study of carboxylic acids with Nb-supported boron doped diamond anode. Part 1: Potentiodynamic measurements and bulk oxidations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 794, p. 204–211, 2017.

DALTIN, Decio. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011. p. 59.

DHAKA, Sarita; KUMAR, Rahul; KHAN, Moonis Ali; PAENG, Ki Jung; KURADE, Mayur B.; KIM, Sun Joon; JEON, Byong Hun. Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, Netherlands, v. 321, p. 11–19, 2017.

DIAS, Maria Fernanda Reis Gavazzoni. Hair cosmetics: An overview. **International Journal of Trichology**, Maharastra, v. 7, n. 1, p. 2–15, 2015. Disponível em: [/pmc/articles/PMC4387693/](http://pmc/articles/PMC4387693/). Acesso em: 15 mar. 2021.

DIONISIO, Dawany; MOTHEO, Artur J.; SÁEZ, Cristina; CAÑIZARES, Pablo; RODRIGO, Manuel A. Effects of ultrasound irradiation on the electrochemical treatment of wastes containing micelles. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 248, p. 108–114, 2019. a.

DIONISIO, Dawany; MOTHEO, Artur J.; SÁEZ, Cristina; RODRIGO, Manuel A. Effect of the electrolyte on the electrolysis and photoelectrolysis of synthetic methyl

paraben polluted wastewater. **Separation and Purification Technology**, London, v. 208, n. January 2018, p. 201–207, 2019. b.

DIONISIO, Dawany; MOTHEO, Artur J.; SÁEZ, Cristina; CANIZARES, Pablo; RODRIGO, Manuel A. Coupling ultrasound to the electro-oxidation of methyl paraben synthetic wastewater: Effect of frequency and supporting electrolyte. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 6, n. 4, p. 1199–1205, 2019. c.

DIONISIO, Dawany; MOTHEO, Artur J.; SÁEZ, Cristina; CAÑIZARES, Pablo; RODRIGO, Manuel A. Competitive anodic oxidation of methyl paraben and propylene glycol: Keys to understand the process. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 6, n. 3, p. 771–778, 2019. d.

DIONISIO, Dawany; SANTOS, Lucas H. E.; RODRIGO, Manuel A.; MOTHEO, Artur J. Electro-oxidation of methyl paraben on DSA[®]-Cl₂: UV irradiation, mechanistic aspects and energy consumption. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 338, p. 135901, 2020.

DOMINGUEZ, Carmen M.; ROMERO, Arturo; SANTOS, Aurora. Selective removal of chlorinated organic compounds from lindane wastes by combination of nonionic surfactant soil flushing and Fenton oxidation. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 376, p. 120009, 2019.

DOS SANTOS, Elisama Vieira; SÁEZ, Cristina; CAÑIZARES, Pablo; DA SILVA, Djalma Ribeiro; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; RODRIGO, Manuel A. Treatment of ex-situ soil-washing fluids polluted with petroleum by anodic oxidation, photolysis, sonolysis and combined approaches. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, Netherlands, v. 310, p. 581–588, 2017.

DOS SANTOS, Elisama Vieira; SÁEZ, Cristina; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos Alberto; CAÑIZARES, Pablo; RODRIGO, Manuel Andres. Combined soil washing and CDEO for the removal of atrazine from soils. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 300, n. 0304–3894, p. 129–134, 2015.

ESCALONA-DURÁN, Florymar; RIBEIRO DA SILVA, Djalma; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; VILLEGAS-GUZMAN, Paola. The synergic persulfate-sodium dodecyl sulfate effect during the electro-oxidation of caffeine using active and non-active anodes. **Chemosphere**, Oxford, v. 253, p. 1-9, 2020.

ESCALONA-DURÁN, Florymar; VILLEGAS-GUZMAN, Paola; DOS SANTOS, Elisama Vieira; DA SILVA, Djalma Ribeiro; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Intensification of petroleum elimination in the presence of a surfactant using anodic electrochemical treatment with BDD anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 832, p. 453–458, 2019.

F. DE ARAÚJO, Karla C.; P. BARRETO, Jéssica P.; CARDOZO, Jussara C.; DOS SANTOS, Elisama Vieira; DE ARAÚJO, Danyelle M.; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Sulfate pollution: evidence for electrochemical production of persulfate by oxidizing sulfate released by the surfactant sodium dodecyl sulfate. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 16, n. 2, p. 647–652, 2018.

FAN, Chihhao; WANG, Hsin-Chih. Degradation of Methyl Paraben by the Aerated Pebble-bed Biofilm System. **APCBEE Procedia**, Kowloon, v. 1, p. 299–303, 2012.

FERNANDEZ-SANROMAN, Angel; ACEVEDO-GARCÍA, Valeria; PAZOS, Marta; SANROMÁN, M. Angeles; ROSALES, Emilio. Removal of sulfamethoxazole and methylparaben using hydrocolloid and fiber industry wastes: Comparison with biochar and laccase-biocomposite. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 271, p. 122436, 2020.

FLAHERTY, Ryan J.; NSHIME, Bertil; DELAMARRE, Michael; DEJONG, Sam; SCOTT, Pamela; LANTZ, Andrew W. Cyclodextrins as complexation and extraction agents for pesticides from contaminated soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 91, n. 7, p. 912–920, 2013.

FLOX, Cristina; CABOT, Pere Lluís; CENTELLAS, Francesc; GARRIDO, José Antonio; RODRÍGUEZ, Rosa María; ARIAS, Conchita; BRILLAS, Enric. Solar photoelectro-Fenton degradation of cresols using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 75, n. 1–2, p. 17–28, 2007.

FRANGOS, Phivos; SHEN, Wenhua; WANG, Huijiao; LI, Xiang; YU, Gang; DENG, Shubo; HUANG, Jun; WANG, Bin; WANG, Yujue. Improvement of the degradation of pesticide deethylatrazine by combining UV photolysis with electrochemical generation of hydrogen peroxide. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, Netherlands, v. 291, p. 215–224, 2016.

GANDINI, D.; MAHÉ, E.; MICHAUD, P. A.; HAENNI, W.; PERRET, A.; COMNINELLIS, Ch. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 30, n. 12, p. 1345–1350, 2000.

GAO, Yan Fei; YANG, Hong; ZHAN, Xin Hua; ZHOU, Li Xiang. Scavenging of BHCs and DDTs from soil by thermal desorption and solvent washing. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 20, n. 3, p. 1482–1492, 2013.

GARCIA-SEGURA, Sergi; OCON, Joey D.; CHONG, Meng Nan. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, London, v. 113, p. 48–67, 2018.

GHERARDINI, L.; MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; COMNINELLIS, Ch.; VATISTAS, N. Electrochemical Oxidation of 4-Chlorophenol for Wastewater Treatment: Definition of Normalized Current Efficiency (φ). **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 148, n. 6, p. D78-D82, 2001.

GOMES, João; DOMINGUES, Eva; GMUREK, Marta; QUINTA-FERREIRA, Rosa M.; MARTINS, Rui C. Advanced oxidation processes for recalcitrant compounds removal comparison with biofiltration by *Corbicula fluminea*. **Energy reports**, Amsterdam, v.6, p. 666–671, 2020.

GÖNDER, Z. B.; VERGILI, I.; KAYA, Y.; BARLAS, H. Adsorption of cationic and anionic surfactants onto organic polymer resin Lewatit VPOC 1064 MD PH. **Environmental Geochemistry and Health**, Dordrecht, v. 32, n. 4, p. 267–273, 2010.

GRGUR, Branimir N.; MIJIN, Dušan Ž. A kinetics study of the methomyl electrochemical degradation in the chloride containing solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 147, p. 429–438, 2014.

GUO, Ying; KANNAN, Kurunthachalam. A survey of phthalates and parabens in personal care products from the United States and its implications for human exposure. **Environmental Science and Technology**, Dordrecht, v. 47, n. 24, p. 14442–14449, 2013.

HARVEY, Philip W.; EVERETT, David J. Parabens detection in different zones of the human breast: Consideration of source and implications of findings. **Journal of Applied Toxicology**, Oxford, v. 32, n. 5, p. 305–309, 2012.

HE, Yapeng; HUANG, Weimin; CHEN, Rongling; ZHANG, Wenli; LIN, Haibo. Improved electrochemical performance of boron-doped diamond electrode depending on the structure of titanium substrate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 758, p. 170–177, 2015.

HONDA, Masato; ROBINSON, Morgan; KANNAN, Kurunthachalam. Parabens in human urine from several Asian countries, Greece, and the United States. **Chemosphere**, Oxford, v. 201, p. 13–19, 2018.

KARTHIKRAJ, Rajendiran; VASU, Anuji K.; BALAKRISHNA, Keshava; SINHA, Ravindra K.; KANNAN, Kurunthachalam. Occurrence and fate of parabens and their metabolites in five sewage treatment plants in India. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 593–594, p. 592–598, 2017.

KENOVA, Tatyana A.; KORNIENKO, Galina V.; GOLUBTSOVA, Oksana A.; KORNIENKO, Vasily L.; MAKSIMOV, Nikolay G. Electrochemical degradation of Mordant Blue 13 azo dye using boron-doped diamond and dimensionally stable anodes: influence of experimental parameters and water matrix. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 25, n. 30, p. 30425–30440, 2018.

KRESHECK, Gordon C. Surfactants. In: **Water a comprehensive treatise**. Boston, MA: Springer US, 1975. p. 95–167. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4684-2958-9_2. Acesso em: 16 mar. 2021.

KUMAR, Dileep; RUB, Malik Abdul. Role of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surfactant micelles on kinetics of $[Zn(II)\text{-Gly}\text{-Leu}]^+$ and ninhydrin. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 274, p. 639–645, 2019.

LANZARINI-LOPES, Mariana; GARCIA-SEGURA, Sergi; HRISTOVSKI, Kiril; WESTERHOFF, Paul. Electrical energy per order and current efficiency for electrochemical oxidation of p-chlorobenzoic acid with boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, Oxford, v. 188, p. 304–311, 2017.

LI, Xiaojie; LI, Hongji; LI, Mingji; LI, Cuiping; SUN, Dazhi; LEI, Yingjie; YANG, Baohe. Preparation of a porous boron-doped diamond/Ta electrode for the electrocatalytic degradation of organic pollutants. **Carbon**, Oxford, v. 129, p. 543–551, 2018.

LIU, J.; ZHAO, L.; LIU, Q.; LI, J.; QIAO, Z.; SUN, P.; YANG, Y. A critical review on soil washing during soil remediation for heavy metals and organic pollutants. **International Journal of Environmental Science and Technology**, Tehran, p. 1-24, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03144-1>. Acesso em: 13 mar. 2021.

LORENA DE OLIVEIRA, Felipe; SANDRA DE CÁSSIA, Dias. Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens. **Química nova escola**, São Paulo, v. 39, n. 3, p. 228–236, 2017.

MAO, Qianhui; LI, Qi; LI, Huimin; YUAN, Shoujun; ZHANG, Jibiao. Oxidative paraben removal with chlorine dioxide: Reaction kinetics and mechanism. **Separation and Purification Technology**, London, v. 237, p. 1-8, 2020.

MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; RODRIGO, Manuel A.; SIRÉS, Ignasi; SCIALDONE, Onofrio. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: A critical review. **Chemical Reviews**, Washington, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 2015.

MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos Alberto; PANIZZA, Marco. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 11, n. 1, p. 62–71, 2018.

MIAO, Dongtian, LIU, Ting; YU, Yanglei; LI, Songbo; LIU, Guoshuai; CHEN, Yinhao; WEI, Qiuping; ZHOU, Kechao; YU, Zhiming; MA, Li. Study on degradation performance and stability of high temperature etching boron-doped diamond electrode. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 514, p.1-10, 2020.

MOREIRA, Francisca C.; BOAVENTURA, Rui A. R.; BRILLAS, Enric; VILAR, Vítor J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 202, p. 217-261, 2017.

MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 586, p. 576–597, 2017.

MOTTERAN, Fabrício; BRAGA, Juliana Kawanishi; SAKAMOTO, Isabel Kimiko; SILVA, Edson Luiz; VARESCHE, Maria Bernadete Amâncio. Degradation of high concentrations of nonionic surfactant (linear alcohol ethoxylate) in an anaerobic fluidized bed reactor. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 481, n. 1, p. 121–128, 2014.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: A review. **Engineering Geology**, Amsterdam, v. 60, n. 1–4, p. 371–380, 2001.

NAEEM, Faiqa; AHMED, Faiza; KANWAL, Memoona; MURAD, Waheed; AZIZULLAH, Azizullah. Phytotoxicity evaluation of some commonly used shampoos using *Brassica napus* L. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 22, n. 19, p. 15164–15170, 2015.

NAIK, Keerti M.; NANDIBEWOR, Sharanappa T. Electroanalytical method for the determination of methylparaben. **Sensors and Actuators, A: Physical**, Amsterdam, v. 212, p. 127–132, 2014.

OTURAN, Mehmet A.; AARON, Jean Jacques. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, New York, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2014.

PAI, Chih Wei; LEONG, Dexter; CHEN, Chia Yang; WANG, Gen Shuh. Occurrences of pharmaceuticals and personal care products in the drinking water of Taiwan and their removal in conventional water treatment processes. **Chemosphere**, Oxford, v. 256, p. 1–9, 2020.

PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M.; MÉNDEZ-TOVAR, M.; GUERRA-SÁNCHEZ, R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. a.; NAVA, J. L. A Brief Review on Environmental Application of Boron Doped Diamond Electrodes as a New Way for Electrochemical Incineration of Synthetic Dyes. **International Journal of Electrochemistry**, London, v. 2012, n. August 2015, p. 1–18, 2012.

RODRIGO, Manuel Andrés; OTURAN, Mehmet A.; OTURAN, Nihal. Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water: A review. **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, n. 17, p. 8720–8745, 2014.

ROUT, Prangya R.; ZHANG, Tian C.; BHUNIA, Puspendu; SURAMPALLI, Rao Y. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 753, p. 1–17, 2021.

SIRÉS, Ignasi; BRILLAS, Enric; OTURAN, Mehmet A.; RODRIGO, Manuel A.; PANIZZA, Marco. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.

STETER, J. R.; DIONISIO, D.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J. Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to the degradation of the endocrine disruptor methyl paraben. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 44, n. 12, p. 1317–1325, 2014. a.

STETER, Juliana R.; BRILLAS, Enric; SIRÉS, Ignasi. Solar photoelectro-Fenton treatment of a mixture of parabens spiked into secondary treated wastewater effluent at low input current. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 224, p. 410–418, 2018.

STETER, Juliana R.; DIONÍSIO, Dawany; ROCHA, Robson S.; MIWA, Douglas W.; LANZA, Marcos R.; MOTHEO, Artur J. Electrochemical Degradation of Methyl Paraben Using a Boron-Doped Diamond Anode. **ECS Transactions**, Philadelphia, v. 43, n. 1, p. 111–117, 2019.

STETER, Juliana R.; ROCHA, Robson S.; DIONÍSIO, Dawany; LANZA, Marcos R. V.; MOTHEO, Artur J. Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 117, p. 127–133, 2014.

TAY, Kheng Soo; ABD. RAHMAN, Noorsaadah; MHD. RADZI BIN ABAS. Kinetic studies of the degradation of parabens in aqueous solution by ozone oxidation. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 8, n. 4, p. 331–337, 2010.

TAY, Kheng Soo; RAHMAN, Noorsaadah Abd; ABAS, Mhd Radzi Bin. Ozonation of parabens in aqueous solution: Kinetics and mechanism of degradation. **Chemosphere**, Oxford, v. 81, n. 11, p. 1446–1453, 2010.

TRELLU, Clément; OTURAN, Nihal; PECHAUD, Yoan; VAN HULLEBUSCH, Eric D.; ESPOSITO, Giovanni; OTURAN, Mehmet A. Anodic oxidation of surfactants and organic compounds entrapped in micelles – Selective degradation mechanisms and soil washing solution reuse. **Water Research**, Oxford, v. 118, p. 1–11, 2017.

VILLA, Ricardo D.; TROVÓ, Alam G.; NOGUEIRA, Raquel F. Pup. Soil remediation using a coupled process: soil washing with surfactant followed by photo-Fenton oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 174, n. 1–3, p. 770–775, 2010.

WANG, Shizong; WANG, Jianlong; SUN, Yuliang. Degradation of chlorinated paraben by integrated irradiation and biological treatment process. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 189, n. 0301–4797, p. 29–35, 2017.

WELTER, Júlia Bitencourt; DA SILVA, Salatiel Wohlmuth; SCHNEIDER, Daniela Eduarda; RODRIGUES, Marco Antônio Siqueira; FERREIRA, Jane Zoppas. Performance of Nb/BDD material for the electrochemical advanced oxidation of prednisone in different water matrix. **Chemosphere**, Oxford, v. 248, p. 126062, 2020.

YE, Mao; YANG, Xing Lun; SUN, Ming Ming; BIAN, Yong Rong; WANG, Fang; GU, Cheng Gang; WEI, Hai Jiang; SONG, Yang; WANG, Lei; JIN, Xin; JIANG, Xin. Use of organic solvents to extract organochlorine pesticides (OCPS) from aged, contaminated soils. **Pedosphere**, Beijing, v. 23, n. 1, p. 10–19, 2013.

CAPÍTULO 5: GERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE DIÓXIDO DE CLORO PARA USO EM REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

Este capítulo é baseado no seguinte artigo:

SILVA, L. M., MENA, MONTIEL, M. A., I. F., SAEZ, C., MOTHEO, A. J., RODRIGO, M. A. Electrochemical generation of chlorine dioxide for use in environmental remediation. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 177, p. 1249–1259, 2023.

5.1. Introdução

O dióxido de cloro (ClO_2) é um desinfetante altamente eficiente no tratamento de água e possui menos contraindicações do que o cloro/hipoclorito, que são mais utilizados. O ClO_2 oxida a carga orgânica contida na água reduzindo a produção de espécies organocloradas, evitando os sérios problemas associados à formação de orgânicos clorados como os tri-halo-metanos, que produzem um efeito muito negativo sobre o meio ambiente e a saúde humana (MOSTAFA et al., 2018; ÖZDEMIR, 2020a) Além de seu uso em estações de tratamentos, sua capacidade de oxidação tornou este oxidante interessante não apenas em aplicações de desinfecção (por exemplo, limpeza de superfícies durante a pandemia de COVID), mas também em processos industriais onde é usado como agente clareador (JIN et al., 2006b; SCHIJVEN et al., 2019; XU et al., 2022). Além disso, o dióxido de cloro possui potencial para ser aplicado na oxidação de poluentes contidos em águas residuárias (MIAO et al., 2017; PADHI; SUBRAMANIAN; SATPATHY, 2019; SUN et al., 2020)

Recentemente, tem surgido interesse na produção eletroquímica de oxidantes off-site a partir do processo de tratamento de resíduos, buscando maiores eficiências nesta produção, na qual o eletrólito não é o resíduo. Ainda assim, uma solução especial é feita para produzir o oxidante. Uma vez formado, esse oxidante é aplicado no resíduo e deixado oxidar quimicamente os poluentes orgânicos, sozinho ou ativado por mecanismos químicos, fotolíticos ou de ultrassom (HAND; CUSICK, 2021; LEI et al., 2019; LESTER et al., 2013; REMUCAL; MANLEY, 2016; SCIALDONE; PROIETTO; GALIA, 2021; STETER et al., 2019; WANG; WANG, 2018) O principal problema associado a essa aplicação é que, junto com a adição do oxidante, outros compostos contidos no eletrólito onde o oxidante foi fabricado, são adicionados à água (LLANOS et al., 2019; PINHEIRO et al., 2018; SÁNCHEZ-CARRETERO et al., 2011)

Esse problema pode ser destacado quando o oxidante produzido é um gás, como nos casos do ozônio (BAVASSO et al., 2020; BAVASSO; MONTANARO; PETRUCCI, 2022) e dióxido de cloro (RANIERI; ŚWIETLIK, 2010; TERHALLE et al., 2018a) pois nesses casos, o eletrólito utilizado para a produção não é adicionado ao resíduo que se espera tratar, mas simplesmente uma corrente gasosa contendo o gás oxidante. Isso significa que a impressão digital dessa tecnologia será menos importante do que a obtida com outros processos mediados mais agressivos. Esta abordagem é muito nova,

especialmente no caso do dióxido de cloro, que é um oxidante cuja produção eletroquímica tem sido alvo de pesquisa apenas muito recentemente.

Embora existam várias abordagens para produzir este importante oxidante (ÖZDEMIR, 2020b; SALES MONTEIRO et al., 2021b; SCHIJVEN et al., 2019; XU et al., 2022), o caminho mais interessante parece ser a combinação da produção de clorato (que é um processo eletroquímico bem conhecido em que a matéria-prima pode ser salmoura ou solução salgada de cloreto) com a produção eletroquímica de peróxido de hidrogênio (na qual um grande desenvolvimento está sendo alcançado recentemente com o desenvolvimento de células cada vez mais eficientes) (CORDEIRO-JUNIOR et al., 2022; MONTEIRO et al., 2021a; PINHEIRO et al., 2018)

No processo combinado, o estado de oxidação do cloreto (-1) é elevado ao do clorato (+5) eletroquimicamente e, em seguida, o peróxido de hidrogênio o diminui para +4 (dióxido de cloro) (MONTEIRO et al., 2021b, 2022; MORATALLA et al., 2022; SALES MONTEIRO et al., 2022) A facilidade na mudança do estado de oxidação das espécies de cloro aumenta o grau de dificuldade desse processo, que também necessita de um meio altamente ácido. No entanto, a eficácia do dióxido de cloro tornara interessante ir mais longe no desenvolvimento desta produção eletroquímica.

Dada a possibilidade de produzir dióxido de cloro a partir da produção eletroquímica de peróxido de hidrogênio e clorato comprovado por (MONTEIRO et al., 2021a, 2022) Neste trabalho, foi realizada a produção eletroquímica de clorato e peróxido de hidrogênio e a formação de dióxido de cloro em modo contínuo. Para isso, duas células eletroquímicas exclusivas impressas em 3D foram projetadas e fabricadas para atender as especificações necessárias de cada sistema estudado. Em seguida, ambos os produtos são combinados para produzir dióxido de cloro quimicamente, com o objetivo de serem utilizados na oxidação de solução de metomil. Além disso, será avaliada a degradação de uma solução diluída contendo metomil, quando o poluente é degradado por eletrólise direta utilizando eletrodos de Mistura de Óxidos Metálicos (MOM) ou quando se utiliza para esta degradação o oxidante dióxido de cloro, produzido a partir de clorato e peróxido de hidrogênio formado eletroquimicamente com os mesmos eletrodos.

5.2. Materiais e procedimentos experimentais

Os dados e informações desta seção foram publicados na revista “*Process Safety and Environmental Protection*” e possui a seguinte referência:

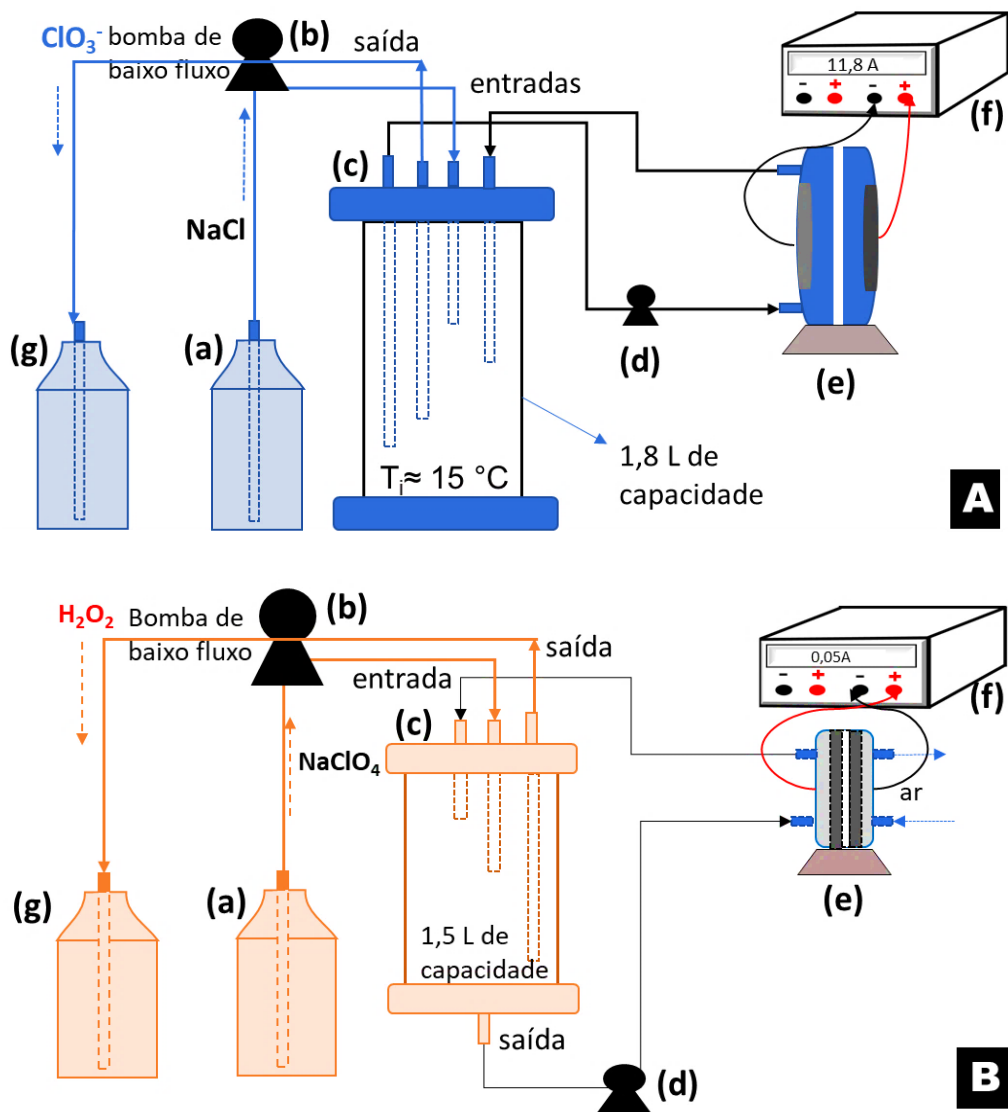
Leticia M. Silva, Ismael F. Mena, Miguel A. Montiel, Cristina Saez, Artur J. Motheo, Manuel A. Rodrigo. “*Electrochemical generation of chlorine dioxide for use in environmental remediation*”, 177, 1249-1259, Copyright Elsevier, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.07.088>.

5.2.1. Geração de cloratos (ClO_3^-)

O clorato foi gerado a partir de uma solução de cloreto de sódio utilizando um reator de fluxo eletroquímico fabricado por impressão 3D, composto por um eletrodo circular do tipo mistura de óxido metálico (MOM de RuO_2/Ti) como ânodo ($78,5 \text{ cm}^2$) e uma placa circular de titânio como cátodo, ambas medindo $78,5 \text{ cm}^2$. Para compor o sistema mostrado na Figura 3.5A, foi necessário: (a) um tanque de alimentação de 1,8 L preenchido com cloreto de sódio, (b) uma bomba de baixa vazão para operar em modo contínuo, (c) um tanque de resfriamento com banho termostático, mantendo a temperatura dentro do tanque de 15° para evitar o superaquecimento do sistema e o rompimento dos tubos. Além disso, também foi utilizada uma (d) bomba de recirculação peristáltica a 700 mL min^{-1} , (f) uma fonte de alimentação e um reservatório (g) onde o produto era bombeado continuamente.

Para a geração eletroquímica de cloratos em modo contínuo, o eletrólito foi constantemente adicionado no reservatório, para passar pelo reator e posteriormente extrair a solução final a vazão constante. Durante a eletrólise, alguns parâmetros operacionais foram otimizados, entre eles, a concentração de NaCl (5 e 20 g L^{-1}), o fluxo contínuo (95 , 158 , 206 , 286 e 468 mL min^{-1}) e a densidade de corrente aplicada (150 e 312 mA cm^{-2}). O fluxo de entrada de eletrólito foi definido no início do experimento, e a saída do produto foi monitorada a cada hora. Além disso, alíquotas das amostras finais foram coletadas para analisar as espécies de cloro presentes na solução final.

Figura 5.1. A) Planta de clorato: (a) tanque de alimentação com NaCl (5 g L^{-1}), (b) bomba de baixa vazão, (c) tanque de geração, (d) bomba peristáltica, (e) reator de fluxo eletroquímico com ânodo de RuO_2/Ti , (f) fonte de alimentação, (g) reservatório de 1 L para acumulação do produto. B) Planta de peróxido de hidrogênio: (a) tanque de alimentação com NaClO_4 ($14,05 \text{ g L}^{-1}$) em pH ácido, (b) bomba de baixa vazão, (c) tanque de geração, (d) bomba peristáltica, (e) célula de difusão de gás com GDE, (f) fonte de alimentação, (g) reservatório para acumulação do produto.



Fonte: Silva et al. (SILVA et al., 2023)

5.2.2. Geração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

A geração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi realizada em uma célula eletroquímica de difusão gasosa desenvolvida com impressão 3D. A célula é composta por um ânodo de MMO (RuO_2/Ti) e um cátodo de papel Teflon[®] de carbono revestido (negro de fumo com $0,15 \text{ mg cm}^{-2}$), ambos com $10,9 \text{ cm}^2$ de área. Para compor o sistema mostrado na Figura 3.5B, foram necessários: (a) um frasco de recirculação preenchido com $NaClO_4$ em pH ácido, (b) uma bomba de baixa vazão para operar em modo contínuo, (c) um tanque de 1,5 L preenchido com 500 mL de solução à temperatura ambiente e pH ácido. Também foi utilizada uma (d) bomba de recirculação peristáltica, (f) uma fonte de alimentação e um (g) reservatório onde o eletrólito era continuamente trocado. O modo contínuo aplicado aqui é como o usado para a geração de clorato, mas com vazão diferente. Durante a eletrólise, uma vazão de ar constante foi circulado atrás do cátodo de GDE, e a vazão de entrada e saída de eletrólitos ficou entre 102, 197 e 396 mL h^{-1} . Uma densidade de corrente constante ($4,6 \text{ mA cm}^{-2}$), fluxo de recirculação (400 mL min^{-1}) e concentração de sais ($14,05 \text{ g L}^{-1}$) foram selecionadas. O fluxo de entrada de eletrólito foi estabelecido no início do experimento, e a saída do produto foi monitorada a cada hora. Além disso, alíquotas de amostra foram coletadas para monitoramento de H_2O_2 no tanque de eletrólitos.

5.2.3. Geração de dióxido de cloro (ClO_2):

Como demonstrado na Figura 5.2A, os experimentos de geração de ClO_2 foram realizados em um tanque de vidro (1000 mL) completamente fechados, adicionando-se diferentes proporções de clorato (4.800 mg L^{-1}) e peróxido de hidrogênio ($46-70 \text{ mg L}^{-1}$) simultaneamente para formação de ClO_2 (Eq. 5.1). Em seguida, o gás oxidante gerado foi direcionado para outro tanque (TQ2), a fluxo de ar constante (10 L h^{-1}). Para manter o pH fortemente ácido, 100 mL de ácido perclórico a 70% foram adicionados em todos os casos como volume inicial. Além disso, a solução de H_2O_2 adicionada foi acidificada a fim de favorecer a formação de ClO_2 . Amostras das fases líquida e gasosa foram coletadas para quantificar a evolução de dióxido de cloro.

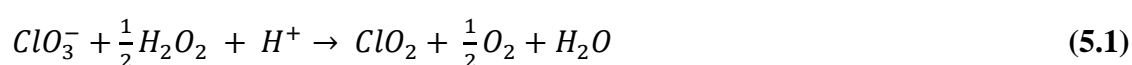
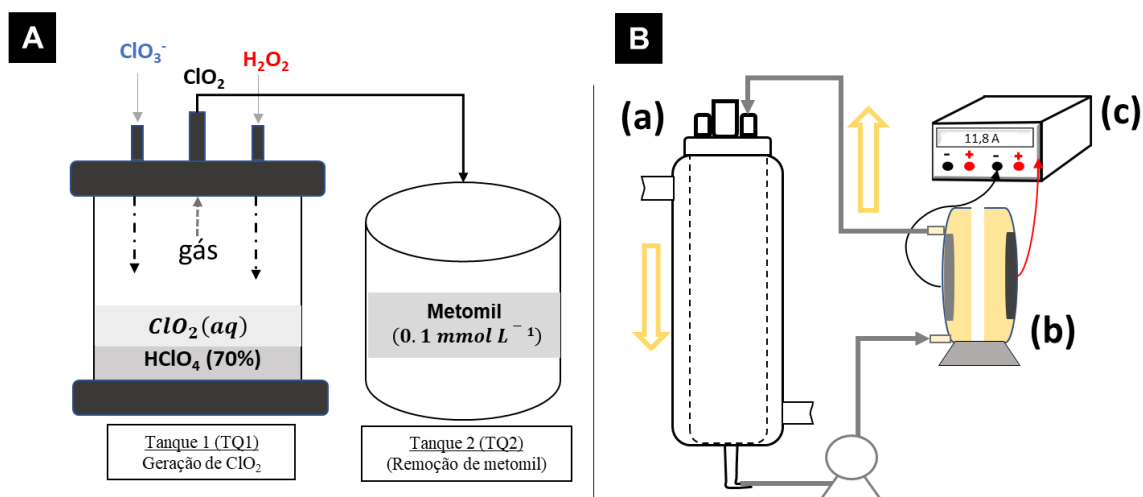


Figura 5.2. (A) Esquema de produção de ClO_2 utilizado para o tratamento do metomil em dissolução. (B) Sistema utilizado durante a oxidação eletroquímica com ânodo de MOM. (a) tanque de recirculação com Na_2SO_4 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), (b) reator de fluxo eletroquímico e (c) fonte de alimentação. $j_{\text{app}} = 79,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e volume inicial de 500 mL.



Fonte: Próprio autor.

Assim, para esse processo foram usados dois tanques (Figura 5.2A), enquanto no Tanque 1 (TQ1) ocorre a produção da corrente gasosa, no Tanque 2 (TQ2) o gás produzido é usado para oxidação de iodeto de potássio e degradação de metomil. Para isso, foram realizados dois testes iniciais, no primeiro teste (E1), o TQ2 foi preenchido com 2 L de uma solução de iodeto de potássio (2 mol L^{-1}) para monitoramento de oxidantes e no segundo teste (E2), o TQ2 foi preenchido com 0,5 L de dissolução de metomil ($16,2 \text{ mg L}^{-1}$) para remoção deste contaminante. Ainda durante estes testes, para a geração de ClO_2 (TQ1) foi aplicado um fluxo contínuo de 4,0 e $0,18 \text{ mmol h}^{-1}$ para ClO_3^- e H_2O_2 , obtendo-se uma razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_3$ de 0,045 para ambos os experimentos e vazão de entrada de ar de 10.000 mL h^{-1} (para deslocamento do gás produzido). Em seguida, foi avaliada a produção de dióxido de cloro diante da variação de vazão de ar de deslocamento e das dosagens de ClO_3^- e H_2O_2 usando as condições indicadas na Tabela 5.1.

A degradação do metomil por oxidação eletroquímica utilizando eletrodos de MOM (RuO_2/Ti) foi realizada utilizando o sistema mostrado na Figura 5.2B, utilizando-se um tanque de recirculação de 500 mL (a) com Na_2SO_4 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), reator de fluxo eletroquímico (b) e fonte de alimentação (c) para aplicação de uma densidade de corrente

de 79,5 mA cm⁻². Além disso, os mesmos eletrodos circulares de MOM e Ti[®] utilizados para produzir cloratos foi utilizado na degradação direta de metomil.

Tabela 5.1. Condições de geração de ClO₂, utilizando 100 mL de HClO₄ (70%) e V_i=500 mL.

ID	Vazão de ar (mL h ⁻¹)	Fluxo de ClO ₃ ⁻ (mL h ⁻¹)	Fluxo de H ₂ O ₂ (mL h ⁻¹)
(1)	50	62,5	92
(2)	30	62,5	92
(3)	10	62,5	92
(4)	30	67,9	187,5
(5)	30	180	64,3

Fonte: Próprio autor.

5.2.4. Projeto de células e fabricação por impressão 3D

Ambas as células eletroquímicas foram cuidadosamente projetadas usando o software Fusion 360. Sua configuração é baseada em uma geometria filtro-prensa com variações substanciais que pretendem adequar o projeto ao processo eletroquímico, seja de geração de clorato ou peróxido de hidrogênio. As células projetadas foram construídas usando um processo de fabricação aditiva de impressão 3D (*Form 3, 3D printer-Formlabs*). No processo de impressão 3D de estereolitografia, um feixe de laser UV focalizado é usado para fotopolimerizar um fotopolímero no intuito de construir camada por camada protótipos que são estanques à água e a gás. Após o processo de impressão, as peças foram lavadas com 2-propanol e posteriormente curadas em forno UV. O material utilizado é uma resina Clear V4 da Formlabs que confere propriedades físico-químicas semelhantes às do acrílico. Sua ficha técnica e propriedades podem ser encontradas no site da Formlabs. Além disso, a resina fotopolimerizada foi testada imergindo uma amostra em H₂SO₄ (1 mol L⁻¹) e KOH (0,1 mol L⁻¹) por um período de quatro semanas, não revelando alterações notáveis na cor, peso ou dureza.

Os procedimentos e técnicas analíticas utilizadas para análise dos oxidantes gerados estão explicados em detalhes no Capítulo 3.2.

5.3. Resultados e discussões

5.3.1. Produção eletroquímica de clorato em modo contínuo

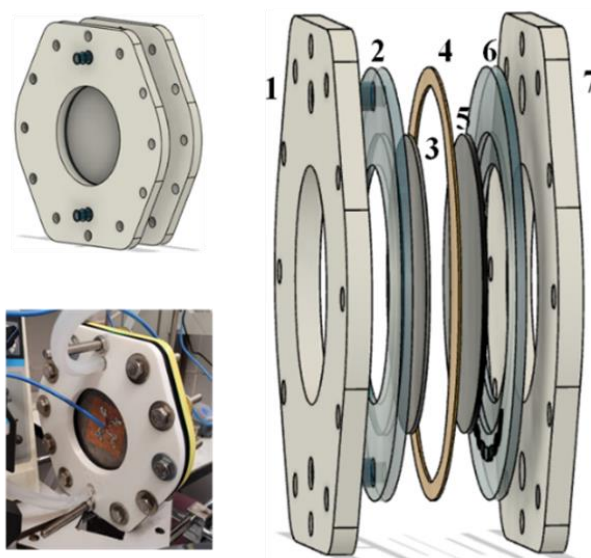
Para produção contínua de cloratos foi desenvolvida uma célula-conceito de clorato E3L. Esta célula foi especialmente projetada com uma impressora 3D para produzir eficientemente um fluxo de gás clorato, pronto para ser usado para a fabricação de dióxido de cloro e posterior uso em aplicações ambientais. Assim, a célula-conceito foi dimensionada para operar a uma vazão de recirculação de $0,8 \text{ L h}^{-1}$, utilizando eletrodos circulares com área de $78,5 \text{ cm}^2$, operando a intensidade de corrente de até $24,5 \text{ A}$, de forma a garantir a estanqueidade do sistema e aumentar a capacidade de produção de cloratos (Figura 5.3).

Inicialmente, foram avaliadas duas concentrações de cloreto de sódio (5 e 20 g L^{-1}) formuladas sem adição de cromatos, opostas às utilizadas nos processos industriais, e evitando o uso de salmouras (WU et al., 2019) mas utilizando, em vez de salmouras, soluções salobras, que podem ser produzidas durante tratamentos como a eletro diálise, por exemplo. A partir dos testes realizados, obtemos os resultados mostrados na Figura 5.4. Como já previsto, a geração eletroquímica de cloratos pode gerar outras espécies de cloro além do oxidante desejado (MONTEIRO et al., 2021b), assim, neste estudo foi possível observar a formação de uma mistura de cloro (ácido hipocloroso) e clorato (Figura 5.4a). Testes realizados em modo descontínuo (39 Ah L^{-1}) confirmaram que a concentração de clorato na mistura final depende da carga de corrente específica passada, pois o clorato é o principal produto quando se utilizam ânodos do tipo Mistura de Óxidos Metálicos (MOM), sem a presença de percloratos. Assim, com menos de 40 Ah L^{-1} é possível obter soluções com mais de 50% de conversões de cloreto em clorato. Já os resultados obtidos da produção de clorato em modo contínuo (50 a 124 Ah L^{-1}) mostram que nestas condições de operação a pureza do produto clorato é muito menor, mesmo utilizando cargas de corrente específicas mais elevadas que as utilizadas em processos descontínuos.

Além disso, maiores concentrações de clorato foram promovidas pelo uso de maiores densidades de corrente (para a mesma faixa de cargas de corrente passadas) e

menores concentrações de cloreto na solução de alimentação. Na Figura 5.4b observa-se o aumento da produção de clorato com o aumento da densidade de corrente e fluxo contínuo aplicados. Já na Figura 5.4c, com o cálculo de eficiência, observa-se maior eficiência de produção de cloratos ao aplicar a densidade de corrente de 150 mA cm^{-2} e o decaimento da eficiência calculada com o aumento da carga aplicada. Contudo, no intuito de minimizar a quantidade de hipoclorito

Figura 5.3. Projeto mecânico da célula-conceito de clorato E3L. Onde: 1. placa catódica; 2. Anel de fixação do cátodo com furos de entrada-saída de fluxo; 3. cátodo (Placa de Titânio); 4. Junta de silicone de 1 mm; 5. Ânodo MOM (RuO_2/Ti); 6. Anel de fixação do ânodo com distribuidor de fluxo; 7. Placa anódica com 1 mm de intervalo entre-eletrodos.

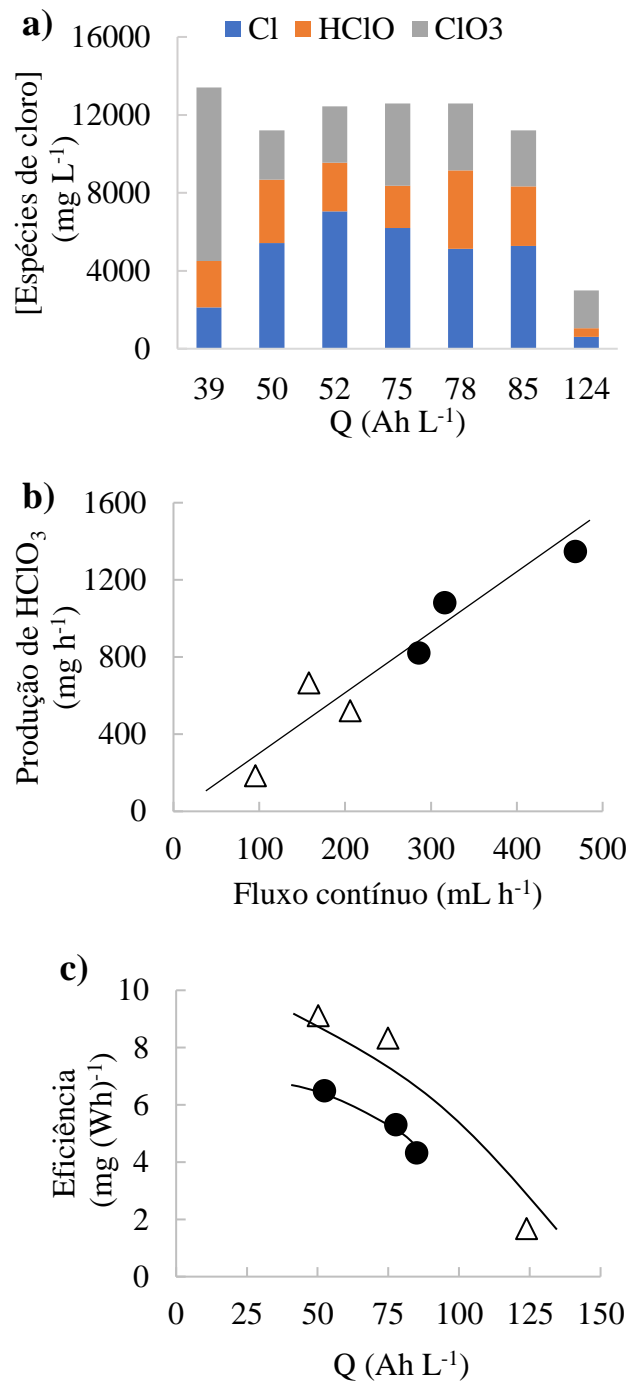


Fonte: Silva et al.(SILVA et al., 2023).

produzido e obter soluções com mais de 50 % de clorato, surge a necessidade de passar cargas acima de 100 Ah L^{-1} (Fig. 5.4a), adequando-se à produção de dióxido de cloro. A partir desse estudo, também se constatou a necessidade de utilizar concentrações iniciais de cloretos muito menores, após testes preliminares utilizando uma concentração de NaCl de 5 e 20 g L^{-1} , foi selecionada a concentração de cloreto de sódio de 5 g L^{-1} .

As respostas transitórias do curso temporal de especiação do cloro obtidas nos diferentes ensaios realizados foram ajustadas a um modelo simples com apenas dois parâmetros de ajuste demonstrado na Tabela 5.2. Este modelo (Figura 5.5) permite o cálculo das eficiências coulombicas da conversão de cloreto em cloro (η_1) e de cloro em clorato (η_2) no estado estacionário e ajusta-se com sucesso a todos os resultados

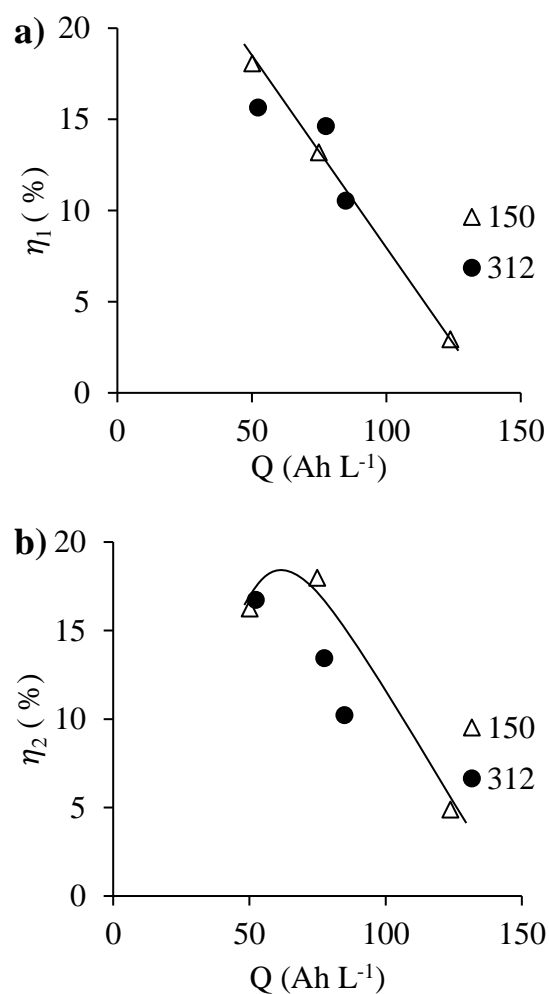
Figura 5.4. a) Monitoramento das espécies de cloro (mg L^{-1}) em função da carga aplicada. (b) Produção de clorato (mg h^{-1}) versus o fluxo contínuo (mL h^{-1}) quando aplicadas as densidades de corrente de (Δ) 150 e (\bullet) 312 mA cm^{-2} . (c) Eficiência de geração de clorato ($\text{mg W}^{-1}\text{h}^{-1}$) versus Q (Ah L^{-1}), utilizando como eletrólito 5000 mg L^{-1} de NaCl e as densidades de corrente de (Δ) 150 e (\bullet) 312 mA cm^{-2} . A carga (Ah L^{-1}) foi calculado a partir corrente aplicada (A) dividido pelo fluxo contínuo (mL h^{-1}) vezes 1000.



Fonte: Silva et al.(SILVA et al., 2023).

experimentais. Os valores de ambos os parâmetros foram encontrados como dependentes da carga elétrica passada, com uma diminuição que foi verificada para as duas densidades de corrente utilizadas.

Figura 5.5. a) Eficiências de corrente 1 (η_1) e b) Eficiências de corrente 2 (η_2) versus carga (Ah L^{-1}), quando a produção de clorato atinge um estado estacionário. Onde a linha sólida representa o modelo cinético, (Δ) é 150 mA cm^{-2} e (\bullet) é 312 mA cm^{-2} . Ver Tabela 5.2 para entender o modelo cinético.



Fonte: Silva et al.(SILVA et al., 2023).

Tabela 5.2. Modelo cinético para reações de oxidação de cloreto e cloro.

	Cl ⁻	HClO ⁻	HClO ₃	Cinética
Oxidação de Cloreto	-1	+1		$\frac{I}{nF}\eta_1$
Oxidação de Cloro		-1	+1	$\frac{I}{nF}\eta_2$

Fonte: Silva et al.(SILVA et al., 2023).

Assim, a condição otimizada para atingir produção de cloratos em modo estacionário envolveu a utilização de uma solução contendo 5 g L⁻¹ de NaCl, aplicando 150 mA cm⁻² ou carga aproximada de 124 Ah L⁻¹ e temperatura inicial de 15 °C, utilizando uma célula-conceito de cloratos E3L usando placa de titânio como cátodo e um MOM (RuO₂/Ti) como ânodo.

5.3.2. Produção eletroquímica de peróxido de hidrogênio em modo contínuo

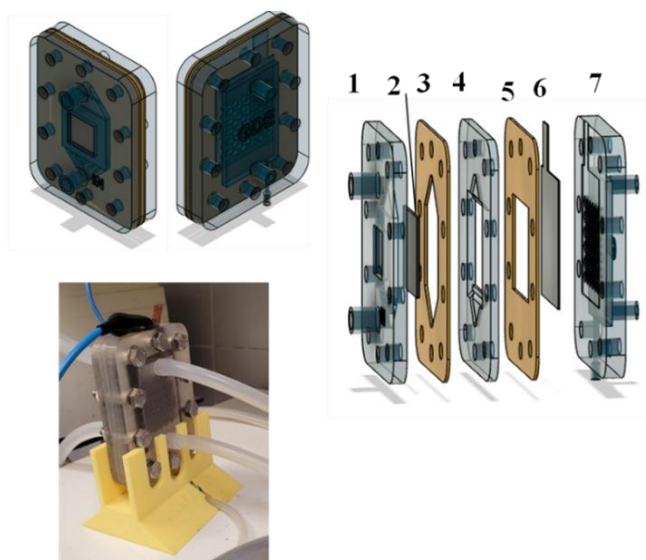
Da mesma forma que a produção de clorato, uma célula eletroquímica sob medida foi conceituada, projetada e fabricada para produzir peróxido de hidrogênio. Além de uma boa distribuição de fluxo, para promover a produção eficiente de peróxido de hidrogênio um Eletrodo de Difusão Gasosa (EDG) foi proposto. Essa célula foi denominada protótipo-conceito de peróxido de hidrogênio E3L. Assim, para o uso adequado desta célula foram definidas as seguintes especificações: vazão nominal de 22 mL h⁻¹, intensidade de corrente aplicada de 0,05 A e uma área de superfície do eletrodo do ânodo e do cátodo de 10,9 cm² (Figura 5.6).

A célula foi alimentada com uma solução de perclorato de sódio em modo de alimentação contínua para avaliar a produção de peróxido de hidrogênio. A Figura 5.7a mostra a concentração de peróxido de hidrogênio atingida no estado estacionário, bem como a produção em diferentes vazões dentro da faixa recomendada. Pode-se observar que produções de até 9,3 mg h⁻¹ podem ser alcançadas, e em modo descontínuo foi possível atingir a concentração máxima de até 83 mg L⁻¹ de H₂O₂ mesmo utilizando um eletrodo com área reduzida quando comparado à outros cenários (MORATALLA et al.,

2021; SALES MONTEIRO et al., 2022; ZHOU et al., 2019). Também foi possível observar que quanto maior o fluxo eletrolítico utilizado maior será a produção, contudo pode haver uma redução na concentração máxima a ser atingida (Fig. 5.7a). As respostas transientes foram ajustadas a um modelo simples demonstrado na Tabela 5.3, que apontou uma eficiência de corrente coulômbica de 50%, permitindo ajustar com sucesso o desempenho da célula. Ao comparar os dados obtidos com o modelo proposto foi possível observar um aumento das taxas de decomposição do peróxido de hidrogênio com o aumento do fluxo contínuo (Figura 5.7b).

Por isso, o protótipo-conceito E3L desenvolvido para geração de H_2O_2 foi suficiente para geração de um fluxo contínuo necessário para reagir com $HClO$ e posterior geração de dióxido de cloro. Assim, as condições otimizadas foram: utilizar como eletrólito suporte uma solução de $14,05 \text{ g L}^{-1}$ de $NaClO_4$ acidificada a pH 3,5, aplicando densidade de corrente de $4,6 \text{ mA cm}^{-2}$ e fluxo médio contínuo de 100 mL h^{-1} .

Figura 5.6. Esquema do protótipo-conceito E3L de síntese de H_2O_2 em célula eletroquímica do tipo EDG. 1. Placa de entrada e saída anódico com distribuidor de fluxo, 2. ânodo (placa de titânio), 3. junta de silicone de 1 mm, 4. Espaçador do tipo junta de silicone de 5,1 mm, 6. Eletrodo EDG de papel carbono, 7. Placa do EDG catódico com distribuidor de fluxo. Intervalo entre eletrodos de 5 mm.

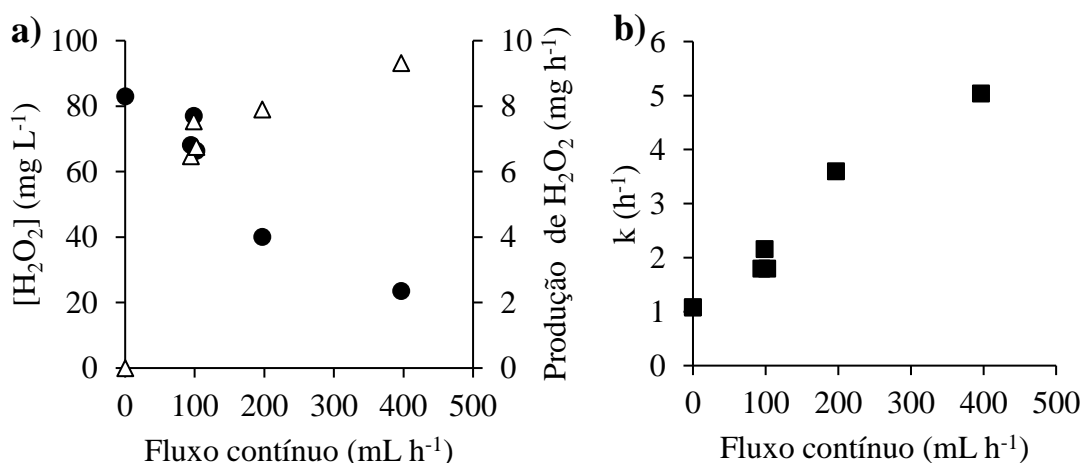


Fonte: Silva et al.(SILVA et al., 2023).

5.3.3. Produção e aplicação de dióxido de cloro para tratamento de metomil em meio aquoso

Uma vez estudada a geração eletroquímica de clorato e peróxido de hidrogênio com os novos reatores eletroquímicos propostos, diferentes testes foram realizados para otimizar a produção contínua de dióxido de cloro. Com base em estudos anteriores (MORATALLA et al., 2022) verificou-se que a produção de ClO_2 é favorecida por um pH ácido. Assim, experimentos preliminares foram realizados para determinar a acidez necessária da mistura e produzir dióxido de cloro com sucesso, adicionando diferentes proporções das soluções produzidas em modo contínuo a uma solução de ácido perclórico. O ácido perclórico foi utilizado no intuito de evitar a adição de outro íon (sulfato, por exemplo) e fornecer a acidez necessária para que a reação ocorra.

Figura 5.7. a) Evolução da concentração de peróxido de hidrogênio (●) e produção de H_2O_2 (Δ) com o fluxo de eletrólitos (mL h^{-1}) nos sistemas contínuos. b) A constante de decomposição calculada (k , h^{-1}) de cada experimento em função do fluxo (mL h^{-1}). Utilizando a densidade de corrente aplicada de $4,6 \text{ mA cm}^{-2}$ e $14,05 \text{ g L}^{-1}$ de NaClO_4 (círculos: concentração de H_2O_2 ; triângulo: produção de H_2O_2 ; quadrados: decomposição k). O modelo cinético das reações está demonstrado na Tabela 5.3.



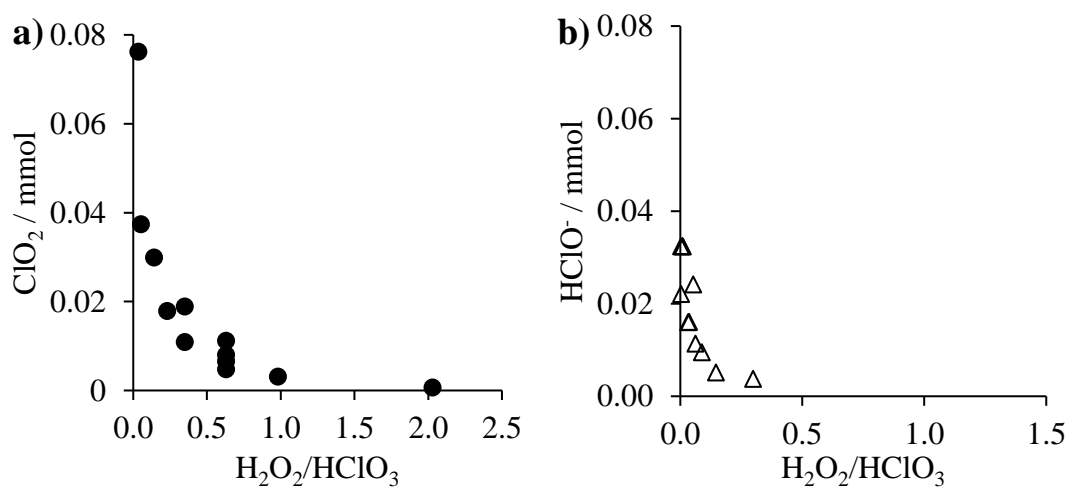
Fonte: Silva et al.(SILVA et al., 2023).

Verificou-se que ao utilizar a relação $\text{HClO}_4/\text{HClO}_3 > 150$ foi possível obter o gás dióxido de cloro como principal produto. Já que outros produtos (principalmente cloro e ácido hipocloroso) também podem ser formados quando utilizado meio de ácidos fracos

(MONTEIRO et al., 2021a). Além disso, verificou-se que a relação entre peróxido de hidrogênio e clorato utilizada foi um fator crítico para promover a formação de dióxido de cloro. Como pode ser visto na Figura 5.8, baixas proporções $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_3^-$, em torno de 0,045, são necessárias para produzir efetivamente dióxido de cloro, contudo hipoclorito também é formado e é essencial para formação de cloratos.

Em seguida, foram realizados dois testes (E1 e E2) nos quais os produtos formados durante a produção eletroquímica contínua de peróxido de hidrogênio e clorato foram continuamente misturados para produzir dióxido de cloro. Durante os testes E1 e E2, foram utilizados fluxos de clorato de 69,6 e 70,2 mL h^{-1} (4 mmol h^{-1}) e 89,0 e 96 mL h^{-1} ($0,18 \text{ mmol h}^{-1}$ de H_2O_2) de peróxido de hidrogênio, respectivamente. Além disso, foi mantida a razão molar de 0,045 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_3$ para ambos os experimentos, pois dessa forma pôde ser produzida uma quantidade máxima de ClO_2 , como demonstrado anteriormente na Figura 5.8a.

Figura 5.8. Dependência de (a) ClO_2 (●) e (b) HClO^- (Δ) formados a partir da razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_3$.



Fonte: Silva et al.(SILVA et al., 2023).

Tabela 5.3. Modelo cinético utilizado para calcular a taxa de decomposição de H₂O₂ (k, h⁻¹) para reações de produção de peróxido de hidrogênio.

	O ₂	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂	Cinética
Produção de peróxido de hidrogênio	-1	+1			$\frac{I}{nF}\eta_1$
Produção de água	-1		+1		$\frac{I}{nF}\eta_2$
Produção de hidrogênio			-1	+1	$\frac{I}{nF}\eta_3$
Decomposição de H₂O₂					$k[H_2O_2]$

Fonte: Silva et al.(SILVA et al., 2023).

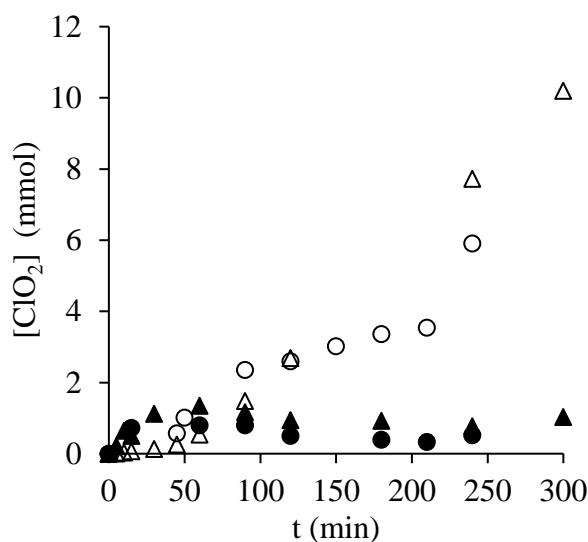
Como também foi adicionado uma vazão de ar de 10 mL min⁻¹ à mistura para exaurir o dióxido de cloro produzido e movê-lo para uma corrente gasosa. Com isso, os resultados da produção de gás ClO₂ são apresentados na Figura 5.9, demonstrando que a produção de dióxido de cloro é bastante semelhante nos dois testes (ressaltando a reprodutibilidade do método) e que a maior parte do dióxido de cloro produzido foi arrastada com a vazão de ar gasoso. Assim, como esperado, o gás ClO₂ produzido pôde ser dosado para qualquer aplicação ambiental. Ressaltando que a quantidade de dióxido de cloro na mistura reacional (fase líquida, TQ1) se estabiliza a um valor significativamente menor.

Posteriormente, o fluxo de gás ClO₂ proveniente dos dois testes citados acima foram direcionados para avaliar o poder de oxidação do gás ClO₂. No primeiro (E1), a corrente de dióxido de cloro gasoso foi direcionada para um tanque que continha iodeto de potássio para quantificar a quantidade de oxidante arrastado, enquanto no outro (E2), o gás foi inserido em um tanque com o pesticida metomil (16,2 mg L⁻¹), para verificar a viabilidade de uso dessa corrente oxidante gasosa em aplicações ambientais. A partir disso foi possível concluir que o dióxido de cloro produzido pode não apenas oxidar o iodeto contido na solução (Figura 5.10a), como também remover o pesticida metomil comercial com a formação de quantidades muito baixas de intermediários (Figura 5.10b). Verificando assim a viabilidade do sistema desenvolvido para geração de fluxo contínuo de dióxido de cloro utilizando uma tecnologia eletroquímica mediada por oxidantes

gasosos (GOMET- *Gaseous Oxidants Mediated Electrochemical Technology*) para a remediação ambiental.

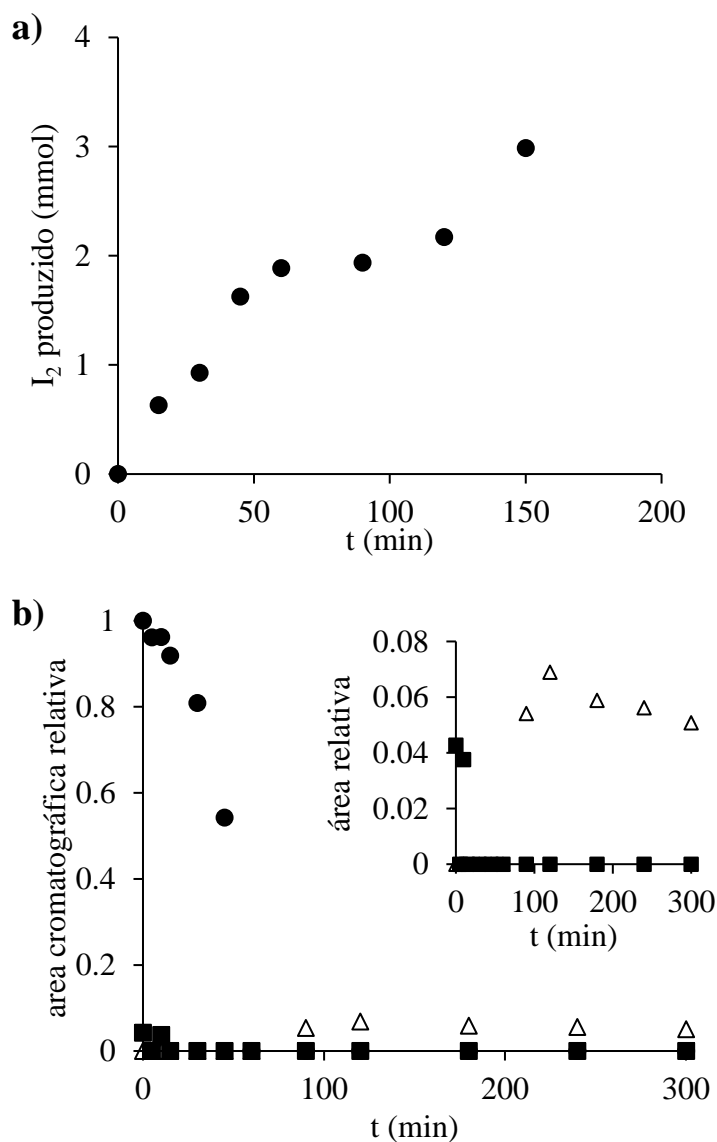
Os resultados aqui discutidos foram apresentados e publicados em inglês na revista “*Process Safety and Environmental Protection*” e possui a seguinte referência: Leticia M. Silva, Ismael F. Mena, Miguel A. Montiel, Cristina Saez, Artur J. Motheo, Manuel A. Rodrigo. “*Electrochemical generation of chlorine dioxide for use in environmental remediation*”, 177, 1249-1259, Copyright Elsevier, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.07.088>.

Figura 5.9. Monitoramento do ClO₂ líquido (símbolos sólidos) e gás (símbolos vazios) com tempo (min) utilizando uma vazão de ar de 10 L h⁻¹, 4 mmol h⁻¹ de ClO₃⁻ e 0,18 mmol h⁻¹ de H₂O₂. Círculos: E1; triângulos E2.



Fonte: Silva et al.(SILVA et al., 2023).

Figura 5.10. a) Evolução de I_2 (●) e b) Curva de decaimento do Metomil com o tempo (min) durante a dosagem do ClO_2 produzido utilizando uma vazão de ar de 10 L h^{-1} , 4 mmol h^{-1} de ClO_3^- e $0,18\text{ mmol h}^{-1}$ de H_2O_2 . Figura *inset*: curva de decaimento do metomil considerando a área relativa ($\text{área}/\text{área}_0$). Círculos: metomil; triângulo: intermediário 5,5 min; quadrados: intermediário 5,7 min.



Fonte: Silva et al.(SILVA et al., 2023).

5.3.4. Geração contínua de dióxido de cloro

Com base nos resultados obtidos nos testes E1 e E2, foi possível perceber o grande poder oxidante do gás produzido. Por isso, foram realizados outros 5 experimentos variando a vazão de ar de entrada, que permite o deslocamento do gás gerado (ClO_2) e a

proporção dos reagentes utilizados (ClO_3^- e H_2O_2) para produção de um fluxo gasoso contendo principalmente ClO_2 , as condições variadas estão demonstradas na Tabela 5.1.

Assim, a mistura dos oxidantes contendo ambas as espécies (em uma solução de perclorato fortemente ácida) produz dióxido de cloro tanto no líquido como, especialmente, em um fluxo gasoso, como mostrado na Figura 5.2A. E por meio dos experimentos realizados foi possível perceber que as quantidades de dióxido de cloro produzidas dependem em grande parte da dosagem entre os produtos fabricados eletroquimicamente (ClO_3^- e H_2O_2) e a vazão de ar usada para retirar o dióxido de cloro da solução em que é formado.

Na Figura 5.11 mostra o monitoramento do oxidante produzido em meio líquido (TQ1) e na forma de gás no TQ2 quando são testadas as condições 1-5. Sendo as condições 1-3 usam a mesma proporção de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ClO}_3^-$, de aproximadamente 0,05, e varia a vazão de ar aplicado (50, 30 e 10 mL h^{-1} para as condições 1, 2 e 3, respectivamente), já as condições 3 e 4, varia-se a proporção de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ClO}_3^-$ e mantém-se a vazão de ar intermediária de 30 mL h^{-1} . A partir desses resultados observou-se que o parâmetro mais significativo é a vazão de ar, que informa sobre a rápida degradação do dióxido de cloro no meio líquido de reação onde é produzido, e sobre a necessidade de exauri-lo rapidamente após sua formação, especialmente quando se busca um processo eficiente. Esse efeito foi observado ao aplicar a condição 1 (0,05 de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ClO}_3^-$ e vazão de ar de 50 mL h^{-1}), onde obteve-se maior quantidade de dióxido de cloro no TQ2 (Fig. 5.11b).

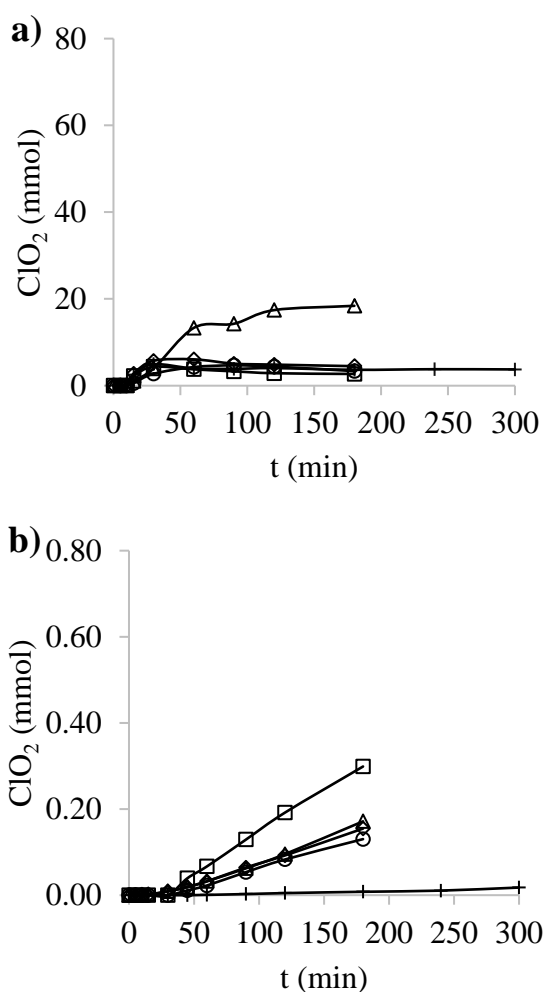
Já a condição 4, na qual aplicou-se a menor proporção de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ClO}_3^-$ de aproximadamente 0,01, apesar de apresentar maior quantidade de dióxido de cloro no TQ1, o gás gerado foi diluído na fase líquida pois não recebeu vazão de ar suficiente para ser transferido até o TQ2 (Tanque de tratamento).

5.3.5. Degradação de metomil usando a eletrólise direta e indireta mediada ClO_2

No intuito de comparar o desempenho no tratamento de águas residuárias diluídas de oxidação eletroquímica direta com a eletrólise indireta mediada por oxidantes gasosos (GOMET). Figura 5.14 mostra o resultado da degradação do metomil quando o gás oxidante (ClO_2) é escoado para esse fim. Na Figura 5.12a é possível perceber uma rápida queda na concentração do poluente, com uma taxa que é fortemente dependente da vazão

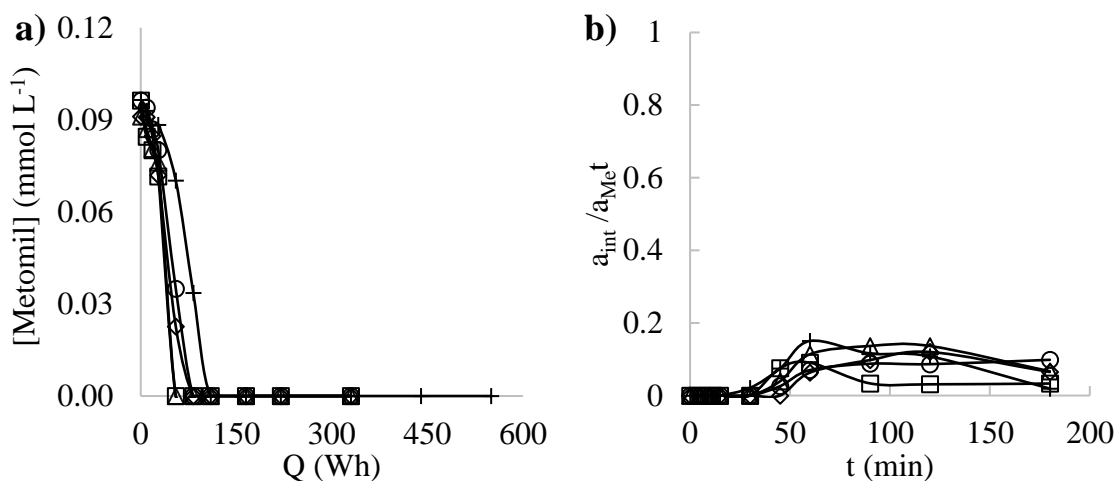
dos fluxos de gás (como descrito anteriormente). Assim, o parâmetro mais importante não é um parâmetro eletroquímico, mas a vazão do ar de transferência utilizado que impede a decomposição do dióxido de cloro no tanque de reação onde ele é produzido. Os resultados são plotados versus a energia aplicada para uma comparação posterior que será feita com um processo eletrolítico direto (embora como a potência de produção é mantida constante durante os experimentos, esta tendência é a mesma obtida em relação ao tempo).

Figura 5.11. a) Monitoramento de dióxido de cloro líquido produzido (mmol) no reservatório de reação (Tanque 1) e b) do gás dióxido de cloro (mmol) diluído no tanque de tratamento com resíduos contaminados (Tanque 2). Onde: quadrado, círculo, cruz, diamante e triângulo são as condições 1, 2, 3, 4 e 5 explicadas na Tabela 5.1, respectivamente.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.12. (a) Decaimento da concentração de metomil devido à reação ClO_2 em diferentes condições. *Inset:* A taxa constante calculada vs. vazão de ar (mL h^{-1}). b) Área do cromatograma da soma dos intermediários durante a oxidação do metomil utilizando o ClO_2 produzido. Onde: quadrado, círculo, cruz, diamante e triângulo são as condições 1, 2, 3, 4 e 5 explicadas na Tabela 5.1, respectivamente, e $a_{\text{int}}/a_{\text{Met}}$ é a área de intermediários dividida pela área de Metomil.

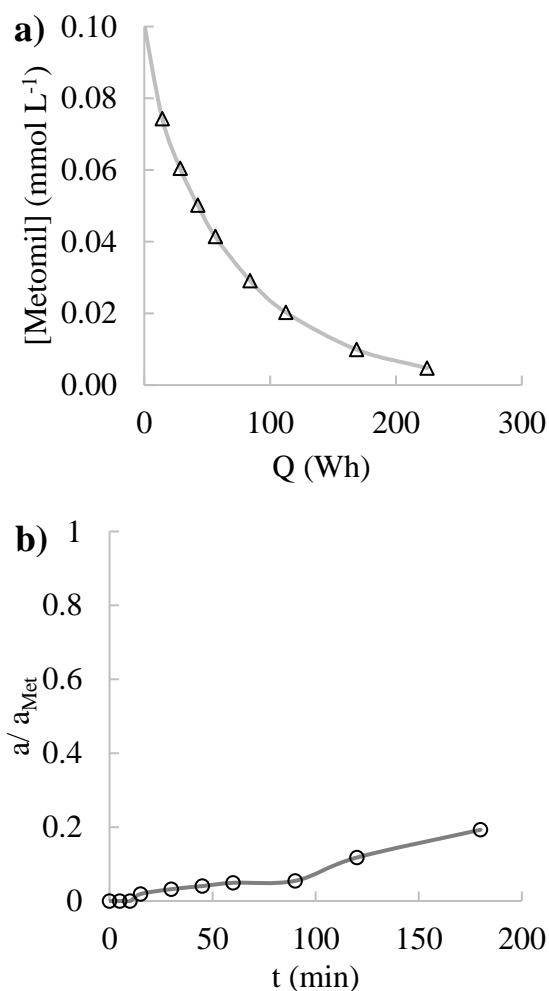


Fonte: Próprio autor.

Como visto, o consumo de energia tão baixo quanto 50 Wh permite a remoção total nas condições mais eficientes, e nas piores condições, o consumo de energia é inferior a 100 Wh. Na Figura 5.12b observa-se a formação de apenas um intermediário, como esperado, que é rapidamente esgotado nas condições em que há mais dióxido de cloro é adicionado ao TQ2. Assim, o dióxido de cloro produzido eletroquimicamente pode ser usado para degradar eficientemente o metomil contido em soluções diluídas.

Posteriormente, utilizando os mesmos eletrodos utilizados para a produção de clorato, foi feita a eletrólise da mesma solução de metomil ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$), avaliada neste trabalho como resíduo sintético. Foram aplicadas condições típicas de operação para esse tipo de tratamento, com densidade de corrente de $79,5 \text{ mA cm}^{-2}$, temperatura ambiente e a mesma composição de sais utilizada nos ensaios eletroquímicos mediados. Os principais resultados estão resumidos na Figura 5.13, onde o decaimento na concentração de metomil e na concentração total de intermediários é mostrado em termos de consumo de energia.

Figure 5.13. (a) Remoção eletroquímica de metomil com ânodo de MOM (RuO₂/Ti), utilizando 0,1 mmol L⁻¹ de metomil. (b) Área do cromatograma da soma dos intermediários (○) formados durante a reação de oxidação eletroquímica do metomil utilizando ânodo de MO (RuO₂/Ti). O eletrólito de suporte utilizado foi 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, $j = 79,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e V_i de 500 mL.

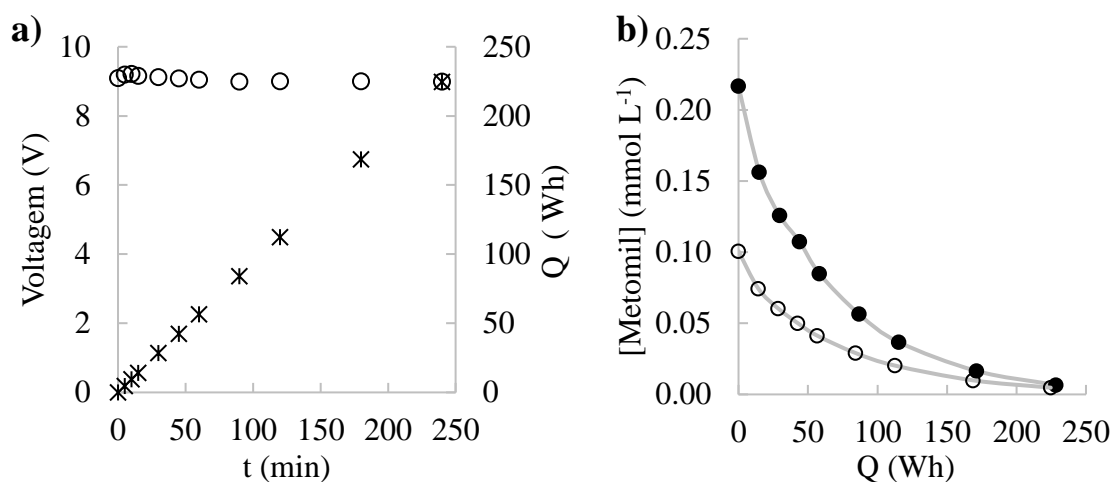


Fonte: Próprio autor.

Como visto, o decaimento é muito menos eficiente em termos de energia, e mais de quatro vezes mais energia é necessária para completar a degradação da solução de metomil em comparação com os testes em que o dióxido de cloro produzido é usado como oxidante. No entanto, pode-se confirmar que a oxidação anódica também é capaz de esgotar completamente o metomil da solução líquida. Ao contrário do que foi obtido ao borbulhar dióxido de cloro na solução sintética, os intermediários detectados nesses testes não se comportaram como intermediários aqui, mas como um produto (5.13). Entretanto, foi

produzido na mesma faixa de concentrações que atingiu nos ensaios de oxidação mediada, apontando novamente a menor eficiência do processo eletroquímico direto.

Figura 5.14. (a) Monitoramento de tensão (V, ○) e consumo energético (Wh, ×) do processo de oxidação eletroquímica usando ânodo de MOM (RuO₂/Ti) (I = 6,24 A). (b) Remoção eletroquímica de metomil com ânodo de MOM (RuO₂/Ti), utilizando 0,2 e 0,1 mmol L⁻¹ de metomil representados por (●) e (○), respectivamente. Eletrólito suporte: 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, $j = 79,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e $V_i = 500 \text{ mL}$.



Fonte: Próprio autor

A Figura 5.14b compara o efeito da concentração inicial em um gráfico semi-logarítmico, onde se pode observar que o processo se ajusta bem a uma cinética de primeira ordem e que a constante de decaimento de primeira ordem depende da concentração inicial relatada na literatura (GRGUR; MIJIN, 2014; OTURAN; ZHOU; OTURAN, 2010) apontando a ineficiência na aplicação de processos de oxidação anódica no tratamento de resíduos diluídos. Um efeito desprezível foi observado na tensão da célula resultante e na energia aplicada ao sistema (Figura 5.14a), confirmando que a eficiência dos processos de oxidação anódica direta aumenta linearmente com a concentração. Assim, neste caso, a eficiência energética do tratamento de uma solução com concentração de 0,2 mg L⁻¹ é de 0,60 mg (kWh)⁻¹, enquanto no tratamento de uma solução com concentração inicial de 0,1 mg L⁻¹ a eficiência diminui para 0,268 mg (kWh)⁻¹, ambos valores estão muito abaixo dos tipicamente relatados em estudos em que as concentrações são muito maiores (RAUT-JADHAV et al., 2016; TONY; MANSOUR, 2020). Além disso, eficiências coulombicas considerando uma troca de 26 elétrons

(nitrogênio e enxofre como produtos da oxidação) levam a valores de 1,81 e 0,78 %, respectivamente, para a degradação das soluções contendo 0,2 e 0,1 mg L⁻¹, valores que podem ser explicados em termos de diluição.

Portanto os resultados apresentados confirmam as boas perspectivas da tecnologia eletroquímica mediada proposta para o tratamento de soluções diluídas e que pode se tornar uma alternativa real à oxidação anódica, sendo menos sensíveis ao efeito da diluição do que os processos eletroquímicos diretos comumente avaliados.

Os resultados discutidos nas seções 5.3.4 e 5.35 estão escritos em inglês e prontos para serem submetidos em uma revista de respaldo científico: Leticia M. Silva, Ismael F. Mena, Cristina Saez, Artur J. Motheo, Manuel A. Rodrigo. “*Electrochemically generated ClO₂ and its efficiency in pollutants degradation*”.

5.4. Considerações gerais

A partir dos resultados obtidos, foi possível comprovar:

- O desenvolvimento de uma nova tecnologia para geração de dióxido de cloro gás a partir da geração eletroquímica de cloratos e peróxido de hidrogênio. Para isso foram utilizadas uma solução salobra para geração de cloratos e uma solução ácida para geração de peróxido de hidrogênio.
- Baixas relações H₂O₂/HClO₃ devem ser usadas para promover uma produção eficiente do oxidante e a vazão de ar precisa ser borbulhada no misturador líquido para retirar o dióxido de cloro e arrastá-lo para uma corrente gasosa.
- Além disso, foi possível comprovar o efeito oxidante do gás gerado a partir da oxidação de iodeto de potássio e da degradação *in-situ* de metomil (agrotóxico da classe dos carbamatos).
- O Metomil pôde ser eficientemente degradado tanto pelo processo eletroquímico direto quanto pelo dióxido de cloro gerado *in-situ*. A remoção direta segue o modelo cinético de primeira ordem, mostrando que o decaimento da constante cinética depende da concentração inicial de metomil na água residuária.
- O dióxido de cloro pode ser produzido a partir da mistura de fluxos de clorato e peróxido de hidrogênio produzidos eletroquimicamente em modo contínuo. A

taxa de vazão de ar usada para remover o dióxido de cloro foi considerada um parâmetro muito importante para alcançar altas eficiências.

- A tecnologia eletroquímica mediada por oxidantes gasosos como o dióxido de cloro (GOMET) se mostrou mais eficiente que a oxidação anódica para a remediação de águas residuárias diluídas. Sendo possível degradar o metomil com o mesmo material anódico e concentração no efluente sintético com 4 vezes menos energia. Isso indica que o desenvolvimento da tecnologia proposta (GOMET) é promissora.

5.5. Bibliografia

BAVASSO, Irene; MONTANARO, Daniele; DI PALMA, Luca; PETRUCCI, Elisabetta. Electrochemically assisted decomposition of ozone for degradation and mineralization of Diuron. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 331, p. 1-9, 2020.

BAVASSO, Irene; MONTANARO, Daniele; PETRUCCI, Elisabetta. Ozone-based electrochemical advanced oxidation processes. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 34, p. 1-8, 2022.

CORDEIRO-JUNIOR, Paulo Jorge Marques; LOBATO BAJO, Justo; LANZA, Marcos Roberto De Vasconcelos; RODRIGO RODRIGO, Manuel Andrés. Highly Efficient Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide Using the GDE Technology. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, DC, v. 61, n. 30, p. 10660–10669, 2022.

GRGUR, Branimir N.; MIJIN, Dušan Ž. A kinetics study of the methomyl electrochemical degradation in the chloride containing solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 147, p. 429–438, 2014.

HAND, Steven; CUSICK, Roland D. Electrochemical Disinfection in Water and Wastewater Treatment: Identifying Impacts of Water Quality and Operating Conditions on Performance. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 55, n. 6, p. 3470–3482, 2021.

JIN, Dong Seop; DESHWAL, Bal Raj; PARK, Young Seong; LEE, Hyung Keun. Simultaneous removal of SO₂ and NO by wet scrubbing using aqueous chlorine dioxide solution. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 135, n. 1–3, p. 412–417, 2006.

LEI, Yong Jia; TIAN, Yu; FANG, Cheng; ZHAN, Wei; DUAN, Lu Chun; ZHANG, Jun; ZUO, Wei; KONG, Xiao Wei. Insights into the oxidation kinetics and mechanism of diesel hydrocarbons by ultrasound activated persulfate in a soil system. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 378, n. March, p. 122253, 2019.

LESTER, Yaal; SHARPLESS, Charles M.; MAMANE, Hadas; LINDEN, Karl G. Production of photo-oxidants by dissolved organic matter during UV water treatment. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 47, n. 20, p. 11726–11733, 2013.

LLANOS, Javier; MORALEDA, Inmaculada; SÁEZ, Cristina; RODRIGO, Manuel A.; CAÑIZARES, Pablo. Electrochemical production of perchlorate as an alternative for the valorization of brines. **Chemosphere**, Oxford, v. 220, p. 637–643, 2019.

MIAO, H. F.; HAN, H. H.; JI, X. P.; LU, M. F.; HUANG, Z. X.; RUAN, W. Q. Oxidative transformation of oxcarbazepine by Cl₂, ClO₂ and O₃: Characteristics and pathways. **Water Science and Technology: Water Supply**, London, v. 17, n. 1, p. 84–94, 2017.

MONTEIRO, Mayra K. S.; MORATALLA, Ángela; SÁEZ, Cristina; DOS SANTOS, Elisama V.; RODRIGO, Manuel A. Production of chlorine dioxide using hydrogen peroxide and chlorates. **Catalysts**, Basel, v. 11, n. 12, p. 1-10, 2021.

MONTEIRO, Mayra Kerolly Sales; MORATALLA, Ángela; SÁEZ, Cristina; SANTOS, Elisama Vieira Dos; RODRIGO, Manuel Andrés. Towards the production of chlorine dioxide from electrochemically in-situ produced solutions of chlorate. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 97, n. 8, p. 2024–2031, 2022.

MORATALLA, Ángela; ARAÚJO, Danyelle M.; MOURA, Gabriel O. M. A.; LACASA, Engracia; CAÑIZARES, Pablo; RODRIGO, Manuel A.; SÁEZ, Cristina. Pressurized electro-Fenton for the reduction of the environmental impact of antibiotics. **Separation and Purification Technology**, London, v. 276, p. 119398, 2021.

MORATALLA, Ángela; MONTEIRO, Mayra K. S.; SÁEZ, Cristina; DOS SANTOS, Elisama V.; RODRIGO, Manuel A. Full and Sustainable Electrochemical Production of Chlorine Dioxide. **Catalysts**, Basel, v. 12, n. 3, p. 315, 2022.

MOSTAFA, Ehab; REINSBERG, Philip; GARCIA-SEGURA, Sergi; BALTRUSCHAT, Helmut. Chlorine species evolution during electrochlorination on boron-doped diamond anodes: In-situ electrogeneration of Cl₂, Cl₂O and ClO₂. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 281, p. 831–840, 2018.

OTURAN, Nihal; ZHOU, Minghua; OTURAN, Mehmet A. Metomyl degradation by electro-fenton and electro-fenton-like processes: A kinetics study of the effect of the nature and concentration of some transition metal ions as catalyst. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 114, n. 39, p. 10605–10611, 2010.

ÖZDEMİR, Kadir. Chlorine and chlorine dioxide oxidation of natural organic matter in water treatment plants. **Environment Protection Engineering**, Wroclaw, v. 46, n. 4, p. 87–97, 2020.

PADHI, R. K.; SUBRAMANIAN, S.; SATPATHY, K. K. Formation, distribution, and speciation of DBPs (THMs, HAAs, ClO_2^- , and ClO_3^-) during treatment of different source water with chlorine and chlorine dioxide. **Chemosphere**, Oxford, v. 218, p. 540–550, 2019.

PINHEIRO, Victor S.; PAZ, Edson C.; AVEIRO, Luci R.; PARREIRA, Luanna S.; SOUZA, Felipe M.; CAMARGO, Pedro H. C.; SANTOS, Mauro C. Ceria high aspect ratio nanostructures supported on carbon for hydrogen peroxide electrogeneration. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 259, p. 865–872, 2018.

RANIERI, Ezio; ŚWIETLIK, Joanna. DBPs control in european drinking water treatment plants using chlorine dioxide: Two case studies. **Journal of Environmental Engineering and Landscape Management**, Oxfordshire, v. 18, n. 2, p. 85–91, 2010.

RAUT-JADHAV, Sunita; PINJARI, Dipak V.; SAINI, Daulat R.; SONAWANE, Shirish H.; PANDIT, Aniruddha B. Intensification of degradation of methomyl (carbamate group pesticide) by using the combination of ultrasonic cavitation and process intensifying additives. **Ultrasonics Sonochemistry**, Amsterdam, v. 31, p. 135–142, 2016.

REMUCAL, C. K.; MANLEY, D. Emerging investigators series: The efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment. **Environmental Science: Water Research and Technology**, Cambridge, v. 2, n. 4, p. 565–579, 2016.

SALES MONTEIRO, Mayra Kerolly; MORATALLA, Ángela; SÁEZ, Cristina; DOS SANTOS, Elisama Vieira; RODRIGO, Manuel Andrés. Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide in Perchloric Acid Supporting Electrolytes for the Synthesis of Chlorine Dioxide. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 61, n. 9, p. 3263–3271, 2022.

SALES MONTEIRO, Mayra Kerolly; SALES MONTEIRO, Mayara Maria; DE MELO HENRIQUE, André Miller; LLANOS, Javier; SAEZ, Cristina; DOS SANTOS, Elisama Vieira; RODRIGO, Manuel Andrés. A review on the electrochemical production of

chlorine dioxide from chlorates and hydrogen peroxide. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 27, p. 1-15, 2021.

SÁNCHEZ-CARRETERO, Ana; SÁEZ, Cristina; CAÑIZARES, Pablo; COTILLAS, Salvador; RODRIGO, Manuel A. Improvements in the electrochemical production of ferrates with conductive diamond anodes using goethite as raw material and ultrasound. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, DC, v. 50, n. 11, p. 7073–7076, 2011.

SCHIJVEN, Jack; TEUNIS, Peter; SUYLEN, Trudy; KETELAARS, Henk; HORNSTRA, Luc; RUTJES, Saskia. QMRA of adenovirus in drinking water at a drinking water treatment plant using UV and chlorine dioxide disinfection. **Water Research**, Oxford, v. 158, p. 34–45, 2019.

SCIALDONE, Onofrio; PROIETTO, Federica; GALIA, Alessandro. Electrochemical production and use of chlorinated oxidants for the treatment of wastewater contaminated by organic pollutants and disinfection. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 27, p. 1-7, 2021.

SILVA, Leticia; MENA, Ismael F.; MONTIEL, Miguel A.; SAEZ, Cristina; MOTHEO, Artur J.; RODRIGO, Manuel A. Electrochemical generation of chlorine dioxide for use in environmental remediation. **Process Safety and Environmental Protection**, London, v. 177, p. 1249–1259, 2023.

STETER, Juliana R.; DIONÍSIO, Dawany; ROCHA, Robson S.; MIWA, Douglas W.; LANZA, Marcos R.; MOTHEO, Artur J. Electrochemical Degradation of Methyl Paraben Using a Boron-Doped Diamond Anode. **ECS Transactions**, Philadelphia, v. 43, n. 1, p. 111–117, 2019.

SUN, Yuan; NIU, Wen Ke; HU, Xiao Jun; MA, Xiao Hong; SUN, Yu Jia; WEN, Yan. Oxidative degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated industrial soil using chlorine dioxide. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 394, p. 1-13, 2020.

TERHALLE, Jens; KAISER, Pascal; JÜTTE, Mischa; BUSS, Johanna; YASAR, Sermin; MARKS, Robert; UHLMANN, Helmut; SCHMIDT, Torsten C.; LUTZE, Holger V. Chlorine Dioxide - Pollutant Transformation and Formation of Hypochlorous Acid as a Secondary Oxidant. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 52, n. 17, p. 9964–9971, 2018.

TONY, M. A.; MANSOUR, Sh A. Microwave-assisted catalytic oxidation of methomyl pesticide by Cu/ Cu₂O/CuO hybrid nanoparticles as a Fenton-like source. **International**

Journal of Environmental Science and Technology, Tehran, v. 17, n. 3, p. 161–174, 2020.

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, Netherlands, v. 334, p. 1502–1517, 2018.

WU, Chiung Ta; CHANG, Chen Yu; LI, Yi Ying; KUAN, Yu Lun; LIN, Po Hsiung. An efficiency analysis for the production of chlorine dioxide by the electrolysis of brine in seawater desalination plants. **Water Quality Research Journal**, London, v. 54, n. 2, p. 127–133, 2019.

XU, Meng Yuan; LIN, Yi Li; ZHANG, Tian Yang; HU, Chen Yan; TANG, Yu Lin; DENG, Jing; XU, Bin. Chlorine dioxide-based oxidation processes for water purification: A review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 436, p. 129195, 2022.

ZHOU, Wei; RAJIC, Ljiljana; MENG, Xiaoxiao; NAZARI, Roya; ZHAO, Yuwei; WANG, Yan; GAO, Jihui; QIN, Yukun; ALSHAWABKEH, Akram N. Efficient H₂O₂ electrogeneration at graphite felt modified via electrode polarity reversal: Utilization for organic pollutants degradation. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 364, p. 428–439, 2019.

CAPÍTULO 6: GERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE OZÔNIO PARA USO EM REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

Este capítulo é baseado no artigo publicado na revista *Results in Engineering FI*: 5:

SILVA, L. M., MENA, I. F., MONTIEL, M. A., SAEZ, C., MOTHEO, A. J., RODRIGO, M. A. Electrochemical generation of ozone for application in environmental remediation.

6.1. Introdução

Oxidantes gasosos produzidos eletroquimicamente podem ter propriedades excepcionais para seu uso em aplicações ambientais (AJALA et al., 2022; MANJUNATH; YAKSHITH; MEGHASHREE, 2023; OLADOYE et al., 2022). Podem ser produzidos in situ e dosados diretamente no local poluído, onde podem atingir zonas mais facilmente tranquilas nos solos, devido ao transporte mais fácil de gases por caminhos tortuosos, ou ser mais eficazes em líquidos, pois sua dosagem também atinge melhores condições de mistura.

Embora o dióxido de cloro esteja emergindo como uma alternativa promissora (SALES MONTEIRO et al., 2021a), a geração de ozônio como oxidante gasoso surge como uma alternativa extremamente interessante de ser produzido eletroquimicamente (RODRÍGUEZ-PEÑA et al., 2021e). Pois o ozônio é um oxidante poderoso com uma ampla gama de aplicações em remediação ambiental que tem uma vantagem primária: seu produto de redução é o oxigênio e, portanto, não apresenta periculosidade (Equação 6.1) (BU et al., 2019; JOHN et al., 2022; MAO et al., 2018).



Embora existam outros métodos mais extensos para sua preparação, a tecnologia eletroquímica tem surgido como uma boa alternativa nos últimos anos (RODRÍGUEZ-PEÑA et al., 2021e) à descarga corona amplamente avaliada e aplicada (JOHN et al., 2022). Assim, o ozônio é produzido eletroquimicamente pela oxidação da água como mostra a Equação 6.2, embora em condições ácidas também possa vir da oxidação do oxigênio (Equação 6.3).



Ambas as reações competem com a formação de oxigênio (Equação 6.4), tornando necessária a aplicação de grandes sobrepotenciais para promover a produção de ozônio. Assim, o potencial de redução padrão necessário para a reação 4 é $E^\circ = +1,23$ V, enquanto para produzir ozônio a partir da água ele aumenta até $E^\circ = +1,51$ V (RODRÍGUEZ-PEÑA et al., 2021d).



Além disso, na produção de ozônio em altas pressões é possível obter maior fluxo de oxidante por minuto, Rodríguez-Peña et al. (2022)(RODRÍGUEZ-PEÑA et al., 2022b) demonstraram que o CabECO® (2,0 A) à pressão manométrica de 2 Bar atingiu a marca de 140 mg de ozônio no modo descontínuo por 8 horas. O mesmo efeito do aumento da pressão sobre a geração de peróxido de hidrogênio é relatado por Pérez et al. (2017) e Scialdone et al. (2015) (PÉREZ et al., 2017; SCIALDONE et al., 2015), eles obtiveram maiores concentrações de H₂O₂ com a aplicação de (1 -11 bar) (SCIALDONE et al., 2015) e altas pressões (30 bar) (PÉREZ et al., 2017). No entanto, com o aumento da pressão para produzir mais ozônio, a quantidade de oxigênio dissolvido e a solubilização do oxidante aumentam. Como consequência, as vias de degradação dos orgânicos são controladas diretamente pelo ozônio molecular, diminuindo a ação das espécies radicais (RODRÍGUEZ-PEÑA et al., 2022b).

Então, há duas chaves para uma produção eletroquímica eficiente: a seleção de um eletrodo eficiente e uma célula eletroquímica. Um par de eletrodos de diamante e eletrolisadores PEM tem sido proposto como a alternativa mais adequada(MENA et al., 2023; RODRÍGUEZ-PEÑA et al., 2021a, 2022c, 2022b, 2021e). Eletrodos constituídos por revestimentos diamantados, possuem uma grande janela eletroquímica e promovem a formação de radicais hidroxila que não conseguem interagir com a superfície do eletrodo, estando disponíveis para reações no eletrólito em sua vida útil extremamente curta. Uma das reações que é promovida é a formação de ozônio (ACOSTA-SANTOYO et al., 2021). Por outro lado, em eletrolisadores PEM, o eletrólito não é apenas a solução que está fluindo através da célula eletroquímica, mas mais importante uma membrana de troca de prótons que interage diretamente (como montagem de eletrodos de membrana ou MEA) com ambos os eletrodos permitindo o equilíbrio do circuito elétrico da célula com os prótons que fluem para o circuito iônico (CHRISTENSEN; YONAR; ZAKARIA, 2013b). Esse fato mostra duas grandes vantagens. A primeira é que a tensão celular da célula não depende do fluxo da solução aquosa e o ozônio pode ser produzido mesmo com água destilada. O segundo, e mais importante, é que o uso de um eletrolisador PEM impede, ou pelo menos minimiza, o efeito sequestrador dos sais contidos no líquido que flui na célula. Produção de outros oxidantes na superfície do ânodo, como o peroxossulfato (DIVYAPRIYA; NIDHEESH, 2021), peroxofosfatos (SÁNCHEZ et al., 2013), peroxocarbonatos (GROENEN SERRANO, 2021), cloro (SANTOS et al., 2020), etc., ou peróxido de hidrogênio na superfície do cátodo (PÉREZ et al., 2016;

SIAHROSTAMI et al., 2020), o que resulta em uma perda de eficiência da produção eletroquímica de ozônio, porque esses oxidantes interagem negativamente com o ozônio promovendo a formação de outros oxidantes não estáveis como sulfato, fosfato, cloreto, carbonato ou radicais hidroxila. No entanto, embora este efeito seja usado em muitos tratamentos ambientais, porque aumenta a degradação de orgânicos (por exemplo, processo de peroxona) (ACOSTA-SANTOYO et al., 2021; MAO et al., 2018), age contra a boa produção (RODRÍGUEZ-PEÑA et al., 2022c).

Recentemente, a impressão 3D abriu a possibilidade de desenvolvimento de células sob medida, fato que tem extrema importância na tecnologia eletroquímica, onde a eficiência e o desempenho são seriamente afetados pelo projeto mecânico da célula (AMBROSI; PUMERA, 2016; REGASSA HUNDE; DEBEBE WOLDEYOHANNES, 2022). Assim, recentemente o projeto de células com maiores condições de turbulência e uma evacuação mais fácil de gases tem demonstrado melhorias bastante boas no desempenho de conjuntos membrana-eletrodo, o que é um ponto muito interessante, que vale a pena estudar (MENA et al., 2023).

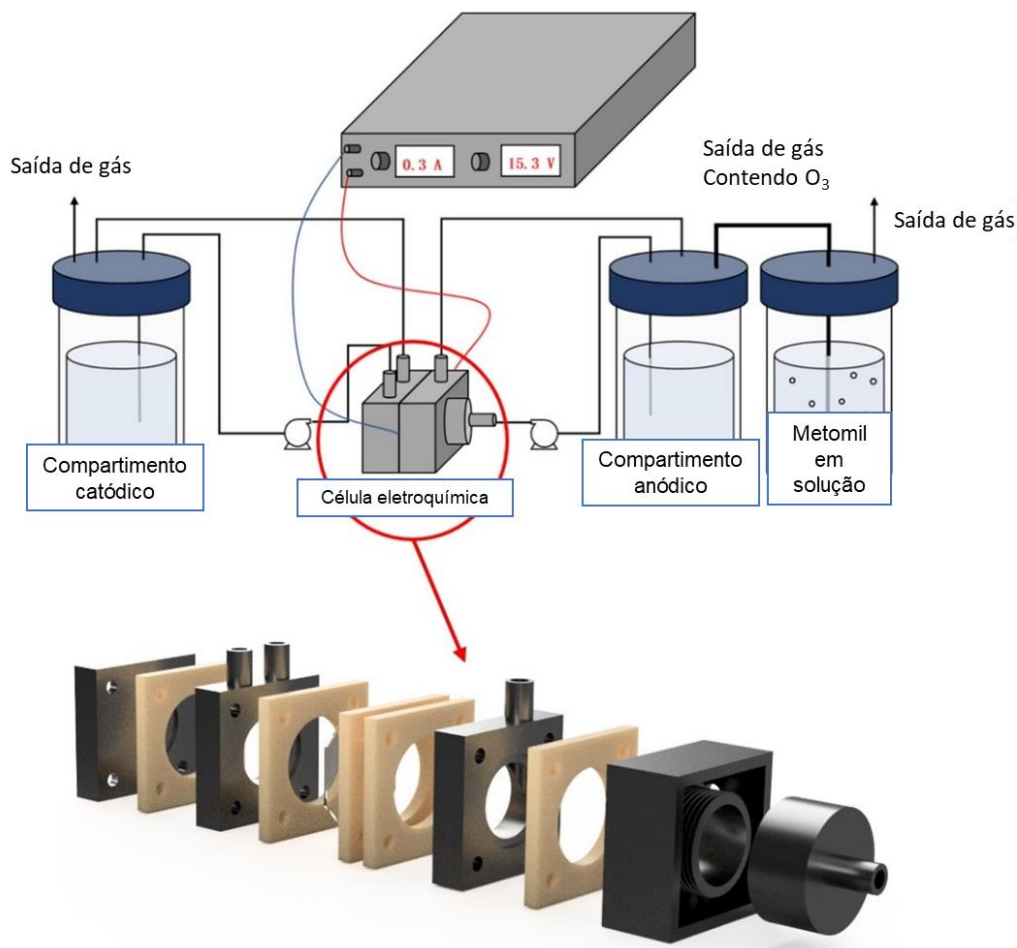
Neste contexto, o objetivo deste capítulo é o desenvolvimento de um novo conceito de célula eletroquímica em que a produção de ozônio é promovida. Além disso, também é objetivo testar a corrente gasosa de ozônio produzida na degradação de soluções diluídas de metomil, um inseticida carbamato utilizado neste trabalho como poluente modelo. O projeto e a impressão 3D serão usados para fabricar uma nova célula eletroquímica de alimentação periférica com desempenho aprimorado, usada pela primeira vez nesta aplicação.

6.2. Materiais e procedimentos experimentais

A geração de ozônio foi realizada utilizando uma nova célula eletroquímica de membrana de troca de prótons (*PEM-Proton Exchange Membrane*) projetada especificamente para este trabalho, que é inserida em um MEA com uma membrana de Nafion[®] e dois diamantes dopados com boro (DDB) como eletrodos. A célula foi fabricada por impressão 3D, utilizando-se uma impressora 3D baseada em mecanismo de fotopolimerização (ELEGOO MARS 2 PRO) utilizando uma resina polimérica acrilato (ELEGOO, Translucent ABS-Like Photopolymer Resin) para a fabricação da célula

eletroquímica. Em seguida, as peças foram curadas em Form Cure (Formalabs) a 70 °C por 1 h.

Figura 6.1 Esquema experimental montado com a célula eletroquímica utilizada para geração de ozônio.



Fonte: Traduzido de (DA SILVA et al., 2023)

A Figura 6.1 mostra um esquema da célula eletroquímica e o esquema experimental montado para produção de ozônio e tratamento de metomil *in-situ*. Como pode ser visto, a célula eletroquímica foi projetada com dois compartimentos diferentes separados pela membrana. Os compartimentos foram projetados para produzir um fluxo centrífugo da fase líquida e melhorar o alívio de gás na célula. Para isso, dois tanques diferentes foram usados para acumular o católito e o anólito, contendo apenas água Milli-Q (sem adição de sal). Os eletrodos foram conectados a uma fonte de alimentação usando um fio de platina para aplicação de uma corrente elétrica. Por fim, a corrente de gás produzida,

contendo ozônio, foi direcionada ao tanque anódico e injetada no tanque contendo a solução de metomil para remoção deste composto.

6.3. Resultados e discussões

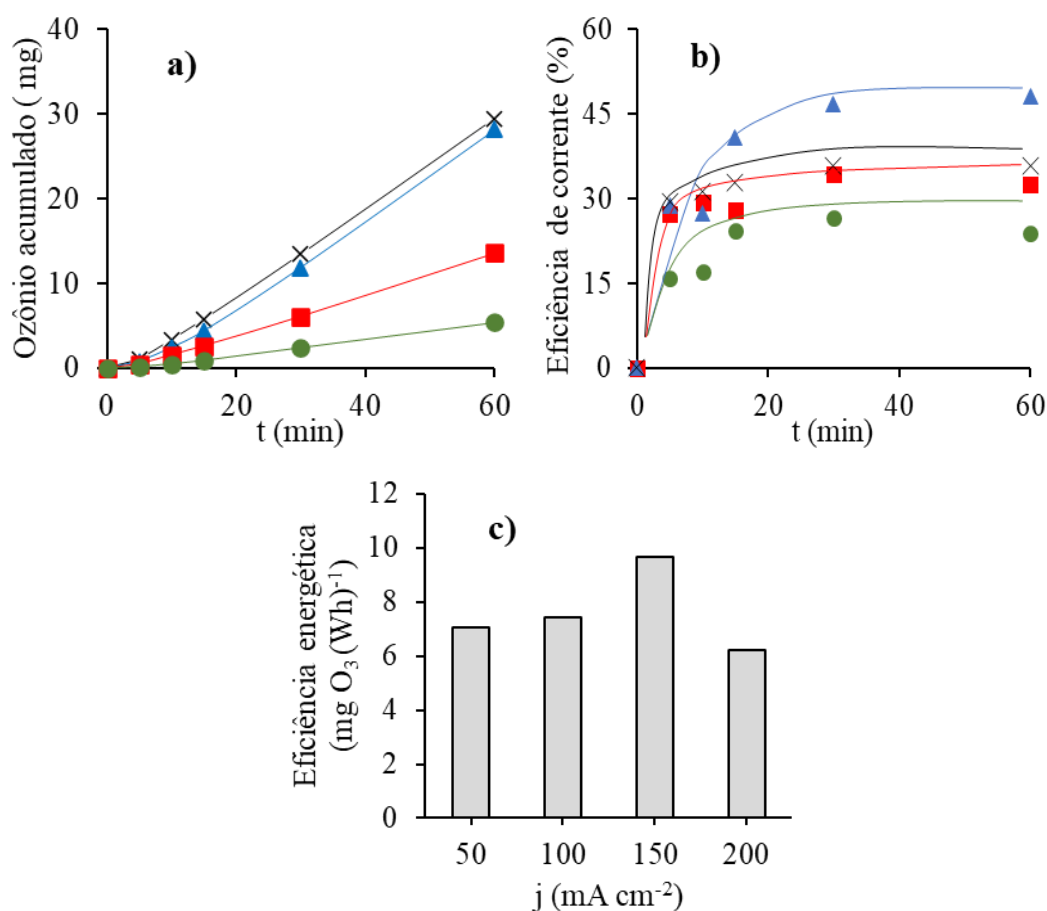
Apesar de existirem células eletroquímicas comerciais prontas para a produção de ozônio com bom desempenho, para a aplicação específica buscada neste trabalho considerou-se a conceituação, projeto e fabricação com uma impressora 3D de uma célula especial, a chamada célula conceito de ozônio E3L, para a produção eficiente de uma corrente gasosa de ozônio, pronta para ser utilizada em aplicações ambientais.

As especificações necessárias para a célula-conceito foram dois compartimentos para minimizar os efeitos negativos dos catadores na produção de ozônio, uma distribuição de fluxo muito eficaz na câmara anódica, incluindo uma boa vedação para garantir a separação dos gases formados, evitando o acúmulo de gases e a formação de volumes mortos no volume espaço inter-eletrodo, além de operar em condições de baixa tensão aplicada. Ainda baseado em estudos anteriores utilizando diferentes tipos de células (MENA et al., 2023; RODRÍGUEZ-PEÑA et al., 2021a, 2021d, 2021b, 2022a, 2022b, 2021e), uma membrana do tipo PEM foi escolhida como parte essencial para o bom funcionamento da célula-conceito e uma resina especial foi usada para evitar danos causados pelo ataque de ozônio. Assim, a célula foi dimensionada para vazão de 14,4 L h⁻¹, com superfície do eletrodo (DDB) de 1,5 cm² e intensidade de corrente de operação de 0,3 A, com o objetivo de facilitar o estaqueamento para aumentar a capacidade de produção. Durante a conceituação da célula, diferentes protótipos foram avaliados usando modelagem CFD e curvas DTR que foram mostrados e descritos no Artigo 3 (DA SILVA et al., 2023), em anexo. A partir desses estudos, a célula integrada foi utilizada como compartimento anódico para a alimentação central, e o compartimento catódico para alimentação periférica, tentando minimizar os danos na MEA produzidos pelo impacto dos dois fluxos opostos e aproveitar o compartimento onde o ozônio é produzido, sendo a alimentação central mais eficiente. Com isso, o efeito da variação na intensidade da corrente e temperatura na produção de ozônio foram avaliados no intuito de otimizar a célula-conceito desenvolvida especialmente para produção de ozônio.

A influência da densidade de corrente é mostrada na Figura 6.2, onde se observa que embora as maiores produções sejam obtidas na maior densidade de corrente testada

de 200 mA cm^{-2} , as condições mais eficientes envolvem a operação a 150 mA cm^{-2} , onde atinge valores de eficiência tão altos quanto 50% e a eficiência energética quase atinge $10 \text{ mg O}_3 (\text{Wh})^{-1}$, valores superiores aos relatados na literatura (MENA et al., 2023; RODRÍGUEZ-PEÑA et al., 2022b), como reportado na Tabela 6.1.

Figura 6.2. Ozônio acumulado (a), eficiência de corrente (b) e eficiência energética (c) em diferentes densidades de corrente (círculos: 50 mA cm^{-2} ; quadrados: 100 mA cm^{-2} ; triângulos: 150 mA cm^{-2} ; cruzes: 200 mA cm^{-2}) utilizando temperatura de $15 \text{ }^\circ\text{C}$, fluxo de O_2 de 20 mL h^{-1} , água Milli-Q como solução.

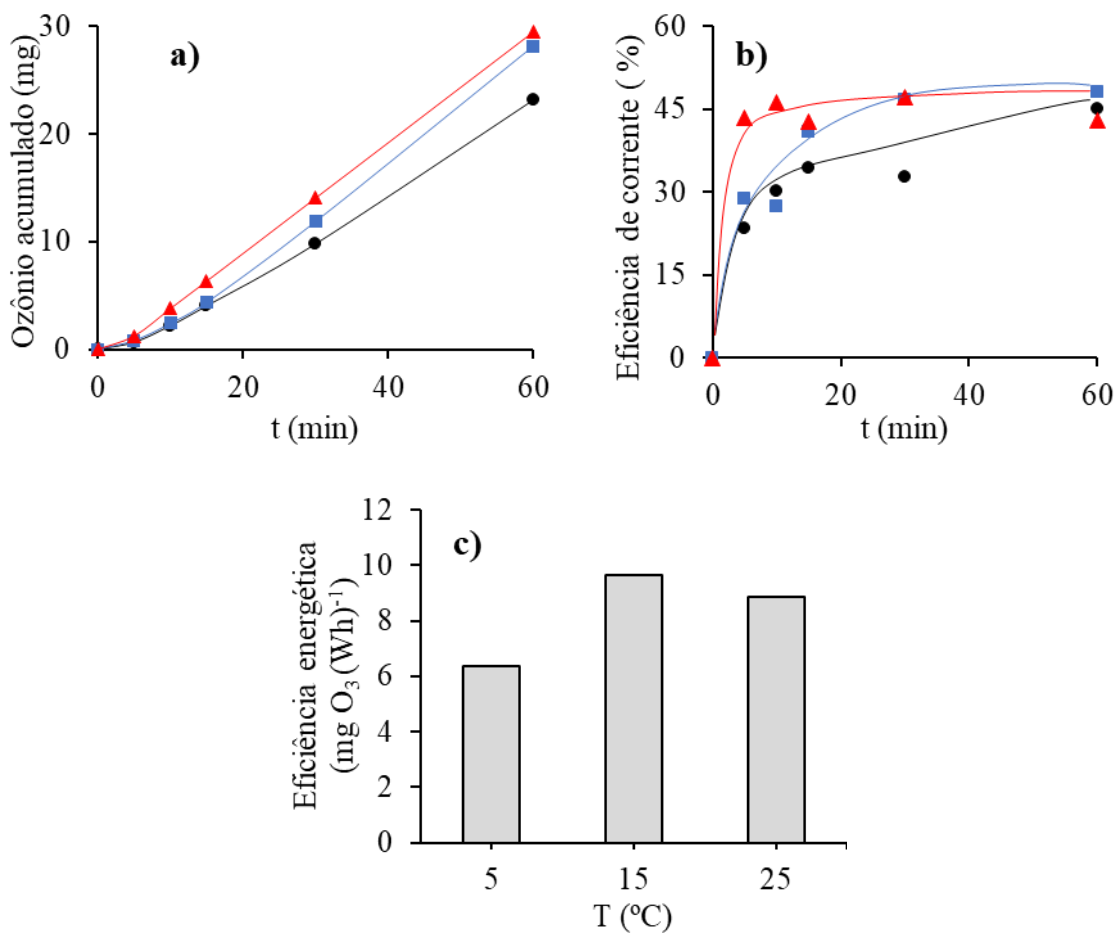


Fonte: Da Silva et al. (DA SILVA et al., 2023)

Nesta Tabela é mostrada a comparação em termos de consumo de energético (potência) e eficiência energética quando comparado a outros trabalhos similares. Nessas condições, a célula E3L foi capaz de produzir 30 mg h^{-1} com um eletrodo tão pequeno quanto $1,5 \text{ cm}^2$. Outro fator estudado foi a influência da temperatura, como demonstrado na Figura 6.3, durante esse estudo foram realizados três ensaios (5 , 15 e $25 \text{ }^\circ\text{C}$) utilizando a densidade de corrente de 150 mA cm^{-2} . A temperatura tem um ligeiro efeito positivo com

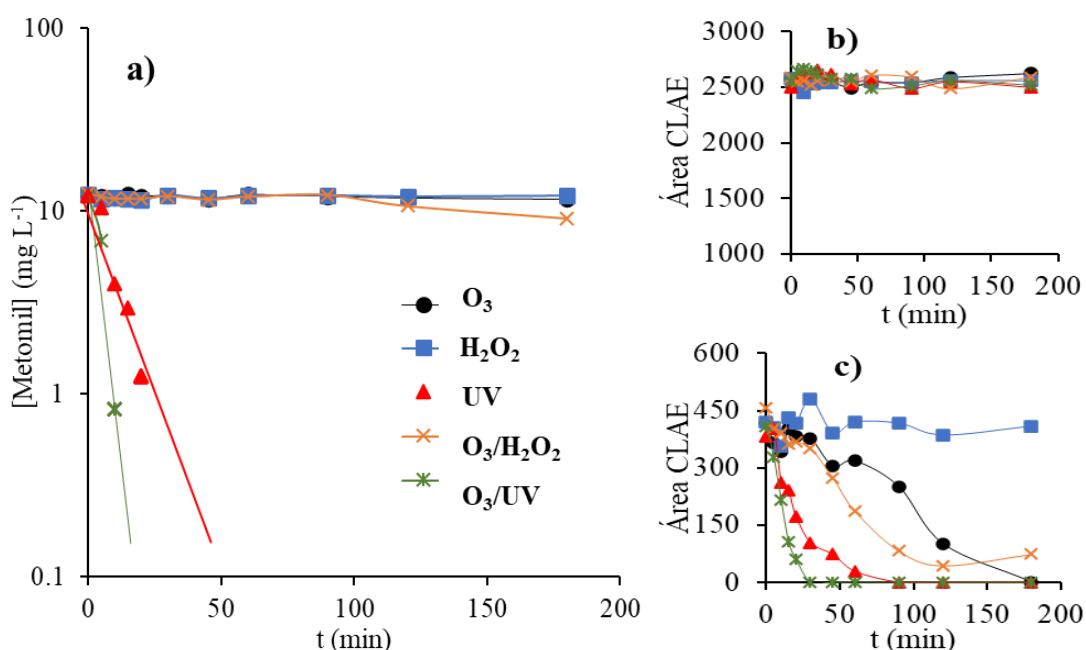
eficiências de corrente que atingem valores tão elevados como 50% e eficiências energéticas acima de $8 \text{ mg O}_3 (\text{Wh})^{-1}$. Também foi possível verificar que a maior produção de ozônio foi alcançada com a maior temperatura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), pois o aumento da temperatura favorece a dessorção de ozônio da água e facilitando, conseqüentemente, sua extração do sistema na fase gasosa.

Figura 6.3. Acúmulo de ozônio (a), eficiência de corrente (b) e eficiência energética (c) em diferentes temperaturas (círculos: $5 \text{ }^\circ\text{C}$; quadrados: $15 \text{ }^\circ\text{C}$; triângulos: $25 \text{ }^\circ\text{C}$) utilizando intensidade de corrente de 150 mA cm^{-2} , fluxo de O_2 de 20 mL h^{-1} , água milli-Q como solução.



Fonte: Da Silva et al. (DA SILVA et al., 2023)

Figura 6.4. a) Degradação de metomil, b) pico do cromatógrafo detectado aos 4,3 min e c) pico do cromatógrafo detectado aos 7 min nos diferentes tratamentos estudados (círculos: O₃; quadrados: H₂O₂; triângulos: UV; cruces: O₃/H₂O₂; estrelas: O₃/UV).



Fonte: Da Silva et al. (DA SILVA et al., 2023)

Tabela 6.1. Comparação da eficiência de corrente e do consumo de energia da nova célula E3L com dados da literatura.

Célula	j (mA cm ⁻²)	Potência (W)	Eficiência (mg de O ₃ (A·min) ⁻¹)	Referência
CabECO	83,3	12	0,085	(RODRÍGUEZ-PEÑA et al., 2021c)
Condiapure	68,5	80	0,013	(RODRÍGUEZ-PEÑA et al., 2021c)
Célula PEM	330	313,17	0,335	(MENA et al., 2023)
E3L	50	0,77	1,190	Este estudo
E3L	100	1,83	1,162	Este estudo
E3L	150	2,92	2,393	Este estudo
E3L	200	4,74	1,783	Este estudo

Fonte: Da Silva et al. (DA SILVA et al., 2023)

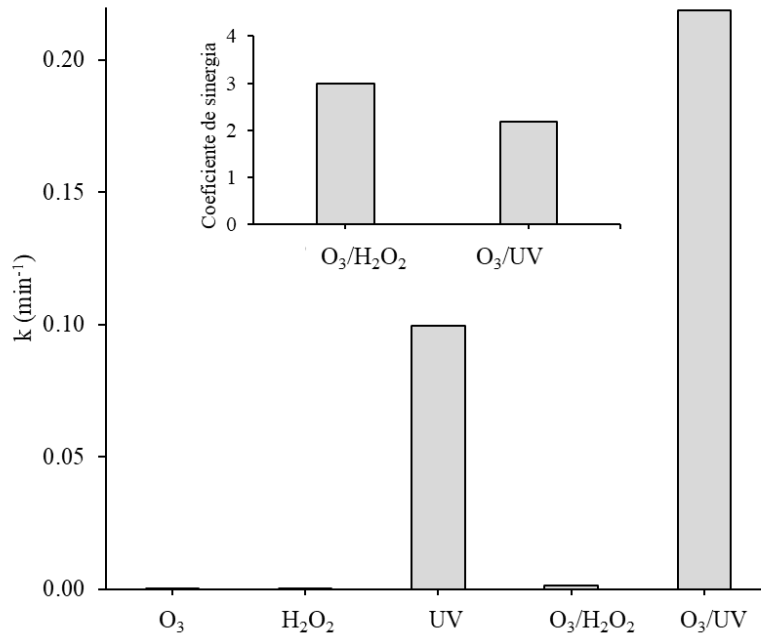
Outro trabalho semelhante encontrado, utilizando um gerador de ozônio com membrana PEM e nanofios de dióxido de chumbo (CHEN et al., 2016) utilizando um eletrodo de $3 \times 3 \text{ cm}^2$, operando com uma densidade de corrente de $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ foi capaz de atingir uma potência média constante de $3,45 \text{ V}$ e eficiência de corrente de apenas 20% durante 30 dias de operação. Sendo que no presente estudo foi se obteve quase 50% de eficiência de corrente, utilizando um eletrodo com área de trabalho de apenas $1,5 \text{ cm}^2$, aplicando 150 mA cm^{-2} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.3.1. Uso de ozônio produzido eletroquimicamente para degradação de metomil

Para verificar a adequação do uso da eletrólise indireta para aplicações ambientais, o fluxo gasoso de ozônio foi borbulhado em uma solução contendo metomil. Na tentativa de promover a ação do ozônio, a combinação com peróxido de hidrogênio e UV também foi testada. Como demonstrado na Figura 6.4, o ozônio sozinho não se mostrou eficiente na degradação do metomil ou para a degradação das outras espécies contidas no produto comercial. O mesmo efeito foi observado para a reação com peróxido de hidrogênio, o que sugere o caráter refratário do metomil, onde a oxidação química do orgânico não é promovida. No entanto, quando é combinado o fluxo de ozônio produzido com peróxido de hidrogênio na mesma concentração de ozônio ou, especialmente com uma luz UV com uma potência de 1 W (que tem um desempenho excepcional) resulta em um efeito sinérgico. Onde ambos os ativadores promovem a formação de radicais a partir do ozônio, resultando na melhora no desempenho de remoção do contaminante com mecanismos de oxidação de radicais como demonstrado anteriormente por Chang et al. (2015) (CHANG et al., 2015). Os autores citados demonstram que a combinação da radiação UV-C com o ozônio produzido, induz a decomposição de O_3 para formar o radical hidroxila (OH^\bullet), aumentando a capacidade oxidante da solução. Além disso, o H_2O_2 pode ser decomposto para formar radicais OH^\bullet via ozonização. Os mecanismos de UV-Ozônio e H_2O_2 -Ozônio em uma solução aquosa podem ser descritos abaixo, extraídos de (CHANG et al., 2015; PEYTON; GLAZE, 1988):



Figura 6.5. Constante cinética de pseudo-primeira ordem ($k \text{ min}^{-1}$) para as diferentes tecnologias aplicadas para a degradação de metomil. *Inset:* Coeficiente sinérgico para O_3/UV e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.



Fonte: Da Silva et al. (DA SILVA et al., 2023)

A decomposição do peróxido de hidrogênio pelo ozônio pode ser dada por:



Assim, todos os processos, ozônio ou ozônio ativado por UV ou peróxido de hidrogênio, não deixam na solução nenhum resíduo após a aplicação, pois o ozônio é transformado em oxigênio e nenhum outro reagente precisa ser dosado (Figura 6.5).

Além disso, não há necessidade de adicionar sais aos resíduos tratados, como nos processos de oxidação anódica direta, em que sais são adicionados para diminuir a tensão celular e promover a produção de oxidantes. Já que, neste caso, o ozônio gasoso é

produzido é em um sistema separado do tanque de degradação, e neste último o ozônio gasoso é dosado para tratar a solução de metomil. Com isso, conclui-se que o processo de produção de ozônio proposto é mais limpo e, portanto, mais sustentável para o meio ambiente, confirmando as boas perspectivas da tecnologia eletroquímica mediada por oxidantes gasosos (GOMET) que utiliza o ozônio para a remediação de resíduos e mais estudos sobre o tema.

6.4. Considerações gerais

Deste trabalho, pode-se tirar as seguintes conclusões:

- i. O ozônio pode ser produzido eficientemente usando a tecnologia da membrana do tipo PEM na célula-conceito E3L.
- ii. A célula-conceito E3L atinge desempenhos excepcionais e pode produzir (com uma área de superfície do eletrodo de $1,5 \text{ cm}^2$) cerca de 30 mg h^{-1} de ozônio. O que significa uma eficiência de corrente de cerca de 50 % e uma eficiência energética de $9,5 \text{ mg O}_3 (\text{Wh})^{-1}$, tais eficiências estão entre as mais elevadas já registradas.
- iii. O ozônio produzido eletroquimicamente pode ser usado para degradar o metomil contido em resíduos sintéticos. No entanto, esse processo tem baixa eficiência e o ozônio produzido precisa ser ativado (transformado em radicais) por outro oxidante, como o peróxido de hidrogênio ou a luz UV, para obter maior eficiência na remoção de metomil.
- iv. O processo proposto como Tecnologia Eletroquímica Mediada por Oxidantes Gasosos (GOMET) é viável e demonstra boas perspectivas para remediação de águas residuárias.

6.5. Bibliografia

ACOSTA-SANTOYO, Gustavo; LEÓN-FERNÁNDEZ, Luis F.; BUSTOS, Erika; CAÑIZARES, Pablo; RODRIGO, M. A.; LLANOS, Javier. On the production of ozone, hydrogen peroxide and peroxone in pressurized undivided electrochemical cells. *Electrochimica Acta*, Oxford, v. 390, p. 1-7, 2021.

AJALA, O. J.; TIJANI, J. O.; SALAU, R. B.; ABDULKAREEM, A. S.; AREMU, O. S. A review of emerging micro-pollutants in hospital wastewater: Environmental fate and

remediation options. **Results in Engineering**, Amsterdam, v. 16, n. July, p. 100671, 2022.

AMBROSI, Adriano; PUMERA, Martin. 3D-printing technologies for electrochemical applications. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 45, n. 10, p. 2740–2755, 2016.

BU, Fan; GAO, Baoyu; SHEN, Xue; WANG, Wenyu; YUE, Qinyan. The combination of coagulation and ozonation as a pre-treatment of ultrafiltration in water treatment. **Chemosphere**, Oxford, v. 231, p. 349–356, 2019.

CHANG, Chia Chi; TRINH, Claire; CHIU, Chun Yu; CHANG, Ching Yuan; CHIANG, Sheng Wei; JI, Dar Ren; TSENG, Jyi Yeong; CHANG, Chiung Fen; CHEN, Yi Hung. UV-C irradiation enhanced ozonation for the treatment of hazardous insecticide methomyl. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Amsterdam, v. 49, p. 100–104, 2015.

CHEN, Shusheng; JIANG, Fenglei; XIE, Xiaofeng; ZHOU, Yuanquan; HU, Xiaohong. Synthesis and application of lead dioxide nanowires for a PEM ozone generator. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 192, p. 357–362, 2016.

CHRISTENSEN, Paul Andrew; YONAR, Taner; ZAKARIA, Khalid. The Electrochemical Generation of Ozone: A Review. **Ozone: Science and Engineering**, New York, v. 35, p. 149–167, 2013.

DA SILVA, Leticia Mirella; MENA, Ismael F.; MONTIEL, Miguel A.; SAEZ, Cristina; MOTHEO, Artur J.; RODRIGO, Manuel A. Electrochemical generation of ozone for use in environmental remediation. **Results in Engineering**, Amsterdam, v. 20, n. 101436, p. 1–8, 2023.

DIVYAPRIYA, G.; NIDHEESH, P. V. Electrochemically generated sulfate radicals by boron doped diamond and its environmental applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, United Kingdom, v. 25, n. 3, p. 100921, 2021.

GROENEN SERRANO, Karine. A critical review on the electrochemical production and use of peroxy-compounds. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 27, p. 1-7, 2021.

JOHN, Alexander; BROOKES, Adam; CARRA, Irene; JEFFERSON, Bruce; JARVIS, Peter. Microbubbles and their application to ozonation in water treatment: A critical review exploring their benefit and future application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, New York, v. 52, n. 9, p. 1561–1603, 2022.

MANJUNATH, S. V.; YAKSHITH, B. R.; MEGHASHREE, M. Synergistic analysis for co-treatment of poultry wastewater and sewage in electro-chemical system: Operational parameters, kinetics and energy estimation. *Results in Engineering*, Amsterdam, v. 19, n. June, p. 101275, 2023.

MAO, Yuqin; GUO, Di; YAO, Weikun; WANG, Xiaomao; YANG, Hongwei; XIE, Yuefeng F.; KOMARNENI, Sridhar; YU, Gang; WANG, Yujue. Effects of conventional ozonation and electro-peroxone pretreatment of surface water on disinfection by-product formation during subsequent chlorination. *Water Research*, Oxford, v. 130, p. 322–332, 2018.

MENA, Ismael F.; MONTIEL, Miguel A.; SÁEZ, Cristina; RODRIGO, Manuel A. Improving performance of proton-exchange membrane (PEM) electro-ozonizers using 3D printing. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 464, February, p. 1–7, 2023.

OLADOYE, Peter Olusakin; AJIBOYE, Timothy Oladiran; OMOTOLA, Elizabeth Oyinkansola; OYEWOLA, Olusola Joel. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*, Amsterdam, v. 16, August, p. 1-17, 2022.

PÉREZ, J. F.; GALIA, A.; RODRIGO, M. A.; LLANOS, Javier; SABATINO, S.; SÁEZ, C.; SCHIAVO, B.; SCIALDONE, O. Effect of pressure on the electrochemical generation of hydrogen peroxide in undivided cells on carbon felt electrodes. *Electrochimica Acta*, Oxford, v. 248, p. 169–177, 2017.

PÉREZ, J. F.; LLANOS, J.; SÁEZ, C.; LÓPEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Electrochemical jet-cell for the in-situ generation of hydrogen peroxide. *Electrochemistry Communications*, Philadelphia, v. 71, n. 1388–2481, p. 65–68, 2016.

PEYTON, Gary R.; GLAZE, William H. Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone. *Environmental Science and Technology*, Washington, v. 22, n. 7, p. 761–767, 1988.

REGASSA HUNDE, Bonsa; DEBEBE WOLDEYOHANNES, Abraham. Future prospects of computer-aided design (CAD) – A review from the perspective of artificial intelligence (AI), extended reality, and 3D printing. *Results in Engineering*, Amsterdam, v. 14, May, p. 1-9, 2022.

RODRÍGUEZ-PEÑA, M.; BARRIOS PÉREZ, J. A.; LLANOS, J.; SAEZ, C.; BARRERA-DÍAZ, C. E.; RODRIGO, M. A. Is ozone production able to explain the

good performance of CabECO[®] technology in wastewater treatment? **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 396, p. 4–10, 2021. a.

RODRÍGUEZ-PEÑA, M.; BARRIOS PÉREZ, J. A.; LLANOS, J.; SAEZ, C.; BARRERA-DÍAZ, C. E.; RODRIGO, M. A. Electrochemical generation of ozone using a PEM electrolyzer at acidic pHs. **Separation and Purification Technology**, London, v. 267, p. 118672, 2021. b.

RODRÍGUEZ-PEÑA, M.; BARRIOS PÉREZ, J. A.; LLANOS, J.; SAEZ, C.; BARRERA-DÍAZ, C. E.; RODRIGO, M. A. Toward real applicability of electro-onozonizers: Paying attention to the gas phase using actual commercial PEM electrolyzers technology. **Chemosphere**, Oxford, v. 289, p. 1–7, 2022. a.

RODRÍGUEZ-PEÑA, M.; BARRIOS PÉREZ, J. A.; LOBATO, J.; SAEZ, C.; BARRERA-DÍAZ, C. E.; RODRIGO, M. A. Influence of pressure and cell design on the production of ozone and organic degradation. **Separation and Purification Technology**, London, v. 297, n. 1383–5866, p. 1–9, 2022. b.

RODRÍGUEZ-PEÑA, M.; MENA, I. F.; PÉREZ, J. A. Barrio.; BARRERA-DÍAZ, C. E.; RODRIGO, M. A. Does electro-peroxonation improve performance of electro-onozonation? **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 10, n. 3, p. 1-8, 2022. c.

RODRÍGUEZ-PEÑA, M.; PÉREZ, J. A. Barrio.; LLANOS, J.; SAEZ, C.; BARRERA-DÍAZ, C. E.; RODRIGO, M. A. Understanding ozone generation in electrochemical cells at mild pHs. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 376, p. 1-9, 2021. d.

RODRÍGUEZ-PEÑA, Mayra; BARRIOS PÉREZ, José Antonio; LLANOS, Javier; SÁEZ, Cristina; RODRIGO, Manuel Andrés; BARRERA-DÍAZ, Carlos Eduardo. New insights about the electrochemical production of ozone. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 27, p. 100697, 2021. e.

SALES MONTEIRO, Mayra Kerolly; SALES MONTEIRO, Mayara Maria; DE MELO HENRIQUE, André Miller; LLANOS, Javier; SAEZ, Cristina; DOS SANTOS, Elisama Vieira; RODRIGO, Manuel Andrés. A review on the electrochemical production of chlorine dioxide from chlorates and hydrogen peroxide. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 27, n. 100685, p. 1–15, 2021.

SÁNCHEZ, Ana; LLANOS, Javier; SÁEZ, Cristina; CAÑIZARES, Pablo; RODRIGO, Manuel A. On the applications of peroxodiphosphate produced by BDD-electrolyses. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 233, p. 8–13, 2013.

SANTOS, Géssica O. S.; EGUILUZ, Katlin I. B.; SALAZAR-BANDA, Giancarlo R.; SÁEZ, Cristina; RODRIGO, Manuel A. Understanding the electrolytic generation of sulfate and chlorine oxidative species with different boron-doped diamond anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 857, p. 113756, 2020.

SCIALDONE, Onofrio; GALIA, Alessandro; GATTUSO, Carolina; SABATINO, Simona; SCHIAVO, Benedetto. Effect of air pressure on the electro-generation of H₂O₂ and the abatement of organic pollutants in water by electro-Fenton process. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 182, p. 775–780, 2015.

SIAHROSTAMI, Samira; VILLEGAS, Santiago Jimenez; BAGHERZADEH MOSTAGHIMI, Amir Hassan; BACK, Seoin; FARIMANI, Amir Barati; WANG, Haotian; PERSSON, Kristin Aslaug; MONTOYA, Joseph. A Review on Challenges and Successes in Atomic-Scale Design of Catalysts for Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide. **ACS Catalysis**, Washington, v. 10, n. 14, p. 7495–7511, 2020.

CAPÍTULO 7: REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM METOMIL USANDO GASES OXIDANTES PRODUZIDOS ELETROQUIMICAMENTE.

Este capítulo será complementado com novos estudo e será preparado para publicação em uma revista científica internacional de relevância na área de engenharia e eletroquímica ambiental.

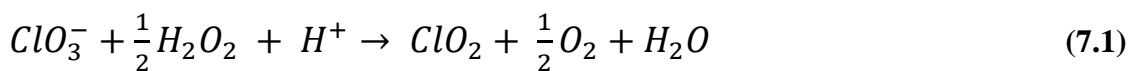
7.1. Introdução

Diante da necessidade de tratar solos contaminados com pesticidas de forma mais eficiente. Pesquisas vêm sendo realizadas no intuito de desenvolver alternativas viáveis e efetivas na remoção de poluentes. Assim, surge as tecnologias eletroquímicas como alternativa viável não só para o tratamento de efluentes contaminados, como também para remediação de solos poluídos (DIONISIO et al., 2019c; MALPASS; NEVES; MOTHEO, 2006; MUÑOZ-MORALES et al., 2019; MALPASS; MOTHEO, 2021; SILVA et al., 2021). Contudo, grande parte desses estudos encontrados na literatura carece de novidade, pois as mesmas tecnologias apresentam dificuldades similares e precisam de aprimoramento constante, apresentando apenas novos detalhes sobre seu desempenho ou aplicação (muitas vezes não relevantes). O ponto importante deixado de lado é o de permitir que sejam alcançados marcos inovadores que possam ajudar no desenvolvimento de processos nos quais as empresas possam estar interessadas em aplicar e alcançar níveis mais altos de prontidão tecnológica (GANIYU; MARTÍNEZ-HUITLE; RODRIGO, 2020; LÓPEZ-VIZCAÍNO et al., 2017a, 2017b).

Sendo a produção de oxidantes um dos mais significativos tópicos de pesquisa no campo da tecnologia eletroquímica (DE MELLO et al., 2022; DIONISIO et al., 2019c; ESCALONA-DURÁN et al., 2020; LI et al., 2019; MONTEIRO et al., 2022). Além do grande número de processos que estão sendo explorados em escala real (entre os quais se destaca a indústria de cloro-álcali), existem muitos outros processos interessantes cujo desempenho tem sido avaliado nos últimos anos. Os peroxoânions (RODRÍGUEZ-PEÑA et al., 2022d) estão entre os oxidantes mais interessantes, mas recentemente, surgiu a produção e o uso de outros dois oxidantes gasosos de grande importância: o dióxido de cloro e o ozônio. Tais oxidantes se destacam, principalmente, por serem gases e por isso podem ser dosados em meio líquido ou sólido fluindo as correntes gasosas em que estão contidos. Neste caso, alguns problemas associados à solubilidade também podem surgir como uma desvantagem a ser superada, no entanto, a legibilidade para uso em diferentes locais é uma vantagem notável que vale a pena explorar.

Ao contrário do ozônio, o dióxido de cloro (ClO_2) não é produzido em uma única etapa eletroquímica, mas é o resultado da combinação química de dois reagentes produzidos eletroquimicamente: peróxido de hidrogênio e clorato (SALES MONTEIRO et al., 2021b, 2022; TERHALLE et al., 2018b). Embora existam outras rotas, o ClO_2 pode ser produzido pela reação do clorato de sódio em uma solução ácida concentrada com peróxido de hidrogênio. A utilização do peróxido de hidrogênio como agente redutor

tem como principal subproduto formado: o oxigênio, conforme Equação (7.1), sendo, portanto, ecologicamente correto. No entanto, essa redução também promove a formação de cloro, ácido hipocloroso e hipoclorito em altas concentrações, além do ClO_2 formado. A formação desses produtos secundários pode ser evitada otimizando-se a relação peróxido de hidrogênio/clorato utilizada para gerar, principalmente ClO_2 (MORATALLA et al., 2022; TERHALLE et al., 2018a).



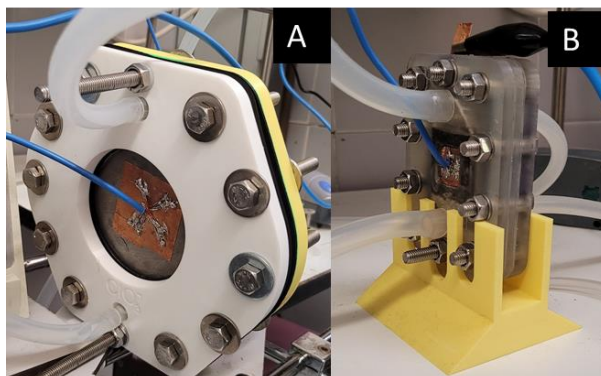
Assim o objetivo principal desta seção é avaliar a viabilidade do uso de um oxidante gasoso, que pode ser produzido *in situ*, no tratamento de solos poluídos com metomil. Para isso, o dióxido de cloro produzido a partir de soluções de clorato e peróxido de hidrogênio produzidas eletroquimicamente. Com isso, na primeira série de testes o ClO_2 é dosado para o processo de lavagem do solo com diferentes proporções de solo/fluido de lavagem. E na segunda série de testes, o dióxido de cloro produzido fluirá diretamente para o solo através de um tubo perfurado para remoção de metomil de um solo contaminado.

7.2. Materiais e procedimentos experimentais

7.2.1. Configuração experimental

Os dispositivos experimentais utilizados para a geração de ClO_3^- e H_2O_2 são mostrados na Figura 5.1 e as respectivas metodologias utilizadas para esses oxidantes estão explicadas nos tópicos 5.2.1 e 5.2.2 (Capítulo 5). Na atual etapa do estudo, foram utilizadas condições otimizadas de geração de ClO_3^- e H_2O_2 para geração de ClO_2 para tratar solo contaminado com metomil utilizando as células eletroquímicas mostradas na Figura 7.1. Para geração de cloratos, as condições utilizadas foram: solução de NaCl (5 g L^{-1}), densidade de corrente de 150 mA cm^{-2} , temperatura de 15 °C, aplicando fluxo contínuo entre 62,5 e 180 mL h^{-1} ajustado por bomba de baixo fluxo. Em seguida, para a geração de peróxido de hidrogênio, as condições otimizadas foram: solução eletrolítica de 14,05 g L^{-1} de NaClO_4 , acidificada a pH 3,5, aplicando 4,6 mA cm^{-2} , aplicando fluxo contínuo entre 69 e 90 mL h^{-1} ajustado por bomba de baixo fluxo.

Figura 7.1. (A) Reator de fluxo eletroquímico utilizado para geração de clorato com placa de titânio como cátodo e MMO como ânodo. (B) Célula de difusão gasosa utilizada para geração de peróxido de hidrogênio com MMO como ânodo e papel carbono pintado como cátodo.



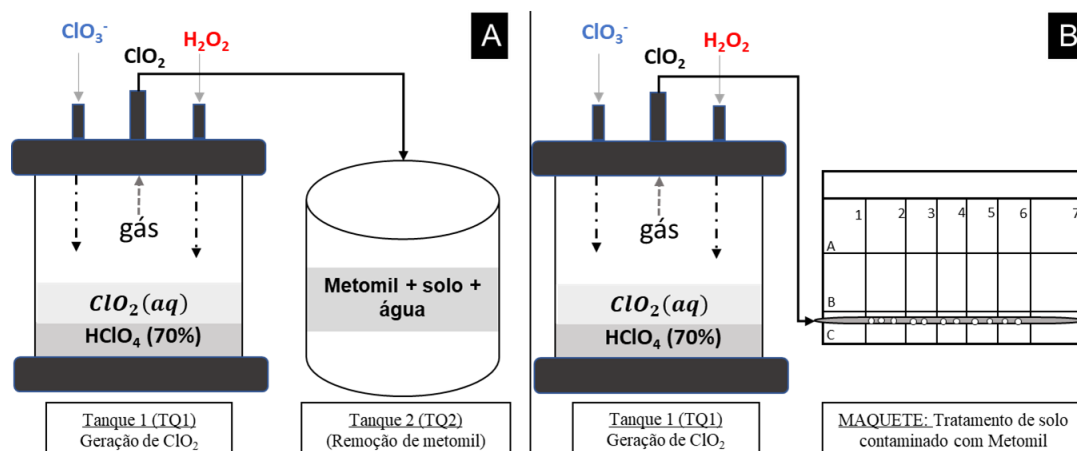
Fonte: Próprio autor.

7.2.2. Tratamento de lavagem de solo

Os experimentos com solo foram realizados para simular a lavagem do solo (mistura de solo e água) e o tratamento de solo em maquetes com fluxo de gás através de um tubo perfurado. Como pode ser visto na Figura 7.2, o primeiro sistema foi montado utilizando dois tanques, o primeiro (Tanque 1- TQ1) foi utilizado para gerar ClO_2 pela mistura de ClO_3^- e H_2O_2 em meio extremamente ácido (HClO_4 , 70%) como já explicado anteriormente. No segundo tanque (Tanque 2- TQ2), utilizado para remediação de metomil, é preenchido com 500 mL de uma mistura de solo contaminado com água em diferentes concentrações ($8,9 - 2,4 \text{ mg L}^{-1}$), conforme as condições especificadas na Tabela 7.1.

Durante o tratamento de uma solução simulada de lavagem de solos, o ClO_2 gerado foi movido do Tanque 1 para o Tanque 2 através de fluxo de ar de 30 mL min^{-1} (Figura 7.2 A) para tratamento do solo contaminado com metomil contido no TQ2. Para efeito de acompanhamento, a cada 30 min, uma amostra de 20 mL foi coletada, deixada em repouso e filtrada para posterior análise de metomil por CLAE. Em seguida, 1 ou 2 mL foram retirados da amostra filtrada para reagir com 0,001 N de tiosulfato de sódio e acidificados com 5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 20%) para determinação de oxidantes totais, conforme metodologia explicada na seção 3.2.8. Além disso, medidas de pH e condutividade também foram realizadas.

Figura 7.2. Sistema de produção de ClO_2 utilizado para o tratamento de metomil nos tratamentos de lavagem do solo (A) e de solo por meio de um tubo perfurado (B). Para tratamento do solo, foi utilizado uma maquete dividida em sessões e um tubo perfurado para transporte do gás, conforme mostrado.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 7.1. Condições utilizadas para o tratamento de lavagem do solo com ClO_2 . 100 mL de HClO_4 (70%); fluxo de ar: 30 mL min^{-1} ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 28,9 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ClO}_3^-] = 5022 \text{ mg L}^{-1}$; volume inicial: 500 mL.

ID	Proporção (Solo:Água)	$[\text{Metomil}]_i$ (mg L^{-1})	Peso do solo (g)	Fluxo de ClO_3^- (mL h^{-1})	Fluxo de H_2O_2 (mL h^{-1})
(1)	1:1	8,94	250,08	62,5	90
(2)	1:2	4,54	166,62	62,5	90
(3)	1:4	2,36	100,05	62,5	90

Fonte: Próprio autor.

7.2.3. Tratamento de solo in-situ

Para o tratamento de solo por meio de tubo perfurado, o ClO_2 gerado foi movido do Tanque 1 para a maquete através de um tubo perfurado em pontos estratégicos para transporte de gás e tratamento do solo contaminado, conforme a Figura 7.2B. Nesse caso, o gás foi deixado reagir com o solo contaminado por 30, 60 e 120 min por um fluxo de ar de 30 mL min^{-1} nas condições descritas na Tabela 7.2. Em seguida, o fluxo ar foi

Tabela 7.2. Condições iniciais do tratamento do solo com ClO₂ deslocado por um tubo perfurado. As condições de geração de ClO₂ foram: Fluxo de ar: 30 mL min⁻¹; [H₂O₂] = 28,9 mg L⁻¹; [ClO₃⁻] = 5022 mg L⁻¹; Fluxo de H₂O₂ de 69,2 mL h⁻¹; fluxo de ClO₃⁻ de 180 mL h⁻¹.

ID	Tempo de reação (min)	[metomil] (mg kg ⁻¹) *	Peso de solo seco (g)	Humidade média (%)	TOC _i (mg L ⁻¹)
(1)	30	11,43	1121,81	16	13,232
(2)	60	11,17	1039,29	15	11,964
(3)	120	11,35	1162,14	15	11,816

Fonte: Próprio autor. *[metomil] é a concentração em mg de metomil por kg de solo seco.

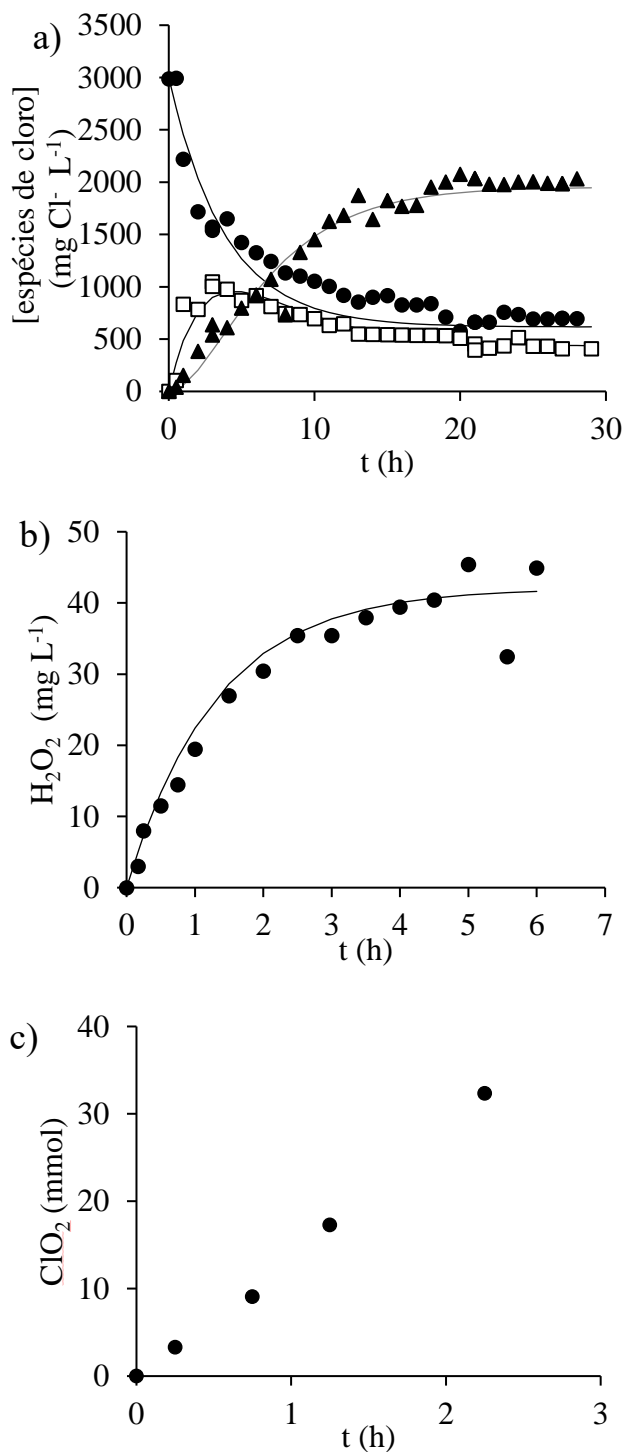
interrompido e as amostras de cada sessão mostradas na Figura 7.2B foram separadas, pesadas e nomeadas para análise posterior. Em seguida, as amostras foram diluídas com água deionizada e filtradas para medição da concentração de metomil por CLAE (Seção 3.2.10) e oxidantes totais por iodometria (Seção 3.2.8). Além disso, também foram medidas as propriedades físicas do solo, como: umidade, pH e condutividade. As técnicas analíticas utilizadas para análise das amostras coletadas estão explicadas em detalhes no Capítulo 3 (Materiais e métodos).

7.3. Resultados e discussões

7.3.1. Uso de dióxido de cloro para remoção de metomil de uma solução contendo solo

Para produzir o oxidante, dióxido de cloro, primeiro foi necessário produzir as soluções contendo os reagentes de forma contínua e a concentração constante. Como pode ser visto na Figura 7.3a foi possível obter quantidades significativas de clorato após 10 horas, aplicando 150 mA cm⁻² e produzindo 95,3 mL h⁻¹ de produto contendo principalmente Clorato. Na Fig. 7.3b demonstra a produção contínua de peróxido de hidrogênio quando aplicada densidade de corrente 4,6 mA cm⁻², obtendo um fluxo de produto de 197 mL h⁻¹ com concentração de até 45 mg L⁻¹ de H₂O₂. A partir da obtenção dos dois reagentes citados anteriormente, foi possível obter o dióxido de cloro produzido em meio extremamente ácido, no TQ01 como demonstrado na Fig. 7.2.

Figura 7.3. a) Evolução das espécies de cloro (círculos: cloreto; quadrados: hipoclorito; triângulos: clorato) em modo contínuo (95,3 mL h⁻¹, 11,7 A, 1,8 L e 5 g L⁻¹ de NaCl do eletrólito inicial) e **b)** Geração de peróxido de hidrogênio em modo contínuo (197 mL h⁻¹, 0,05 A, 0,5 L, 14,0 g L⁻¹ NaClO₄ do eletrólito inicial). **c)** Acúmulo de gás dióxido de cloro (mmol) no decorrer do tempo, em horas. Linhas: concentrações teóricas utilizando um modelo fenomenológico.



Fonte: Próprio autor.

Para isso, foi necessário utilizar os produtos gerados eletroquimicamente em uma proporção de $62,5 \text{ mL h}^{-1}$ para cloratos (ClO_3^-) e 90 mL h^{-1} para peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Como visto na Fig. 7.3c, foi possível acumular até $32,3 \text{ mmol}$ de dióxido de cloro com o tempo. Uma primeira série de testes (Capítulo 5) demonstrou que operar com baixas vazões de ar mostrou-se ineficiente nos tratamentos de lavagem do solo e fluxo de gás e, portanto, uma maior vazão de ar de remoção foi usada para atingir uma produção de aproximadamente 14 mmol h^{-1} (sem alterações nos parâmetros eletroquímicos) que é mantido nas duas séries de testes realizados neste trabalho. Esta corrente gasosa utilizada nos três testes citados na Tabela 7.2 e 7.3, mostrando-se muito estável. Neste sistema de produção de oxidantes em escala de laboratório, a potência aplicada é de 105 W , apontando uma eficiência energética de $0,133 \text{ mmol (Wh)}^{-1}$. A eficiência energética foi calculada a partir da concentração em mmol h^{-1} dividido pela potência aplicada, em W (RODRÍGUEZ-PEÑA et al., 2022b).

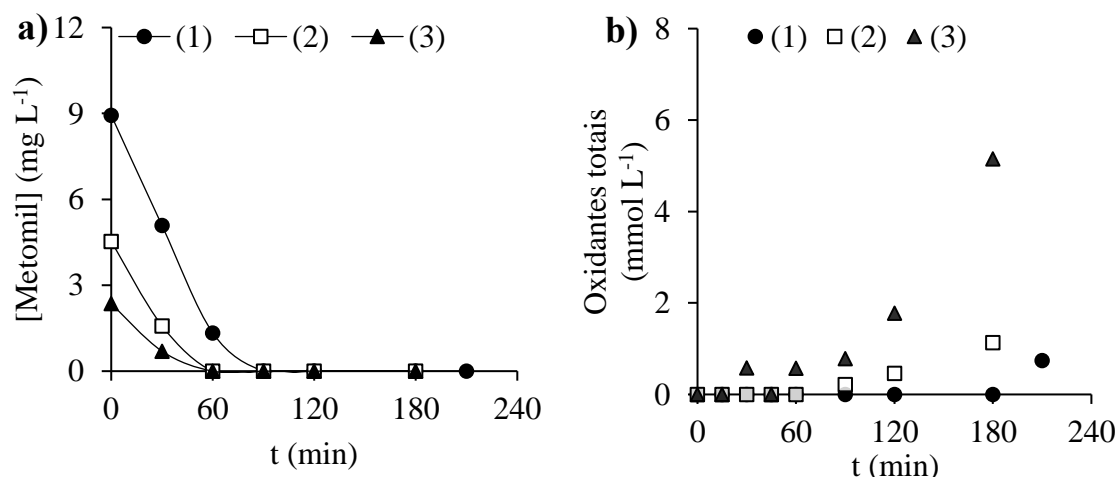
Assim, quando essa corrente de oxidante é borbulhada no conteúdo de lavagem do solo, o metomil é degradado rapidamente para todas as proporções utilizadas, como visto na Figura 7.4, enquanto a concentração de oxidantes sofre um aumento importante após a degradação do poluente orgânico. Como visto na figura, a eficiência no uso do dióxido de cloro depende da concentração inicial de metomil e para a solução mais concentrada em metomil (razão solo: fluido de lavagem de 1), a eficiência é de $0,026 \text{ g (kWh)}^{-1}$, valor que apesar de baixo é importante, pois confirma que a produção eletroquímica mediada de oxidantes pode ser utilizada para remoção de espécies em concentrações muito baixas. Além disso, este fato abre a possibilidade de aplicação dessa tecnologia para remediar águas residuárias/solo contaminado com poluentes persistentes.

7.3.2. Uso de dióxido de cloro para remoção de metomil contido no solo

Da mesma forma, quando o dióxido de cloro é dosado no solo (diferentes maquetes foram usadas para aplicar o fluxo de gás em tempos diferentes), obtendo uma remoção final de $9,2\%$ após 120 minutos da aplicação da corrente gasosa. Essa remoção é mais importante na zona inferior, justamente no local onde o tubo perfurado está escoando o dióxido de cloro, como pode ser visto na sequência de mapas mostrada na Figura 7.5. Isso implica em duas hipóteses: a primeira que o gás não teve tempo suficiente para se espalhar dentro da maquete e a segunda que o fluxo de ar utilizado para arrastar o gás produzido foi ineficiente. Considerando os testes realizados anteriormente, demonstrados no Capítulo 5, sabe-se que o fluxo de ar é um parâmetro importante e que pode realmente

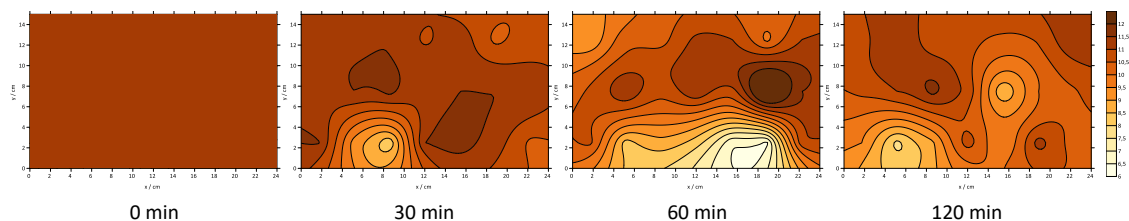
influir na difusão do gás no solo e conseqüentemente na remoção do contaminante do solo

Figura 7.4. a) Remoção de metomil pelo ClO_2 gerado em diferentes proporções de solo/água e b) concentração de oxidante total medida no meio reacional (círculos: razão 1:1, quadrados: razão 1:2; triângulos: razão 1:4). As condições de geração de ClO_2 : 100 mL de HClO_4 (70%); Fluxo de ar: 30 mL min^{-1} ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 28,9 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ClO}_3^-] = 5022 \text{ mg L}^{-1}$; volume inicial: 500 mL.



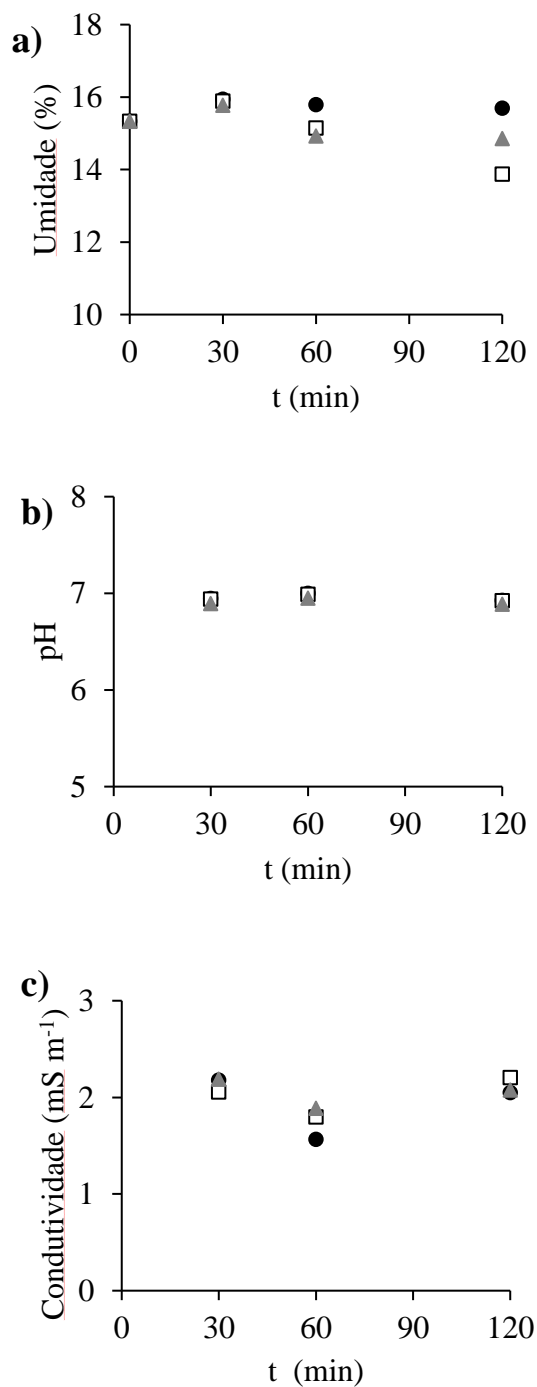
Fonte: Próprio autor.

Figura 7.5. Remoção de metomil do tratamento do solo com dióxido de cloro por um tubo perfurado. A concentração média de metomil desde o início foi de $11,3 \text{ mg kg}^{-1}$ de solo seco. As condições de geração de ClO_2 foram: Fluxo de ar: 30 mL min^{-1} ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 28,9 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ClO}_3^-] = 5022 \text{ mg L}^{-1}$; fluxo de H_2O_2 de $69,2 \text{ mL h}^{-1}$; fluxo de ClO_3^- de 180 mL h^{-1} .



Fonte: Próprio autor.

Figura 7.6. A umidade (a), pH (b) e condutividade (c) médios do solo em diferentes profundidades (círculos: até 5 cm de profundidade, quadrados de 5 a 10 cm de profundidade e triângulos de 10 a 15 cm de profundidade) ao longo do solo tratado em diferentes tempos de 30, 60 e 120 min. As condições de geração de ClO_2 foram: Fluxo de ar de 30 mL min^{-1} ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 28,9 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ClO}_3^-] = 5022 \text{ mg L}^{-1}$; fluxo de H_2O_2 de $69,2 \text{ mL h}^{-1}$; fluxo de ClO_3^- de 180 mL h^{-1} .



Fonte: Próprio autor.

Algumas informações adicionais sobre o tratamento são apresentadas na Figura 7.6, onde se pode observar que não há alterações no teor de água, pH e condutividade durante o tratamento, o que é uma novidade interessante em relação aos tratamentos eletrocinéticos, nos quais ocorrem variações importantes em todos esses parâmetros, principalmente devido a necessidade de realizar o tratamento durante vários dias (LÓPEZ-VIZCAÍNO et al., 2017a).

Os resultados apresentados foram fruto de experimentos iniciais usando um fluxo de gás para tratar um solo contaminado, tal trabalho se mostra promissor e digno de mais estudos para confirmar a influência do fluxo de ar e do tempo de reação do gás produzido com o solo contaminado.

7.4. Considerações gerais

Ao avaliar o uso de dióxido de cloro produzido eletroquimicamente na remoção de poluentes contidos no solo, seja fazendo-o diretamente *in situ* ou através de uma tubulação perfurada. Podem ser tiradas as seguintes conclusões:

- i. A vazão de ar utilizada para a remoção do dióxido de cloro mostrou-se um parâmetro muito importante para o tratamento do solo contaminado com metomil.
- ii. O tratamento de lavagem do solo com o dióxido de cloro gerado resultou em depleção total de metomil.
- iii. Um bom desempenho foi obtido para a dosagem direta em tubos perfurados de ClO₂. Contudo, este tópico necessita de mais estudos.

7.5. Bibliografia

DE MELLO, Rodrigo; MOTHEO, Artur J.; SÁEZ, Cristina; RODRIGO, Manuel A. Recent progress in the combination of activated carbon adsorption and electrolysis for the treatment of wastes. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 36, n. 101167, p. 1–13, 2022.

DIONISIO, Dawany; MOTHEO, Artur J.; SÁEZ, Cristina; CANIZARES, Pablo; RODRIGO, Manuel A. Coupling ultrasound to the electro-oxidation of methyl paraben synthetic wastewater: Effect of frequency and supporting electrolyte. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 6, n. 4, p. 1199–1205, 2019.

ESCALONA-DURÁN, Florymar; RIBEIRO DA SILVA, Djalma; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; VILLEGAS-GUZMAN, Paola. The synergic persulfate-sodium

dodecyl sulfate effect during the electro-oxidation of caffeine using active and non-active anodes. **Chemosphere**, Oxford, v. 253, n. 126599, p. 1-8, 2020.

GANIYU, Soliu O.; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; RODRIGO, Manuel A. Renewable energies driven electrochemical wastewater/soil decontamination technologies: A critical review of fundamental concepts and applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 270, p. 1-36, 2020.

LI, Jun; LI, Yangju; XIONG, Zhaokun; YAO, Gang; LAI, Bo. The electrochemical advanced oxidation processes coupling of oxidants for organic pollutants degradation: A mini-review. **Chinese Chemical Letters**, London, v. 30, n. 12, p. 2139–2146, 2019.

LÓPEZ-VIZCAÍNO, R.; RISCO, C.; ISIDRO, J.; RODRIGO, S.; SAEZ, C.; CAÑIZARES, P.; NAVARRO, V.; RODRIGO, M. A. Scale-up of the electrokinetic fence technology for the removal of pesticides. Part I: Some notes about the transport of inorganic species. **Chemosphere**, Oxford, v. 166, p. 540–548, 2017. a.

LÓPEZ-VIZCAÍNO, R.; RISCO, C.; ISIDRO, J.; RODRIGO, S.; SAEZ, C.; CAÑIZARES, P.; NAVARRO, V.; RODRIGO, M. A. Scale-up of the electrokinetic fence technology for the removal of pesticides. Part II: Does size matter for removal of herbicides? **Chemosphere**, Oxford, v. 166, p. 549–555, 2017. b.

MALPASS, Geoffroy R. P.; NEVES, Rodrigo S.; MOTHEO, Artur J. A comparative study of commercial and laboratory-made Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA[®] electrodes: “In situ” and “ex situ” surface characterisation and organic oxidation activity. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 52, n. 3, p. 936–944, 2006.

MONTEIRO, Mayra Kerolly Sales; MORATALLA, Ángela; SÁEZ, Cristina; SANTOS, Elisama Vieira Dos; RODRIGO, Manuel Andrés. Towards the production of chlorine dioxide from electrochemically in-situ produced solutions of chlorate. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 97, n. 8, p. 2024–2031, 2022.

MORATALLA, Ángela; MONTEIRO, Mayra K. S.; SÁEZ, Cristina; DOS SANTOS, Elisama V.; RODRIGO, Manuel A. Full and Sustainable Electrochemical Production of Chlorine Dioxide. **Catalysts**, Basel, v. 12, n. 3, p. 315, 2022.

MUÑOZ-MORALES, Martin; SÁEZ, Cristina; CAÑIZARES, Pablo; RODRIGO, Manuel Andrés. Anodic oxidation for the remediation of soils polluted with perchloroethylene. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 94, n. 1, p. 288–294, 2019.

POINTER MALPASS, Geoffroy Roger; MOTHEO, Artur de Jesus. Recent advances on the use of active anodes in environmental electrochemistry. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 27, n. 100689, p. 1–13, 2021.

RODRÍGUEZ-PEÑA, M.; BARRIOS PÉREZ, J. A.; LOBATO, J.; SAEZ, C.; BARRERA-DÍAZ, C. E.; RODRIGO, M. A. Influence of pressure and cell design on the production of ozone and organic degradation. **Separation and Purification Technology**, London, v. 297, n. 121529, p. 1–9, 2022. a.

RODRÍGUEZ-PEÑA, M.; MENA, I. F.; PÉREZ, J. A. Barrio.; BARRERA-DÍAZ, C. E.; RODRIGO, M. A. Does electro-peroxonation improve performance of electro-ozonation? **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 10, n. 3, p. 1-8, 2022. b.

SALES MONTEIRO, Mayra Kerolly; MORATALLA, Ángela; SÁEZ, Cristina; DOS SANTOS, Elisama Vieira; RODRIGO, Manuel Andrés. Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide in Perchloric Acid Supporting Electrolytes for the Synthesis of Chlorine Dioxide. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 61, n. 9, p. 3263–3271, 2022.

SALES MONTEIRO, Mayra Kerolly; SALES MONTEIRO, Mayara Maria; DE MELO HENRIQUE, André Miller; LLANOS, Javier; SAEZ, Cristina; DOS SANTOS, Elisama Vieira; RODRIGO, Manuel Andrés. A review on the electrochemical production of chlorine dioxide from chlorates and hydrogen peroxide. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 27, p. 1-15, 2021.

SILVA, Karyn N. O.; ARAÚJO, Karla C. F.; DA SILVA, Djalma R.; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; SANTOS, Elisama V. do. Persulfate-soil washing: The green use of persulfate electrochemically generated with diamond electrodes for depolluting soils. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Nanjing, v. 895, p. 115498, 2021.

TERHALLE, Jens; KAISER, Pascal; JÜTTE, Mischa; BUSS, Johanna; YASAR, Sermin; MARKS, Robert; UHLMANN, Helmut; SCHMIDT, Torsten C.; LUTZE, Holger V. Chlorine Dioxide - Pollutant Transformation and Formation of Hypochlorous Acid as a Secondary Oxidant. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 52, n. 17, p. 9964–9971, 2018. a.

CAPÍTULO 8

CONSIDERAÇÕES FINAIS (PORTUGUÊS)

Ao longo dos capítulos dessa tese foram apresentadas alternativas eletroquímicas para tratamento de metil parabeno (molécula modelo), metil parabeno na presença de surfactantes e metomil. Para isso, foi utilizado tanto um reator comercial (Nb/DDB) de alta eficiência, como também foi desenvolvida uma tecnologia eletroquímica mediada por oxidantes gasosos (GOMET) dedicada à geração de oxidantes como o clorato, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro e ozônio. Os oxidantes citados foram gerados de forma contínua e foram usados direta ou indiretamente para remoção de metomil presente em água, em um efluente sintético produto da lavagem de solo e no solo.

A partir do Capítulo 4 foi possível inferir que vários fatores podem influenciar na eletrólise de MeP e surfactantes utilizando um reator comercial contendo ânodos de Nb/DDB. Quatro fatores foram identificados como principais durante os ensaios de eletrólise, são eles: A natureza do surfactante, as condições de eletrólise, a concentração do surfactante e o pH do meio. Concluindo que: um surfactante iônico (com carga positiva ou negativa), com carga oposta à forma iônica do poluente, se liga ao poluente com mais facilidade e forma micelas mais difíceis de quebrar, foi o caso do sistema MeP + CTAB; O aumento da densidade de corrente promove a velocidade de reação, contudo aumenta o consumo energético; concentrações de surfactante próximas à CMC influenciam na eficiência de remoção e mineralização do contaminante em solução; No caso da remoção de metilparabeno, foi observado que o pH básico favoreceu a remoção do poluente no sistema contendo surfactante.

No caso sistema contendo metomil, ainda no Capítulo 4, foi possível constatar a alta eficiência do reator utilizado para remoção do contaminante em solução. Já que a completa remoção de metomil em meio ácido foi atingida (96 e 99%) utilizando baixas cargas. Ao monitorar a formação de íons persulfato em solução, em meio de ácido sulfúrico foi possível observar maior formação desses íons, observando ainda a influência da densidade de corrente utilizada durante esses ensaios. Quanto ao uso de um composto comercial, foi possível perceber a influência da concentração do composto principal na eficiência do tratamento eletroquímico aplicado. Notando-se uma redução significativa da eficiência de remoção de metomil ao utilizar concentrações maiores que $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ deste contaminante, tais mudanças foram ocasionadas, provavelmente, pela presença de impurezas contidas no composto comercial.

O Capítulo 5 foi dedicado ao desenvolvimento de uma nova tecnologia para geração de dióxido de cloro gás, a partir da geração eletroquímica de cloratos e peróxido de hidrogênio, em fluxo contínuo. Esse desenvolvimento envolveu a identificação de

parâmetros operacionais importantes para a geração desses oxidantes, como usar baixas relações de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_3$ e uma vazão de ar no Tanque 1 para retirar o dióxido de cloro e arrastá-lo para uma corrente gasosa. Esses são parâmetros essenciais que devem ser ajustados para promover uma produção eficiente de ClO_2 . Com isso, foi possível degradar o metomil de forma eficiente usando o ClO_2 gerado de forma contínua usando cloratos e peróxido de hidrogênio eletroquimicamente gerados.

Ao comparar o processo desenvolvido (GOMET) com o processo eletroquímico direto empregando MOM, constatou-se que é viável degradar o metomil utilizando o mesmo material anódico e concentração no efluente sintético, demandando apenas um quarto da energia necessária. Desta forma, conclui-se que a tecnologia GOMET demonstrou maior eficiência do que a oxidação anódica para a remediação de águas residuais diluídas contendo metomil.

O Capítulo 6 foi dedicado ao desenvolvimento de uma nova tecnologia para produção contínua de ozônio empregando a tecnologia da membrana do tipo PEM na célula-conceito E3L. Ao utilizar esta célula foi possível obter desempenhos excepcionais, produzindo cerca de 30 mg h^{-1} de ozônio, com uma área de superfície do eletrodo de $1,5 \text{ cm}^2$. Com isso, foram alcançadas eficiências de corrente (50 %) e energética ($9,5 \text{ mg O}_3 (\text{Wh})^{-1}$) entre as mais elevadas já registradas para produção de O_3 .

Assim, o ozônio produzido eletroquimicamente também foi testado para degradar o metomil em solução. Contudo, esse processo mostrou baixa eficiência quando usado somente o ozônio e, por isso, o ozônio produzido precisou ser ativado (transformado em radicais) por outro oxidante, como o peróxido de hidrogênio ou a luz UV, para obter maior eficiência na remoção de metomil. Em vista dessa aplicação e das eficiências obtidas durante a geração de O_3 , o reator desenvolvido (Célula-Conceito E3L) é promissor e pode ser utilizado para o tratamento de efluentes contaminados com poluentes diluídos.

No Capítulo 7 a tecnologia desenvolvida para geração contínua de dióxido de cloro (GOMET) foi utilizada para remoção de metomil contido no solo, direcionando o gás de forma direta até uma solução contendo solo contaminado e água ou através de uma tubulação perfurada até o solo contaminado. A partir desses estudos foi possível inferir que, assim como já citado, a taxa de fluxo de ar desempenha um papel crucial não apenas no deslocamento de dióxido de cloro, mas também no tratamento de solo contaminado com metomil. Notavelmente, alcançou-se uma remoção total de metomil durante o processo de lavagem do solo. Apesar da dosagem direta de ClO_2 em tubos perfurados ser

possível e viável, a remoção de metomil do solo não foi eficaz como esperado. Em vista disso, conclui-se que a tecnologia GOMET pode ser usada também para o tratamento de solos contaminados, contudo, mais estudos deverão ser dedicados para aplicação direta dessa tecnologia em por tubos perfurados.

Portanto, a pesquisa realizada e apresentada nesta tese contribui para novas abordagens no tratamento de efluentes complexos contendo surfactantes, apresentando os fatores que podem influenciar durante este tipo de tratamento. Além disso, com a geração eletroquímica *in situ* de dióxido de cloro e ozônio foi possível desenvolver novas tecnologias capazes de tratar o metomil em diferentes meios (água e solo). Dessa forma, esta Tese trouxe resultados significativos e importantes para a comunidade acadêmico-científica tanto na área da química ambiental quanto na área da engenharia química e ambiental.

CAPÍTULO 8

CONSIDERACIONES FINALES (ESPAÑOL)

A lo largo de los capítulos de esta tesis, se presentaron alternativas electroquímicas para el tratamiento de metilparabeno (molécula modelo), metilparabeno en presencia de tensioactivos y metomilo. Para ello, se utilizó tanto un reactor comercial de alta eficiencia (Nb/DDB), como una tecnología electroquímica mediada por oxidantes gaseosos (GOMET) dedicada a la generación de oxidantes como clorato, peróxido de hidrógeno, dióxido de cloro y ozono. Donde los oxidantes mencionados se generaron de forma continua y se utilizaron directa o indirectamente para eliminar el metomilo presente en el agua, en un efluente sintético producto del lavado del suelo y en el suelo.

Del Capítulo 4 se puede inferir que varios factores pueden influir en la electrólisis de MeP y tensioactivos utilizando un reactor comercial que contiene ánodos de Nb/DDB. Así, se identificaron cuatro factores como principales durante los ensayos de electrólisis: la naturaleza del surfactante, las condiciones de electrólisis, la concentración del surfactante y el pH del medio. Concluyendo que: un tensioactivo iónico (con carga positiva o negativa), con una carga opuesta a la forma iónica del contaminante, se une más fácilmente al contaminante y forma micelas más difíciles de romper, fue el caso del sistema de MeP + CTAB; El aumento de la densidad de corriente promueve la velocidad de reacción, pero aumenta el consumo de energía; Las concentraciones de surfactante cercanas a CMC influyen en la eficiencia de remoción y mineralización del contaminante en solución; En el caso de la eliminación de metilparabeno, se observó que el pH básico favoreció la eliminación del contaminante en el sistema que contiene surfactante.

En el caso de un sistema que contenía metomilo, todavía en el Capítulo 4, fue posible verificar la alta eficiencia del reactor utilizado para eliminar el contaminante en solución. La eliminación completa del metomilo en medio ácido se logró (96 y 99 %) utilizando cargas bajas. Al monitorear la formación de iones persulfato en solución en medio de ácido sulfúrico, fue posible observar una mayor formación de estos iones, observando también la influencia de la densidad de corriente utilizada durante estas pruebas. En cuanto al uso de un compuesto comercial, se pudo percibir la influencia de la concentración del compuesto principal en la eficiencia del tratamiento electroquímico aplicado. Al observar una reducción significativa en la eficiencia de eliminación del metomilo cuando se utilizan concentraciones superiores a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de este contaminante, tales cambios probablemente fueron causados por la presencia de impurezas contenidas en el compuesto comercial.

El capítulo 5 se dedicó al desarrollo de una nueva tecnología para la generación de dióxido de cloro gaseoso a partir de la generación electroquímica de clorhidratos y peróxido de hidrógeno en flujo continuo. Este desarrollo implicó la identificación de parámetros operativos importantes para la generación de estos oxidantes, como el uso de bajas relaciones de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_3$ y un caudal de aire en el Tanque 1 para eliminar el dióxido de cloro y arrastrarlo a una corriente de gas. Estos son factores esenciales que deben ajustarse para promover una producción eficiente de ClO_2 . Con esto, fue posible degradar el metomilo de manera eficiente utilizando ClO_2 generado continuamente utilizando cloratos y peróxido de hidrógeno generados electroquímicamente.

Al comparar el proceso desarrollado (GOMET) con el proceso electroquímico directo usando MOM, se encontró que es viable degradar metomilo utilizando el mismo material de ánodo y concentración en el efluente sintético, requiriendo solo una cuarta parte de la energía requerida. Por lo tanto, se concluye que la tecnología GOMET demostró mayor eficiencia que la oxidación anódica para la remediación de aguas residuales diluidas que contienen metomilo.

El capítulo 6 se dedicó al desarrollo de una nueva tecnología para la producción continua de ozono empleando tecnología de membrana tipo PEM en la celda conceptual E3L. Con el uso de esta celda fue posible obtener rendimientos excepcionales, produciendo 30 mg h^{-1} de ozono, con una superficie de electrodo de $1,5 \text{ cm}^2$. Con ello se lograron eficiencias actuales (50%) y energéticas ($9,5 \text{ mg O}_3 (\text{Wh})^{-1}$), entre las más altas jamás registradas para la producción de O_3 .

Por lo tanto, también se probó que el ozono producido electroquímicamente degrada el metomilo en solución. Sin embargo, este proceso mostró baja eficiencia al utilizar solo ozono y, por lo tanto, el ozono producido necesitaba ser activado (transformado en radicales) por otro oxidante, como peróxido de hidrógeno o luz ultravioleta, para obtener mayor eficiencia en la eliminación de metomilo. Teniendo en cuenta su aplicación y las eficiencias obtenidas durante la generación de O_3 , el reactor desarrollado (E3L Concept Cell) es prometedor y puede utilizarse para el tratamiento de efluentes contaminados con contaminantes diluidos.

En el Capítulo 7, se utilizó la tecnología desarrollada de generación continua de dióxido de cloro (GOMET) para eliminar el metomilo contenido en el suelo, dirigiendo el gas directamente a una solución que contiene suelo y agua contaminados o a través de una tubería perforada hasta el suelo contaminado. De estos estudios se pudo deducir que, como ya se mencionó, el caudal de aire juega un papel crucial no sólo en el

desplazamiento de dióxido de cloro, sino también en el tratamiento del suelo contaminado con metomilo. Sorprendentemente, se logró la eliminación completa del metomilo durante el proceso de lavado del suelo. Aunque la dosificación directa de ClO_2 en tuberías perforadas es posible y viable, la eliminación de metomilo del suelo no fue tan efectiva como se esperaba. Ante esto se concluye que la tecnología GOMET también puede ser utilizada para el tratamiento de suelos contaminados, sin embargo, se deberían dedicar más estudios a la aplicación directa de esta tecnología en tuberías perforadas.

Por lo tanto, la investigación realizada y presentada en esta tesis contribuye a nuevos enfoques en el tratamiento de efluentes complejos que contienen tensioactivos, presentando los factores que pueden influir en este tipo de tratamiento. Además, con la generación electroquímica *in situ* de dióxido de cloro y ozono fue posible desarrollar nuevas tecnologías capaces de tratar el metomilo en diferentes medios (agua y suelo). Así, esta tesis aportó resultados significativos e importantes a la comunidad académico-científica tanto en el área de la química ambiental como en el área de la ingeniería química y ambiental.

CHAPTER 8

FINAL CONSIDERATIONS (English)

Throughout the chapters of this thesis, electrochemical alternatives for the treatment of methyl paraben (model molecule), methyl paraben in the presence of surfactants and methomyl were presented. For this, both a high-efficiency commercial reactor (Nb/BDD) was used, as well as an electrochemical technology mediated by gaseous oxidants (GOMET) dedicated to the generation of oxidants such as chlorate, hydrogen peroxide, chlorine dioxide and ozone. Where the oxidizers mentioned were generated continuously and were used directly or indirectly to remove methomyl present in water, in a synthetic effluent product of soil washing and in the soil.

From Chapter 4 it was possible to infer that several factors can influence the electrolysis of MeP and surfactants using a commercial reactor containing Nb/BDD anodes. Four factors were identified as main during the electrolysis assays: The nature of the surfactant, the electrolysis conditions, the concentration of the surfactant and the pH of the medium. Concluding that: an ionic surfactant (with a positive or negative charge), with a charge opposite to the ionic form of the pollutant, binds to the pollutant more easily and forms micelles that are more difficult to break, was the case of the MeP + CTAB system; The increase in current density promotes the reaction speed, but increases the energy consumption; Surfactant concentrations close to CMC influence the efficiency of removal and mineralization of the contaminant in solution; In the case of methylparaben removal, it was observed that the basic pH favored the removal of the pollutant in the surfactant-containing system.

In the case of a system containing methomyl, still in Chapter 4, it was possible to verify the high efficiency of the reactor used to remove the contaminant in solution. Since the complete removal of methomyl in acidic medium was achieved (96 and 99%) using low loads. By monitoring the formation of persulfate ions in solution in sulfuric acid medium, it was possible to observe greater formation of these ions, also observing the influence of the current density used during these tests. Regarding the use of a commercial compound, it was possible to perceive the influence of the concentration of the main compound on the efficiency of the electrochemical treatment applied. Noting a significant reduction in the removal efficiency of methomyl when using concentrations greater than $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ of this contaminant, such changes were probably caused by the presence of impurities contained in the commercial compound.

Chapter 5 was dedicated to the development of a new technology for the generation of chlorine dioxide gas from the electrochemical generation of hydrochlorides and hydrogen peroxide in continuous flow. This development involved the identification of

important operational parameters for the oxidants generation, such as using low $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_3$ ratios and an air flow rate in Tank 1 to remove chlorine dioxide and drag it into a gas stream. These are essential factors that must be adjusted to promote efficient ClO_2 production. With this, it was possible to degrade methomyl efficiently using ClO_2 generated continuously using electrochemically generated chlorates and hydrogen peroxide.

When comparing the developed process (GOMET) with the direct electrochemical process using MMO, it was found that it is viable to degrade methomyl using the same anode material and concentration in the synthetic effluent, requiring only a quarter of the necessary energy. Therefore, it is concluded that the GOMET technology demonstrated greater efficiency than anodic oxidation for the remediation of diluted wastewater containing methomyl.

Chapter 6 was dedicated to developing a new technology for continuous ozone production employing PEM-type membrane technology in the E3L concept cell. This cell obtained exceptional performances by producing around 30 mg h^{-1} of ozone with an electrode surface area of 1.5 cm^2 . Then, the current (50%) and energy efficiencies of 50% and $9.5 \text{ mg O}_3 (\text{Wh})^{-1}$ were achieved, among the highest ever recorded for O_3 production.

Thus, electrochemically produced ozone was also tested to degrade methomyl in solution. However, this process showed low efficiency when using only ozone, and, therefore, the ozone produced needed to be activated (transformed into radicals) by another oxidant, such as hydrogen peroxide or UV light, to obtain greater efficiency in the methomyl removal. Given this application and the efficiencies obtained during the generation of O_3 , the developed reactor (E3L Concept Cell) is promising and can be applied for the treatment of effluents contaminated with diluted pollutants.

In Chapter 7, the technology developed for continuous generation of chlorine dioxide (GOMET) was used to remove methomyl in the soil, directing the gas directly to a solution containing contaminated soil and water or through a perforated pipe to the contaminated soil. From these studies, it was possible to infer that, as already mentioned, the airflow rate plays a crucial role in the displacement of chlorine dioxide but also the treatment of soil contaminated with methomyl. Remarkably, the complete removal of methomyl was achieved during the soil-washing process. Although direct dosing of ClO_2 in perforated pipes is possible and viable, the removal of methomyl from the soil was not as effective as expected. Because of this, it is concluded that GOMET technology can

also be used for the treatment of contaminated soils, however, more studies should be dedicated to the direct application of this technology in perforated pipes.

Therefore, the research carried out and presented in this thesis contributes to new approaches in the treatment of complex effluents containing surfactants, presenting the factors that can influence this treatment. In addition, with the *in situ* and continuous electrochemical generation of chlorine dioxide and ozone, it was possible to develop new technologies capable of treating methomyl in different media (water and soil). Thus, this Thesis brought significant and important results to the academic-scientific community, both in environmental chemistry and chemical and environmental engineering.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos publicados:

- Uso de reator com multicélulas e ânodo de nióbio/DDB para oxidação eletroquímica de metilparabeno na presença de surfactantes
SILVA, L. M., SILVA, L. R., MOTHEO, A. J. Using niobium/BDD anode-based multi-cell flow reactor for the electrochemical oxidation of methyl paraben in the presence of surfactants. Journal of Water Process Engineering, vol. 44, p. 1-9, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102439>.
- Geração eletroquímica de dióxido de cloro para uso em remediação ambiental.
SILVA, L. M., MENA, MONTIEL, M. A., I. F., SAEZ, C., MOTHEO, A. J., RODRIGO, M. A. Electrochemical generation of chlorine dioxide for use in environmental remediation. Process Safety and Environmental Protection, vol 177, p. 1249-1259, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.07.088>.
- Geração eletroquímica de ozônio para aplicação em remediação ambiental.
SILVA, L. M., MENA, MONTIEL, M. A., I. F., SAEZ, C., MOTHEO, A. J., RODRIGO, M. A. Electrochemical generation of ozone for application in environmental remediation. Results in Engineering, vol. 20, p. 1-8, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101436>.
- ClO₂ eletroquimicamente gerado e sua eficiência na degradação de poluentes
SILVA, L. M., MENA, I. F., SAEZ, C., MOTHEO, A. J., RODRIGO, M. A. Treatment of organics in wastewater using electrogenerated gaseous oxidants. Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 63, p. 6512-6520, 2024. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c03265>.

Artigo submetido:

- Remediação de solos contaminados com metomil usando gases oxidantes produzidos eletroquimicamente.
SILVA, L. M., MENA, I. F., SAEZ, C., MOTHEO, A. J., RODRIGO, M. A. Remediation of soils contaminated with methomyl using electrochemically produced gaseous oxidants.
Submetido na revista: Chemosphere (CHEM132001)