

Estudo da degradação eletroquímica de compostos organofosforados em matriz complexa

(versão final após defesa)

César António da Silva Afonso

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Industrial
(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutora Maria de Lurdes Franco Ciríaco
Coorientador: Doutora Annabel Dias Barrocas Fernandes

julho de 2023

Declaração de Integridade

Eu, César António da Silva Afonso, que abaixo assino, estudante com o número de inscrição m11321 de Química Industrial da Faculdade de Ciências, declaro ter desenvolvido o presente trabalho e elaborado o presente texto em total consonância com o **Código de Integridades da Universidade da Beira Interior**.

Mais concretamente afirmo não ter incorrido em qualquer das variedades de Fraude Académica, e que aqui declaro conhecer, que em particular atendi à exigida referenciação de frases, extratos, imagens e outras formas de trabalho intelectual, e assumindo assim na íntegra as responsabilidades da autoria.

Universidade da Beira Interior, Covilhã 26 /07 /2023

Agradecimentos

Agradeço ao projeto Carbo2Soil pelo financiamento, pois possibilitou estas investigações na área da Eletroquímica, mais concretamente da Eletroquímica Ambiental, que me permitiram fazer algo para contribuir para o melhoramento do mundo em que vivemos.

Agradeço à Universidade da Beira Interior, em especial à Faculdade de Ciências, ao Departamento de Química e à Unidade de Investigação e Desenvolvimento FibEnTech – Fiber Materials and Environmental Technologies, por providenciarem todas as condições e ambiente necessários à execução deste trabalho.

Agradeço à Professora Doutora Ana Maria Carreira Lopes, à Professora Doutora Maria de Lurdes Franco Ciríaco, à Doutora Annabel Dias Barrocas Fernandes e à Professora Doutora Maria José Alvelos Pacheco, por estarem sempre disponíveis e dispostas a ajudar, por todos os ensinamentos e orientações que me deram ao longo destes anos, e também pela amizade.

Agradeço aos meus pais, irmã e avó todo o apoio que me deram, e também agradeço aos meus amigos pela boa disposição, apoio, e por me aturarem ao longo dos anos.

Resumo

O fósforo é um elemento-chave na vida, utilizado na reprodução e crescimento de imensas espécies. É também utilizado extensivamente na indústria agrícola como fertilizante; no entanto, esta sobreutilização levou à presença de níveis críticos de fósforo em efluentes, que pode levar à eutrofização de aquíferos. Os compostos organofosforados são também amplamente utilizados na indústria agrícola, maioritariamente como herbicidas, contribuindo também em larga escala para a poluição. Existe também uma escassez de fosforite, uma das principais fontes não renováveis de fósforo. Por isso, têm sido utilizadas várias tecnologias emergentes para a remoção e subsequente recuperação de fósforo a partir de efluentes. Uma dessas tecnologias é a degradação por via eletroquímica.

Este estudo teve como objetivo a degradação de um composto organofosforado, e a remoção e recuperação de compostos fosforados por oxidação eletroquímica, a partir de uma solução de glifosato contendo 10 mg/L de fósforo, através da utilização de um ânodo de BDD e um cátodo de aço inoxidável. Os ensaios conduzidos tiveram uma duração variável (1 a 6 h) e foram controlados galvanostaticamente (0,05 A a 0,3 A) ou potenciostaticamente (5,0 V). Foi adicionado à solução cloreto de cálcio, de maneira a aumentar a condutividade da solução e fornecer cálcio à solução com vista à recuperação de fósforo através da precipitação catódica de fosfato de cálcio. Foram efetuadas variadas análises para monitorização da eficiência de degradação, como análise de carbono orgânico total e azoto total, cromatografia iónica e determinação da concentração de ortofosfatos e fósforo total por métodos espectrofotométricos de absorção no UV-Vis.

Verificou-se que nos ensaios que decorreram a intensidades de corrente mais elevadas (0,3 A) houve uma recuperação mais eficaz de fósforo, produzindo-se maior quantidade de precipitado de fosfato de cálcio no ensaio de 6 h de duração. No entanto, nas amostras dos ensaios conduzidos potenciostaticamente (a 5,0 V) não foi detetada a presença de fósforo total na solução, embora o rendimento na formação de precipitado tenha sido baixo, provavelmente porque o fósforo está na forma de peroxidifosfato, não detetado pelo método utilizado.

As análises ao carbono orgânico total e azoto total mostraram um decréscimo constante destes parâmetros ao longo dos ensaios, com a maior redução a acontecer a 0,3 A e 6 h para ambos.

A formação de iões fosfato e a degradação do fósforo orgânico foi claramente visível na análise espectrofotométrica de absorção no UV-Vis.

A cromatografia iônica revelou uma redução na concentração de íons cálcio e cloreto em todos os ensaios, sendo o cloreto oxidado a clorato (ClO_3^-) e perclorato (ClO_4^-), visíveis nos cromatogramas. A formação de perclorato foi mais evidente nos ensaios de 0,3 A, com a maior quantidade a ser formada ao fim de 6 h de ensaio.

Palavras-chave

Oxidação eletroquímica; fósforo; glifosato; BDD; fosfato de cálcio

Abstract

Phosphorus is a key component of life, used in the growth and reproduction of many species. It is also used extensively in agriculture and farming industries as a fertiliser; however, this overuse has led to critical levels of phosphorus in wastewater, which can lead to eutrophication of water bodies and other major consequences. In addition, major usage of organophosphorus compounds in agriculture, such as herbicides, is a highly contributing factor to the pollution of water bodies. There is also a worldwide shortage of phosphate rocks, one of the main sources of phosphorus. Therefore, several new technologies for the removal and subsequent recovery of phosphorus from wastewater have been studied. One of such technologies with major potential is the electrochemical degradation of phosphorus compounds.

This study aimed at the removal and recovery of phosphoric compounds by anodic oxidation from a glyphosate solution containing 10 mg/L of phosphorus, using a BDD anode and a stainless-steel cathode. The conducted tests had a varying duration from 1 to 6 h and were either current-controlled (5 mA/cm² to 30 mA/cm²) or potential-controlled (5.0 V). Calcium chloride was added to the solution as a way of increasing conductivity, as well as supplying the solution with calcium for possible precipitate formation. Several analytical methods were used for monitorization of degradation efficiency, such as total organic carbon and total nitrogen analysis, high-performance liquid chromatography, and UV-Vis absorption spectrophotometry.

It was found that the tests conducted at high current (30 mA/cm²) were more efficient at recovering phosphorus (as calcium phosphate precipitates), with higher precipitate yields obtained at 6 h. However, the tests conducted at controlled potential (5.0 V) showed the highest removal of total phosphorus from the solution, but low precipitate yields, probably because phosphorous in solution was in a form not detected by the method utilized.

Total organic carbon and total nitrogen analysis show a consistent decrease of total carbon and nitrogen throughout the tests, with higher reduction at 30 mA/cm² and 6 h in both cases.

The formation of phosphate ions and the degradation of organic phosphorus in the solution is clearly visible with UV-vis spectrophotometry.

High-performance liquid chromatography data reveals a reduction in both chlorine and calcium across all tests, with the former being oxidized into chlorate (ClO₃⁻) and perchlorate (ClO₄⁻), visible on the chromatograms.

Keywords

Anodic oxidation; phosphorus; glyphosate; BDD; calcium phosphate

Índice

Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xx
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento geral	1
1.2. Objetivo e metodologia.....	1
1.3. Conteúdo da dissertação	2
2. Revisão bibliográfica	3
2.1. O fósforo	3
2.1.1. História do fósforo.....	3
2.1.2. Importância do fósforo.....	4
2.1.3. O glifosato	6
2.1.4. Ciclo do fósforo e poluição ambiental.....	8
2.2. Tratamento por via eletroquímica.....	9
2.2.1. Oxidação eletroquímica	10
2.2.2. Diamante dopado com boro	13
2.2.3. Estudos eletroquímicos de remoção de fósforo	15
3. Materiais e métodos	18
3.1. Reagentes	18
3.2. Ensaio eletroquímico	19
3.3. Metodologias analíticas	21
3.3.1. Determinação de ortofosfatos e fósforo total.....	21
3.3.2. Determinação de carbono orgânico total e azoto total.....	23
3.3.3. Cromatografia líquida de alta eficiência.....	24
3.3.4. Determinação de pH e condutividade	26
4. Resultados e discussão	27
4.1. Retas de calibração	27
4.2. Ensaio preliminares	28
4.3. Ensaio eletroquímicos com o glifosato	30
4.3.1. Ensaio eletroquímicos galvanostáticos com o glifosato	30
4.3.2. Ensaio eletroquímicos potenciostáticos com o glifosato	38
5. Conclusões.....	43

Referências Bibliográficas.....	44
--	-----------

Lista de Figuras

- Figura 2.1** – Estrutura do glifosato, ou N-(fosfometil)glicina (Sergi, 2019)
- Figura 2.2** – Ciclo do fósforo a) pré-antropogénico e b) pós-antropogénico. Valores em Tg P/ano. Adaptado de Filippelli, 2019
- Figura 2.3** – Esquema da conversão e combustão eletroquímica por ânodos **não-ativos** (reações **a, b, e**) e **ativos** (reações **a, c, d, f**), com reação de evolução de oxigénio concorrente. Descrição das reações: **a**) formação de radicais hidroxilo; **b**) evolução do oxigénio por oxidação eletroquímica de radicais hidroxilo; **c**) formação do óxido de metal de maior energia, MO_{x+1} (no esquema designado por MO); **d**) evolução do oxigénio por decomposição do MO_{x+1} ; **e**) combustão eletroquímica do composto orgânico por via dos radicais hidroxilo; **f**) combustão eletroquímica do composto orgânico por via do óxido de metal MO_{x+1} . (Comninellis, 1994; Marselli et al., 2003; Martínez-Huitle & Ferro, 2006)
- Figura 2.4** – Representação esquemática da oxidação direta e oxidação indireta. Adaptado de Sillanpää & Shestakova, 2017
- Figura 3.1** – a) Placa de aquecimento e b) fonte de alimentação utilizadas nos ensaios.
- Figura 3.2** – Espectrofotómetro de absorção no UV-visível Shimadzu UV-1800.
- Figura 3.3** – Analisador TOC e TN de marca Shimadzu.
- Figura 3.4** – Sistema de cromatografia iónica Shimadzu 20A Prominence.
- Figura 3.5** – a) Medidor de pH e b) condutímetro, ambos de marca Mettler Toledo.
- Figura 4.1** – Média de a) pH e b) condutividade após ensaios de 120 minutos.
- Figura 4.2** – Média da concentração de a) $P-PO_4^{3-}$ e de b) P total ao fim dos ensaios de 120 minutos.
- Figura 4.3** – Média da massa de cálcio removida ao fim dos ensaios de 120 minutos.
- Figura 4.4** – Variação de pH ao longo dos ensaios de degradação do glifosato (média dos resultados).
- Figura 4.5** – Variação da condutividade ao longo dos ensaios de degradação do glifosato (média dos resultados).
- Figura 4.6** – Média da massa total de precipitado obtida a cada intensidade de corrente aplicada e tempo de ensaio.
- Figura 4.7** – Remoção de cálcio em relação à intensidade de corrente aplicada e tempo de ensaio.
- Figura 4.8** – Remoção de cloreto em relação à intensidade de corrente aplicada e tempo de ensaio.
- Figura 4.9** – Concentração de ortofosfatos em relação à intensidade de corrente e tempo de duração do ensaio.
- Figura 4.10** – Concentração de fósforo total em relação à intensidade de corrente e tempo de duração do ensaio.
- Figura 4.11** – a) Variação da concentração de ião clorato ao longo do tempo; b) Variação da concentração do ião perclorato ao longo do tempo.
- Figura 4.12** – Cromatograma de um ensaio de 6 h a 0,1 A. Linha preta – Amostra inicial, linha rosa – amostra ao fim de 6 h.
- Figura 4.13** – Cromatograma de um ensaio de 6 h a 0,3 A. Linha preta – Amostra inicial, linha rosa – amostra ao fim de 6 h.

- Figura 4.14** – Cromatograma de um ensaio de 2 h a 0,3 A. Linha preta – Amostra inicial, linha rosa – amostra ao fim de 2 h.
- Figura 4.15** – Concentração de carbono orgânico total ao longo do tempo de ensaio e intensidade de corrente.
- Figura 4.16** – Concentração de carbono inorgânico ao longo do tempo de ensaio e intensidade de corrente.
- Figura 4.17** – Concentração de azoto total ao longo do tempo de ensaio e intensidade de corrente.
- Figura 4.18** – Variação do pH ao longo do tempo de ensaio e potencial aplicado.
- Figura 4.19** – Variação da condutividade ao longo do tempo de ensaio e potencial aplicado.
- Figura 4.20** – Massa média de precipitado de fosfato de cálcio obtida ao longo do tempo de ensaio.
- Figura 4.21** – Variação da concentração de ortofosfatos ao longo do tempo de ensaio.
- Figura 4.22** – Variação da concentração de fósforo total ao longo do tempo de ensaio.
- Figura 4.23** – a) Remoção do íon cálcio ao longo do tempo de ensaio; b) Remoção do íon cloreto ao longo do tempo de ensaio.
- Figura 4.24** – Formação do a) íon clorato ao longo do tempo de ensaio e do b) íon perclorato ao longo do tempo de ensaio.
- Figura 4.25** – Concentração de carbono orgânico total ao longo do tempo de ensaio.
- Figura 4.26** – Concentração de carbono inorgânico ao longo do tempo de ensaio.
- Figura 4.27** – Concentração de azoto total ao longo do tempo de ensaio.

Lista de Tabelas

- Tabela 3.1** – Propriedades do glifosato, composto utilizado nos ensaios de degradação eletroquímica.
- Tabela 3.2** – Reagentes necessários à execução dos ensaios de degradação.
- Tabela 3.3** – Reagentes necessários à técnica analítica de espectrofotometria de absorção *no* UV-Vis.
- Tabela 3.4** – Reagentes necessários à técnica analítica de cromatografia iônica.
- Tabela 4.1** – Retas de calibração obtidas e respectivos comprimentos de onda.

Lista de Acrónimos

BDD	<i>Boron-doped Diamond</i> (diamante dopado com boro)
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
SHE	<i>Standard Hydrogen Electrode</i>
ATP	Adenosina trifosfato
ADP	Adenosina difosfato
EPSPS	5-enolpiruvilxiquimato-3-fosfato sintetase
PEP	<i>Phosphoenolpyruvate</i> (fosfoenolpiruvirato)
TOC	<i>Total Organic Carbon</i> (carbono orgânico total)
IC	<i>Inorganic Carbon</i> (carbono inorgânico)
TN	<i>Total Nitrogen</i> (azoto total)
UV-Vis	Ultravioleta-visível
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (deposição química em fase vapor)

1. Introdução

Neste capítulo, pretende-se enquadrar o trabalho desenvolvido e expor a lógica por detrás da degradação eletroquímica de um composto organofosforado, bem como a apresentação dos objetivos e das metodologias seguidas.

1.1. Enquadramento geral

O fósforo, principalmente na forma de ião fosfato, é considerado um elemento fundamental na vida animal, sendo utilizado como macronutriente para o desenvolvimento microbiano, correspondendo até 4% da massa seca de uma célula (Karl, 2000). É também altamente utilizado como fertilizante e pesticida na agricultura (como por exemplo o glifosato, um herbicida), pelo que é um componente principal no que diz respeito à poluição de aquíferos, levando mesmo a problemas com consequências catastróficas. E, devido ao aumento exponencial da população humana, principalmente nas últimas décadas, cada vez mais alimentos são necessários, e por isso a utilização de herbicidas e fertilizantes também aumentará, agravando assim a poluição causada pelo fósforo, sendo por isso fundamental a utilização de técnicas de tratamento de efluentes e remoção destes compostos poluentes.

Neste sentido, desenvolveram-se técnicas de degradação desses compostos organofosforados por vias eletroquímicas, de elevada eficiência, que permitem remover grande parte dos poluentes derivados do fósforo presentes em efluentes industriais e agrícolas. Uma dessas técnicas é a chamada oxidação anódica, em especial com a utilização do elétrodo de diamante dopado de boro (BDD), que eleva a eficiência de remoção de poluentes, como é o caso dos organofosfatos, embora com maiores encargos financeiros quando comparada com outros métodos de degradação.

1.2. Objetivo e metodologia

Este trabalho teve como objetivo a degradação eletroquímica de um composto organofosforado, o glifosato, e também o estudo de uma possível recuperação do fósforo, sob a forma de sais de fósforo, nomeadamente fosfato de cálcio, resultante da precipitação catódica no processo eletroquímico.

Para atingir os objetivos, realizaram-se ensaios eletroquímicos, de oxidação anódica, com a utilização de um ânodo de diamante dopado com boro, devido à sua elevada eficiência de remoção. Controlaram-se vários parâmetros, como a intensidade de corrente aplicada ou potencial aplicado e o tempo de tratamento, de maneira a obter o melhor resultado possível com o menor consumo de energia necessário para atingir esse objetivo. Foram também

analisados vários parâmetros após a conclusão dos ensaios, nomeadamente o teor de carbono orgânico total e azoto total presentes na solução, bem como a concentração de ortofosfatos e fósforo total, através da utilização de várias técnicas analíticas.

1.3. Conteúdo da dissertação

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos, sendo que o primeiro serve para enquadrar o trabalho efetuado em relação ao contexto atual, e também apresenta os objetivos para este trabalho, bem como a metodologia seguida para os atingir. No segundo capítulo é feita a revisão bibliográfica, onde se tratam conceitos relevantes acerca do fósforo e do glifosato, da oxidação anódica e dos diferentes processos que lhes estão associados. O terceiro capítulo descreve os materiais e métodos utilizados na execução dos ensaios eletroquímicos e análises posteriores, com uma explicação teórica de cada uma das técnicas analíticas utilizadas. O quarto capítulo apresenta os resultados experimentais dos ensaios realizados obtidos através das técnicas de análise, bem como a sua discussão e conclusões. No quinto e último capítulo apresentam-se as principais conclusões, e também algumas perspetivas para trabalho futuro.

2. Revisão bibliográfica

Neste capítulo da dissertação são introduzidos os conceitos-chave sobre o fósforo e os compostos organofosforados, como o glifosato, em particular as suas propriedades e possíveis utilizações na atualidade, bem como os principais problemas ambientais daí decorrentes. Serão também explanados os conceitos relacionados com a degradação eletroquímica, principalmente a oxidação anódica, bem como processos e mecanismos que aí ocorrem.

2.1. O fósforo

2.1.1. História do fósforo

O fósforo é um elemento químico não-metálico do bloco p da tabela periódica, localizado no grupo 15. Possui um número atômico de 15 e massa atômica de 30,974. Os elementos do grupo 15 são ocasionalmente chamados de elementos *pnictogénicos*, uma designação que deriva do grego “*pnico*” que significa sufocar. O fósforo foi descoberto em Hamburgo, no ano de 1669, por Hennig Brand, que obteve um composto - que brilhava no escuro e que flamejava quando em contacto com o ar – através da destilação de urina. Devido às suas propriedades luminosas, Brand deu-lhe o nome de fósforo, que significa “portador de luz”. À descoberta do pentóxido de fósforo seguiu-se a descoberta do fósforo elementar, e no final do século XVIII, foi descoberto que o fósforo é um componente fundamental nos ossos e dentes de animais (Corbridge, 2016).

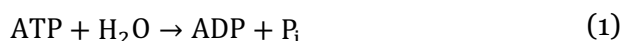
Foi no século XIX que o conhecimento sobre o fósforo foi aumentando, à medida que se iam caracterizando e descobrindo novos compostos com fósforo na sua composição, além das novas utilizações que lhe foram dadas como, por exemplo, os fósforos e os fertilizantes. A divisão dos compostos fosforados em ortofosfatos, pirofosfatos e metafosfatos foi efetuada pela primeira vez em 1833, e em 1868 foi isolado pela primeira vez o primeiro composto organofosforado natural, a “nucleína” (ADN impuro), embora se desconhecesse a totalidade da sua composição química, mas foi um passo importante para o reconhecimento do fósforo como parte integrante das células animais e vegetais. Foi também neste século que se descobriram os primeiros depósitos de minério que continham fosfato, dando assim início a uma indústria de compostos derivados do fósforo, nomeadamente a produção de ácido fosfórico, acabando assim com a extração de fósforo a partir de urina, o único método de obtenção de fósforo até então (Corbridge, 2016).

No entanto, foi no século XX que os maiores avanços científicos e tecnológicos em relação ao fósforo aconteceram, principalmente envolvendo compostos com fósforo e

carbono. Em 1929, foi isolada pela primeira vez a adenosina trifosfato (ATP), o composto universal de transferência de energia nos seres vivos, por Fiske e Subarrow, sendo produzida sinteticamente vinte anos depois. Após a descoberta do processo de oxidação da glucose por parte de Krebs em 1937, Lipmann descobriu o conceito de ligações fosfóricas de energia elevada, embora já tivesse sido abundantemente demonstrado a ligação íntima entre o fósforo e variadas reações bioquímicas. Na 1^a Guerra Mundial, o fósforo elementar foi utilizado em armamento, e na 2^a Guerra Mundial, investigou-se a utilização de alguns ésteres fosfóricos, devido à sua elevada toxicidade, levando à criação de gases neurotóxicos que foram usados na guerra, juntamente com bombas de fósforo e balas incendiárias. Estas armas foram posteriormente banidas pela Convenção de Armas Químicas, em 1993. Nos anos 60, foi sintetizado o primeiro composto organofosfórico com múltiplas ligações, o que abriu portas à evolução da química organofosfórica. Já no final do século XX, desenvolveu-se não só o primeiro composto com uma ligação fosfato-fosfato, mas também os primeiros compostos metalofosfóricos, complexos bastante utilizados na indústria farmacêutica e eletrônica (Corbridge, 2016).

2.1.2. Importância do fósforo

O fósforo, como visto anteriormente, é extremamente importante na vida dos seres vivos, pois é um componente da principal fonte energética de todos os organismos, o ATP. Esta é uma molécula de armazenamento de transporte de energia, pois as ligações entre grupos fosfato são de alta energia, e a clivagem dessas ligações é o que faz com que haja liberação de energia, de acordo com a Equação 1 (Cole, 2016):

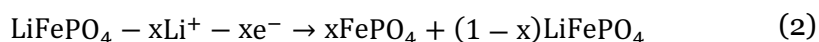


Em que P_i é um radical fosfato inorgânico, ou seja, ortofosfato. Esta reação exotérmica liberta cerca de 30,6 kJ/mol. Esta reação de clivagem, que remove um grupo fosfato, leva à formação de uma molécula de adenosina difosfato (ADP), que é reciclada nas mitocôndrias em ATP através de fosforilação oxidativa (Hickman, 2007). Esta fosforilação oxidativa é um processo que envolve a acumulação de eletrões provenientes da oxidação celular, que levam a que passem prótons para a membrana mitocôndrica. Os prótons providenciam uma carga elétrica, que provoca um fluxo de prótons para uma câmara reacional específica na mitocôndria, onde, devido à carga elétrica, uma enzima específica é ligada à molécula de ADP que catalisa a adição de um terceiro grupo fosfato para formar a molécula de ATP (Cole, 2016; Hickman, 2007).

Além de ser parte fundamental do processo energético dos seres vivos, é também um elemento fundamental no código genético. O ácido desoxirribonucleico (ADN) é

suportado por cadeias de fosfatos de açúcar, grupos fosfato que estão ligados por uma ligação éster a um carboidrato. O fósforo está também intimamente ligado ao metabolismo das plantas, nomeadamente ao ciclo de redução do carbono pela fotossíntese ou a glicólise, na qual funciona como intermediário (Pontis, 2017). É também fundamental na constituição dos fosfolípidos, que são componentes essenciais das células e que existem em todos os seres vivos, e que consistem em dois ácidos gordos, uma unidade de glicerol e um grupo fosfato que é esterificado a uma molécula orgânica (Xie, 2019). Devido a estas características, o fósforo é muito utilizado como fertilizante, normalmente com outros macronutrientes associados, como o azoto.

Mas não é apenas na natureza que o fósforo apresenta grande utilidade. Existem variados usos para o fósforo para além da fertilização de culturas, embora ainda seja essa a sua maior utilização. Um desses usos é em baterias de iões de lítio, como descoberto por Padhi *et al.* (1997), que usa um cátodo com uma estrutura M_2XO_4 (estrutura denominada olivínica), em que o fósforo surge sob a forma de ião fosfato. Esta estrutura tornou possível encontrar uma bateria que fosse barata de produzir, segura no seu manuseamento, e benigna em termos ambientais. Foi descoberto então que o ião fosfato poderia reduzir a energia do par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} a níveis a que a bateria pudesse ser usada, de acordo com as Equações 2 e 3:



O potencial da semi-reação da Equação 3, de descarga, situa-se entre 2,5 V e 4,0 V, um potencial considerado seguro em relação à estabilidade termodinâmica da bateria (Padhi *et al.*, 1997; Pistoia, 2014). Esta estrutura olivínica ($LiFePO_4$), sendo unidimensional, restringe a mobilidade dos iões de lítio e diminui a condutividade iónica, o que é uma desvantagem em termos de desempenho, mas recentes avanços tecnológicos, como o revestimento catódico em carbono dopado com outros elementos como nióbio, permitiram que este tipo de baterias fosse cada vez mais usado em equipamentos elétricos, como veículos ou ferramentas (Pistoia, 2014). No entanto, e apesar do baixo custo de alguns componentes catódicos desta bateria (como o ferro), existe a elevada necessidade de energia para a sua produção, levando a um maior gasto de recursos quando comparada com outros tipos de bateria, além de necessitar também de processos extra durante a sua produção (Pistoia, 2014).

2.1.3. O glifosato

O glifosato, ou N-(fosfonometil)glicina na nomenclatura da IUPAC, é um composto organofosforado com fórmula empírica $C_3H_5NO_5P$, encontrando-se na Figura 2.1 a sua estrutura. Este é um composto organofosforado herbicida, imensamente utilizado na agricultura em todo o mundo, totalizando cerca de 20% das vendas mundiais de herbicida (Casida & Durkin, 2017; Sergi, 2019). Foi desenvolvido na Suíça, em 1950, por H. Martin, para a empresa Cilag, e embora nunca tenha sido publicado o seu trabalho, o composto foi patenteado pela Stauffer Chemical como um quelante químico poderoso e eficaz na ligação e remoção de metais como o magnésio, zinco e cobalto (Sergi, 2019). Vários anos depois, a empresa química Monsanto descobriu independentemente o glifosato após um estudo de 100 derivados sintéticos do ácido aminometilfosfónico. Com esta descoberta a empresa recebeu vários prémios, o que possibilitou patentear e vender uma gama de herbicidas baseados no glifosato, com o nome de *RoundUp*TM, tornando-se assim num sucesso comercial a nível mundial (Sergi, 2019).

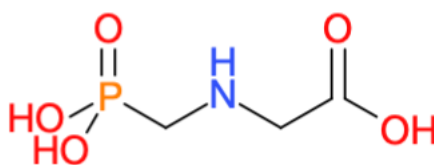
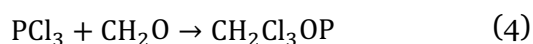


Figura 2.1 – Estrutura do glifosato, ou N-(fosfonometil)glicina (Sergi, 2019)

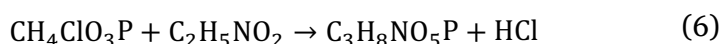
A síntese do glifosato começa com a reação de uma molécula de tricloreto de fósforo com uma molécula de formaldeído, originando uma molécula de dicloreto clorometilfosfónico de acordo com a Equação 4 (Grossbard & Atkinson, 1985; Chenier, 2002; Sergi, 2019):



À qual se segue a reação de hidrólise para produção de um fosfonato, o ácido clorometilfosfónico, de acordo com a Equação 5 (Grossbard & Atkinson, 1985; Chenier, 2002; Sergi, 2019):



No fim, ocorre a adição de uma glicina ao fosfonato obtido após a hidrólise, formando-se assim a glicina-fosfonato ou glifosato, de acordo com a Equação 6 (Grossbard & Atkinson, 1985; Chenier, 2002; Sergi, 2019):



O composto obtido é um sólido branco cristalino que existe como uma espécie zwitteriônica no estado sólido.

O glifosato é amplamente utilizado devido às suas propriedades biológicas únicas, como a não-volatilidade e a elevada atividade por unidade de área em praticamente todas as plantas perenes ou persistentes. Quando aplicado após o aparecimento das ervas, não exibe qualquer atividade residual no solo, pois este é prontamente metabolizado pelos microrganismos presentes no solo para produzirem macronutrientes necessários às plantas, como o ácido fosfórico, dióxido de carbono e amônio (Grossbard & Atkinson, 1985). Além disso, a translocação rápida ocorrida da folhagem das plantas tratadas para os rizomas e raízes é uma das razões pela qual o glifosato é altamente eficaz como herbicida, resultando na destruição total de ervas resistentes a outros herbicidas (Grossbard & Atkinson, 1985). O principal modo de ação do glifosato é a inibição da enzima 5-enolpiruvilxiquimato-3-fosfato sintetase (EPSPS), que participa na biossíntese de aminoácidos necessários à sobrevivência da planta, como a fenilalanina e o triptofano, pois o glifosato é um inibidor competitivo da EPSPS, agindo como um agente de transição que se liga mais facilmente ao complexo EPSPS do que o fosfoenolpiruvato (PEP), inibindo assim a via chiquímica, que é a reação de síntese destes aminoácidos por intermédio da utilização do ácido chiquímico, levando à morte da planta (Funke et al., 2006; Sergi, 2019). Atualmente, a vantagem da utilização do glifosato prende-se pelo facto de cerca de 90% de todas as culturas geneticamente modificadas serem resistentes ao glifosato, na medida em que este pode ser utilizado sem qualquer deterioração para as culturas e ao mesmo tempo destruir todas as plantas invasoras (Sergi, 2019).

No entanto, a tão abundante utilização do glifosato em culturas por todo o mundo pode não ser a panaceia que os números de utilização dizem. Cada vez mais, existem indícios de toxicidade e carcinogenicidade do glifosato, tanto em animais como em humanos, embora estes sejam polémicos, devido à existência de estudos que tanto provam como refutam estes dados. Nos mamíferos foi reportada baixa, ou nenhuma, toxicidade, mas esta é dependente da dosagem. A Agência Europeia para os Químicos (ECHA) reportou poucas evidências de irritação cutânea nos humanos, mas pode causar conjuntivite, irritação na garganta e desconforto nasal/oral quando inalado na forma de spray (Sergi, 2019). Estudos avaliados pela Agência Internacional da Organização das Nações Unidas para a Pesquisa do Cancro (IARC-UN) reportaram uma tendência de aumento de casos de cancro em indivíduos expostos prolongadamente ao glifosato, especialmente casos de linfoma não-Hodgkins (IARC, 2017). As conclusões em relação à carcinogenicidade são suportadas pela avaliação dos mecanismos carcinogénicos, nos quais se verificou que o glifosato pode operar de acordo com duas vias de ação carcinogénica já conhecidas, e que num estudo foram encontrados danos cromossómicos em indivíduos expostos ao glifosato. Além disso, há

dados conclusivos de que o glifosato e derivados promovem stress oxidativo na vida aquática, levando à morte de organismos aquáticos (Hong et al., 2018; Sergi, 2019).

Nos solos, o glifosato é rapidamente adsorvido, sendo essa adsorção reversível. Esta adsorção ocorre através do ácido fosfórico que compete por sítios ligantes com o fósforo inorgânico, e é independente do pH e do conteúdo orgânico no solo, embora com pH elevado, a sua mobilidade no solo aumente, dado que, normalmente, é muito baixa. A degradação do glifosato no solo ocorre principalmente por via microbiológica, embora alguma degradação possa ocorrer por reações químicas, e o seu produto principal é o ácido aminometilfosfônico, também degradável biologicamente (Grossbard & Atkinson, 1985).

2.1.4. Ciclo do fósforo e poluição ambiental

O fósforo é de extrema importância nas plantas, onde pode perfazer até cerca de 0,2% da sua massa seca total. No entanto, devido à sua baixa concentração nos solos, baixa taxa de difusão (entre 10^{-12} e 10^{-15} m²/s) e baixa solubilidade, a biodisponibilidade do fósforo é um fator limitante no crescimento de culturas globalmente, e a entrega pelos processos naturais (o ciclo do fósforo pré-humano – Figura 2.2a) limita a capacidade de produção agrícola (Smit et al., 2009; Sinha & Tandon, 2020). O ciclo do fósforo assenta em quatro pontos importantes: i) as forças tectónicas expõem rochas e minerais que contêm fósforo à atmosfera terrestre, que provoca erosão; ii) a dissolução física e química de rochas com fósforo, providenciando partículas com fósforo aos rios e solos; iii) o transporte do fósforo nos rios para os lagos e oceanos; e iv) a sedimentação do fósforo associado a matéria orgânica e mineral, com o posterior depósito desses sedimentos nos solos (Smit et al., 2009). No entanto, a descoberta de novas formas de extração do fósforo a partir de minerais, como a fosforite, levaram a um aumento da sua utilização, e isso levou a alterações profundas no ciclo do fósforo, especialmente após a II Guerra Mundial, em que se começaram a utilizar fertilizantes de fósforo em conjunto com outros macronutrientes. Este excesso de fósforo é proveniente não só dos fertilizantes, mas também da desflorestação, que após corte das árvores e queima dos resíduos, leva a que o armazenamento de fósforo nesse ponto seja convertido em cinzas e transportado para os rios através do vento e chuvas, sendo que esse transporte pode ocorrer no espaço de um a dois anos (Smit et al., 2009; Filippelli, 2019). Os resíduos humanos e animais, bem como os resíduos industriais de fábricas de processamento de alimentos, são também uma fonte importante no ciclo do fósforo, que contribuem para uma maior concentração de fósforo nos rios e mares, para níveis duas a três vezes superiores aos estimados para o ciclo do fósforo anterior à atividade humana (Figura 2.2b). Estes aumentos levam a consequências desastrosas para o meio ambiente, como a eutrofização de aquíferos superficiais, perda de solos férteis e ricos em

fósforo, e o aparecimento de “zonas mortas” costeiras, onde ocorre hipoxia (ou seja, os níveis de oxigénio na água são inferiores a 2 mg/L) e consequente perda de vida aquática (Wetzel et al., 2001; Filippelli, 2019).

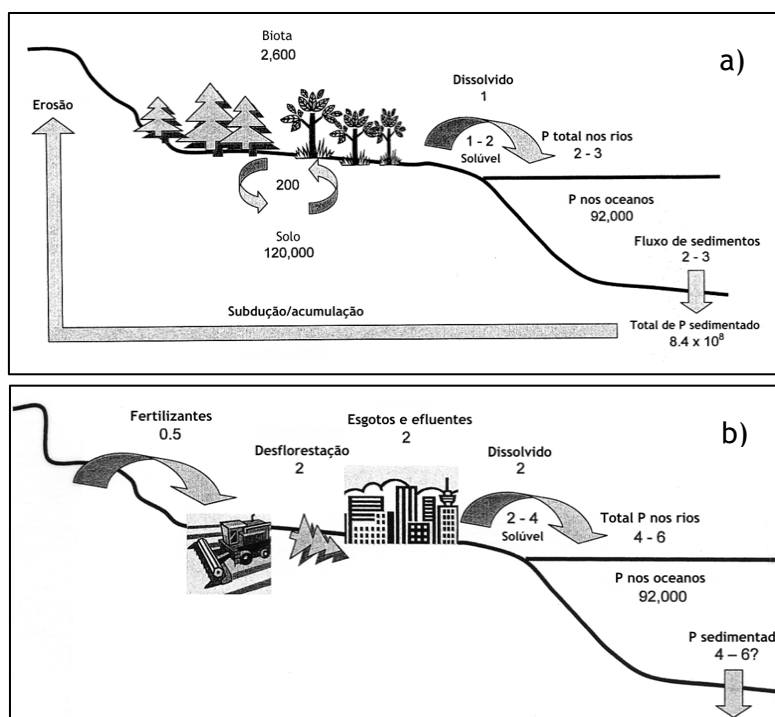


Figura 2.2 - Ciclo do fósforo a) pré-antropogénico e b) pós-antropogénico. Valores em Tg P/ano. Adaptado de Filippelli, 2019

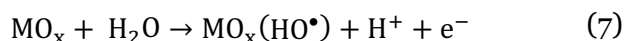
2.2. Tratamento por via eletroquímica

Com o agravamento do problema da poluição dos aquíferos, foi necessário o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes, de maneira a que seja possível degradar os poluentes e também, se possível, recuperar compostos presentes que possam ser reutilizados, e introduzindo alguma economia circular ao mesmo tempo que se tratam os efluentes. Esse tratamento pode ser efetuado por via eletroquímica, que por si só engloba vários processos, incluindo os processos oxidativos avançados (nos quais se formam radicais hidroxilo), resultantes de avanços técnicos no tratamento de efluentes e águas residuais ao longo dos anos (Comninellis et al., 2008). Existem variados processos de oxidação, como a oxidação eletroquímica ou anódica, que pode ser direta ou indireta, o processo de eletro-Fenton, entre outros (Sillanpää & Shestakova, 2017). Estes processos são vantajosos em relação a outros utilizados no tratamento de águas, visto que não é necessário

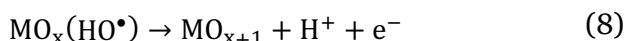
adicionar compostos químicos para iniciar a oxidação, apenas necessitam de uma área pequena de trabalho, e não precisam de armazenamento ou transporte de compostos químicos (Sillanpää & Shestakova, 2017). Por estas razões, além da elevada eficiência e baixos perigos para o ambiente, decidiu-se optar pela oxidação eletroquímica para a degradação do glifosato.

2.2.1. Oxidação eletroquímica

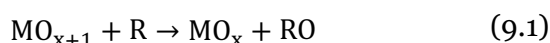
A oxidação eletroquímica, ou oxidação anódica, é um tipo de processo de oxidação avançada de poluentes orgânicos que envolve a perda de um ou mais elétrons de um dado átomo ou molécula na superfície do ânodo, que pode estar revestido com um catalisador, durante a passagem de corrente elétrica direta num dado sistema eletroquímico, composto por ânodo, cátodo e solução eletrolítica (Panizza & Cerisola, 2009; Sillanpää & Shestakova, 2017). Comninellis (1994), o autor pioneiro na teoria de oxidação eletroquímica, propôs um modelo de oxidação de compostos orgânicos poluentes através da utilização de óxidos de metais, MO_x . Propôs também a categorização dos ânodos em “ativos” e “não-ativos”, que influencia o decorrer do processo de oxidação. O processo de oxidação eletroquímica, independentemente da categoria do ânodo, inicia-se sempre com a oxidação da água (Equação 7) de maneira a haver formação de radicais hidroxilo adsorvidos à superfície do eletrodo que irão ter um papel fundamental na oxidação (Comninellis, 1994; Martínez-Huitle & Ferro, 2006):

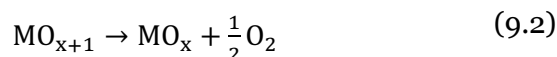


O segundo passo da oxidação eletroquímica depende se o ânodo é ativo ou não-ativo. No caso dos ânodos ativos, existe uma interação forte entre o material do eletrodo (MO_x) e o radical hidroxilo (OH^\bullet), podendo acontecer a formação de óxido de metal de maior estado de oxidação (MO_{x+1}), de acordo com a Equação 8, se estiverem disponíveis estados de oxidação mais elevados para o metal (Comninellis, 1994; Martínez-Huitle & Ferro, 2006; Panizza & Cerisola, 2009):

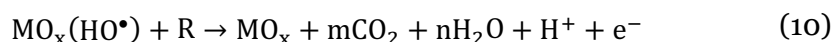


O par oxidação-redução MO_{x+1}/MO_x funciona como mediador na oxidação de compostos orgânicos (Equação 9.1), que acontece simultaneamente e em competição com a reação da evolução do oxigênio (Equação 9.2), que se dá devido à decomposição química do MO_{x+1} (Comninellis, 1994; Ghosh & Rahaman, 2019; Martínez-Huitle & Ferro, 2006):

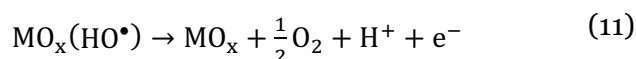




Já no caso dos ânodos não-ativos, apenas existem interações fracas entre a superfície do ânodo e o radical hidroxilo, de maneira que a oxidação de compostos orgânicos é mediada pelos radicais hidroxilo, e pode resultar na oxidação completa de compostos orgânicos, com a formação de CO_2 , de acordo com a Equação 10 (Comninellis, 1994; Martínez-Huitle & Ferro, 2006):



Esta reação compete com a reação de formação de oxigênio (reação de evolução do oxigênio) a partir dos radicais hidroxilo (Equação 11), sem ação da superfície do eletrodo (Marselli et al., 2003; Martínez-Huitle & Ferro, 2006).



A Figura 2.3 explica esquematicamente a conversão ou combustão por oxidação eletroquímica com evolução de oxigênio simultânea, por ânodos ativos e não-ativos.

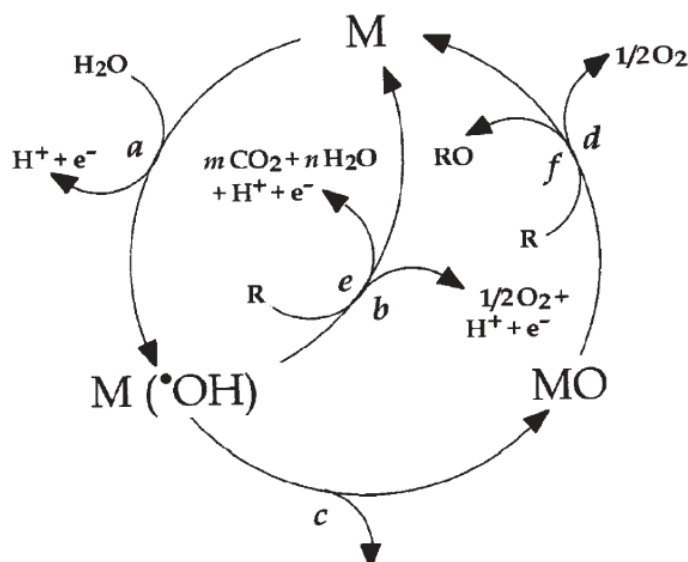


Figura 2.3 - Esquema da conversão e combustão eletroquímica por ânodos **não-ativos** (reações **a**, **b**, **e**) e **ativos** (reações **a**, **c**, **d**, **f**), com reação de evolução de oxigênio concorrente. Descrição das reações: **a**) formação de radicais hidroxilo; **b**) evolução do oxigênio por oxidação eletroquímica de radicais hidroxilo; **c**) formação do óxido de metal de maior energia, MO_{x+1} (no esquema designado por MO); **d**) evolução do oxigênio por decomposição do MO_{x+1} ; **e**) combustão eletroquímica do composto orgânico por via dos radicais hidroxilo; **f**) combustão eletroquímica do composto orgânico por via do óxido de metal MO_{x+1} . (Comninellis, 1994; Marselli et al., 2003; Martínez-Huitle & Ferro, 2006)

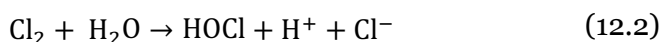
Os ânodos não-ativos não participam ativamente na oxidação eletroquímica e não providenciam qualquer sítio catalisador ativo para a adsorção de produtos ou reagentes presentes na solução eletroquímica, servindo apenas como um substrato inerte, porque já se encontram no seu estado de oxidação máximo, favorecendo a mineralização dos compostos orgânicos. Neste modelo, apenas os intermediários produzidos pela oxidação da água contribuem para a oxidação de compostos poluentes (Comninellis, 1994; Marselli et al., 2003; Panizza & Cerisola, 2009). A atividade eletroquímica e reatividade química dos radicais hidroxilo adsorvidos está diretamente ligada com a força da interação MO_x-OH^\bullet , ou seja, quanto mais fraca a interação, maior a reatividade anódica para a oxidação de compostos orgânicos (Martínez-Huitle & Ferro, 2006).

A oxidação eletroquímica pode ocorrer de duas maneiras diferentes: por oxidação eletroquímica direta e por oxidação eletroquímica indireta.

Na oxidação eletroquímica direta, não existe qualquer envolvimento de outras substâncias na transferência de elétrons do composto orgânico para a superfície do ânodo, ou seja, a oxidação do poluente ocorre na superfície do ânodo. Esta oxidação ocorre quando o ânodo possui atividade eletrocatalítica alta e ocorre em dois passos: i) há a difusão dos compostos orgânicos do seio da solução eletrolítica para a superfície anódica, e ii) ocorre a oxidação do composto na superfície do ânodo, tendo por isso a relação entre a transferência de massa do substrato e a transferência de elétrons na superfície do eletrodo um grande efeito na eficiência da oxidação. No entanto, apesar de ser possível ocorrer oxidação a potenciais baixos (abaixo do potencial de evolução do oxigênio), é difícil de acontecer nessas condições, devido a um fenômeno denominado “envenenamento” do ânodo, quando se deposita um fino filme polimérico na superfície do ânodo, impedindo a oxidação dos compostos. Este efeito pode ser evitado pela utilização de um potencial na região da oxidação da água, devido à evolução de oxigênio (Anglada et al., 2009; Martínez-Huitle & Panizza, 2018; Sillanpää & Shestakova, 2017; Zhang et al., 2019a).

Na oxidação eletroquímica indireta, o objetivo é evitar o fenômeno de “envenenamento” do ânodo, evitando a transferência direta de elétrons entre a superfície do ânodo e o composto orgânico, e por isso, os compostos orgânicos são oxidados no seio da solução por oxidantes gerados no ânodo eletroquimicamente, como por exemplo o cloro, que é um dos mais utilizados nos processos de oxidação indireta. Assim, a troca de elétrons entre o composto orgânico e o eletrodo dá-se através de um mediador, o oxidante, impedindo o “envenenamento” do ânodo pois não há troca direta de elétrons nem de massa entre o composto orgânico e o eletrodo. O cloro é produzido anodicamente, dando origem posteriormente a ácido hipocloroso e hipoclorito, de acordo com as Equações 12.1, 12.2 e

12.3, respetivamente (Anglada et al., 2009; Martínez-Huitle & Panizza, 2018; Zhang et al., 2019a; Mramba et al., 2020):



Este processo mediado por cloro é especialmente eficaz no tratamento de efluentes com elevadas concentrações de cloreto de sódio, e que pode ser aplicado numa vasta gama de poluentes. A Figura 2.4 mostra esquematicamente as diferenças entre a oxidação direta e indireta de poluentes.

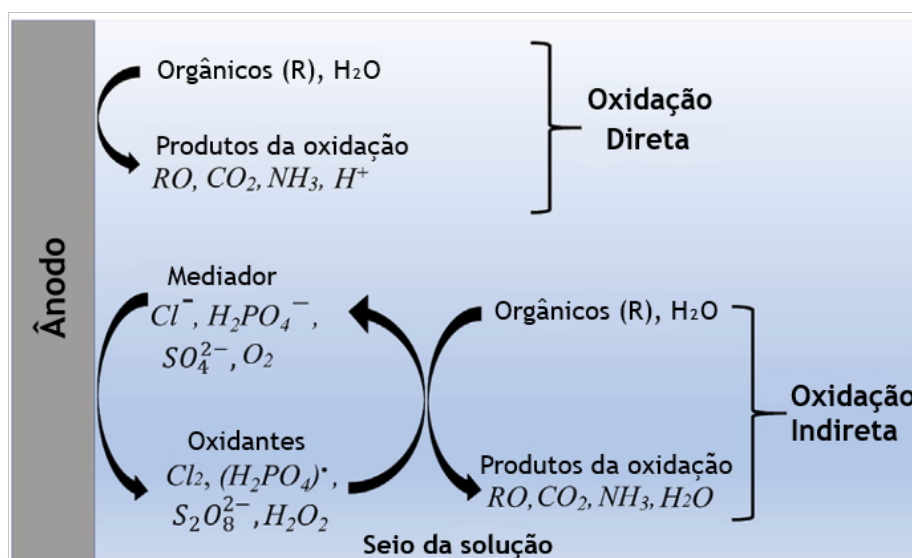
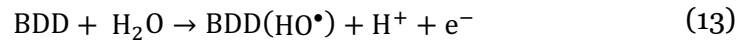


Figura 2.4 - Representação esquemática da oxidação direta e oxidação indireta. Adaptado de Sillanpää & Shestakova, 2017

2.2.2. Diamante dopado com boro

O diamante dopado com boro é um tipo de material de eletrodo anódico que tem vindo a ser extensivamente estudado em tempos recentes devido às suas propriedades enquanto eletrodo, como a boa estabilidade química e eletroquímica, elevada resistência mecânica e à corrosão, boa condutividade térmica, baixa entalpia de adsorção e um potencial elevado para a reação de evolução do oxigénio, o que favorece a mineralização numa vasta gama de poluentes (Carolina Espinoza et al., 2021). Esta facilidade na

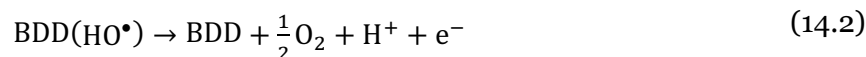
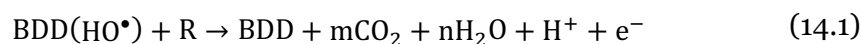
mineralização é consequência direta da formação de espécies altamente oxidantes na superfície do ânodo, de acordo com a Equação 13 (Carolina Espinoza et al., 2021):



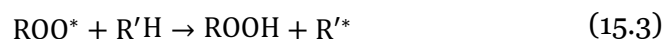
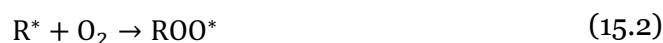
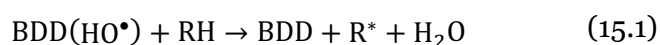
O fabrico do eléctrodo de BDD é normalmente produzido pelo processo de deposição química de vapor, que consegue sintetizar diamante, o alótropo mais denso do carbono, a baixas pressões. Inicialmente, a deposição química de vapor do diamante era feita a partir da decomposição térmica de gases que contivessem carbono (como o CH_4 ou o CO_2) a temperaturas entre os 600 e os 1200°C. As condições típicas de deposição conseguem atingir taxas de crescimento do diamante de até 1000 mm/h, demonstrando assim boas perspectivas para a aplicação dos filmes de diamante em alguns processos industriais. A condutividade do diamante consegue ser melhorada significativamente quando dopado com boro, através da inserção de trimetóxido de boro ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) ou diborano (B_2H_6) no fluxo de gás durante a deposição, ou através da colocação de boro em pó nas bordas do substrato por pré-deposição (Alfaro et al., 2006; Luong et al., 2009; Carolina Espinoza et al., 2021).

A primeira análise eletroquímica de diamante policristalino dopado com boro foi publicada por Pleskov em 1987, que demonstrou três vantagens na utilização de eléctrodos de diamante em relação a outros: i) possuem uma vasta gama de potenciais de utilização em soluções aquosas com correntes de fundo baixas; ii) os diamantes policristalinos possuem propriedades físicas semelhantes às encontradas no diamante normal, nomeadamente a dureza, elevada condutividade térmica, e excelente resistência à radiação; e iii) a superfície do eléctrodo é estável, e sem deterioração da atividade eletroquímica com o tempo. Outra propriedade importante é a larga janela de potenciais entre a evolução do hidrogénio e do oxigénio, cerca de 4,0 V, que, combinada com a sua elevada estabilidade, faz com que este eléctrodo seja ideal para algumas aplicações industriais (Alfaro et al., 2006; Clematis & Panizza, 2021).

Foi desenvolvido um modelo que explica a combustão de compostos orgânicos em ânodos de BDD. Este assume que o BDD é um ânodo não-ativo e por isso as reações de evolução de oxigénio e de oxidação do composto orgânico acontecem exclusivamente através de mediação de radicais hidroxilo. O primeiro passo é a hidrólise da água de maneira a formar radicais hidroxilo, de acordo com a Equação 13. Depois, esses radicais são consumidos por duas reações em competição: i) combustão de compostos orgânicos (Equação 14.1) e ii) reação de evolução do oxigénio (Equação 14.2) (Alfaro et al., 2006; Luong et al., 2009; Sandoval et al., 2022):



O oxigénio molecular também poderá participar na combustão dos compostos orgânicos de acordo com os passos seguintes: i) formação de radicais orgânicos R^* através de uma reação de desidrogenação (Equação 15.1); ii) reação do radical com dióxigénio (Equação 15.2); e iii) remoção de um átomo de hidrogénio com formação de um hidroperóxido orgânico (Equação 15.3) (Marselli et al., 2003; Alfaro et al., 2006; Sandoval et al., 2022):



Os hidroperóxidos orgânicos formados são instáveis e, portanto, a sua decomposição leva frequentemente à formação de novos intermediários com número de carbonos menor, e irá continuar rapidamente até que todo o composto orgânico tenha sido transformado em CO_2 e H_2O (Alfaro et al., 2006). A utilização de diferentes eletrólitos suporte na presença do eletrodo de BDD leva à geração de diferentes oxidantes que reagem com os compostos orgânicos, como radicais sulfato, do ião carbonato e do ião fosfato (Carolina Espinoza et al., 2021).

No entanto, apesar da sua eficiência de oxidação de compostos orgânicos tanto em efluentes sintéticos como em reais, os eletrodos de BDD ainda têm alguns problemas, como o dimensionamento limitado para grandes aplicações industriais, devido ao seu custo elevado e pouca disponibilidade em tamanhos maiores do que à escala laboratorial (Clematis & Panizza, 2021)

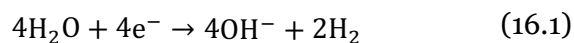
2.2.3. Estudos eletroquímicos de remoção de fósforo

Embora a remoção e recuperação do fósforo em efluentes ainda seja um tema recente, já existem alguns estudos que se baseiam na recuperação do fósforo nas mais variadas formas, como fosfatos de cálcio (hidroxiapatite, por exemplo) e estruvite.

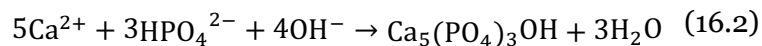
A estruvite, ou fosfato de magnésio e amónio ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) é um mineral pouco solúvel composto por magnésio, amónio e fosfato em pequenos cristais brancos altamente estáveis (Kékedy-Nagy et al., 2020). A cristalização de estruvite induzida eletroquimicamente é o processo mais comum de recuperação de fósforo de efluentes,

removendo simultaneamente o fósforo e o azoto, e pelo qual se obtém um fertilizante de libertação lenta de fósforo (e azoto) de alta qualidade (Zhang et al., 2019b). No entanto, este é um processo com alguns inconvenientes, como o controlo apertado do pH na solução (7,5 – 9). Além disso, se a concentração de magnésio e fosfato não for suficiente para ocorrer precipitação, é necessário adicioná-los à solução para aumentar a sua concentração de modo a iniciar a precipitação, acrescentando custos e reduzindo a pureza da estruvite recuperada (Liu et al., 2019; Kékedy-Nagy et al., 2020). Zhang e colaboradores (2019b) reportaram eficiências de remoção de fósforo e magnésio de 78,3% e 76,4% ao fim de 3 dias e 1 dia, respetivamente, a um pH entre 3 e 5, a potenciais estudados de 3,0, 6,0 e 9,0 V, partindo de uma solução de fosfato diamónico em que foi efetuada a acidólise de magnesite num reator eletroquímico, promovendo a cristalização da estruvite.

Outra das vias de recuperação do fósforo é através da precipitação catódica de fosfatos de cálcio, que podem ser utilizados como fertilizantes. Esta precipitação catódica é conseguida através do aumento do pH na superfície do cátodo, devido à redução da água em hidrogénio gasoso e iões hidroxilo, de acordo com a Equação 16.1 (Wang et al., 2022).



Este processo atrai os catiões eletricamente, que migram e acumulam para perto da superfície do cátodo, resultando na supersaturação e posterior precipitação dos fosfatos de cálcio na superfície do cátodo, de acordo com a Equação 16.2 (Wang et al., 2022).



No entanto, apesar do pH na zona do cátodo subir, esta subida pode não ocorrer de maneira acentuada no seio da solução, pois a oxidação da água no ânodo produz iões H^+ que neutralizam os iões hidroxilo produzidos no cátodo (Wang et al., 2022). Lei et al. (2017), partindo de soluções com hidrogenofosfato dissódico e aplicando uma corrente constante de 0,02 A, reportaram uma eficiência de remoção de fósforo de 56,1%, 57,4% e 48,4% a pH 4, 8 e 10, respetivamente, ao fim de 24 h. Verificaram também que o rácio molar entre cálcio e fósforo no precipitado formado aumenta quanto maior for o pH inicial da solução, evoluindo de 1,37 (pH 4) para 1,55 (pH 10), aumentando a pureza do precipitado obtido. Atingiram também elevadas taxas de remoção de fósforo com pH elevado (78,8% a pH 10).

Ning et al. (2021) utilizaram uma célula eletroquímica com um ânodo de BDD, em que degradaram acefato, um pesticida organofosforado, em ortofosfato, levando à precipitação de fosfato de cálcio (neste caso, hidroxiapatite). Verificaram que a eficiência de remoção de fósforo aumentou de 57% para 92% ao aumentar a densidade de corrente de 5 mA/cm² para 30 mA/cm², elevando também a eficiência de mineralização do acefato de 77%

para 97% após 180 minutos. Verificaram também que a acidificação da solução (pH 8 para 4) melhorou a eficiência de remoção em 15%. Também concluíram que o íon bicarbonato inibe a reação de oxidação e que o íon magnésio inibe a remoção inicial de fosfato, tendo também verificado que, inesperadamente, o íon cloreto inibiu a degradação do acefato, por consumir os radicais hidroxilo em solução.

Carrera-Cevallos et al. (2021) realizaram estudos sobre aspectos ambientais relacionados com a mineralização de uma formulação comercial do glifosato através de oxidação eletroquímica a uma escala pré-piloto. Utilizando soluções com concentrações entre 120 e 360 mg/L, densidades de corrente de 20 a 100 mA/cm², e um eletrodo de BDD em escala pré-piloto, verificaram que é possível atingir elevadas percentagens tanto de remoção do glifosato (~99%) como de mineralização (70-80%) a elevadas densidades de corrente (80 e 100 mA/cm²), e que a degradação e mineralização dependem do tempo de ensaio e densidade de corrente. Verificaram também que os principais produtos da oxidação do glifosato foram os íões fosfato e nitrato, e o ácido aminometilfosfónico.

3. Materiais e métodos

Neste capítulo, descrevem-se as técnicas experimentais utilizadas para a realização dos ensaios e para a sua monitorização, listando-se o conjunto de equipamentos e de reagentes utilizados em todas as diferentes técnicas.

3.1. Reagentes

Nas tabelas 3.1 a 3.4 descrevem-se os reagentes utilizados na execução dos ensaios de degradação, bem como os reagentes utilizados nas técnicas analíticas.

Tabela 3.1 – Propriedades do glifosato, composto utilizado nos ensaios de degradação eletroquímica.

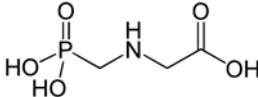
Nome comercial	Glifosato (PESTANAL™ - standard de análise)
Nome IUPAC	N-(fosfonometil)glicina
Fórmula química	C ₃ H ₈ NO ₅ P
Massa molecular (g/mol)	169,07
Grau de pureza (%)	≥98,0%
Número CAS	1071-83-6
Marca	Sigma-Aldrich Supelco®
Estrutura química	

Tabela 3.2 – Reagentes necessários à execução dos ensaios de degradação.

Reagente	Fórmula química	Massa molecular (g/mol)	Grau de pureza (%)	Marca
Cloreto de cálcio (granular, 5-15 mm)	CaCl ₂	110,99	>95,0	Merck
Persulfato de amónio	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,20	>98,0	AppliChem Panreac

Tabela 3.3 - Reagentes necessários à técnica analítica de espectrofotometria de absorção no UV-Vis.

Técnica analítica	Reagente	Fórmula química	Massa molecular (g/mol)	Grau de pureza (%)	Marca
UV-Vis	Molibdato de amónio	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	1235,90	98 - 102	BDH Chemicals Ltd.
	Monovanadato de amónio	NH ₄ VO ₃	116,98	>99	Chem-Lab NV

Tabela 3.4 - Reagentes necessários à técnica analítica de cromatografia iônica.

Técnica analítica	Reagente	Fórmula química	Massa molecular (g/mol)	Grau de pureza (%)	Marca
Análise cromatográfica (aniões)	Ácido ftálico	C ₈ H ₆ O ₄	166,13	≥99	Merck
	Tris-(hidroximetil)aminometano	C ₄ H ₁₁ NO ₃	121,14	≥99,7	Sigma-Aldrich
Análise cromatográfica (aniões)	Ácido piridina-2,6-dicarboxílico	C ₇ H ₅ NO ₄	167,12	-	Sigma-Aldrich Fluka
	Ácido tartárico	C ₄ H ₆ O ₆	150,09	≥99	Merck
	Ácido bórico	H ₃ BO ₃	61,83	100,1	Fisher Chemical UK

3.2. Ensaio eletroquímico

Para a execução de um ensaio de degradação eletroquímica, é necessário haver uma célula eletroquímica. Esta é composta por um ânodo e um cátodo, BDD e aço inoxidável, respetivamente, no caso dos ensaios realizados, e uma solução contendo um eletrólito, que no caso dos ensaios preliminares foi o dihidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄) e no caso dos ensaios principais foi uma solução de glifosato. A circulação de eletrões acontece do ânodo para o cátodo; no seio da solução existe migração de catiões para o cátodo e migração de aniões para o ânodo. A oxidação dos compostos orgânicos ocorre no ânodo (no caso da oxidação eletroquímica), e no cátodo ocorre a redução. Para ocorrer oxidação eletroquímica, é necessária a utilização de uma fonte de alimentação, de maneira a providenciar a densidade de corrente necessária para a oxidação.

Inicialmente, executaram-se ensaios preliminares com uma solução de dihidrogenofosfato de potássio, com uma concentração de P-PO₄³⁻ de 50 mg/L, que depois foi diluída para uma concentração de P-PO₄³⁻ de 10 mg/L, à qual foi adicionado cloreto de cálcio como eletrólito suporte, a uma concentração de 500 mg/L em cálcio. Estes ensaios permitiram fazer ajustes às técnicas analíticas utilizadas antes da realização dos ensaios com o glifosato.

Para a execução dos ensaios com o glifosato, partiu-se de uma solução de glifosato de concentração de 50 mg/L em fósforo (preparada através da pesagem de 136,5 mg de glifosato para um balão volumétrico de 500 mL), a chamada solução-mãe. Desta solução, retirou-se 200 mL para um balão volumétrico de 1000 mL, de modo a obter-se uma solução com concentração de 10 mg/L de fósforo, a qual se utilizou nos ensaios. Nesta solução, adicionou-se também cloreto de cálcio como eletrólito suporte, de modo a obter-se uma concentração de 500 mg/L em cálcio na solução, para aumentar a condutividade e assim

facilitar o processo de oxidação anódica do composto e promover a formação de precipitado de fosfato de cálcio.

Em ambos os tipos de ensaio, utilizou-se uma célula eletroquímica de compartimento único com cerca de 130 mL de volume de solução com uma velocidade de agitação de 300 rpm. Na oxidação anódica, utilizou-se como ânodo o BDD, com uma área útil de 10 cm², e como cátodo utilizou-se uma placa de aço inoxidável, também com 10 cm² de área útil, à distância um do outro de aproximadamente 0,5 cm. Foram efetuados vários ensaios a diferentes intensidades de corrente (entre 5 e 30 mA) e com diferentes tempos de duração (entre 2 e 6 h). Realizaram-se também alguns ensaios com controlo do potencial (a 5 V) para posterior comparação de resultados. Após o término dos ensaios, a solução foi filtrada a vácuo com um filtro de fibra de vidro com poro de 1,2 µm (MFV3), a partir da qual foram feitas todas as análises necessárias.

Os ensaios foram executados com recurso a uma placa de agitação de marca Heidolph, modelo MR 2002, com capacidade de agitação até 1500 rpm e aquecimento até 350°C, apresentada na Figura 3.1a. Utilizou-se também uma fonte de alimentação de marca GW, modelo GPS-3030D, de corrente contínua, capaz de providenciar tanto controlo de potencial como controlo de intensidade de corrente, apresentada na Figura 3.1b.



Figura 3.1– a) Placa de aquecimento e b) fonte de alimentação utilizadas nos ensaios.

3.3. Metodologias analíticas

De modo a verificar a eficiência da degradação do composto fosforado em estudo e a formação de precipitados, foram efetuadas várias análises, como a determinação de ortofosfatos e fósforo total com recurso à espectrofotometria de absorção UV-visível, a cromatografia iónica, a análise de carbono orgânico total e azoto total.

3.3.1. Determinação de ortofosfatos e fósforo total

A espectroscopia de absorção no UV-visível assenta no princípio de absorção de energia por eletrões de valência de uma dada molécula, principalmente eletrões não envolvidos em ligações ou no caso de compostos orgânicos (como o glifosato), eletrões π , que estão envolvidos em ligações duplas e triplas. Estes eletrões, quando absorvem a energia proveniente da radiação UV ou visível, passam do estado fundamental para um estado de maior energia, ou estado excitado, envolvendo assim transições eletrónicas, vibracionais e rotacionais, sendo as de maior interesse analítico as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

A absorção de energia depende do valor de absortividade molar que uma dada molécula tem, sendo que quanto maior for este valor, maior será a intensidade de absorção de radiação ao comprimento de onda onde a absorvância é máxima (o comprimento de onda no qual a molécula absorve o maior número de fotões). O valor da absortividade molar e do comprimento de onda onde a absorvância é máxima podem variar com o aumento ou diminuição de ligações duplas e triplas, conjugadas (ligações duplas e triplas próximas separadas apenas por uma ligação simples), ou com o aparecimento de auxócromos, substituintes com pares de eletrões não ligados, que desviam a banda de absorção para comprimentos de onda superiores ao espectável.

Num espectrofotómetro, a parte da radiação que não é absorvida pela molécula é direcionada para o detetor, que a converte num sinal elétrico, processado depois por um computador, que calcula as absorbâncias. As absorbâncias são utilizadas para calcular concentrações, de acordo com a lei de Lambert-Beer.

Para a deteção de fósforo total e ortofosfatos com recurso à espectrofotometria UV-visível, seguiu-se um método descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – secção 4500-P (Baird et al., 2017), seguindo-se dentro deste o método C, também chamado de método colorimétrico por ácido vanadomolibdofosfórico, no qual é utilizado um reagente específico, o reagente vanadato-molibdato. Este reagente é uma mistura entre uma solução de molibdato de amónio e uma solução de monovanadato de amónio (Tabela 3.3), visto que o molibdato de amónio reage em condições ácidas e na presença de ortofosfatos para formar ácido molibdofosfórico, que se transforma em ácido

vanadomolibdofosfórico. Este possui uma cor amarela, cuja tonalidade varia proporcionalmente à concentração de fosfatos na solução a analisar. No caso da determinação de fósforo total, é necessário um processo suplementar de digestão da amostra, sendo utilizado o método de digestão com persulfato, no qual se adiciona persulfato de amónio (Tabela 3.2) à amostra e se leva a aquecer numa placa (digestão) durante cerca de 2 h ou até restarem 10 mL de amostra. Este método colorimétrico é normalmente usado para determinação de concentrações de $P-PO_4^{3-}$ entre 1 e 20 mg/L.

Segue-se agora o procedimento detalhado da preparação das amostras para a aplicação do método colorimétrico descrito anteriormente:

- a)** Medição de ortofosfatos – medição de 35 mL de amostra para um balão volumétrico de 50 mL, ao qual se adicionam 10 mL do reagente vanadato-molibdato, aferindo-se depois o balão com água destilada.
- b)** Medição de fósforo total – medição de 25 mL de amostra inicial e final (filtrada) para copos de 100 mL, aos quais se adicionam 1 gota de solução aquosa de fenolftaleína, 0,4 g de persulfato de amónio e 1 mL de solução de ácido sulfúrico a 33% (com uma micropipeta P1000). Aquecimento (digestão) das amostras durante 2 h ou até restarem 10 mL de amostra. Diluição da amostra restante para 30 mL com água destilada, adicionando-se 1 gota de solução aquosa de fenolftaleína e solução de hidróxido de sódio até obtenção de um tom rosado. Transferência da amostra para balão volumétrico de 100 mL, perfazendo-se o volume com água destilada. Segue-se depois o procedimento descrito no ponto **a)**.

Para a deteção de ortofosfatos e fósforo total, utilizaram-se células de quartzo com um percurso ótico de 1,00 cm.

Na determinação do fósforo total e de ortofosfatos foi utilizado um espectrofotómetro de absorção UV-Vis de feixe duplo, de marca Shimadzu modelo UV-1800 (apresentado na Figura 3.2), numa gama entre 200 e 800 nm. O equipamento está acoplado a um computador com o software de aquisição automática de dados Shimadzu UVProbe v2.70.



Figura 3.2 - Espectrofotômetro de absorção no UV-visível Shimadzu UV-1800.

3.3.2. Determinação de carbono orgânico total e azoto total

No caso das determinações de carbono orgânico total e azoto total, seguiu-se o método descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – secção 5310 B. O carbono orgânico total é um parâmetro de medida de carbono em compostos orgânicos em águas e efluentes, que podem aparecer em diferentes estados de oxidação. De modo a que o carbono orgânico possa ser analisado, é necessário converter o carbono orgânico em CO_2 , visto que este pode ser facilmente quantificado. O método utilizado analisa o carbono total (TC) e frações do mesmo: carbono orgânico total, que quantifica todos os átomos de carbono com ligações covalentes na molécula orgânica, e o carbono inorgânico (IC), composto por carbonato/bicarbonato e CO_2 dissolvido. Neste método a amostra é injetada numa câmara reacional aquecida (680°C) com catalisadores, como platina adsorvida em partículas de óxido de alumínio, que facilitam a oxidação da matéria orgânica a CO_2 e H_2O . O CO_2 libertado, tanto do IC como dos compostos orgânicos, é analisado através de um analisador infravermelhos não-dispersivo. Devido à análise do TC, e à remoção do IC através de acidificação (de modo a se converter em CO_2), é possível determinar o TOC pela diferença entre os dois parâmetros anteriores.

A medição do azoto total permite estimar a eliminação de quaisquer átomos de azoto que existam na amostra através da formação de algumas espécies gasosas derivadas do azoto, como o monóxido de azoto (NO) e dióxido de azoto (NO_2), que se formam durante a oxidação da amostra na câmara de combustão, a uma temperatura de cerca de 720°C e com presença de catalisador de platina. Estas reagem posteriormente com ozono, que é produzido no aparelho, para formar dióxido de azoto num estado excitado de energia. Ao regressar ao estado fundamental de energia, o dióxido de azoto emite uma radiação que é detetada pelo detetor de quimiluminescência.

No caso da análise da degradação do composto organofosforado, foi necessário filtrar a amostra final, imediatamente após a conclusão, de modo a tornar possível a

retenção de quaisquer precipitados que se tenham formado durante o ensaio. Esta filtração foi efetuada a vácuo, com um filtro MFV3 específico para a utilização neste equipamento. Este filtro foi deixado a secar numa estufa a 103 °C de um dia para o outro. Não existiu a necessidade de filtrar a amostra inicial. Utilizou-se cerca de 25 mL de amostra nesta técnica analítica.

A quantificação de carbono orgânico total, carbono inorgânico e azoto total foi feita com recurso a um analisador TOC de marca Shimadzu, modelo TOC-V CSH, acoplado a um analisador TN modelo TNM-1, e um amostrador automático Shimadzu ASI-V, ambos apresentados na Figura 3.3. Estes equipamentos estão acoplados a um computador com o sistema de aquisição de dados TOC-ControlV v2.40.



Figura 3.3 – Analisador TOC e TN de marca Shimadzu.

3.3.3. Cromatografia líquida de alta eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é um método amplamente utilizado na separação, identificação e quantificação de componentes presentes numa dada amostra, que se distribuem em duas fases: a fase estacionária, que retém os componentes e está presente na coluna, e a fase móvel, que desloca a amostra, sendo que neste caso a fase móvel é líquida. Um sistema cromatográfico HPLC possui quatro módulos fundamentais: a bomba, que bombeia a fase móvel para a coluna (e pré-coluna) e posteriormente para o detetor; um injetor (manual ou automático), que injeta um volume preciso de amostra para um fluxo constante de fase móvel produzido anteriormente pela bomba; a coluna (e pré-coluna), que contém a fase estacionária e onde são retidos os componentes por ordem de afinidade (menor afinidade equivale a menor tempo de retenção); e o detetor, que recebe o componente eluído a uma dada altura e o converte num sinal eletrónico, através de métodos de deteção físico-químicos, traduzindo depois esse sinal em cromatogramas, a partir dos quais se podem identificar os analitos e calcular concentrações. Normalmente, a coluna está localizada dentro de um módulo chamado forno, que serve para aquecer a coluna até uma dada temperatura ideal, reduzindo o tempo de retenção, aumentando assim a eficácia da

coluna. No entanto, temperaturas excessivas podem danificar a fase estacionária dentro da coluna. Em alguns casos, é colocada uma pré-coluna, antes da coluna, que elimina matéria em suspensão e contaminantes, e substâncias que se ligam de maneira irreversível, prolongando assim a vida da coluna propriamente dita.

Devido à natureza dos ensaios de degradação, nos quais se estudou a possibilidade de formação e remoção de espécies iônicas, escolheu-se a cromatografia iônica. Este tipo de cromatografia assenta no princípio de separação de componentes com base na carga dos íons no analito, que neste caso são íons inorgânicos. Foram utilizadas duas colunas, uma com fase estacionária de troca aniônica (polímeros com grupos positivos) e outra com fase estacionária de troca catiônica (polímeros com grupos negativos). Neste tipo de cromatografia, é necessário ter cuidado com a carga iônica dos eluentes utilizados, pois esta pode influenciar a sensibilidade do detetor ao sobrepor a sua condutividade à do analito, podendo dar leituras incorretas.

Neste trabalho foram identificadas e quantificadas por cromatografia iônica os íons cálcio e cloreto, para quantificação antes e depois do ensaio, de maneira a se determinar se foram removidos ou não ao longo do tempo, e também os íons clorato e perclorato, espécies oxidantes intermediárias que se formam no processo de oxidação química, na presença de cloreto no efluente para se determinar se houve ou não formação destes íons ao longo do ensaio.

Para a análise cromatográfica, utiliza-se a amostra inicial e a final previamente filtradas para a análise TOC. Realiza-se uma diluição de 1:25, medindo-se 400 µL (0,4 mL) com uma micropipeta P1000 para um balão volumétrico de 10 mL, aferindo-se de seguida com água ultrapura desionizada (tipo 1, Milli-Q). As amostras foram posteriormente filtradas com filtros de seringa de nylon com tamanho de poro 0,45 µm e diâmetro 22 mm. As condições instrumentais utilizadas na deteção dos íons foram as seguintes:

- Fase móvel (aniões) – mistura de solução de ácido ftálico 10 mM com solução de tris-(hidroximetil)aminometano 0,1 M (Tabela 3.4)
- Fase móvel (catiões) – solução aquosa de ácido piridina-2,6-dicarboxílico, ácido tartárico e ácido bórico (Tabela 3.4)
- Eluição isocrática
- Fluxo: 1,0 mL/min (catiões); 1,5 mL/min (aniões)
- Volume de injeção: 20 µL
- Temperatura da coluna: 40°C
- Tempo da corrida: 20 minutos

A análise por cromatografia iónica foi realizada com recurso a um sistema cromatográfico Shimadzu 20A Prominence, apresentado na Figura 3.4, equipado com um detetor de condutividade CDD-10AVP, duas bombas LC-20AD e um forno CTO-20AC, utilizando uma coluna Shodex® IC YK-421 para análise dos cationes e uma coluna Shodex® IC I-52A para análise dos aniões. O sistema está acoplado a um computador com o software de aquisição de dados em tempo real LCSolution v1.25.

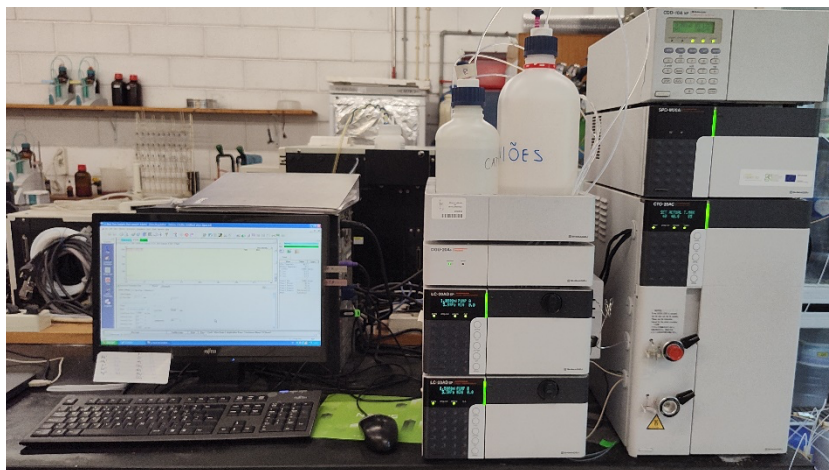


Figura 3.4 – Sistema de cromatografia iónica Shimadzu 20A Prominence.

3.3.4. Determinação de pH e condutividade

A determinação do pH e da condutividade foi feita à amostra inicial antes de cada ensaio e às amostras recolhidas ao longo dos ensaios, à temperatura ambiente, para verificar as alterações do pH e condutividade ao longo dos ensaios. A amostra final foi deixada a arrefecer até ficar à temperatura ambiente, de modo que se possa determinar o pH e condutividade de forma fiável.

Estas determinações foram realizadas com recurso a um condutímetro de marca Mettler Toledo, modelo SevenEasy (Figura 3.5a), e a um medidor de pH de marca e modelo idênticos (Figura 3.5b).

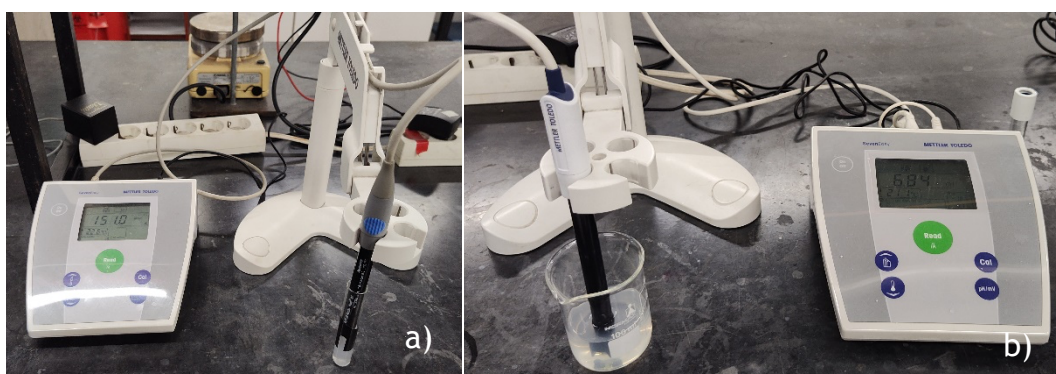


Figura 3.5 – a) Medidor de pH e b) condutímetro, ambos de marca Mettler Toledo.

4. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo da execução do trabalho laboratorial sobre a degradação do composto organofosforado por via eletroquímica, em que foram efetuados inicialmente ensaios com uma solução-padrão de concentração conhecida de P-PO₄³⁻ (ortofosfatos), a partir da qual se controlaram vários parâmetros, e posteriormente com uma solução aquosa de glifosato, também com concentração conhecida. Várias técnicas analíticas foram usadas para determinar estes resultados.

4.1. Retas de calibração

Inicialmente, foram realizadas retas de calibração para a deteção tanto de ortofosfatos como de fósforo total, de acordo com o método de quantificação apresentado pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – secção 4500-P (Baird et al., 2017). Estas continham cinco pontos de diferentes concentrações de P-PO₄³⁻: 0, 0,5, 1, 2, 5 e 10 mg/L. Após medição das absorvâncias no espectrofotómetro UV-visível, obtiveram-se as retas de calibração apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Retas de calibração obtidas e respetivos comprimentos de onda.

	Retas de calibração	R²	c.d.o. (nm)
Ortofosfatos	$y = 0,0605x + 0,0777$	0,9999	400
Fósforo total	$y = 0,0058x + 0,0149$	0,991	470

As retas de calibração apresentadas na Tabela 4.1, obtidas nos comprimentos de onda indicados, foram as que obtiveram o melhor coeficiente de correlação (R²) dentro dos comprimentos de onda estudados – 400 a 480 nm – para a quantificação do fósforo total e ortofosfatos presentes em cada um dos ensaios realizados. No entanto, no caso da reta de calibração para o fósforo total, o R² é menor do que 0,995, o que significa que a correlação com os pontos obtidos poderia ser melhor.

4.2. Ensaios preliminares

Os primeiros ensaios em que se utilizou o BDD como ânodo foram realizados com a solução-padrão de dihidrogenofosfato de potássio, de modo a otimizar as condições experimentais. Além disso, adicionou-se cloreto de cálcio, com a concentração de 500 mg/L em cálcio, de modo a não só aumentar a condutividade da solução como também fornecer cálcio à solução para haver a formação de precipitado, fosfato de cálcio, que pudesse ser recolhido e analisado. Estes ensaios tiveram a duração de 2 h e foram utilizadas as seguintes intensidades de corrente: 0,05 A, 0,1 A e 0,3 A.

Nestes ensaios preliminares, verificaram-se algumas tendências, observáveis nas Figuras 4.1a e 4.1b, que também seriam observadas nos ensaios de degradação do glifosato: o valor de pH, cujo valor inicial era aproximadamente de 5,0, que nos ensaios em que se aplicaram intensidades de corrente de 0,05 A e 0,1 A subiu, enquanto que nas amostras tratadas com intensidade de corrente de 0,3 A desceu; e a condutividade, que subiu ao longo dos ensaios para todas as intensidades de corrente. No entanto, no caso do aumento da condutividade, é possível que este se tenha verificado devido à oxidação do ião Cl^- em ClO_4^- (e com formação das espécies oxidantes intermédias), como o ião conjugado do ácido perclórico (HClO_4), resultando num aumento do ião H^+ e consequentemente na diminuição do pH verificada para a corrente aplicada mais alta (McBeath et al., 2019). A maior formação de perclorato ocorreu sempre nos ensaios de 6 h.

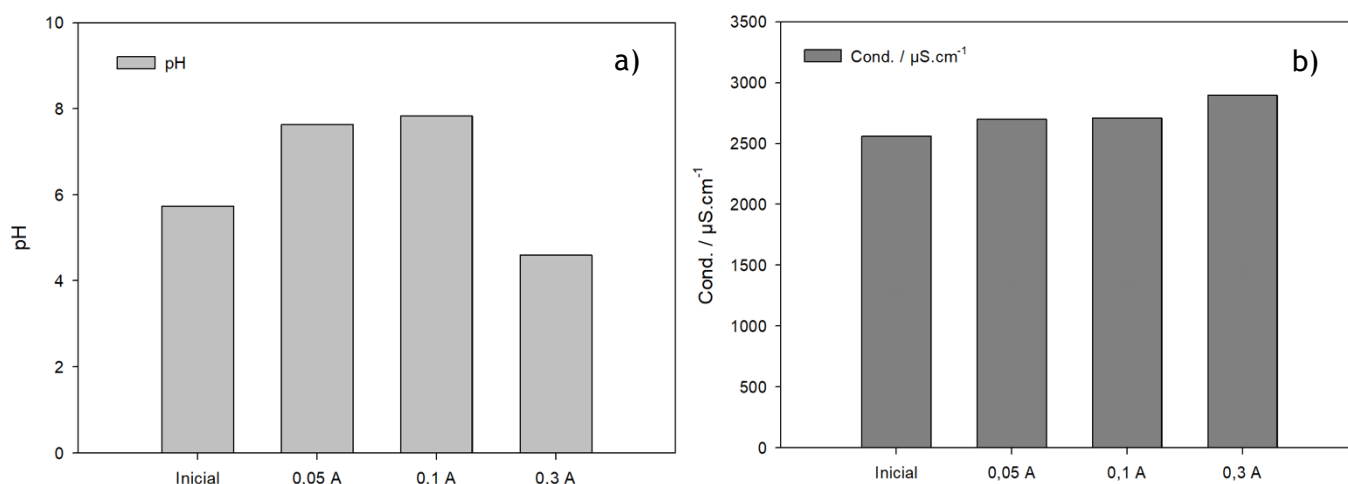


Figura 4.1– Média de a) pH e b) condutividade após ensaios de 120 minutos

Em relação à presença de ortofosfatos e fósforo total (Figura 4.2), verificou-se que, para a solução inicial havia uma concentração de ortofosfatos elevada, devido à sua composição molecular, que consiste num ião H_2PO_4^- (dihidrogenofosfato) ligado a um ião K. Após a execução dos ensaios, verificou-se uma decomposição de ortofosfatos, na medida em que a concentração diminuiu para cerca de metade, enquanto que se verificou formação de um precipitado, tanto no reator, como no cátodo (placa de aço), fruto da ocorrência de precipitação catódica. Isto significa que houve formação de fosfato de cálcio, visto que a concentração de cálcio também diminuiu desde o início do ensaio (Figura 4.3).

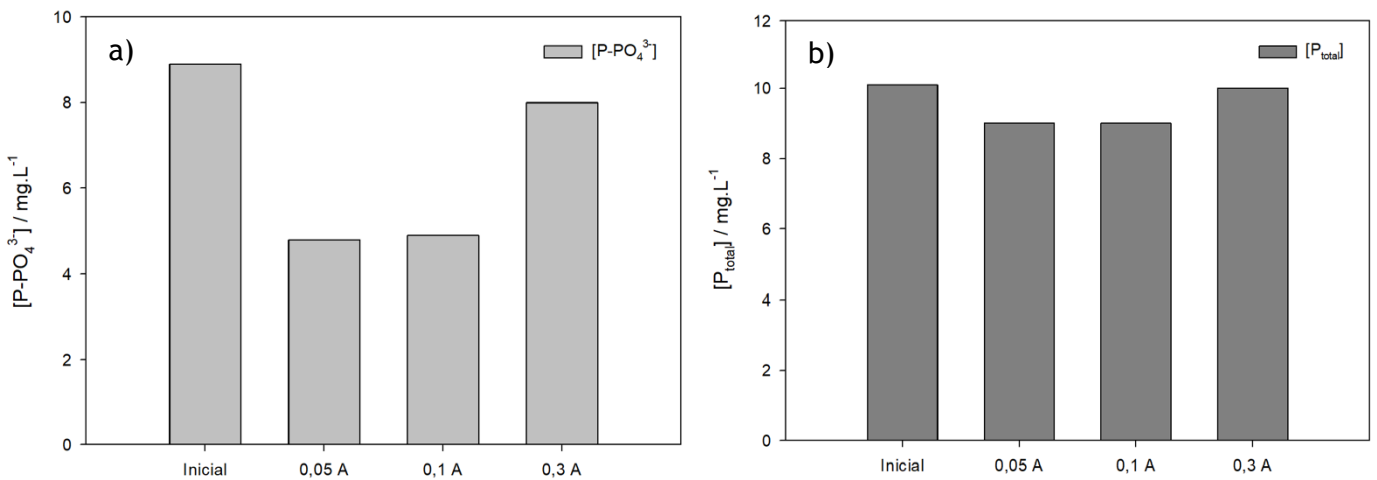


Figura 4.2 - Média da concentração de a) P-PO_4^{3-} e de b) P total ao fim dos ensaios de 120 minutos.

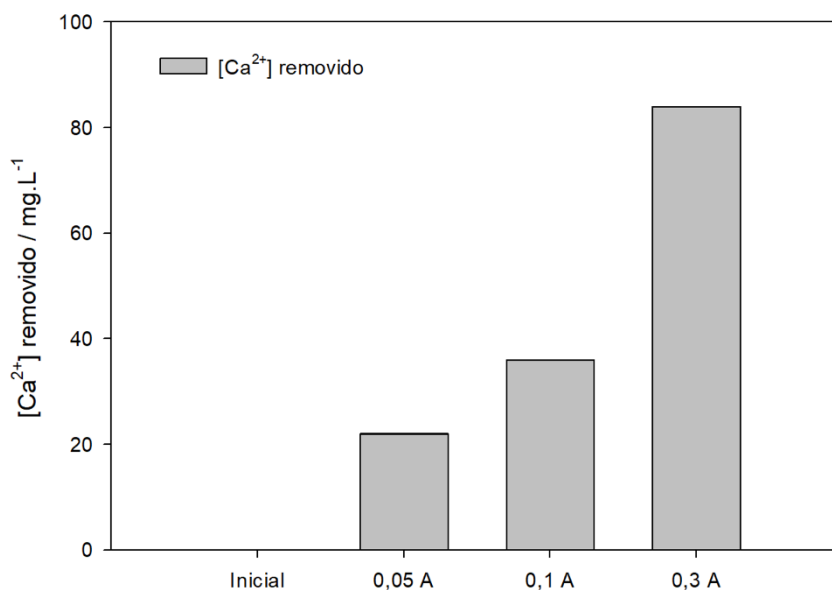


Figura 4.3– Média da concentração de cálcio removida ao fim dos ensaios de 120 minutos.

4.3. Ensaios eletroquímicos com o glifosato

Os ensaios de degradação eletroquímica do composto organofosforado – glifosato – foram realizados com as mesmas condições experimentais dos ensaios anteriores, com a solução de dihidrogenofosfato de potássio, com apenas o tempo de duração dos ensaios a variar (2 h, 4 h, e 6 h). A gama de intensidades de corrente em estudo manteve-se inalterada, mas no caso destes ensaios, também se estudou a eficiência da degradação com controlo de potencial, a uma diferença de potencial de 5 V.

4.3.1. Ensaios eletroquímicos galvanostáticos com o glifosato

Em relação à variação de pH e condutividade, observou-se a mesma tendência dos ensaios realizados com o dihidrogenofosfato de potássio, ou seja, o aumento do pH verificou-se nas intensidades de corrente de 0,05 A e 0,1 A e um decréscimo acentuado na maior intensidade de corrente, 0,3 A, independentemente do tempo de ensaio decorrido, observável na Figura 4.4. Esta variação deve-se à formação de iões H^+ , que depois leva à sua diminuição. Em relação à condutividade, observa-se, na Figura 4.5, um aumento nos ensaios de 4 h e 6 h com intensidade de corrente de 0,3 A, que pode ser explicado pelo aumento de iões presentes em solução quer seja pela degradação do glifosato quer seja pela dissociação do sal de cálcio (cloreto de cálcio) adicionado à solução, ao mesmo tempo que se observa uma diminuição da condutividade nos ensaios com menores intensidades de corrente, independentemente do tempo de ensaio.

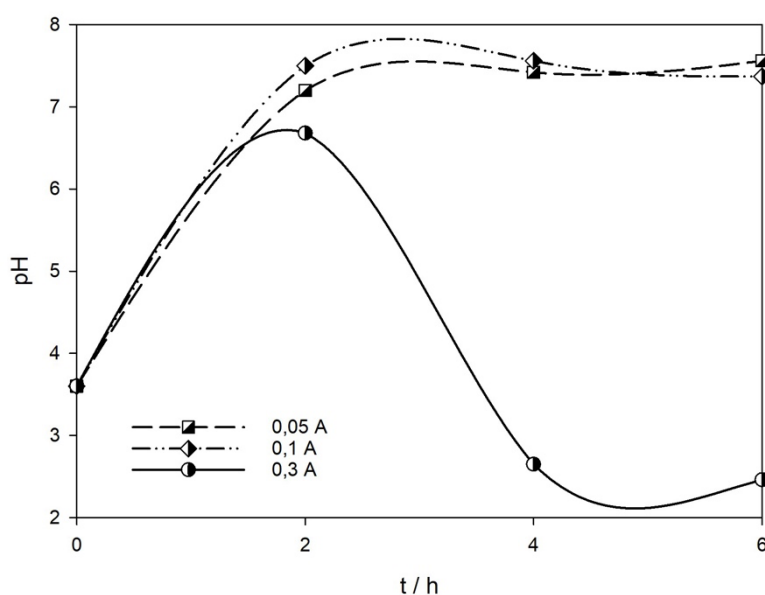


Figura 4.4– Variação de pH ao longo dos ensaios de degradação do glifosato (média dos resultados)

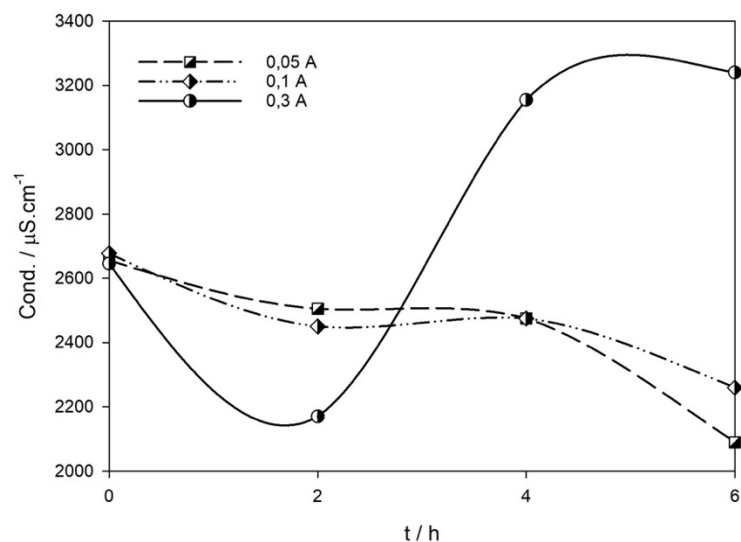


Figura 4.5 – Variação da condutividade ao longo dos ensaios de degradação do glifosato (média dos resultados).

Em relação à massa de precipitado de fosfato de cálcio obtida (Figura 4.6), verificou-se que, no geral, havia maior taxa de formação de precipitado nos ensaios de maior intensidade de corrente, 0,3 A, embora a diferença entre a média de precipitado obtida nos ensaios de 2 h e a média de precipitado obtida nos ensaios de 6 h não seja significativa (170,6 mg vs. 215,2 mg, respetivamente), o que pode significar que grande parte do glifosato existente em solução já tinha sido degradado ao fim de 2 h, pelo que um tempo de ensaio de 6 h pode significar um gasto desnecessário de energia. No caso das intensidades mais baixas de corrente, é possível notar um salto grande entre tempos de duração de ensaio, com a duração de 2 h a ter o menor rendimento em termos de massa de precipitado produzida, enquanto que a duração de 6 h teve o maior rendimento, pois a oxidação inicial do glifosato a ortofosfato é mais lenta a intensidades de corrente aplicadas mais baixas.

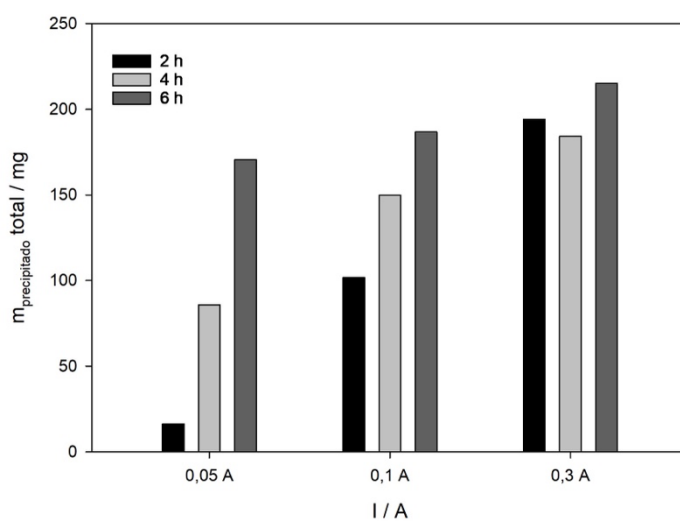


Figura 4.6 – Média da massa total de precipitado de fosfato de cálcio obtida a cada intensidade de corrente aplicada e tempo de ensaio.

Se estabelecida uma comparação entre a média das massas de precipitado obtidas em cada ensaio e a intensidade de corrente em cada ensaio, é possível notar uma relação entre estas grandezas nos ensaios com intensidade de corrente de 0,3 A, que aumentam uma com a outra, como se pode verificar nas Figuras 4.7 e 4.8 relativas às remoções de Ca^{2+} e Cl^- com a intensidade de corrente, o que significa que o cloreto presente na solução está a ser gasto na reação de oxidação eletroquímica indireta, de modo a que se formem intermediários que induzam a oxidação do glifosato no seio da solução, tal como o ião fosfato que está a ser libertado na decomposição do glifosato e está a ligar-se ao cálcio para formar fosfato de cálcio, o precipitado obtido. Já nos ensaios com menores intensidades de corrente, é possível verificar uma redução da remoção de cálcio às 4 h de ensaio, no caso da intensidade de 0,1 A, e 4 e 6 h, no caso da intensidade de 0,05 A, que pode ocorrer devido a uma dissolução parcial do precipitado já formado, sendo possível devido à diminuição do pH que ocorre após as 4 h.

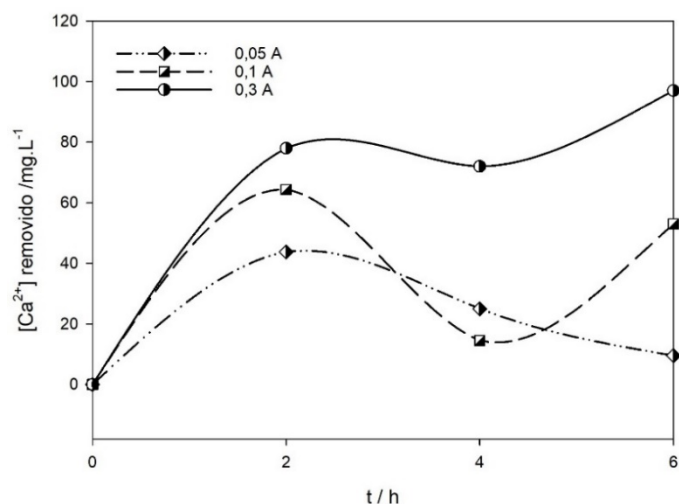


Figura 4.7 – Remoção de cálcio em relação à intensidade de corrente aplicada e tempo de ensaio.

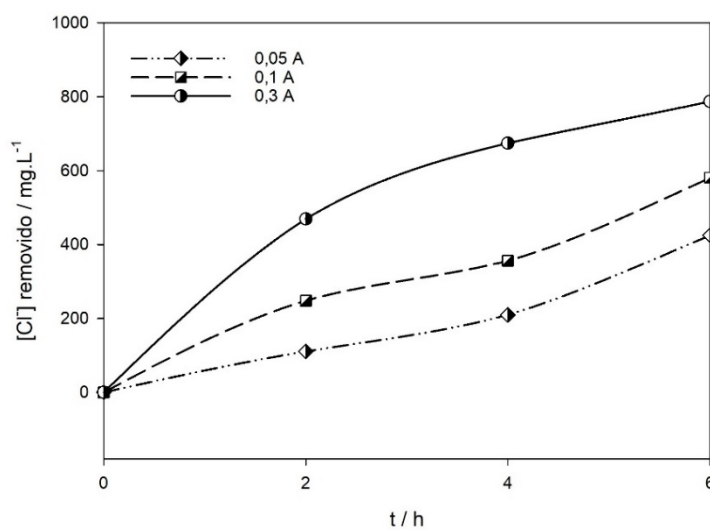
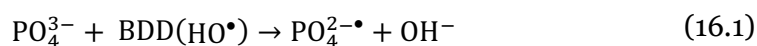


Figura 4.8 – Remoção de cloreto em relação à intensidade de corrente aplicada e tempo de ensaio.

Em relação à determinação de fósforo (Figura 4.9), verificou-se um aumento da concentração de ortofosfatos em todos os ensaios, com os maiores aumentos a verificarem-se na intensidade de corrente de 0,3 A e na duração de ensaio de 2 h, com a concentração a diminuir com o aumento do tempo de ensaio, mas na intensidade de corrente de 0,1 A verificou-se uma estabilização da concentração de ortofosfatos, independentemente da duração de ensaio. A partir das 4 h verificou-se uma diminuição da concentração de ortofosfatos ao longo do tempo, que pode dever-se ao facto de haver conversão dos iões fosfato libertados pela degradação do glifosato em radicais oxidantes do ião fosfato, de acordo com as Equações 16.1 e 16.2 (Carolina Espinoza et al., 2021):



Esses radicais reagem posteriormente entre si para formarem o peroxidifosfato, que não é detetável pelo método descrito pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – secção 4500-P (Baird et al., 2017).

Já na medição do fósforo total (Figura 4.10), que também inclui o fósforo orgânico, é possível verificar uma descida da concentração inicial de 10 mg/L de glifosato em todas as intensidades de corrente e durações de ensaio, mas a descida mais acentuada é na intensidade de corrente de 0,05 A e 0,1 A e duração de ensaio de 2 h, o que não é o resultado expectável, sendo esperado que a maior intensidade de corrente conseguisse remover a maior quantidade de fósforo total. Verifica-se também que a concentração de fósforo total inicial não é sempre igual, apesar de a solução inicial ser a mesma, o que pode indicar algum possível erro experimental ou de medição.

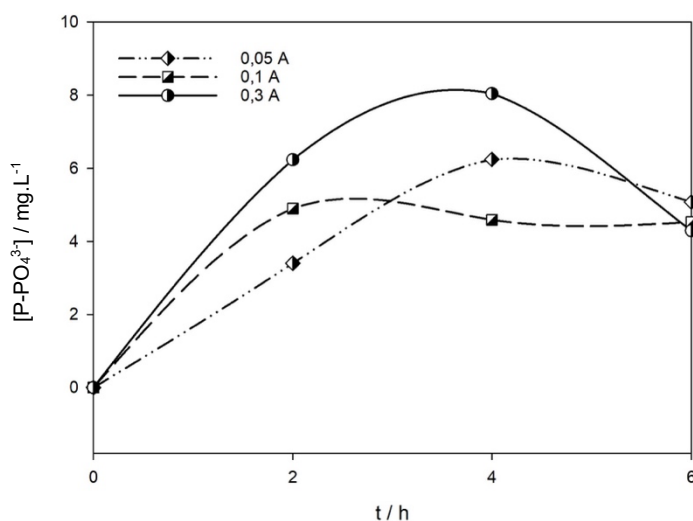


Figura 4.9 – Concentração de ortofosfatos em relação à intensidade de corrente e tempo de duração do ensaio.

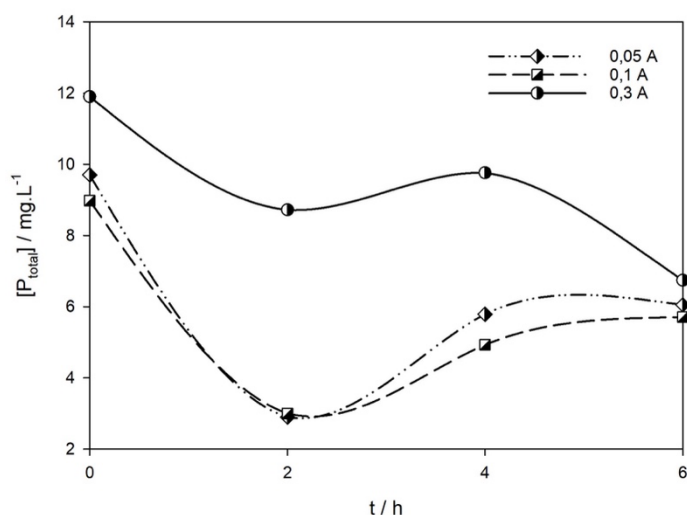
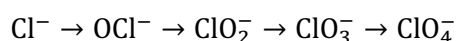


Figura 4.10 - Concentração de fósforo total em relação à intensidade de corrente e tempo de duração do ensaio.

Em relação à análise cromatográfica, é possível verificar a remoção dos íons cloreto presentes na solução, devido à anterior adição do cloreto de cálcio, de maneira a aumentar a condutividade da solução. A remoção de cálcio e cloreto foi sempre mais elevada nos ensaios de intensidade de corrente mais elevada, 0,3 A, em todas as durações de ensaio. Como é possível observar na Figura 4.11a, tanto na intensidade de 0,1 A e 0,3 A, existe uma tendência de aumento de remoção do cálcio, enquanto na intensidade de 0,05 A houve uma tendência de redução da remoção de cálcio, sendo que a maior remoção a esta intensidade de corrente ocorreu nos ensaios de 2 h de duração. A remoção do íon cloreto, visível na Figura 4.8, revela uma tendência crescente em todas as intensidades de corrente e tempos de ensaio, o que significa que está a ocorrer oxidação dos íons cloreto em solução e a formar intermediários, pois é também possível verificar um aumento dos íons clorato (ClO_3^-) e perclorato (ClO_4^-), de acordo com a Figura 4.12a e 4.12b, sendo que este último sofreu um aumento substancial nos ensaios a 0,3 A, indicando uma rápida conversão dos oxidantes intermediários em solução a partir do íon cloreto. O caminho para a formação do clorato e perclorato a partir do íon cloreto é o seguinte (Azizi et al., 2011):



Este caminho é favorecido por uma baixa transferência de massa perto da superfície do ânodo, através da convecção da solução, e altas densidades de corrente. No caso do íon clorato, existem maiores taxas de formação nos ensaios de 0,05 A e 0,1 A do que de 0,3 A, o que indica que a densidade de corrente nestes dois ensaios não é alta o suficiente para haver oxidação do íon clorato para o íon perclorato, enquanto que nos ensaios de 0,3 A a densidade

de corrente é suficientemente alta para haver oxidação quase total do íon clorato para o íon perclorato.

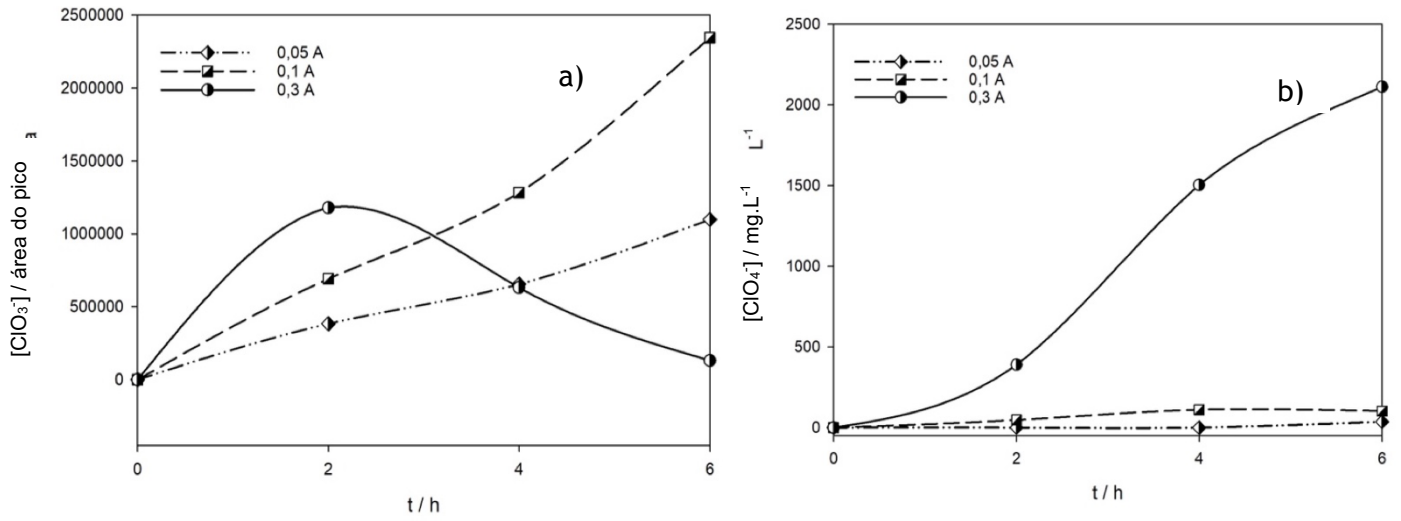


Figura 4.11–Variação da concentração dos íons clorato (a) e perclorato (b) ao longo do tempo.

Os cromatogramas das Figuras 4.12, 4.13, e 4.14 permitem ver tanto a remoção de cálcio e cloretos, como também a formação dos íons clorato e perclorato.

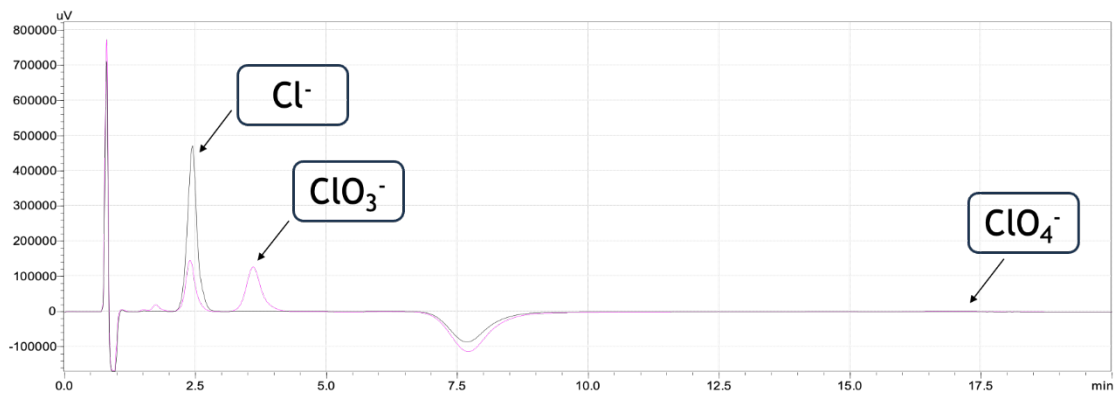


Figura 4.12 – Cromatograma de um ensaio de 6 h a 0,1 A. Linha preta – Amostra inicial, linha rosa – amostra ao fim de 6 h.

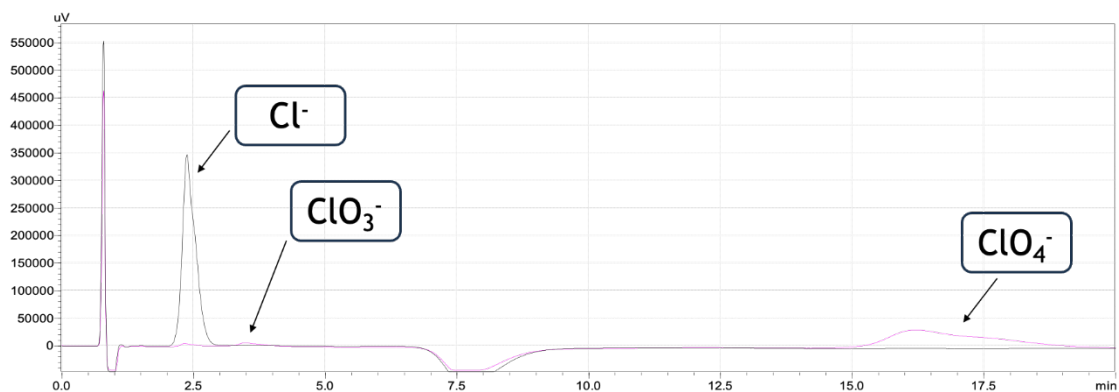


Figura 4.13 - Cromatograma de um ensaio de 6 h a 0,3 A. Linha preta – Amostra inicial, linha rosa – amostra ao fim de 6 h.

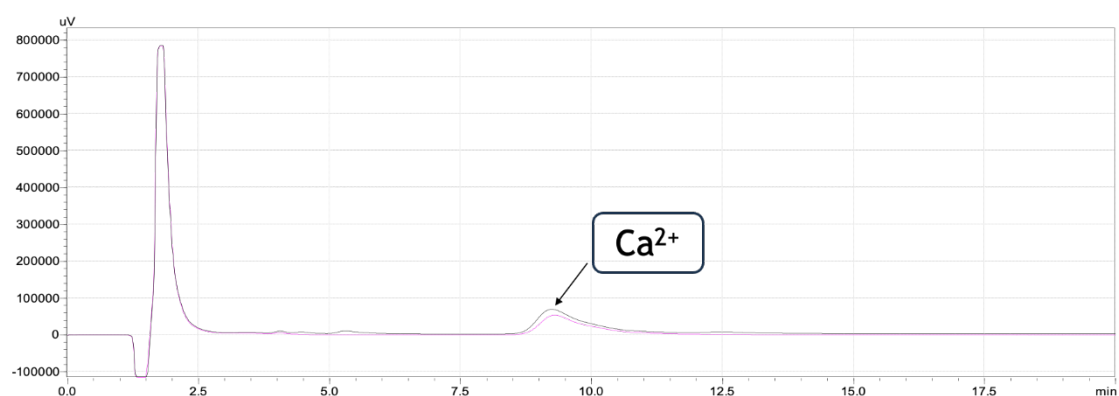


Figura 4.14 - Cromatograma de um ensaio de 2 h a 0,3 A. Linha preta – Amostra inicial, linha rosa – amostra ao fim de 2 h.

Finalmente, em relação ao carbono orgânico total, azoto total e carbono inorgânico, vemos, na Figura 4.15, uma diminuição acentuada do carbono orgânico total em todos os ensaios, sendo a diminuição dependente da intensidade de corrente aplicada (maior corrente aplicada, maior remoção). Esta remoção é expectável, porque sendo o BDD um eléctrodo não-ativo, induz a combustão do glifosato por intermédio de radicais hidroxilo, resultando em água e CO_2 . Este facto explica também a subida do carbono inorgânico, visível na Figura 4.16, em todos os ensaios, exceto no de maior intensidade de corrente, devido à formação de carbonatos resultante da combustão do glifosato pelos radicais hidroxilo. Verificou-se também uma redução do azoto total em todos os ensaios, visível na Figura 4.17, independentemente do tempo de duração e intensidade de corrente, justificável pela conversão do azoto orgânico do glifosato a NH_4^+ e depois a azoto molecular ou nitratos, através da oxidação indireta por oxidantes como o cloro, que no seio da solução oxida estas espécies, sendo que a diminuição do azoto total se deverá à formação de espécies gasosas N_2 e/ou NO_x .

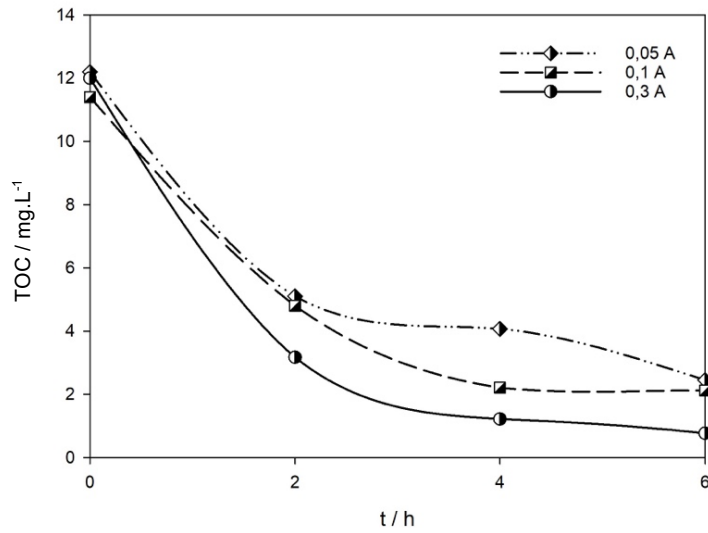


Figura 4.15 – Concentração de carbono orgânico total ao longo do tempo de ensaio e intensidade de corrente.

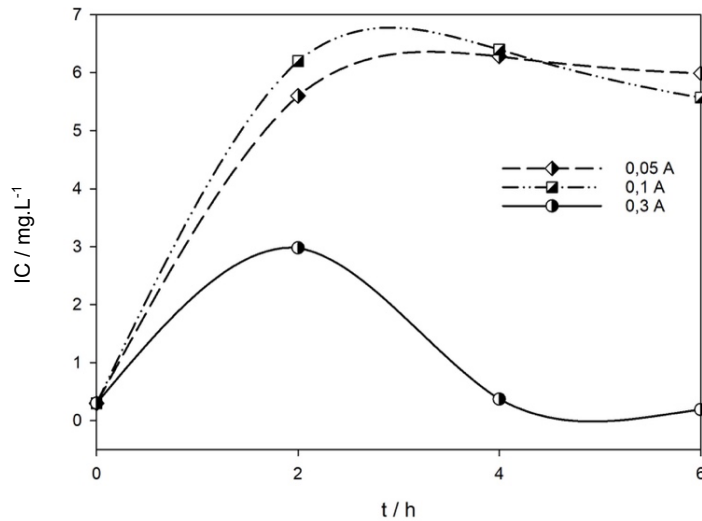


Figura 4.16 – Concentração de carbono inorgânico ao longo do tempo de ensaio e intensidade de corrente.

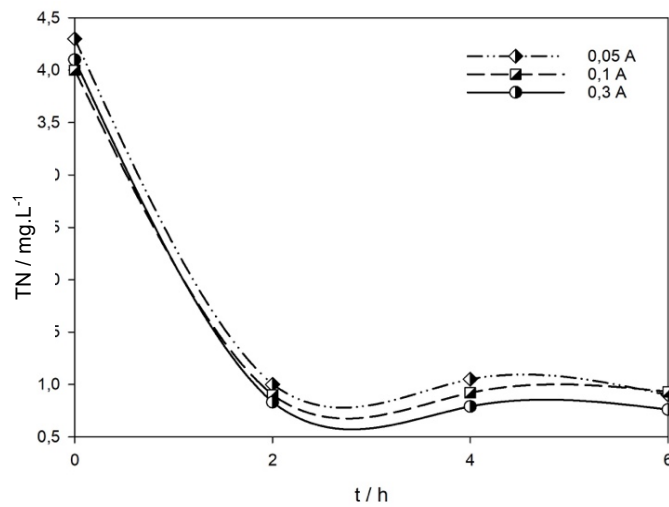


Figura 4.17 – Concentração de azoto total ao longo do tempo de ensaio e intensidade de corrente.

4.3.2. Ensaios eletroquímicos potenciostáticos com o glifosato

Foram também realizados ensaios de degradação do glifosato com controle da diferença de potencial, que neste caso foi fixada a 5,0 V. Os tempos de duração dos ensaios mantiveram-se inalterados.

Os primeiros parâmetros medidos foram o pH e a condutividade das soluções inicialmente e após cada ensaio. Verificou-se uma subida do pH (Figura 4.18) em todos os ensaios, independentemente de duração, e uma diminuição da condutividade, também em todos os ensaios. A baixa condutividade (Figura 4.19) pode ser explicada pela menor concentração de íons após combustão do composto orgânico e precipitação do cálcio para formação do fosfato de cálcio.

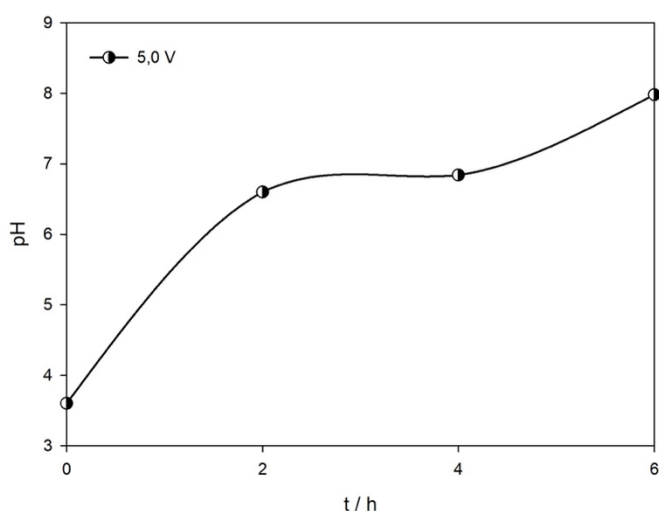


Figura 4.18 – Variação do pH ao longo do tempo de ensaio e potencial aplicado.

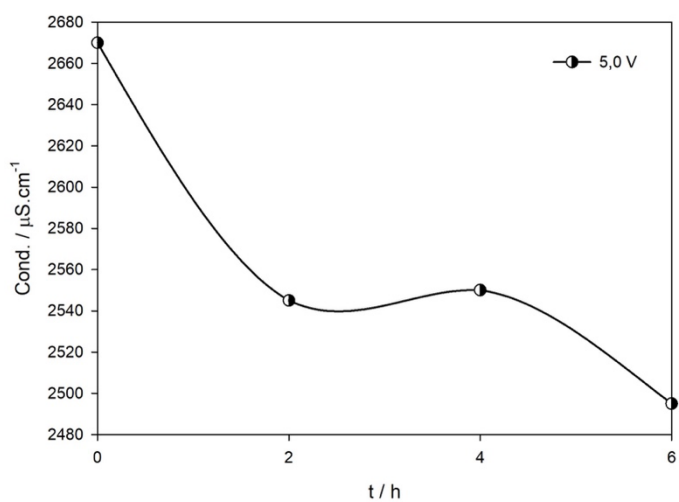


Figura 4.19 – Variação da condutividade ao longo do tempo de ensaio e potencial aplicado.

Em relação à massa de precipitado de fosfato de cálcio obtida nestes ensaios (Figura 4.20), verificou-se que a maior quantidade foi obtida nos ensaios de 2 h de duração, havendo uma tendência decrescente para tempos superiores. No entanto, as massas obtidas estão longe das obtidas nos ensaios de maior intensidade de corrente, embora sejam parecidos com os valores obtidos ao fim de 2 h na intensidade de corrente de 0,1 A. O decréscimo ao longo do tempo pode ocorrer devido à possibilidade de a diferença de potencial aplicada poder ser demasiado baixa para haver formação de precipitado.

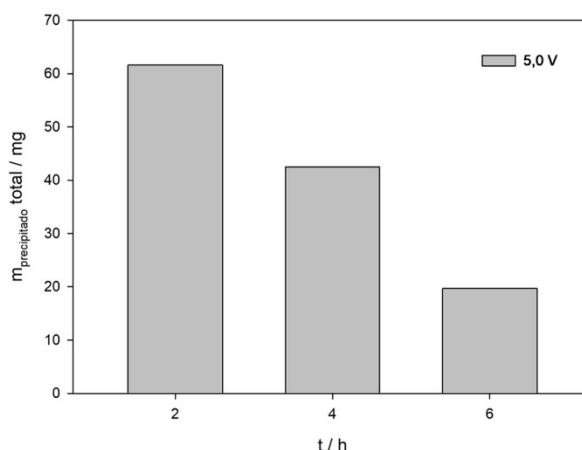


Figura 4.20 – Massa média de precipitado de fosfato de cálcio obtida ao longo do tempo de ensaio.

No caso dos ortofosfatos e fósforo total (Figuras 4.21 e 4.22, respetivamente), verificou-se uma remoção total do fósforo total ao fim de 6 h, significando que houve conversão total do fósforo orgânico em ortofosfato. No entanto, a concentração de ortofosfatos ao fim de 6 h também foi de 0 mg/L, significando que o fósforo total foi convertido em radicais fosfato, um intermediário, que reagiram entre si para formar peroxidifosfato, que não é detetado pelo método analítico utilizado (Carolina Espinoza et al., 2021).

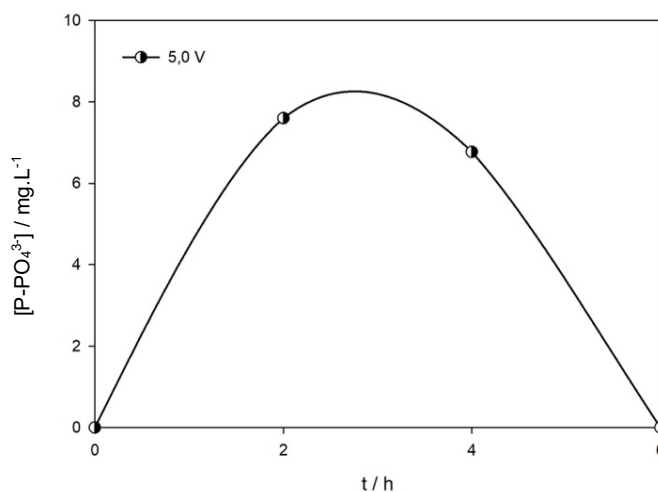


Figura 4.21 – Variação da concentração de ortofosfatos ao longo do tempo de ensaio.

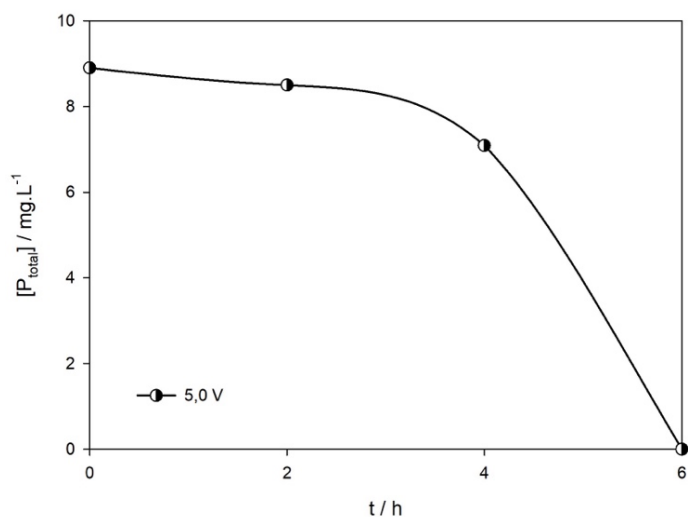


Figura 4.22 – Variação da concentração de fósforo total ao longo do tempo de ensaio.

No que diz respeito à remoção dos íões cálcio (Figura 4.23a) e cloreto (Figura 4.23b) da solução, verificou-se uma tendência decrescente em ambos, exceto no tempo de duração de 4 h, em que houve uma subida não expectável da concentração tanto de cálcio como de cloretos. Esta subida pode possivelmente ser explicada por algum erro de medição no método cromatográfico, pois esta subida de concentração não aconteceu em todos os ensaios. Em relação à formação de cloratos (Figura 4.24a) e percloratos (Figura 4.24b), verifica-se uma subida constante no caso dos cloratos em todas as durações de ensaios e apenas presença de percloratos nos ensaios de 6 h, o que indica que não há oxidação completa dos cloretos a perclorato, fruto do baixo potencial aplicado.

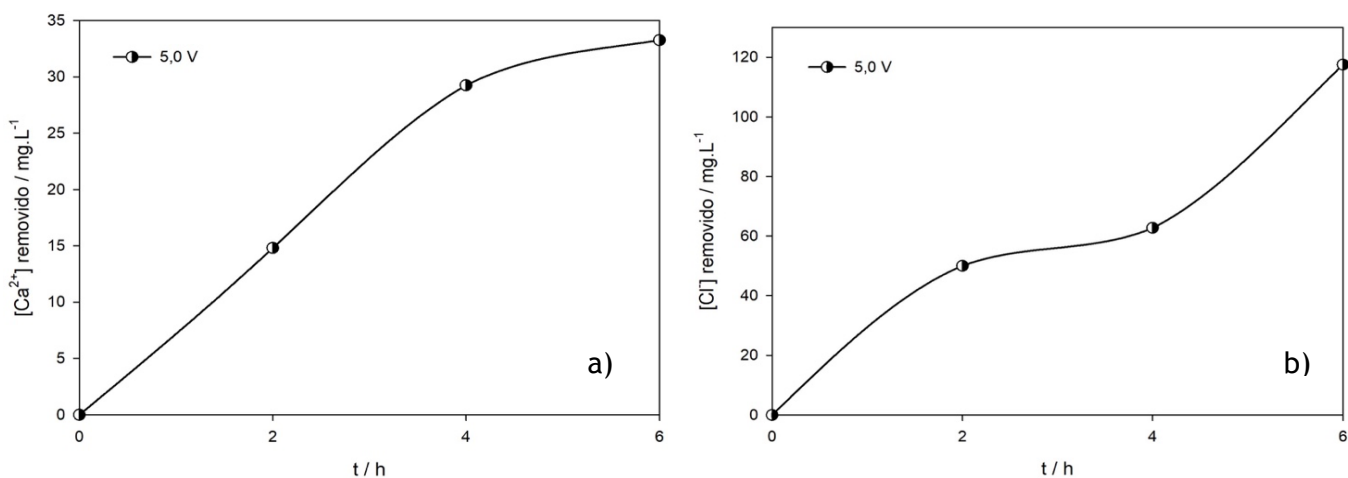


Figura 4.23 – a) Remoção do íon cálcio ao longo do tempo de ensaio; b) Remoção do íon cloreto ao longo do tempo de ensaio.

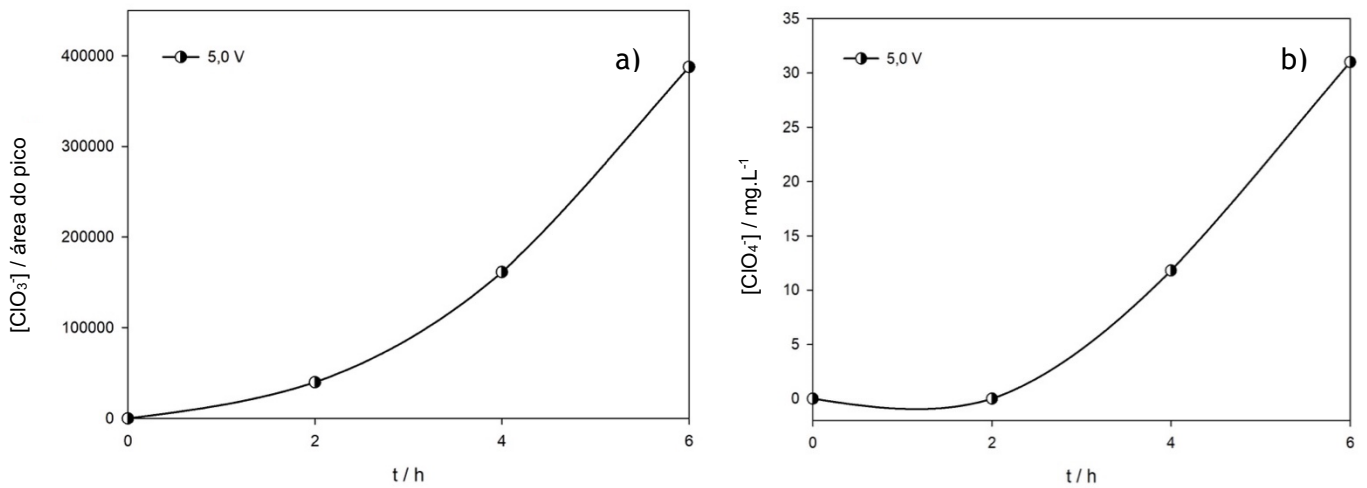


Figura 4.24 – Formação do a) ião clorato e do b) ião perclorato ao longo do tempo de ensaio.

Em relação ao carbono orgânico total (Figura 4.25), verificou-se uma remoção gradual da concentração ao longo do tempo de ensaio, embora haja uma pequena subida nos ensaios de 4 h. Isto indica que ocorre combustão do composto orgânico e subsequente formação de carbonatos na solução, o que leva a um aumento do carbono inorgânico, que também é possível verificar nas medições (Figura 4.26). No entanto, existe também um ligeiro aumento do valor do TOC nas 4 h de duração, o que também não é expectável, tendo em conta a combustão contínua do glifosato. O azoto total (Figura 4.27) também sofre uma remoção acentuada nas 2 primeiras horas, fruto da conversão do azoto orgânico a outras espécies, como nitrato ou azoto molecular, a linha tem um perfil semelhante à da remoção de TOC.

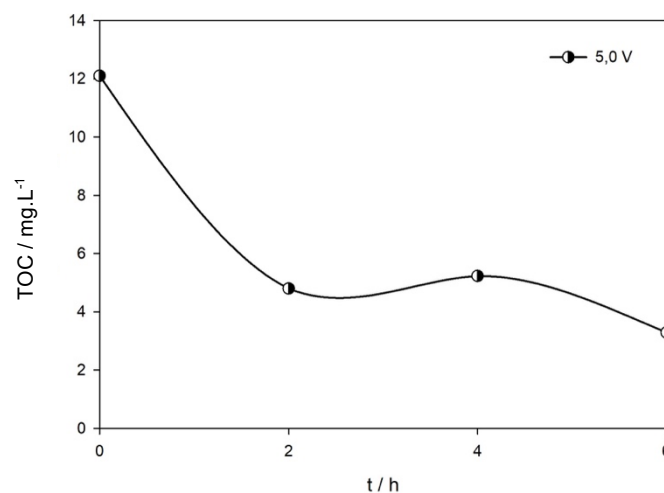


Figura 4.25 – Concentração de carbono orgânico total ao longo do tempo de ensaio.

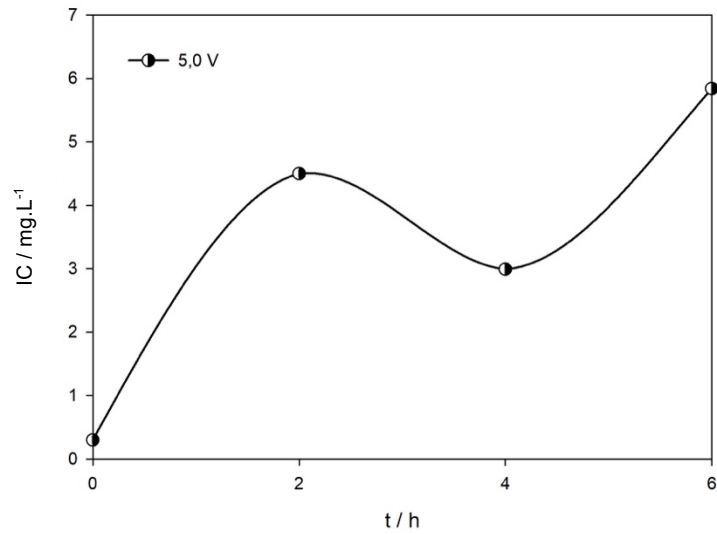


Figura 4.26 – Concentração de carbono inorgânico ao longo do tempo de ensaio.

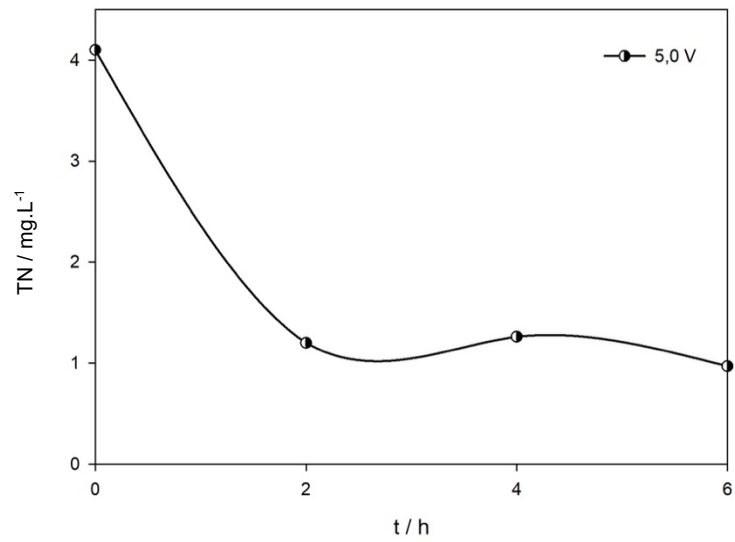


Figura 4.27 - Concentração de azoto total ao longo do tempo de ensaio.

5. Conclusões

Neste estudo da degradação de um composto organofosforado, o glifosato, através de oxidação eletroquímica, utilizando um elétrodo de BDD como ânodo e uma placa de aço inoxidável como cátodo, foi possível obter algumas conclusões sobre a viabilidade deste processo como mecanismo de tratamento de efluentes com concentração significativa em fósforo e da recuperação do fósforo na forma de fosfato de cálcio. De seguida, enumeram-se algumas das conclusões retiradas deste estudo:

- Os ensaios decorridos a uma intensidade de corrente de 0,3 A tiveram uma maior eficácia na formação de precipitado, mas a diferença entre as massas obtidas a esta intensidade de corrente não é suficiente para justificar o maior consumo de energia.
- A remoção do fósforo total atingiu o seu pico às 2 h nos ensaios com intensidade de corrente de 0,05 A e 0,1 A, enquanto que para a maior intensidade de corrente registou-se uma menor remoção do fósforo total.
- Verificou-se a formação de intermediários da oxidação do ião cloreto em todas as intensidades de corrente, embora a formação de perclorato seja mais acentuada na intensidade de corrente de 0,3 A, indicando oxidação completa do ião cloreto.
- No caso dos ensaios com controlo de potencial, verificou-se uma remoção completa do fósforo total, mas uma baixa formação de precipitado, o que indica que o potencial aplicado não foi suficiente para a recuperação do fósforo por via de formação de fosfato de cálcio.

Estes estudos podem ser complementados num futuro próximo através do estudo de diferentes intensidades de corrente ou potenciais a aplicar ou até utilização de diferentes elétrodos, de maneira a ser possível uma melhor comparação de resultados.

Referências Bibliográficas

Alfaro, M. A. Q., Ferro, S., Martínez-Huitle, C. A., & Vong, Y. M. (2006). Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(2), 227–236. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000200003>

Anglada, Á., Urtiaga, A., & Ortiz, I. (2009). Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84(12), 1747–1755. <https://doi.org/10.1002/jctb.2214>

Azizi, O., Hubler, D., Schrader, G., Farrell, J., & Chaplin, B. P. (2011). Mechanism of Perchlorate Formation on Boron-Doped Diamond Film Anodes. *Environmental Science & Technology*, 45(24), 10582–10590. <https://doi.org/10.1021/es202534w>

Baird, R. B., Rice, E. W., & Posavec, S. (2017). 4500-P PHOSPHORUS. In *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater* (23rd ed.). American Public Health Association. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.093>

Carolina Espinoza, L., Candia-Onfray, C., Vidal, J., & Salazar, R. (2021). Influence of the chemical nature of Boron-Doped diamond anodes on wastewater treatments. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 25(6), 100963. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100963>

Carrera-Cevallos, J. V., Prato-Garcia, D., Espinoza-Montero, P. J., & Vasquez-Medrano, R. (2021). Electro-oxidation of a Commercial Formulation of Glyphosate on Boron-Doped Diamond Electrodes in a Pre-pilot-Scale Single-Compartment Cell. *Water, Air, and Soil Pollution*, 232(2). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04941-z>

Casida, J. E., & Durkin, K. A. (2017). Pesticide Chemical Research in Toxicology: Lessons from Nature. *Chemical Research in Toxicology*, 30(1), 94–104. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.6b00303>

Chenier, P. J. (2002). Survey of Industrial Chemistry. In *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* (Third Edit, Vol. 32, Issue 3). Kluwer Academic/Plenum Publishers. [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(93\)80016-a](https://doi.org/10.1016/0255-2701(93)80016-a)

Clematis, D., & Panizza, M. (2021). Application of boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of real wastewaters. *Current Opinion in Electrochemistry*, 30, 100844. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100844>

Cole, L. A. (2016). Adenosine Triphosphate Energetics. In *Biology of Life* (Issue Chapter 5, pp. 65–77). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809685-7.00010-1>

Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39(11–12), 1857–1862. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85175-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85175-1)

Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poullos, I., & Mantzavinos, D. (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for

R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83(6), 769–776.
<https://doi.org/10.1002/jctb.1873>

Corbridge, D. E. C. (2016). Phosphorus: Chemistry, biochemistry and technology: Sixth edition. In *Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology: Sixth Edition*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b12961>

Filippelli, G. M. (2019). The global phosphorus cycle. *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance*, 48, 391–426.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.10>

Funke, T., Han, H., Healy-Fried, M. L., Fischer, M., & Schönbrunn, E. (2006). Molecular basis for the herbicide resistance of Roundup Ready crops. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(35), 13010–13015.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0603638103>

Ghosh, S. K., & Rahaman, H. (2019). Noble Metal–Manganese Oxide Hybrid Nanocatalysts. In *Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles* (pp. 313–340). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814134-2.00009-7>

Grossbard, E., & Atkinson, D. (Eds.). (1985). *The Herbicide Glyphosate*. Butterworths.
Hickman, C. P. (2007). *Integrated Principles of Zoology* (14th ed.). McGraw-Hill.

Hong, Y., Yang, X., Huang, Y., Yan, G., & Cheng, Y. (2018). Assessment of the oxidative and genotoxic effects of the glyphosate-based herbicide roundup on the freshwater shrimp, *Macrobrachium nipponensis*. *Chemosphere*, 210, 896–906.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.069>

IARC. (2017). *Some Organophosphate Insecticides and Herbicides - Glyphosate* (Vol. 112).

Karl, D. M. (2000). Phosphorus, the staff of life. *Nature*, 406(6791), 31–33.
<https://doi.org/10.1038/35017683>

Kékedy-Nagy, L., Teymouri, A., Herring, A. M., & Greenlee, L. F. (2020). Electrochemical removal and recovery of phosphorus as struvite in an acidic environment using pure magnesium vs. the AZ31 magnesium alloy as the anode. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122480.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122480>

Liu, W., Li, J., He, X., Wang, Z., & Chun, Z. (2019). Factors Influencing the Removal of Phosphorus and the Purity of Recycling Struvite in Wastewater by the Electrochemical Sacrificial Magnesium Anode Method. *Science of Advanced Materials*, 11(1), 128–134.
<https://doi.org/10.1166/sam.2019.3433>

Luong, J. H. T., Male, K. B., & Glennon, J. D. (2009). Boron-doped diamond electrode: Synthesis, characterization, functionalization and analytical applications. In *Analytist* (Vol. 134, Issue 10, pp. 1965–1979). Royal Society of Chemistry.
<https://doi.org/10.1039/b910206j>

Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P.-A., Rodrigo, M. A., & Comninellis, Ch. (2003). Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(3), D79.
<https://doi.org/10.1149/1.1553790>

Martínez-Huitle, C. A., & Ferro, S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*, 35(12), 1324–1340. <https://doi.org/10.1039/b517632h>

Martínez-Huitle, C. A., & Panizza, M. (2018). Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. In *Current Opinion in Electrochemistry* (Vol. 11, pp. 62–71). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.07.010>

McBeath, S. T., Wilkinson, D. P., & Graham, N. J. D. (2019). Application of boron-doped diamond electrodes for the anodic oxidation of pesticide micropollutants in a water treatment process: A critical review. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 5(12), 2090–2107. <https://doi.org/10.1039/c9ew00589g>

Mramba, A. S., Ndibewu, P. P., Sibali, L. L., & Makgopa, K. (2020). A Review on Electrochemical Degradation and Biopolymer Adsorption Treatments for Toxic Compounds in Pharmaceutical Effluents. *Electroanalysis*, 32(12), 2615–2634. <https://doi.org/10.1002/elan.202060454>

Ning, Y., Li, K., Zhao, Z., Chen, D., Li, Y., Liu, Y., Yang, Q., & Jiang, B. (2021). Simultaneous electrochemical degradation of organophosphorus pesticides and recovery of phosphorus: Synergistic effect of anodic oxidation and cathodic precipitation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 125, 267–275. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.06.039>

Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., & Goodenough, J. B. (1997). Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(4), 1188–1194. <https://doi.org/10.1149/1.1837571>

Panizza, M., & Cerisola, G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, 109(12), 6541–6569. <https://doi.org/10.1021/cr9001319>

Pistoia, G. (2014). *Lithium-Ion Batteries Advances and Applications* (First Edition). Elsevier. <http://elsevier.com/locate/permissions>

Pontis, H. G. (2017). Case Study: Sugar Phosphates. In *Methods for Analysis of Carbohydrate Metabolism in Photosynthetic Organisms* (pp. 191–203). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803396-8.00014-4>

Sandoval, M. A., Calzadilla, W., & Salazar, R. (2022). Influence of reactor design on the electrochemical oxidation and disinfection of wastewaters using boron-doped diamond electrodes. *Current Opinion in Electrochemistry*, 33, 100939. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.100939>

Sergi, C. M. (2019). Glyphosate: A Herbicide. In *Encyclopedia of Environmental Health* (pp. 352–356). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11316-8>

Sillanpää, M., & Shestakova, M. (2017). Electrochemical Water Treatment Methods. In *Electrochemical Water Treatment Methods: Fundamentals, Methods and Full Scale Applications*. Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811462-9.00002-5>

Sinha, D., & Tandon, P. K. (2020). An Overview of Nitrogen, Phosphorus and Potassium: Key Players of Nutrition Process in Plants. In K. Mishra, P. K. Tandon, & S. Srivastava (Eds.), *Sustainable Solutions for Elemental Deficiency and Excess in Crop Plants* (pp. 85–117). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-15-8636-1_5

Smit, A. L., Bindraban, P. S., Shroeder, J. J., Conijin, J. G., & Meer, H. G. van der. (2009). Phosphorus in agriculture: global resources, trends and developments: report to the Steering Committee Technology Assessment of the Ministry of Agriculture, Nature and Food Quality, The Netherlands, and in collaboration with the Nutrient Flow Task Group. *Plant Research International*, Report 282, 36. Disponível em <http://77.245.87.41/Portals/0/duurzaamheid/biobrandstoffen/nieuws/2009/11/12571.pdf>. Acedido em 2 de junho de 2023

Wetzel, M. A., Fleeger, J. W., & Powers, S. P. (2001). Effects of hypoxia and anoxia on meiofauna: A review with new data from the Gulf of Mexico. Em N. N. Rabalais & R. E. Turner (Eds.), *Coastal and Estuarine Studies* (Vol. 58, pp. 165–184). American Geophysical Union. <https://doi.org/10.1029/CE058p0165>

Xie, M. (2019). Phospholipids. In *Encyclopedia of Food Chemistry* (pp. 214–217). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21597-7>

Zhang, M., Shi, Q., Song, X., Wang, H., & Bian, Z. (2019a). Recent electrochemical methods in electrochemical degradation of halogenated organics: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(11), 10457–10486. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04533-3>

Zhang, Z., She, L., Zhang, J., Wang, Z., Xiang, P., & Xia, S. (2019b). Electrochemical acidolysis of magnesite to induce struvite crystallization for recovering phosphorus from aqueous solution. *Chemosphere*, 226, 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.106>