



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS EM ÁGUA POR
MÉTODOS ELETROQUÍMICOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA E
ESTUDO CINÉTICO POR FOTÓLISE POR PULSO DE LASER**

Fábio Gozzi

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior

Co-orientador: Prof. Dr. Silvio César de Oliveira

Campo Grande – 2014

Unidade XI – Instituto de Química – UFMS

Cidade Universitária, s/n * Caixa Postal 549 Fone/Fax 0xx673345-7009 Fone 0xx673345-7010
79070-900 * Campo Grande (MS) *

<http://www.ufms.br> email: pgquimica.propp@ufms.br



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS EM ÁGUA POR MÉTODOS ELETROQUÍMICOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA E ESTUDO CINÉTICO POR FOTÓLISE POR PULSO DE LASER

Fábio Gozzi

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química – Nível de Doutorado – da
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
para obtenção do título de Doutor em Química
(área de concentração: Química).

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior

Co-orientador: Prof. Dr. Silvio César de Oliveira

Campo Grande – 2014

Unidade XI – Instituto de Química – UFMS

Cidade Universitária, s/n * Caixa Postal 549 Fone/Fax 0xx673345-7009 Fone 0xx673345-7010
79070-900 * Campo Grande (MS) *

<http://www.ufms.br> email: pgquimica.propp@ufms.br



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO E DOUTORADO

TERMO DE DEFESA

() – Dissertação (X) – Tese () – Qualificação

ALUNO(A)
FÁBIO GOZZI

TÍTULO DO TRABALHO
Estudo da Degradação de Pesticidas em Água por Métodos Eletroquímicos de Oxidação Avançada e Estudo Cinético por Fotólise por Pulso de Laser

Tese de Doutorado submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado e Doutorado (**Resolução nº 147/2014**) da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos necessários para titulação no curso.

COMISSÃO EXAMINADORA		
NOME	INSTITUIÇÃO DE ENSINO	ASSINATURA
Amilcar Machulek Junior	UFMS	
Renato Falcão Dantas	UNICAMP	
Paula Loureiro Paulo	UFMS	
Valdir Souza Ferreira	UFMS	
Lincoln Carlos Silva de Oliveira	UFMS	

Campo Grande, 5 de dezembro de 2014.

Dedico este trabalho a minha família, ao meu pai Luiz Carlos, a minha mãe Creuza, a minha namorada Beatriz, aos meus irmãos Luiz Fernando e Fernanda e minha cunhada Lillian pelo imenso apoio e incentivo durante a minha jornada.

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente à Deus e à minha família, pai, mãe, namorada, meus irmãos e minha cunhada pelo amor, carinho e pelo imenso apoio e incentivo durante o meu trabalho, não permitindo que eu desistisse e nem desanimasse durante a sua realização.
- Ao meu orientador, prof. Dr. Amilcar Machulek Jr., pela amizade, orientação e dedicação, permitindo desta forma a realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Silvio César de Oliveira, pela amizade, co-orientação e auxílio nos momentos de dúvidas e dificuldades na realização deste trabalho.
- Ao meu co-orientador na Universidade de São Paulo, prof. Dr. Frank H. Quina, pela orientação e dedicação, permitindo que realizasse parte da pesquisa em seu laboratório.
- Ao meu co-orientador na Universidade de Barcelona/Espanha, prof. Dr. Enric Brillas, pela orientação durante a minha estadia em Barcelona.
- Ao prof. Dr. Ignasi Sirès, pela amizade, co-orientação e dedicação, permitindo desta forma a realização do trabalho na Espanha.
- Aos amigos que fiz durante a minha estadia na cidade de Barcelona, onde desenvolvi parte do meu trabalho, cito: Abdu, Aline, Gabriel, Griselda, Laye, Nelly, Sergi, Vanessa.
- Aos meus colegas de laboratório, pela amizade e companheirismo durante esta jornada, cito: Dayana, Rodrigo, Marly, Ana P. Floriano, Ana P. da Rosa, Genilson, Douclasse, Diego.
- A minha tia Nilza e sua família que me acolheram em Campo Grande quando entrei na pós-graduação;
- Aos amigos conquistados durante o período de doutorado, que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.
- Aos meus professores da UEMS e do INQUI/UFMS pela minha formação.
- À UFMS e ao INQUI, pelo suporte físico e intelectual oferecidos durante a pesquisa.

- À CAPES, pelo apoio financeiro e pela bolsa de doutorado sanduíche no exterior (Barcelona/Espanha).
- Ao CNPq, pelo apoio financeiro e pela bolsa de doutorado sanduíche no país (USP/SP).

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho normal".

Albert Einstein

RESUMO

As inúmeras contaminações ambientais causadas por pesticidas em função das suas utilizações incorretas exigem a necessidade de tratamento dos locais contaminados e também de descartes de materiais que os contêm. Assim, os estudos com processos oxidativos avançados e processos eletroquímicos de oxidação avançada estão se expandindo e determinar a constante de velocidade de reação do radical hidroxila e resíduos orgânicos é de suma importância. Neste contexto, a utilização da técnica de fotólise por pulso de laser tem demonstrado viabilidade para a determinação destas constantes. Neste trabalho, utilizando a técnica de fotólise por pulso de laser, determinou-se as constantes de velocidade de reação para os pesticidas carbaril, propoxur, fexoxicarbe, etoxissulfurom e clorimurom etílico. As constantes de velocidades obtidas podem ser usadas para comparar com a reatividade dos pesticidas sob diversos processos (eletroquímicos) de oxidação avançada. Processos eletroquímicos de oxidação avançada demonstraram uma ótima alternativa para tratamento de água contaminada com herbicidas. No estudo com o tebutiurom, o carbono orgânico total foi removido completamente indicando a total mineralização do composto após 9 h de tratamento a 300 mA com método eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton. Eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton revelaram duas regiões de cinética na degradação do tebutiurom, o que sugere a formação de complexo de íons de ferro com o pesticida. O uso de diamante dopado com boro como anodo levou aos melhores resultados porque garantiu a degradação dos citados complexos. Íons inorgânicos como nitrato, amônio e sulfato foram determinados por cromatografia iônica. Com base nas diferentes análises realizadas foi observado que o tebutiurom pode formar complexos com Fe^{3+} formados na reação de Fenton nos métodos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton, desacelerando a cinética de degradação. No entanto, a mineralização global pode ser alcançada devido ao acoplamento com um anodo de alto poder oxidante (diamante dopado com boro).

Palavras-chave: pesticidas, PEOA, LFP, DDB

ABSTRACT

Due to contamination of the environment by pesticides and their mishandling, there is the need for treatment of contaminated sites and correct disposal of materials containing them. Thus, studies with electrochemical advanced oxidation processes (EAOP) are expanding and can determine the rate constant of the hydroxyl radical with organic compounds of great importance in environmental contamination. In this context, the use of laser flash photolysis has been shown to be viable for the determination of these constants. This work, using a methodology based on the laser flash photolysis have been determined the reaction rate constants for the pesticides carbaryl, propoxur, Fenoxycarb, etoxysulfuron and chlorimuron ethyl. This rate constants can be used to compare the reactivity of the pesticides in various advanced oxidation process (electrochemical). Electrochemical advanced oxidation processes have shown a great alternative for treating water contaminated with herbicides. In the study with tebuthiuron, the total organic carbon was completely removed indicating total mineralization of the compound after 9h of treatment with 300 mA using electro-Fenton and photoelectron-Fenton. Electro-Fenton and photoelectron-Fenton showed two regions of the kinetic degradation of tebuthiuron, suggesting complexation between iron ions and the pesticide. The use of boron-doped diamond as anode showed better results because it improve the degradation of complex cited. Inorganic ions such as nitrate and ammonium sulfate were followed by ion chromatography. Based on several analyses, it is demonstrated that tebuthiuron may complex Fe(III) ions formed by Fenton's reaction in EF and PEF, thus decelerating the degradation kinetics. However, overall mineralization can be achieved thanks to coupling with a high oxidation power anode.

Keywords: pesticides, EAOPs, LFP, BDD.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estrutura dos pesticidas estudados25
- Figura 2.** Sistema de fotólise por pulso de um laser de Nd:YAG, excitação sob terceira harmônica (355 nm) e monitoramento com uma lâmpada de arco de xenônio. (MACHULEK et al., 2006)..... 39
- Figura 3.** Esquema do sistema eletroquímico em escala de laboratório (Universidade de Barcelona).....41
- Figura 4.** Esquema do sistema da planta pré-piloto. a) fluxo da planta e b) célula eletroquímica de um compartimento de tipo filtro-prensa com um anodo de DDB e um cátodo de difusão de ar, ambos com área de 20 cm² em contato com o efluente. No esquema (a), (1) célula eletroquímica, (2) fonte elétrica, (3) fotoreator solar, (4) reservatório, (5) bomba de recirculação, (6) fluxímetro, (7) trocador de calor e (8) drenos. (adaptado de Flox et al., 2007)..... 42
- Figura 5.** Espectro de absorção do MNO e TS diluídos.48
- Figura 6.** Absorção do produto gerado entre o radical hidroxila e o TS em 390 nm (A) e do transiente do MNO em 490 nm (B). 10 disparos do laser, [MNO] = 0,29 mmol L⁻¹ e [TS] = 7,5 mmol L⁻¹ em acetonitrila desaerada.49
- Figura 7.** Absorção do produto gerado entre o radical hidroxila e o TS em 390 nm com 5 disparos do laser renovando a solução a cada disparo (A) e sem renovar a solução (B). [MNO] = 0,29 mmol L⁻¹ e [TS] = 7,5 mmol L⁻¹ em acetonitrila desaerada.50
- Figura 8.** Absorção do produto gerado entre o radical hidroxila e o TS em 390 nm em consequência da adição de clorimurum etílico (CE) como um exemplo representativo. [MNO] = 0,29 mmol L⁻¹ e [TS] = 7,5 mmol L⁻¹ em acetonitrila desaerada. Com 0 mmol L⁻¹, 5,4 mmol L⁻¹, 13,4 mmol L⁻¹ e 21,4 mmol L⁻¹ de CE52
- Figura 9.** Relação de Stern-Volmer para o naftaleno (■) e os pesticidas carbaril (▲), clorimurum etílico (►), etoxissulfuron (◆), propoxur (●) e fenoxicarbe (★). 53
- Figura 10.** Eletrogeração de H₂O₂ em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ com diferentes correntes e métodos em pH 3 utilizando uma célula eletroquímica não dividida com anodo de Pt de 3 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE a 25 °C e fluxo de ar de 1 L min⁻¹. EF com e FEF com 0,5 mmol L⁻¹ de Fe²⁺. FEF sob irradiação UVA de 6 W com λ_{max}=360 nm.56
- Figura 11.** Eletrogeração de H₂O₂ em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ com diferentes correntes em pH 3 utilizando uma célula eletroquímica não dividida com anodo de DDB de 3 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 3 cm² a 25 °C e fluxo de ar de 1 L min⁻¹. FEF com 0,5 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ sob irradiação UVA de 6 W com λ_{max} = 360 nm..... 57
- Figura 12.** Mineralização de 100 mL de solução contendo 50 mg L⁻¹ COT (TBH – 0,46 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 a 25 °C. Eletro-Fenton com

- 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺. Fotoeletro-Fenton com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺ sob irradiação UVA de 6 W com $\lambda_{\max}=360$ nm. 58
- Figura 13.** A) Degradação de 100 mL de solução com 50 mg L⁻¹ de COT (TBH) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ em pH 3 a 25 °C. Eletro-Fenton com 0,5mmol L⁻¹ Fe²⁺. Fotoeletro-Fenton com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺ sob irradiação UVA de 6 W com $\lambda_{\max}=360$ nm. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para TBH..... 59
- Figura 14.** Mineralização de 100 mL de solução contendo 50 mg L⁻¹ COT (TBH – 0,46 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 a 25 °C e 300 mA. Eletro-Fenton com diferentes concentrações de Fe²⁺ 59
- Figura 15.** A) Degradação de 100 mL de solução contendo 50 mg L⁻¹ COT (TBH – 0,46 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 a 25 °C e 300 mA. Eletro-Fenton com diferentes concentrações de Fe²⁺. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para TBH..... 60
- Figura 16.** Mineralização de 100 mL de solução contendo diferentes concentrações de COT (TBH) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 a 25 °C e 300 mA. Eletro-Fenton com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺ 61
- Figura 17.** A) Degradação de 100 mL de solução contendo diferentes concentrações de COT (TBH) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 a 25 °C e 300 mA. Eletro-Fenton com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para TBH..... 61
- Figura 18.** Evoluções dos íons NO₃⁻ (A), SO₄²⁻ (B) e do nitrogênio total (C) na eletrólise de 100 mL de solução contendo 50 mg L⁻¹ COT (TBH – 0,46 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 a 25 °C e 300 mA. Eletro-Fenton com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺ .. 62
- Figura 19.** Mineralização de 100 mL de solução contendo 50 mg L⁻¹ COT (TBH – 0,46 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 a 25 °C. Eletro-Fenton com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺. Fotoeletro-Fenton com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺ sob irradiação UVA de 6 W com $\lambda_{\max}=360$ nm. 65
- Figura 20.** A) Degradação de 100 mL de solução contendo 50 mg L⁻¹ COT (TBH – 0,46 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 a 25 °C e 300 mA. Fotoeletro-Fenton com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺ sob irradiação UVA de 6 W com $\lambda_{\max}=360$ nm. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para TBH..... 65
- Figura 21.** Mineralização de 100 mL de solução contendo 50 mg L⁻¹ COT de TBH comercial (TBH – 0,46 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 a 25 °C. Eletro-Fenton com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺. Fotoeletro-Fenton com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺ sob irradiação UVA de 6 W com $\lambda_{\max}=360$ nm. (A) I = 100 mA e (B) I = 300 mA..... 67
- Figura 22.** Mineralização de 2,5 L de solução com 20 mg L⁻¹ COT (TBH – 0,18 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Eletro-Fenton com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺ 68
- Figura 23.** Mineralização de 2,5 L de solução com 20 mg L⁻¹ COT (TBH – 0,18 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com

anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Fotoeletro-Fenton solar com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺ 68

Figura 24. Mineralização de 2,5 L de solução com 20 mg L⁻¹ COT (TBH – 0,18 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. I = 1 A..... 69

Figura 25. Mineralização de 2,5 L de solução com 20 mg L⁻¹ COT (TBH – 0,18 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton solar com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺..... 71

Figura 26. A) Degradação de 2,5 L de solução com 20 mg L⁻¹ COT (TBH – 0,18 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton solar com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para TBH..... 71

Figura 27. Mineralização de 2,5 L de solução contendo diferentes concentrações de COT de TBH em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Fotoeletro- Fenton solar com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺ 72

Figura 28. A) Degradação de 2,5 L de solução contendo diferentes concentrações de COT de TBH em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Fotoeletro-Fenton solar com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para TBH..... 73

Figura 29. Mineralização de 2,5 L de solução com 20 mg L⁻¹ COT (AMT – 0,18 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Eletro-Fenton com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺ 74

Figura 30. Mineralização de 2,5 L de solução com 20 mg L⁻¹ COT (AMT – 0,18 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Fotoeletro-Fenton solar com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺ 74

Figura 31. Mineralização de 2,5 L de solução com 20 mg L⁻¹ COT (AMT – 0,18 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹ 75

Figura 32. Mineralização de 2,5 L de solução com 20 mg L⁻¹ COT (AMT – 0,18 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a

35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton solar com 0,5 mmol L⁻¹ de Fe²⁺77

Figura 33. A) Degradação de 2,5 L de solução com 20 mg L⁻¹ COT (AMT – 0,18 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton solar com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para AMT..... 77

Figura 34. Mineralização de 2,5 L de solução contendo diferentes concentrações de COT de AMT em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Fotoeletro- Fenton solar com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺. I = 1A. 78

Figura 35. A) Degradação de 2,5 L de solução contendo diferentes concentrações de COT de AMT em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Fotoeletro-Fenton solar com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para AMT..... 79

Figura 36. Mineralização de 2,5 L de solução contendo diferentes concentrações de COT da mistura de TBH e AMT em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Fotoeletro- Fenton solar com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺. I = 1A. COT de TBH fixo em 20 mg L⁻¹ (TBH – 0,18 mmol L⁻¹).. 80

Figura 37. A) Degradação de 2,5 L de solução contendo diferentes concentrações de COT da mistura de TBH e AMT em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Fotoeletro-Fenton solar com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para AMT..... 81

Figura 38. A) Degradação de 2,5 L de solução contendo diferentes concentrações de COT da mistura de TBH e AMT em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Fotoeletro-Fenton solar com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para TBH..... 81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns parâmetros orgânicos (pesticidas) das águas doces de classe 1 extraídos da resolução 357 do CONAMA.....	19
Tabela 2: Tipos de pesticidas e organismos alvos de sua ação	21
Tabela 3. Os 10 ingredientes ativos mais vendidos no Brasil em 2013.	22
Tabela 4. Alguns ingredientes ativos vendidos no estado de Mato Grosso do Sul no ano de 2013.....	23
Tabela 5. Tratamento de fármacos utilizando PEOAs.....	33
Tabela 6. Tratamento de corantes utilizando PEOAs.....	34
Tabela 7. Caracterização da água deionizada.	42
Tabela 8. Caracterizações das formulações.	43
Tabela 9. Constantes de velocidades de reação entre o radical hidroxila e os pesticidas.....	54
Tabela 10. Compostos identificados na degradação de TBH utilizando CG/MS.....	63
Tabela 11. Compostos derivados do TBH identificados na degradação da mistura TBH:AMT 1:1 utilizando CG/MS.	82
Tabela 12. Compostos derivados do AMT identificados na degradação da mistura TBH:AMT 1:1 utilizando CG/MS	83
Tabela 13. Consumo energético e eficiência de corrente de mineralização	84

SIGLAS E ABREVIACÕES

AMT: Ametrina

ANA: Agência Nacional de Águas

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CB: Carbaril

CE: Clorimurrom etílico

CG/MS: Cromatografia gasosa/espectroscopia de massas

CLAE/HPLC: Cromatografia líquida de alta eficiência

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT: Carbono orgânico total

d.i.: Diâmetro interno

DDB: Diamante dopado com boro

DOU: Diário Oficial da União

EC: Consumo energético

ECM: Eficiência de corrente de mineralização

EF: Eletro-Fenton

ES: Etoxissulfurom

FEF: Fotoeletro-Fenton

FEFS: Fotoeletro-Fenton solar

FX: Fenoxicarbe

IBAMA: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

INPEV: Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada

ICP/OES: Espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente.

IQ/USP: Instituto de Química / Universidade de São Paulo

LEMA: Laboratori d'Eletroquímica dels Materials i del Medi Ambient

LFP: Fotólise por pulso de laser (laser flash photolysis)

MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MNO: 2-mercaptopiridina N-óxido

NAF: Naftaleno

OA: Oxidação anódica

PTFE: Politetrafluoretileno

PEOAs: Processos eletroquímicos oxidativos avançados

POAs: Processos oxidativos avançados

POPs: Poluentes orgânicos persistentes

PP: Propoxur

PVC: Policloreto de vinila

PIB: Produto Interno Bruto

R: Coeficiente de correlação

SINDAG: Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola

SINITOX: Sistema Nacional de Informações Tóxico Farmacológicas

TBH: Tebutiurom

TS: Trans-estilbeno

TN: Nitrogênio total

UV: Ultravioleta

UVA: Luz ultravioleta A

UV-vis: Ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Tratamento de resíduos contendo agrotóxicos.....	27
1.2. POAs – Processos Oxidativos Avançados.....	28
1.3. Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada	28
1.3.1. Oxidação Anódica (OA).....	29
1.3.2. Eletro-Fenton (EF), fotoeletro-Fenton (FEF) e fotoeletro-Fenton solar (FEFS) 30	
1.4. O papel do radical hidroxila nos POAs e PEOAs.....	31
1.5. As aplicações dos processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) nos tratamento de águas contendo resíduos orgânicos	32
2. OBJETIVOS	37
3. PARTE EXPERIMENTAL	38
3.1. Determinação das constantes de velocidade de reação entre HO[•] e pesticidas por fotólise por pulso de laser	38
3.1.1. Reagentes.....	39
3.1.2. Equipamentos	39
3.2. Tratamento de água contendo herbicidas utilizando processos eletroquímicos de oxidação avançada	40
3.2.1. Tratamento em escala de laboratório.....	40
3.2.2. Tratamento em planta pré-piloto de 2,5 L.....	41
3.2.3. Reagentes utilizados nos experimentos eletroquímicos	44
3.2.4. Determinações analíticas	44
3.2.4.1. Determinação de carbono orgânico total (COT).....	44
3.2.4.2. Determinação de TBH e AMT (CLAE).....	44
3.2.4.3. Determinação de H ₂ O ₂	45
3.2.4.4. Determinação de Fe ²⁺	46
3.2.4.5. Identificação de intermediários por CG/MS	46
3.2.4.6. Determinação de metais por ICP-OES.....	47
3.2.4.7. Determinação de íons como NO ₃ ⁻ e SO ₄ ²⁻	47

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1. Estudo cinético com fotólise por pulso de laser	48
4.1.1. Testes preliminares	48
4.1.2. Cinética de reação entre o radical hidroxila e os pesticidas	50
4.2. Tratamento de água contendo TBH (padrão e comercial) e AMT comercial por PEOAs	55
4.2.1. Estudo da degradação do herbicida tebutiurum padrão utilizando PEOAs em célula eletroquímica de 100 mL	55
4.2.1.1. Avaliação da eficiência de eletrogeração de H ₂ O ₂ pelo cátodo de difusão de ar carbono-PTFE.	55
4.2.1.2. Resultados utilizando DDB como anodo	57
4.2.1.3. Resultados utilizando Pt como anodo	64
4.2.2. Estudos das degradações dos herbicidas tebutiurum comercial, ametrina comercial e a suas misturas utilizando PEOAs em uma planta pré-piloto	66
4.2.2.1. Teste inicial com o TBH comercial em célula eletroquímica de 100 mL ...	66
4.2.2.2. Estudo da degradação do herbicida tebutiurum comercial em planta pré-piloto	67
4.2.2.3. Estudo da degradação do herbicida ametrina comercial em planta pré-piloto	73
4.2.2.4. Estudo da degradação da mistura dos herbicidas tebutiurum comercial e ametrina comercial em planta pré-piloto	79
4.2.2.5. Comparação entre as técnicas utilizadas no tratamento de água contendo TBH comercial, AMT comercial e a mistura dos dois.	84
5. CONCLUSÕES	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
ANEXO	95

1. INTRODUÇÃO

A água é uma das substâncias mais importantes e vitais para o planeta Terra, cobrindo cerca de 70% da superfície terrestre. Embora ela seja uma das substâncias mais abundantes da terra encontrada em três estados físicos (sólido, líquido e gasoso) menos de 3% é água doce e a maior parte é água salgada. Quanto à água doce existente, ela está distribuída de diversas maneiras: 68,9% na forma sólida em calotas polares; 29,7% em aquíferos; 0,5% em rios e lagos e 0,9% em outros reservatórios (nuvens, vapor d'água e etc) (ANA, 2007). A água na terra está em constante movimento e a este fenômeno denomina-se ciclo das águas ou ciclo hidrológico. O movimento citado se dá em função da evaporação das águas presentes em mares, oceanos, rios, etc, a formação de nuvens e a precipitação na forma de chuva, orvalho, neve ou granizo. Nos continentes, a água precipitada pode seguir diferentes caminhos formando aquíferos, pântanos, rios, lagos, lençóis freáticos, geleiras, etc.

Diante dessa baixa quantidade de água doce e a pequena fração disponível para consumo humano (0,3%), há uma grande preocupação com relação à gestão da água no mundo. E neste quadro, o Brasil é, reconhecidamente, donatário de um dos recursos hídricos mais importantes do planeta possuindo uma tarefa expressiva, pois ocupa quase metade da área da América do Sul, detém 60% da bacia amazônica, que escoar cerca de 1/5 do volume de água doce do mundo. Tamanha abundância acaba por ser um diferencial importante em tempos de escassez planetária de água, trazendo consigo a responsabilidade de gestão estratégica deste patrimônio (ANA, 2014). Neste âmbito, o Brasil ao longo de décadas tem criado meios para melhorar e preservar a qualidade da água em seu território, um deles, a resolução 357 do CONAMA que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes e dá outras providências, esta resolução também dispõe dos limites de alguns compostos orgânicos em água incluindo alguns pesticidas, Tabela 1 (CONAMA, 2014).

Tabela 1. Alguns parâmetros orgânicos (pesticidas) das águas doces de classe 1 extraídos da resolução 357 do CONAMA.

Parâmetros	Valor máximo
Alacloro	20 µg L ⁻¹
Aldrin + Dieldrin	0,005 µg L ⁻¹
Atrazina	2 µg L ⁻¹
Carbaril	0,02 µg L ⁻¹
Clordano (cis + trans)	0,04 µg L ⁻¹
2-Clorofenol	0,1 µg L ⁻¹
2,4-D	4,0 µg L ⁻¹
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	0,1 µg L ⁻¹
2,4-Diclorofenol (produção de pesticidas)	0,3 µg L ⁻¹
DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDE + p,p'-DDD)	0,002 µg L ⁻¹
Dodecacloro pentaciclodecano	0,001 µg L ⁻¹
Endossulfan (Σ + Σ+ sulfato)	0,056 µg L ⁻¹
Endrin	0,004 µg L ⁻¹
Glifosato	65 µg L ⁻¹
Gution	0,005 µg L ⁻¹
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,01 µg L ⁻¹
Hexaclorobenzeno	0,0065 µg L ⁻¹
Lindano (Σ-HCH)	0,02 µg L ⁻¹
Malation	0,1 µg L ⁻¹
Metolacloro	10 µg L ⁻¹
Metoxicloro	0,03 µg L ⁻¹
Paration	0,04 µg L ⁻¹
Pentaclorofenol	0,009 mg L ⁻¹
Simazina	2,0 µg L ⁻¹
2,4,5-T	2,0 µg L ⁻¹
Toxafeno	0,01 µg L ⁻¹
2,4,5-TP	10,0 µg L ⁻¹
Tributilestanho	0,063 µg L ⁻¹ TBT
Trifluralina	0,2 µg L ⁻¹

Fonte: CONAMA, 2014.

Observando a importância da água, a sua contaminação é um dos principais problemas da atualidade com diferentes fontes contaminantes, naturais e antropogênicas. Dentro das fontes antropogênicas se enquadram os efluentes domésticos, industriais e agrícolas. A presença de muitos contaminantes orgânicos em águas residuais, águas superficiais e águas subterrâneas como resultado de solo contaminado, os escoamentos agrícolas, de efluentes industriais e de vazamentos de compostos perigosos armazenados representam uma séria ameaça a saúde pública, pois a maior parte deles são tóxicos, de desregulação endócrina, mutagênica ou potencialmente cancerígenos para os seres humanos, animais e vida aquática em geral (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014). Neste contexto, as indústrias químicas e de pesticidas são consideradas as maiores produtoras de efluentes perigosos por conterem substâncias tóxicas e não biodegradáveis que podem persistir no ambiente mesmo após os tratamentos convencionais (GOZZI et al., 2012).

Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), pesticidas são substâncias utilizadas na produção, colheita ou no armazenamento de alimentos. Esta definição também compreende substâncias utilizadas no combate a insetos domésticos ou quaisquer agentes preventivos à ação de vetores de doenças que possam ser transmitidas ao homem ou animais domésticos. Substâncias usadas como reguladoras no crescimento de plantas, agentes desfolhantes e dessecantes são também denominadas pesticidas (GALLI et al., 2006). Devido ao aumento da demanda por alimentos, o uso de pesticidas é uma prática comum na agricultura e seus benefícios no sentido de garantir e aumentar a produção são inquestionáveis. Historicamente, quando o homem iniciou as atividades agrícolas deu-se início a infestação e ao desenvolvimento de pragas e doenças, surgindo preocupações quanto ao seu controle para conservação dos recursos obtidos e alimentos (VAZ et al., 1996).

Segundo Newman (1979), os primeiros esforços para controlar quimicamente os insetos, pragas ou micro-organismos deram-se pelo uso de substâncias tóxicas de ocorrências naturais como mercúrio, enxofre e extratos de plantas como nicotina e piretróides. A partir de 1939, deu-se início a era dos modernos pesticidas sintéticos, com a descoberta das propriedades inseticidas do DDT [1,1,1-tricloro-2bis-(p-clorofenila)-etanol], um organoclorado com alta capacidade inseticida (VAZ et al., 1996). Muitos pesticidas, principalmente das classes dos organoclorados e organofosforados que são as mais tóxicas existentes, tiveram seu uso proibido devido à possibilidade de favorecerem a formação de tumores cancerígenos, assim como vários outros problemas à saúde humana e ao meio ambiente (GALLI et al., 2006). Basicamente, os pesticidas são usados na agricultura com os objetivos de: obtenção de grandes produções com altas produtividades, boa qualidade dos

produtos, redução do trabalho e minimização de gastos com energia. Pesticidas são substâncias que podem ser letais aos organismos alvos ou, de outra forma, controlar seu crescimento, por exemplo, interferindo sobre o sistema reprodutivo. Existem várias categorias de pesticidas (MELO et al., 2010), como listadas na Tabela 2.

Tabela 2: Tipos de pesticidas e organismos alvos de sua ação

Tipo de pesticida	Organismo alvo
Acaricida	Cupins
Algicida	Algas
Avicida	Pássaros
Bactericida	Bactérias
Desinfetante	Micro-organismos
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas daninhas
Inseticida	Insetos
Larvicida	Larvas de insetos
Moluscicida	Caracóis, lesmas
Nematicida	Nematóides
Piscicida	Peixes
Rodenticida	Roedores

Fonte: MELO et al., 2010.

Verificado a importância do uso de agrotóxicos no setor agrícola, no Brasil, o agronegócio ocupa uma posição de destaque na economia, em 2011 as exportações agrícolas brasileiras totalizaram um superávit comercial de US\$ 94,6 bilhões e os EUA situaram-se em US\$ 77,5 bilhões de dólares (BRASIL, 2011). A contribuição do agronegócio, que tem a soja como principal produto no Produto Interno Bruto (PIB), é de cerca de 22% (BRASIL, 2011). Como a produção agrícola no Brasil é enorme, a necessidade do uso de defensivos agrícolas é notável e de acordo com o SINDAG (Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola) uma grande parte do comércio agrícola corresponde ao mercado de herbicidas (SINDAG, 2014). No entanto, os usos desses compostos têm causado uma série de problemas de saúde humana com registro de mais de 5.000 casos de intoxicação e aproximadamente 170 mortes no país em 2009 (SINITOX, 2014). Como o Brasil é um país de economia agrícola e

com o maior potencial de expansão de área cultiváveis, com 328 milhões de hectares ainda disponíveis para a agricultura seguido da Rússia com 88 milhões de hectares e Estados Unidos com 81 milhões de hectares (MELO et al., 2010), apresenta um aumento gradativo no consumo de agrotóxicos, com base nos dados do IBAMA, em 2012 houve uma venda em torno de 478 mil toneladas de ingredientes ativos e em 2013 a venda alcançou em torno de 496 mil toneladas de ingredientes ativos com ranking apresentado na Tabela 3, em que verifica-se na primeira posição em venda o herbicida glifosato (IBAMA, 2014). Atualmente, o estado que ocupa o primeiro lugar no ranking de vendas de produtos agrotóxicos (tonelada de ingrediente ativo) no Brasil é o Mato Grosso, estado localizado no centro-oeste brasileiro (IBAMA, 2014).

Tabela 3. Os 10 ingredientes ativos mais vendidos no Brasil em 2013.

Ingrediente Ativo	Vendas (ton. IA)	Ranking
Glifosato e seus sais	185.956,13	1º
2,4-D	37.131,43	2º
Atrazina	28.394,91	3º
Óleo mineral	28.347,06	4º
Acefato	22.355,41	5º
Óleo vegetal	14.318,35	6º
Clorpirifós	13.084,62	7º
Metomil	8.533,26	8º
Mancozebe	8.419,01	9º
Imidacloprido	7.940,82	10º

Fonte: IBAMA, 2014.

Outro estado do Brasil com potencial agrícola é o Mato Grosso do Sul, também localizado na região centro-oeste. Este estado apresenta o mesmo perfil de venda de agrotóxicos do Brasil, com maior quantidade de herbicidas (cerca de 17 mil toneladas de ingredientes ativos), seguido de inseticidas (cerca de 3 mil toneladas de ingredientes ativos) e fungicidas (cerca de 1,5 mil toneladas de ingredientes ativos) vendidos em 2013 (IBAMA, 2014). Como no Brasil, o estado de Mato Grosso do Sul também tem entre os três principais ingredientes ativos vendidos o glifosato seguido do 2,4D e da atrazina, Tabela 4 (IBAMA, 2014).

Tabela 4. Alguns ingredientes ativos vendidos no estado de Mato Grosso do Sul no ano de 2013.

Ingrediente Ativo	Tonelada
glifosato	10.732,13
2,4-D	2.223,16
atrazina	1.355,71
acefato	1.043,55
óleo mineral	806,40
dicloreto de paraquate	672,43
metomil	580,34
imidacloprido	578,27
carbendazim	575,57
tebutiurom	273,89
ametrina	189,67
clorimurom-etílico	13,83

Fonte: IBAMA, 2014.

Todos os pesticidas compartilham a propriedade comum de bloquear um processo metabólico vital dos organismos devido a sua toxicidade. Estes compostos, porém, são potencialmente tóxicos ao homem, podendo causar efeitos adversos ao sistema nervoso central e periférico, ter ação imunodepressora ou ser cancerígeno (ECOBICHON, 1993). Em geral, essas consequências são condicionadas por fatores intrinsecamente relacionados, tais como o seu manuseio inadequado, a alta toxicidade de certos produtos, a falta de utilização de equipamentos de proteção e a precariedade dos mecanismos de vigilância (OLIVEIRA-SILVA et al., 2001).

As aplicações indiscriminadas desses compostos pelos agricultores podem resultar em graves problemas de contaminação da biodiversidade. A transferência desses pesticidas do solo para a água ocorre principalmente pelo escoamento superficial e por lixiviação. No processo de escoamento superficial, os agrotóxicos contaminam as águas superficiais e no de lixiviação, as águas subterrâneas. Além de intoxicar diretamente os agricultores, eles ainda podem ampliar o seu processo de contaminação até as populações dos grandes centros urbanos através dos resíduos presentes nas águas superficiais e subterrâneas quanto nos alimentos (RITTER, 1990). Devido aos mananciais serem fontes de água potável, muitas agências de controle ambiental têm imposto legislações rígidas a respeito da qualidade dessas

águas. No campo, também é observado o descarte incorreto das embalagens vazias de pesticidas, acarretando o seu acúmulo no meio ambiente durante muitos anos, devido a difícil decomposição do material que os contêm, principalmente quando submersos (BULL & HATTAWAY, 1986). A extrema persistência de alguns pesticidas os transformam em contaminantes em ambientes terrestres e aquáticos por muitos anos (DIHAM, 1993), havendo com isso a necessidade de monitoramento e tratamento constante dos níveis de resíduos presentes nos mais variados produtos.

O desenvolvimento de programas de monitoramento ambiental para gerações de informações que permitam ações para minimizar a poluição da água são necessários, no entanto, isso implica em um custo elevado e consomem muito tempo, devido ao grande número de análises que devem ser realizadas (RIBEIRO et al., 2007). Atualmente, há diversos trabalhos que demonstram a ocorrência de micropoluentes, como pesticidas, em diversas matrizes de água (LUO et al., 2014). Alguns estudos avaliaram a potencialidade de contaminação de alguns pesticidas em determinadas regiões do Brasil. Em Primavera do Leste – MT, DORES & FREIRE (2001) avaliaram como potenciais contaminadores de águas subterrâneas a atrazina e seus metabólicos dentre outros pesticidas utilizados na região. O risco de contaminação ambiental relacionado ao tebutiuram foi avaliado na região da microbacia do córrego Espreado, localizado na cidade de Ribeirão Preto no estado de São Paulo, onde foi detectada a presença de tebutiuram em todas as amostras analisadas em um período de monitoramento realizado entre 1995 e 1999 (GOMES et al., 2001). MILHOME & COLABORADORES (2009) consideraram os pesticidas atrazina, imidacloprido, metalacloror, nicosulfuram, tiametoxan, azoxistrobina, 2,4D, metamidofós, propiconazole e triazofós de alto potencial de contaminação para águas subterrâneas e os pesticidas clorpirifós, difenoconazol, paraquat e propiconazole de alto potencial de contaminação para águas superficiais na região do Baixo Jaguaribe, Ceará. No estado de Mato Grosso do Sul, DORES & CALHEIROS (2008) detectaram a contaminação da bacia do rio Miranda por agrotóxicos, com a presença do pesticida DDT e metabólitos (lembrando que o DDT tem seu uso proibido no Brasil) em sedimentos da bacia do rio, em que também foi detectado em todas as amostras analisadas os ingredientes ativos dieldrin e lambda cialotrina. Esses resultados mostram a necessidade de desenvolver novas formas de cultivos a fim de preservar o pantanal sul-mato-grossense.

No Brasil, após intenso trabalho de conscientização dos produtores rurais por quase uma década, criou-se o hábito da tríplice lavagem das embalagens vazias dos pesticidas pelos agricultores antes de devolvê-las às empresas responsáveis, revendas, e por fim o

recolhimento realizado pelo INPEV (Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias), esse procedimento evita a contaminação do ambiente por descarte inadequado de embalagens de agrotóxicos. No entanto, ainda há resistência por parte dos agricultores na implantação de sistemas de tratamento para resíduos de equipamentos provenientes de suas lavagens devido ao custo operacional elevado. Esse quadro demonstra que é necessário o desenvolvimento de metodologias para evitar a contaminação ambiental por pesticidas em âmbito nacional, já que várias regiões apresentaram altos potenciais de contaminação por agrotóxicos e, quanto à existência de áreas contaminadas, faz-se necessário estudar e propor novas metodologias de tratamento. Como no Brasil, incluindo o estado de Mato Grosso do Sul, necessita de mais estudos e de novas propostas que minimizam os problemas ambientais causados por agrotóxicos, alguns pesticidas (Figura 1) serão estudados neste trabalho.

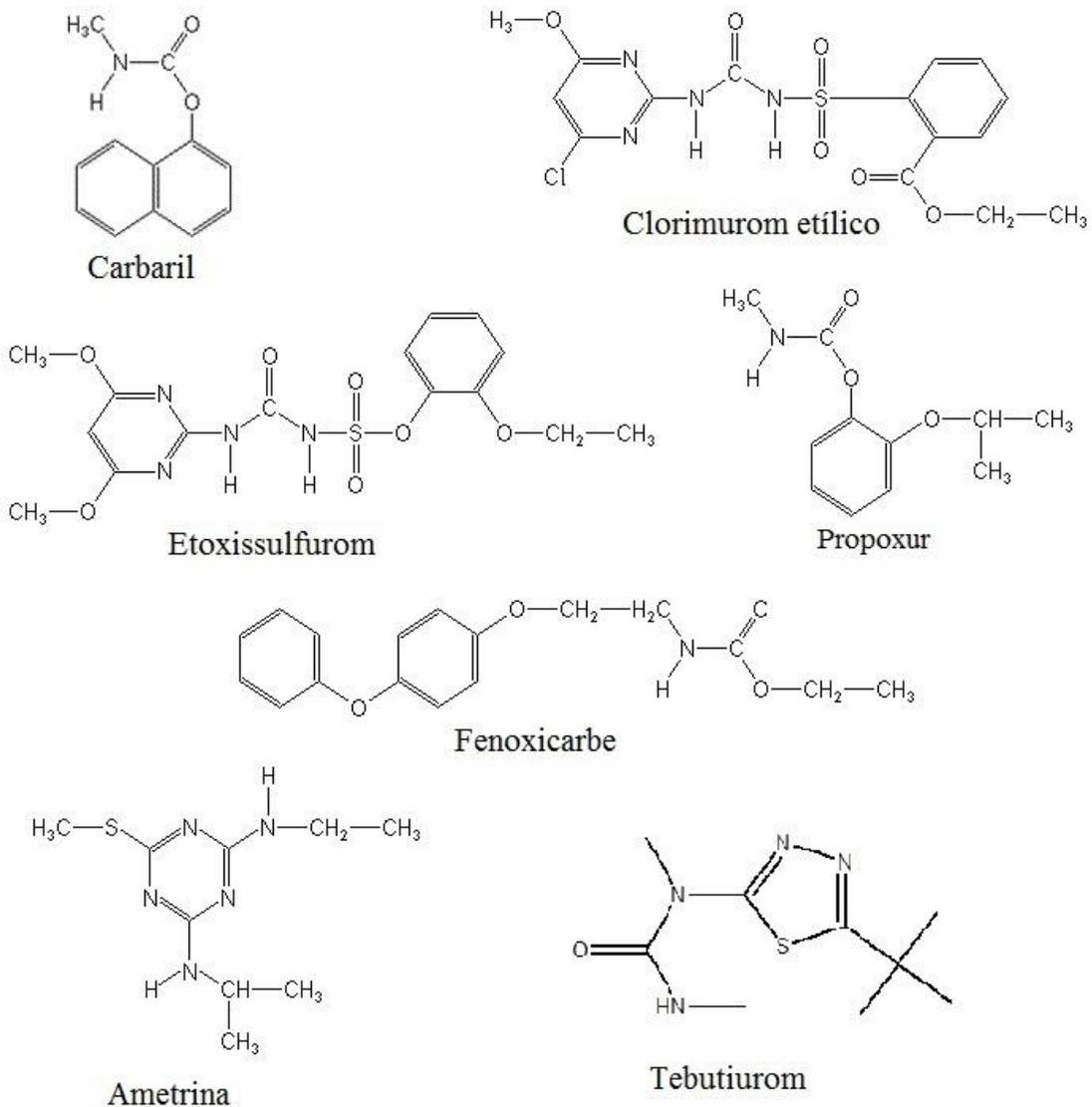


Figura 1. Estrutura dos pesticidas estudados

Um dos pesticidas estudados neste trabalho é o carbaril, um inseticida pertencente ao grupo químico metilcarbamato de naftila com fórmula molecular $C_{12}H_{11}NO_2$ e nome segundo a IUPAC de 1-naftilo metilcarbamato. O composto é usado com aplicação foliar nas culturas de abacaxi, abóbora, alho, banana, batata, cebola, couve-flor, feijão, maçã, pastagem, pepino, repolho e tomate, este inseticida pode ser encontrado como ingrediente ativo do Sevin 480 SC[®] e Sevin 850 WP[®] (MAPA, 2014). Ele é altamente tóxico com classificação toxicológica classe II (ANVISA, 2014). Possui a fórmula estrutural mostrada na Figura 1.

Com o nome técnico clorimurom etílico, outro pesticida estudado neste trabalho, o etil 2-(4-cloro-6-metoxipirimidin-2-ilcarbamoilsulfamoil) benzoato pode ser encontrado como ingrediente ativo do Clorim[®], Clorimurom Master Nortox[®] e Caput[®]. Possui fórmula molecular $C_{15}H_{15}ClN_4O_6S$ e pertence à classe das sulfoniluréias. Possui a fórmula estrutural mostrada na Figura 1. O Clorimurom Etílico é empregado como aplicação de pós-emergência das plantas infestantes na cultura de soja (MAPA, 2014). É classificado como produto medianamente tóxico, grupo III (ANVISA, 2014).

O herbicida etoxissulfurom, com nome IUPAC de 1-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-3-(2-etoxifenoxisulfonil) ureias pode ser encontrado como ingrediente ativo do Gladium[®]. Possui fórmula molecular $C_{15}H_{18}N_4O_7S$ e pertence à classe das sulfonilureias, sua fórmula estrutural está apresentada na Figura 1. Este herbicida é utilizado como aplicação pré e pós-emergências em plantas infestantes nas culturas de arroz e cana de açúcar (MAPA, 2014). É classificado como produto medianamente tóxico, grupo III (ANVISA, 2014).

Será estudado o inseticida propoxur, um pesticida muito comum, encontrado em várias formulações comerciais como Propoxil[®] e Bolfo[®]. Com nome segundo a IUPAC 2-isopropoxifenil metilcarbamato pertence à classe metilcarbamato de fenila e possui a fórmula molecular $C_{11}H_{15}NO_3$ e fórmula estrutural apresentada na Figura 1. É classificado como produto altamente tóxico, grupo II (ANVISA, 2014).

O Fenoxicarbe é um inseticida sem registro no Brasil que também será estudado, pertence à família dos carbamatos e possui fórmula molecular $C_{17}H_{19}NO_4$ e sua fórmula estrutural está apresentada na Figura 1.

A ametrina (N2-etil-N4-isopropil-6-metiltio-1,3,5-triazina-2,4-diamina) é um herbicida que será estudado neste trabalho, pertence ao grupo químico das triazinas e possui fórmula molecular $C_9H_{17}N_5S$ e fórmula estrutural apresentada na Figura 1. Pode ser encontrado como ingrediente ativo de várias formulações comerciais registradas no MAPA como o Gesapax[®]. É empregado na aplicação pré e pós-emergenciais das plantas infestantes

nas culturas de abacaxi, algodão, banana, café, cana de açúcar, citrus, mandioca, milho e uva (MAPA, 2014). É considerado medianamente tóxico, classe III (ANVISA, 2014).

Outro herbicida estudado neste trabalho é o tebutiurom, 1-(5-terc-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetilureia, pertencente ao grupo químico das ureias sendo encontrado como ingrediente ativo de diversas formulações comerciais registradas no Brasil como o Combine[®]. Ele possui fórmula molecular $C_9H_{16}N_4OS$ e fórmula estrutural apresentada na Figura 1. É feita sua aplicação em pré-emergência das plantas infestantes na cultura de cana de açúcar e pastagens (MAPA, 2014). Este pesticida é altamente tóxico com classificação toxicológica classe II (ANVISA, 2014).

1.1. Tratamento de resíduos contendo agrotóxicos

Em geral, os resíduos industriais são tratados por métodos convencionais e podem ser divididos em dois grupos: métodos baseados na transferência de fase e outros, chamados processos oxidativos, baseados na destruição dos poluentes. Os métodos envolvendo transferência de fase reduzem significativamente o volume do meio contaminado, entretanto, baseiam-se somente na transferência de fase do contaminante, sem que ele seja realmente destruído. Assim, são obtidas duas fases, uma contendo água limpa e outra pelo resíduo contaminante concentrado. Dentre esses processos pode-se citar: precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, uso de membranas, entre outros disponíveis. Em todos esses casos o contaminante não é destruído, apenas concentrado, o que gera problemas na sua disposição.

Dentre os métodos oxidativos, os sistemas biológicos têm sido empregados, por meio de lodos ativados e lagoas facultativas. Mas, em resíduos de agrotóxicos, devido ao seu caráter não biodegradável, estes processos apresentam uma baixa eficiência de degradação e são processos demorados, demandando muito tempo para destruição das substâncias (ESPOSITO et al., 1998 & HÜGÜL et al., 1999). Sistemas de incineração podem ser utilizados na destruição de resíduos contendo agrotóxicos, entretanto, processos conduzidos de maneira inadequada podem levar a geração de subprodutos de efeito carcinogênico elevado (ex. dioxinas e furanos), o que faz com que, embora eficiente, sua utilização seja motivo de resistência (STANMORE, 2004). Além do alto custo para instalação e operação de incineradores em pequenas indústrias, o transporte para locais com instalações de incineradores de grande porte também fica oneroso, elevando o custo do tratamento (RICHARDSON, 1998).

No campo, o único método regulamentado no Brasil é por ozonização, aplicado apenas para empresas de aviação agrícola. Neste método se utiliza um ozonizador de capacidade mínima de produção de um grama de ozônio por hora por período mínimo de 6 horas, para cada carga de quatrocentos e cinquenta litros de restos e sobras de agrotóxicos remanescentes da lavagem e limpeza das aeronaves e equipamentos (MAPA, 2014)

1.2. POAs – Processos Oxidativos Avançados

Em decorrência das consequências trazidas pelo uso de agrotóxicos, houve a necessidade de desenvolver métodos de tratamento de águas contaminadas e resíduos provenientes destas substâncias. Neste contexto, os POAs têm atraído grande interesse tanto da comunidade científica quanto da industrial. Eles são definidos como os processos baseados na formação de radical hidroxila (HO^\bullet), espécie química altamente oxidante. Devido ao seu alto potencial padrão de redução, este radical é capaz de oxidar ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos, mineralização (LEGRINI et al., 1993 & MACHULEK Jr et al., 2013).

Os POAs podem ser classificados em duas principais classes: processos homogêneos e processos heterogêneos. Os processos homogêneos apresentam formas diferentes quanto ao modo da geração dos radicais hidroxila, podendo ser classificados em duas classes: com ou sem o uso da radiação UV. Nesse último caso, destaca-se o processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, denominado processo Fenton. Porém, o processo se torna mais eficiente para a mineralização de efluentes se a reação de Fenton for fotocatalisada ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, H_2O_2 , UV-vis), comumente chamada de reação foto-Fenton (LEGRINI et al., 1993 & PIGNATELLO et al., 2006). Dentre os POAs heterogêneos, destaca-se o processo com TiO_2 , um catalisador na geração de radicais hidroxilas, promovendo a oxidação da espécie orgânica e sua mineralização (MACHULEK Jr et al., 2013).

1.3. Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada

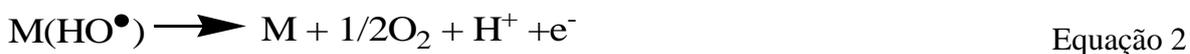
A partir da última década, a eletroquímica oferece uma nova tecnologia de processos oxidativos avançados que permite reduzir as reações laterais e os parâmetros operacionais restritivos, aumentando conseqüentemente a eficiência de degradação dos compostos orgânicos. Nos processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) os radicais HO^\bullet podem ser produzidos por oxidação direta (BRILLAS et al., 2005 & FLOX et al., 2005),

indireta (OTURAN 2000 & OTURAN et al., 2001) e combinada (FOCKEDEY & VAN LIERDE, 2002 & SIRÉS et al., 2007).

Os principais métodos pertencentes a este grupo são: oxidação anódica, eletrogeração de oxidantes, eletro-Fenton, fotoeletro-Fenton, peroxicoagulação e fotoperoxi-coagulação.

1.3.1. Oxidação Anódica (OA)

A oxidação anódica (OA) é um dos métodos eletroquímicos mais comuns no tratamento de água contendo compostos orgânicos. Nele, compostos orgânicos contidos em solução são oxidados por transferência direta de carga no ânodo (M) e com alta densidade de corrente, a maioria dos compostos são destruídos por radicais hidroxila adsorvidos na superfície do eletrodo (Equação 1). No entanto, a oxidação do composto orgânico através do radical hidroxila sofre a competição de reações paralelas com oxidação direta a O₂ (Equação 2) ou a recombinação a peróxido (Equação 3) (OTURAN & BRILLAS, 2007; KAPALKA et al., 2008; BORRÀS et al., 2013).



A oxidação de compostos orgânicos é bastante ineficaz quando utiliza eletrodos clássicos como Pt, SnO₂, IrO₂ ou RuO₂, no entanto, quando um eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) é utilizado verifica-se uma maior eficiência (BRILLAS et al., 2007 & BRILLAS et al., 2009). Este comportamento foi verificado utilizando uma alta densidade de corrente, em que a espécie reativa DDB(HO[•]) é produzida em quantidade muito maior do que a espécie Pt(HO[•]) no eletrodo de Pt (BRILLAS et al., 2009). Pode-se observar que o comportamento eletroquímico e químico do HO[•] adsorvido na superfície do anodo é dependente da sua interação com a superfície do anodo. Quando a interação eletrodo-HO[•] é forte, há uma alta tendência de desprendimento de oxigênio e uma baixa reatividade com composto orgânico, esse comportamento é típico dos chamados eletrodos ativos, como o eletrodo de Pt. Se a interação eletrodo-HO[•] é fraca, a tendência de desprendimento de

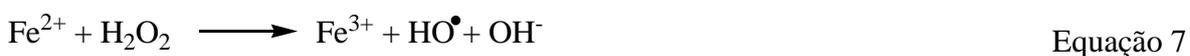
oxigênio é baixa e a reatividade com composto orgânico é alta, esses eletrodos são chamados não ativos, como o eletrodo de DDB (KAPALKA et al., 2008).

1.3.2. Eletro-Fenton (EF), fotoeletro-Fenton (FEF) e fotoeletro-Fenton solar (FEFS)

Dentre os processos eletroquímicos de oxidação avançada, aqueles com base na reação de Fenton estão surgindo com tecnologia para tratamento de água. Ao longo da última década, este processo tem se desenvolvido significativamente apresentando eficiência no tratamento de água contendo pesticidas, corantes orgânicos sintéticos entre outros poluentes (BRILLAS et al., 2009). O processo Fenton, descrito primeiramente em 1894, é um processo atrativo para o tratamento de resíduos contendo agrotóxicos, pois pode degradar vários compostos orgânicos. Entretanto, a reação Fenton, é limitada pelo pH, sendo um processo predominantemente reativo em meio ácido (HSUEH et al., 2005).

O processo eletro-Fenton baseia-se na eletrogeração contínua de H_2O_2 (Equação 4) em solução ácida através da reação de redução de oxigênio gasoso no cátodo, com ótima produção de H_2O_2 em cátodos carbonáceos como feltro de carbono ou eletrodo de difusão de O_2 (OTURAN & BRILLAS, 2007 & BRILLAS et al., 2009).

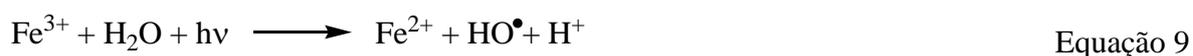
Porém, ocorrem reações paralelas, como a reação de redução do H_2O_2 e o seu desproporcionamento na solução que podem diminuir a disponibilidade de H_2O_2 e a eficiência do processo (Equações 5 e 6) (BRILLAS et al., 2009). Na utilização deste processo, junto com a solução em que é realizada a eletrogeração de H_2O_2 , é realizada a adição de um catalisador, Fe^{2+} , para a geração de HO^\bullet em grandes quantidades através da reação de Fenton (Equação 7) (OTURAN & BRILLAS, 2007 & BRILLAS et al., 2009).



No sistema eletroquímico, a reação de Fenton tem vantagem sobre a convencional porque os íons Fe^{2+} são regenerados por meio da redução do íon Fe^{3+} no cátodo (Equação 8) aumentando a eficiência do método (OTURAN & BRILLAS, 2007).



Uma variação desse método é chamada de fotoeletro-Fenton, em que a solução tratada é irradiada por uma fonte de luz UV artificial ou natural (sol) que causa um aumento na capacidade de oxidação quando comparado com eletro-Fenton, essa melhora pode ser atribuída a regeneração de Fe^{2+} a partir da reação de foto-Fenton (Equação 9), o que aumenta a quantidade de radicais hidroxila formado na solução e a fotólise do H_2O_2 (Equação 10) o que também aumenta a quantidade de radicais hidroxila formado no sistema (PIGNATELLO et al., 2006 & OTURAN & BRILLAS, 2007). No entanto, o processo fotoeletro-Fenton apresenta um alto custo energético por utilizar fontes de radiação UV artificial. Porém esse problema pode ser contornado quando se utiliza luz solar como fonte de irradiação, conhecido como fotoeletro-Fenton solar (FEFS). O método FEFS demonstrou eficiência no tratamento de águas contendo contaminantes orgânicos como pesticidas, corantes e fármacos (SALAZAR et al., 2012; EL-GHENYMY et al., 2013; PIPI et al., 2014).



1.4. O papel do radical hidroxila nos POAs e PEOAs

Como expostos nos itens anteriores, pode-se perceber que o radical hidroxila exerce o papel mais importante no processo de tratamento de água quando se utilizam os POAs ou PEOAs. Porém, o papel do HO^\bullet nos POAs ainda está em discussão, devido ao seu tempo de vida curto e concentrações relativamente baixas destas espécies tornando difícil a sua detecção (LUO et al., 2009 & MARIN et al., 2011). Assim, métodos indiretos são utilizados para determinar a constante de velocidade de reação e concentrações estáveis do radical HO^\bullet em solução (MARIN et al., 2011). Um método simples para a detecção do HO^\bullet pode ser o uso de radiólise pulsada ou fotólise por pulso de laser (laser flash photolysis-LFP). LFP é uma

técnica utilizada para estudar espécies transientes geradas por vários pulsos de luz intensas de nanosegundos a partir de uma fonte de laser pulsado, a monitoração do decaimento e espectro desta espécie transiente é realizada através de espectroscopia de absorção. Um método particularmente conveniente para estudar a reatividade do radical hidroxila utilizando LFP é gerar o HO[•] por fotólise direta do 2-mercaptopiridina-N-óxido em acetonitrila e a utilização de trans-estilbeno para capturar o HO[•], o que resulta na formação de um aducto com pico de absorção característico em 390 nm (AVELINE et al., 1996 & DEMATTEO et al., 2005; POOLE et al., 2005; MARIN et al., 2011). As vantagens deste método são que ele evita a utilização de peróxido de hidrogênio como promotor do radical hidroxila, não gera outros radicais interferentes e permite a monitoração indireta da formação de HO[•] pela formação concomitante do radical pyriithiyl facilmente detectável em 490 nm (MARIN et al., 2011).

1.5. As aplicações dos processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) nos tratamento de águas contendo resíduos orgânicos

Como mencionado, a água é um dos bens mais preciosos para a humanidade na terra, pois, sua importância transcende o valor financeiro. No entanto, o homem não tem se preocupado com a preservação e manutenção de mananciais ao longo dos anos. Essa preocupação se iniciou nas últimas décadas, quando a escassez de água assolou grandes centros urbanos, agrícolas e industriais. Um exemplo recente deste problema é o estado de São Paulo, o qual vem enfrentando uma das maiores estiagens da história do Estado, provocando a falta de água e conseqüentemente o seu racionamento. Além dos problemas climáticos que podem afetar a distribuição de água, também existem problemas causados pelo homem, onde ele provoca a contaminação de fontes de água como rios, lagos, lençóis freáticos e até aquíferos, através de atividades industriais, agrícolas e domésticas (GOZZI et al., 2012 & BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014).

Para solucionar estes problemas, houve a necessidade de desenvolver técnicas que diminuíssem o volume de água utilizada e métodos eficazes de tratamento de águas residuais antes dos descartes. Neste âmbito, os métodos convencionais de tratamento de água nem sempre são eficazes, como no caso de águas que contém micropoluentes tóxicos e/ou recalcitrantes. Pesticidas estão entre estes poluentes orgânicos persistentes (POPs) despertando grande interesse, pois, são encontrados no meio ambiente aquático. Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) e os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) surgiram e vem se desenvolvendo com o intuito de resolver os problemas

de tratamentos de águas residuais contendo POPs, os resultados obtidos tem demonstrado eficiência na descontaminação apontando o caminho do sucesso para resolver estes problemas (OTURAN & BRILLAS, 2007; BAUTISTA et al., 2008; MACHULEK Jr et al., 2013; VASUDEVAN & OTURAN, 2014).

Atualmente, uma grande atenção tem sido dada aos PEOAs por sua segurança, compatibilidade ambiental, versatilidade, alta eficiência e possibilidade de automação (BRILLAS et al., 2009 & VASUDEVAN & OTURAN, 2014). Alguns grupos têm se destacado no desenvolvimento e aplicações de PEOAs, como o grupo do Dr. Enric Brillas da Universidade de Barcelona e o Dr. Mehmet A. Oturan da Universidade Paris-Est, e é possível encontrar diversos trabalhos científicos publicados tratando do tema com aplicações em diferentes matrizes orgânicas incluindo pesticidas (BRILLAS et al., 2005; UMAR et al., 2010; EL-GHENYMY et al., 2013; PIPI et al., 2014). Alguns trabalhos relatando o tratamento de fármacos e corantes por processos eletroquímicos de oxidação avançada estão apresentados na Tabela 5 e 6, em que se pode verificar a eficiência dos processos em diferentes matrizes.

Tabela 5. Tratamento de fármacos utilizando PEOAs.

PEOA	Composto tratado	Anodo/cátodo	Observações finais	Referência
Eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton	Cloridrato de propranolol	Pt/EDG Pt/FC	Demonstraram que o processo fotoeletro-Fenton é mais eficiente na degradação do fármaco do que o processo eletro-Fenton porque há a ação da luz e o uso combinado de uma célula eletroquímica combinada Pt/EDG-Pt/FC levou a mineralização quase total para os processos estudados.	ISARAIN-CHAVÉZ et al., 2011
Fotoeletro-Fenton solar	Paracetamol	Pt/difusão de ar	Utilizando uma planta solar de fluxo contínuo de 10 L e sob condições ótimas (157 mg L ⁻¹ do fármaco, Na ₂ SO ₄ 0,05 M a 35 C°, fluxo de 180 L h ⁻¹ , irradiação de 32 W m ² , corrente de 5 A, 0,4 mM de Fe ²⁺ , pH 3 e 120 min de eletrólise) obtiveram 75% de mineralização do fármaco.	ALMEIDA et al., 2011
Eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton	Paracetamol	DSA/2cátodos de aço	Eletro-Fenton (98% de remoção do fármaco e 43% de remoção da demanda química de oxigênio) e fotoeletro-Fenton (97% de remoção do fármaco e 42% de remoção da demanda química de oxigênio) apresentaram a mesma eficiência na remoção do fármaco. As condições ótimas foram 0,087 mol m ⁻³ de Fe ²⁺ , 14,8 mol m ⁻³ de H ₂ O ₂ , e 38 A m ² para o processo fotoeletro-Fenton.	LUNA et al., 2012
Eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton	Flumequina	DDB/difusão de ar	Este estudo demonstrou que o processo fotoeletro-Fenton obteve a mineralização total do fármaco, 94-96%, enquanto o processo eletro-Fenton obteve a mineralização parcial com concentração ótima de Fe ²⁺ de 2 mmol L ⁻¹ .	GARCIA-SEGURA et al., 2012
Oxidação anódica	Sulfanilamida	DDB/aço	Demonstraram que o uso de DDB no tratamento de fármacos é eficiente. Verificaram dois tipos de células, dividida e não-dividida, sendo a dividida mais eficiente obtendo 97-98% de mineralização em Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ e pH 3. A taxa de degradação do fármaco foi similar na faixa de pH de 2 a 6 para as duas células.	EL-GHENYMY et al., 2013

Tabela 6. Tratamento de corantes utilizando PEOAs.

PEOA	Composto tratado	Anodo/ cátodo	Observações finais	Referência
Eletro-Fenton	Amarelo-sol FCF	Pt/carbono vítreo reticulado	Os estudos mostraram que o sistema eletro-Fenton promove a descoloração da solução e cerca de 97% ($0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+}) de mineralização após 180 min de eletrólise do corante estudado.	GHONEIM et al., 2011
Fotoeletro-Fenton	Corante azo vermelho ácido 29 (Cromótopo 2R)	DDB/difusão de ar	Demonstraram que o processo fotoeletro-Fenton é mais eficiente na mineralização do corante (244 mg L^{-1}) do que o processo eletro-Fenton porque há a ação da luz. Investigaram a influência da corrente e perceberam que quanto maior a corrente melhor é a eficiência, dentre as estudadas. As condições ótimas foram $0,5\text{-}1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} em pH 3.	ALMEIDA et al., 2012
Eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton	Corante azul básico BB41, amarelo básico BY28 e vermelho básico BR46	Pt/feltro de carbono	Os resultados apresentaram uma mineralização maior no processo fotoeletro-Fenton, no entanto, o estudo da viabilidade econômica demonstrou que o processo eletro-Fenton é mais vantajoso. Os tratamentos por eletro-Fenton apresentaram mineralizações de 93%, 86% e 77% para BB41, BY28 e BR46, respectivamente após 6 h de eletrólises. Os tratamentos por fotoeletro-Fenton apresentaram mineralizações de 99%, 93%, 85% e 77% para BB41, BY28, BR46 e mistura dos corantes, respectivamente após 5 h de irradiação.	BOUAFIA-CHERGUI et al., 2012
Eletro-Fenton	Vermelho de metila, alaranjado 2 e escarlate de Biebrich	Pt/feltro de carbono	Nas condições experimentais, as descolorações dos corantes ocorreram principalmente devido a redução eletroquímica dos mesmos no cátodo de feltro de carbono e após a descoloração, os subprodutos da redução foram oxidados por radicais hidroxila produzidos durante a reação de Fenton promovendo uma redução na demanda química de oxigênio.	FOURCADE et al., 2012
Fotoeletro-Fenton solar	Azul disperso 3	DDB/difusão de ar	O desempenho do processo fotoeletroFenton solar com Fe^{2+} e Cu^{2+} como co-catalisador foi estudado utilizando uma planta pré-piloto de $2,5 \text{ L}$ com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 em pH 3. As melhores condições encontradas foram $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , mineralizando totalmente o corante ao final da eletrólise.	SALAZAR et al., 2012

Dentre os compostos orgânicos estudados por PEOAs, também há vários trabalhos relatados na literatura que estudam e aplicam estes processos no tratamento de pesticidas. Em trabalho desenvolvido por BRILLAS et al. (2000) foi apresentado o processo de mineralização do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em pH 3 utilizando PEOAs como eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton utilizando um anodo de Pt e um cátodo de difusão de O_2 . Neste trabalho, utilizou-se uma célula eletroquímica não dividida com capacidade de 100 mL, um eletrodo de Pt com área de 10 cm^2 como anodo e dois tipos de eletrodos como cátodo, para oxidação anódica foi utilizado um eletrodo de grafite com 3 cm^2 e para os demais métodos um eletrodo de difusão de O_2 de carbono-PTFE. Uma solução contendo 230 ppm de 2,4-D e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 foi tratada sob agitação aplicando uma corrente de 100, 300 e 450 mA e a temperatura foi controlada em $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Nos sistemas que utilizavam a reação de Fenton foi adicionado FeSO_4 como fonte de Fe^{2+} (1 mmol L^{-1}) e nos sistemas fotoeletro-

Fenton, além do Fe^{2+} , foi utilizada uma lâmpada de luz negra fluorescente da Philips de 6 W com $\lambda_{\text{max}} = 360$ nm. Neste estudo, os autores alcançaram uma mineralização do composto orgânico após 4 h de eletrólise com corrente aplicada de 450 mA de 31%, 38%, 87% e 99% para oxidação anódica, oxidação anódica na presença de H_2O_2 eletrogerado, eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton, respectivamente. Estes resultados demonstraram a maior eficiência do sistema fotoeletro-Fenton devido à ação conjunta da luz no processo de degradação. O processo eletro-Fenton apresentou melhores resultados frente à oxidação anódica devido aos radicais hidroxilas formados na reação de Fenton, além dos radicais que são formados no anodo.

Para o mesmo composto, 2,4-D, foi reportado um estudo de sua degradação por BRILLAS et al (2007) o mesmo sistema eletroquímico do trabalho anterior foi utilizado contendo 217 ppm de 2,4-D. No entanto, no processo de oxidação anódica foi utilizado o eletrodo de grafite de 3 cm^2 como cátodo. Em todos os processos também foi utilizado um eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) com área de 3 cm^2 como anodo. Neste estudo, os autores alcançaram uma mineralização do composto orgânico após 4 h de eletrólise com corrente aplicada de 450 mA de 26%, 97%, 63%, 97%, 91 e 98% para oxidação anódica com Pt, oxidação anódica com DDB, eletro-Fenton-Pt, eletro-Fenton-DDB, fotoeletro-Fenton-Pt e fotoeletro-Fenton-DDB, respectivamente. Estes resultados corroboram com os resultados do trabalho anterior, com uma eficiência na mineralização maior para os sistemas fotoeletro-Fenton. No entanto, este estudo demonstra uma maior eficiência quando se utiliza o anodo de DDB, mostrando que a natureza do eletrodo influencia na eficiência do método. Este efeito é também observado em outros trabalhos (BRILLAS, et al., 2009 & SOLANO, et al., 2013).

Outros pesticidas também foram estudados por PEOAs, como o reportado por ERRAMI et al (2012). Neste trabalho foram estudados dois pesticidas, deltametrim e endosulfam e os autores utilizaram um sistema eletroquímico que consistia de uma célula eletroquímica de 100 mL contendo três eletrodos em que o anodo foi um eletrodo de DDB de 1 cm^2 e o cátodo foi um eletrodo de Pt, os eletrodos foram dispostos a uma distância entre eles de 1 cm. Um eletrodo de calomelano saturado foi utilizado como referência. Foram realizadas eletrólises de 75 mL de uma solução contendo 30 mg L^{-1} de deltametrim e 6 g L^{-1} de endosulfam com diferentes concentrações de NaCl e diferentes condições como pH e densidade de corrente. Neste trabalho, sob condições ótimas (1 g L^{-1} de NaCl, densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$), os autores alcançaram 81% de remoção do carbono orgânico dissolvido após 2 horas de eletrólise.

Em trabalho realizado por SALAZAR & URETA-ZAÑARTU (2012) foi reportado em um estudo da mineralização do fungicida triadimefon em água por eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton. O sistema eletroquímico utilizado pelos autores era formado por uma célula eletroquímica não dividida de 100 mL, um cátodo de carbono vítreo reticulado e uma malha de aço como anodo, ambos de 25 cm² de área, na presença de gás oxigênio borbulhado na solução. O eletrólito utilizado foi Na₂SO₄ em pH 3 e a concentração de Fe²⁺ foi variada. No sistema fotoeletro-Fenton foi utilizado uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão sem o filtro com $\lambda = 360$ nm. As condições ótimas encontradas neste trabalho foram: concentração de Fe²⁺ de 0,1 mmol L⁻¹, densidade de corrente de 20 mA cm⁻². Neste trabalho também se observou uma maior eficiência do sistema fotoeletro-Fenton.

Como pode ser verificado, nos últimos anos tem ocorrido um grande interesse na utilização de processos eletroquímicos de oxidação avançada para tratamento de água contendo poluentes orgânicos tais como fármacos (BRILLAS et al., 2005; WANG et al., 2011); corantes (RUIZ et al., 2011) e outros pesticidas (BORRÀS et al., 2010; GARCIA-SEGURA et al., 2011; ALVES et al., 2012).

2. OBJETIVOS

- ✓ Estudar a cinética de reação do radical hidroxila gerado por fotólise por pulso de laser e alguns pesticidas (carbaril, clorimuron etílico, etoxissulfurom, fenoxicarbe e do propoxur).
- ✓ Estudar o desempenho dos processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOA) tais como, oxidação anódica (OA), eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton (FEF) no tratamento de soluções aquosas contendo os herbicidas tebutiurum (padrão), em escala de laboratório (100 mL) e, OA, EF e fotoeletro-Fenton solar (FEFS) para o tratamento de soluções aquosa contendo tebutiurum comercial (Combine 500 SC[®]) e ametrina (Gesapax[®]) utilizando uma planta pré-piloto de 2,5 L. Bem como, identificar, através de métodos cromatográficos, os intermediários formados durante as degradações dos herbicidas citados, propor os mecanismos de degradações e estudar a cinética de mineralização dos herbicidas nos métodos utilizados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Determinação das constantes de velocidade de reação entre HO• e pesticidas por fotólise por pulso de laser

Utilizou-se uma metodologia baseada na geração de HO• através da fotólise de MNO (2-mercaptopiridina N-óxido) para determinar as constantes de velocidades dos pesticidas com esta espécie reativa de oxigênio (MARIN et al., 2011). As concentrações de MNO e t-estilbeno (TS) utilizadas nos experimentos foram 0,29 mmol L⁻¹ e 7,5 mmol L⁻¹ respectivamente. A solução contendo MNO, TS e competidor (naftaleno ou pesticidas) foram desaeradas usando um baixo fluxo de argônio antes da fotólise do MNO. A fotólise do MNO foi realizada usando um pulso de laser de 355 nm a 298 K e a reação do HO• com TS foi monitorada medindo a absorvância em 390 nm. Foi construído um gráfico usando a relação de Stern-Volmer para o padrão (naftaleno) e os pesticidas, a partir do qual determinou-se as constantes de velocidades de reação entre os pesticidas e o HO•.

Os experimentos de fotólise por pulso de laser foram realizados usando um espectrofotômetro da Luzchem Research LFP-111, localizado no laboratório do Prof. Dr. Frank H. Quina do IQ-USP. A excitação foi realizada com a terceira harmônica (355 nm; os pulsos simples foram de aproximadamente 10 ns de duração e a energia superior a 25mJ por pulso) de um laser de Nd:YAG Surelite II-10 da Continuum (Santa Clara, CA) (BRASLAVSKY et al., 2011 & MACHULEK Jr. et al., 2006). As soluções (2 mL) foram acondicionadas em uma cubeta de fluorescência (quartzo) de 1 cm de caminho óptico (Figura 2).

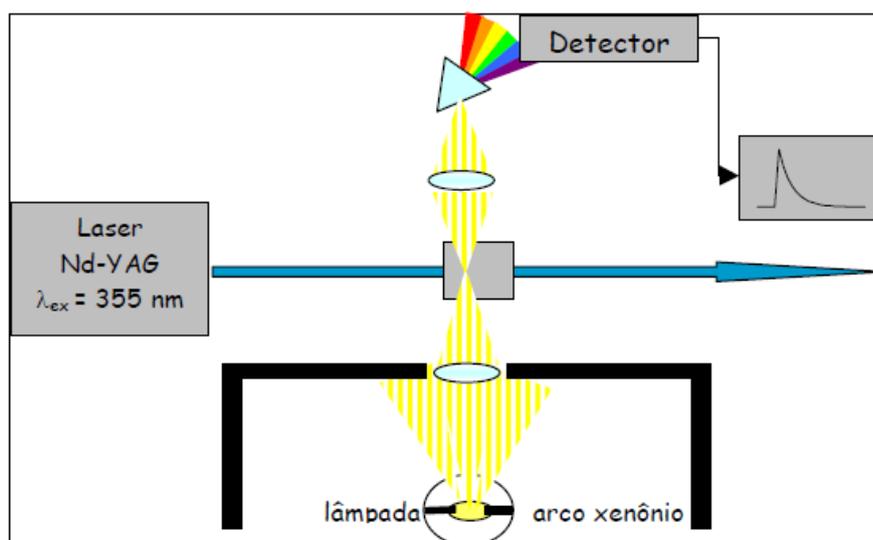


Figura 2. Sistema de fotólise por pulso de um laser de Nd:YAG, excitação sob terceira harmônica (355 nm) e monitoramento com uma lâmpada de arco de xenônio. (MACHULEK et al., 2006)

3.1.1. Reagentes

Os compostos carbaril – CB (99,8%), clorimurum etílico – CE (98,1%), etoxissulfurom – ES (97,7%), fenoxicarbe – FX (99,5%), propoxur – PP (99,8%), 2-mercaptopiridina N-óxido – MNO (99%), trans-estilbeno – TS (96%) e naftaleno – NAF (99%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. A acetonitrila utilizada como solvente era com grau de pureza para HPLC. Gás hélio com alto grau de pureza foi utilizado para desaerar a solução antes da fotólise.

3.1.2. Equipamentos

- Espectrofotômetro UV-Vis HP modelo 8452A (diodo array);
- Espectrofotômetro de fotólise por pulso de laser da Luzchem Research LFP-111. A excitação foi realizada com a terceira harmônica (355 nm; 25mJ por pulso) de um laser de Nd:YAG Surelite II-10 da Continuum (Santa Clara, CA).

3.2. Tratamento de água contendo herbicidas utilizando processos eletroquímicos de oxidação avançada

Todos os experimentos de degradação, escala de laboratório e planta pré-piloto foram realizados na cidade de Barcelona/Espanha no Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient – LEMA da Faculdade de Química da Universidade de Barcelona.

3.2.1. Tratamento em escala de laboratório

Soluções de 100 mL com concentrações de TBH em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ou LiClO_4 (LiClO_4 foi utilizado no estudo da formação dos íons provenientes dos heteroátomos existentes no TBH) sob agitação constante para homogeneização foram tratadas em uma célula não dividida equipada com cátodo de difusão de ar (carbono-PTFE) ou Pt e um anodo de Pt ou diamante dopado com boro (DDB) ambos com 3 cm^2 de área e separados por uma distância de 1 cm (Figura 3). A temperatura foi mantida constante a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ circulando água de um banho termostático no sistema de dupla camisa da célula. O anodo de DDB foi adquirido da Adamant Technologies (La-Chaus-de-Fonds, Switzerland). Antes do uso, o DDB foi polarizado por 60 min em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a 300 mA para remover impurezas da superfície. O cátodo de difusão de ar foi mantido com fluxo constante de ar de 1 mL min^{-1} para geração de H_2O_2 . Para experimentos de FEF utilizou-se como fonte de radiação uma lâmpada de fluorescência de luz negra (Philips TL/6W/08 $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$) posicionada a uma distância média de 6 cm da superfície da solução. Utilizou-se para aplicar a corrente elétrica um potenciostato/galvanostato da EG & G Instruments modelo 363 conectado a um multímetro digital da Demestres modelo 601BR.

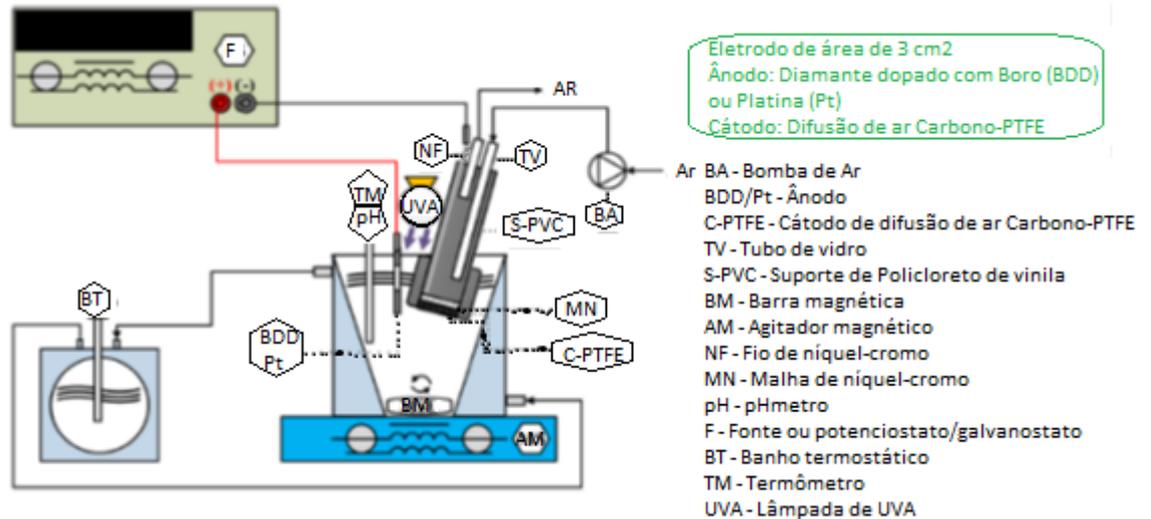


Figura 3. Esquema do sistema eletroquímico em escala de laboratório (Universidade de Barcelona).

3.2.2. Tratamento em planta pré-piloto de 2,5 L

Um esquema da planta pré-piloto usada no estudo da degradação dos herbicidas comerciais tebutiuron e ametrina utilizando DDB como anodo está exposto na Figura 4. Em cada experimento introduziu-se 2,5 L de solução dos respectivos herbicidas ou a mistura deles no reservatório e foi constantemente recirculada através da célula eletroquímica por uma bomba com um fluxo de 200 L h⁻¹, ajustado com um regulador de fluxo. A temperatura foi mantida constante em 35 °C pelos trocadores de calor. A corrente foi aplicada utilizando uma fonte EG & G Instruments modelo 363 conectado em um multímetro digital da Demestres modelo 601BR. O fotorreator solar utilizado foi uma caixa de policarbonato de 240 mm X 240 mm X 25 mm (volume irradiado de 600 mL), conectado com a saída da célula. A base é de espelho e inclinado 30° da horizontal para melhor coleta da luz solar direta. Figura 4B mostra o esquema da célula de um compartimento do tipo filtro-prensa usada como reator eletroquímico. Todos os componentes são de 80 mm X 120 mm separadas por uma vedação para evitar perdas de massa da solução. A câmara de O₂ foi construída em PVC e tem uma janela central de 40 mm x 50 mm (20 cm²) para contato da solução com a outra face do eletrodo e para entrada de O₂ na face contrária. Os eletrodos utilizados foram o anodo BDD adquirido da Adamant Technologies (La-Chaus-de-Fonds, Switzerland) e o cátodo de difusão de ar (carbono-PTFE), ambos com área de contato com a solução de 20 cm². O contato elétrico foi colocado entre a vedação e o eletrodo.

Soluções contendo herbicida em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ em pH natural, pH 4,2 da ametrina e pH 5,5 do tebutiuron, (OA) ou pH 3 (OA, EF e FEFS) com concentração de Fe²⁺

(EF e FEFS) foram tratadas sob diferentes intensidades de correntes utilizando água deionizada (Tabela 7). Todos os experimentos realizados na planta pré-piloto utilizando o processo fotoeletro-Fenton solar foram realizados na Faculdade de Química da Universidade de Barcelona (latitude: 41° 21' N e longitude: 2° 10' E) entre junho e agosto de 2014 por serem os meses com maior incidência de luz solar na cidade de Barcelona. A média da intensidade radiação UV (300 – 400 nm), determinada utilizando um radiômetro Kipp & Zonen CUV 5, foi 30-32 W m⁻² nas 3 primeiras horas de experimento, em torno de 20 W m⁻² nas duas horas seguintes e abaixo de 10 W m⁻² na última hora. Antes de iniciar os processos de tratamento, foram realizadas as caracterizações das formulações dos herbicidas comerciais para verificar a presença de metais (Tabela 8).

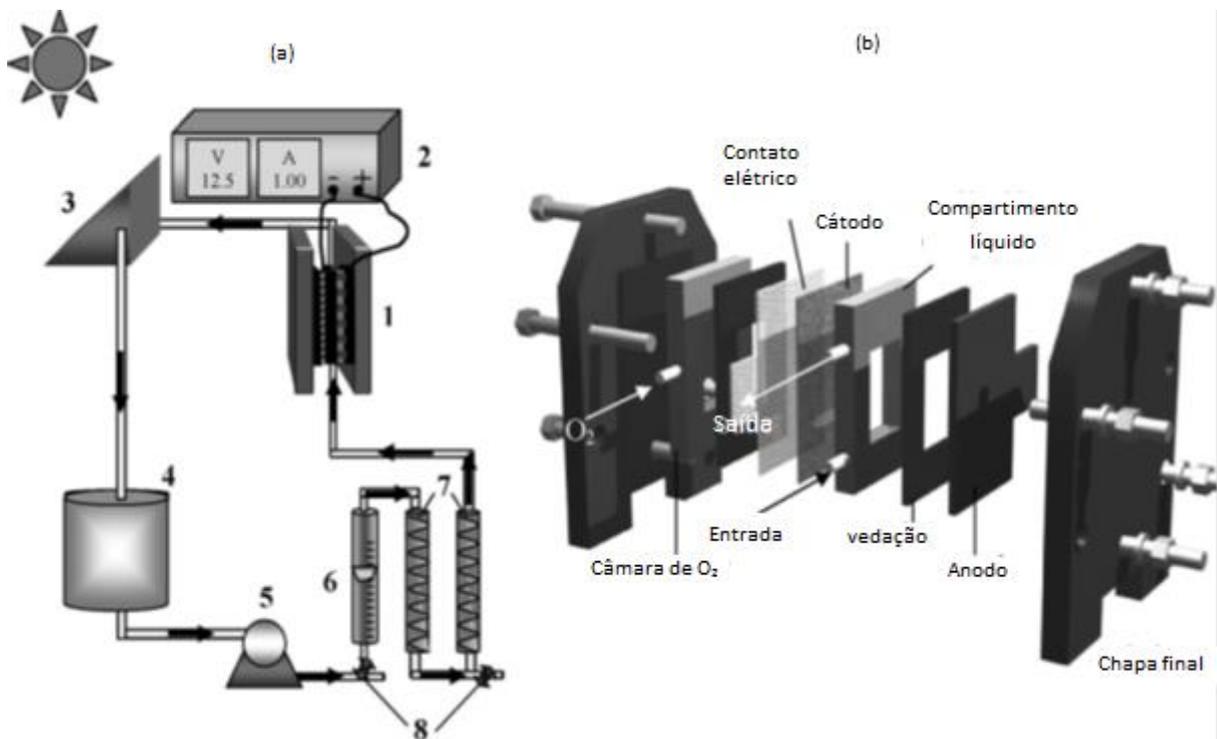


Figura 4. Esquema do sistema da planta pré-piloto. a) fluxo da planta e b) célula eletroquímica de um compartimento de tipo filtro-prensa com um anodo de DDB e um cátodo de difusão de ar, ambos com área de 20 cm² em contato com o efluente. No esquema (a), (1) célula eletroquímica, (2) fonte elétrica, (3) fotoreator solar, (4) reservatório, (5) bomba de recirculação, (6) fluxímetro, (7) trocador de calor e (8) drenos. (adaptado de Flox et al., 2007).

Tabela 7. Caracterização da água deionizada.

pH	Condutividade (μS)	[Cl ⁻] mmol L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol L ⁻¹
7,03	9,0	0,037	0,021

Tabela 8. Caracterizações das formulações.

Elementos (E)	[E] por grama da formulação de TBH (mg g ⁻¹)	[E] por grama da formulação de AMT (mg g ⁻¹)
Mn	0,0015	0,001
Zn	0,002	0,0055
Zn	0,002	0,0055
Zn	0,0025	0,0055
Fe	0,0045	0,011
Fe	0,0045	0,0115
Na	2,4975	1,187

Para os experimentos realizados na planta, foram calculados os consumos energéticos (EC) para cada processo após 6 h de eletrólise conforme a seguinte equação, (SKOUMAL et al., 2009; PIPI, et al., 2014):

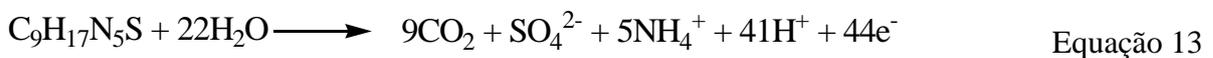
$$EC (kW h g^{-1} COT) = \frac{E_{cel} I t}{V_s \Delta(COT)_{exp}} \quad \text{Equação 11}$$

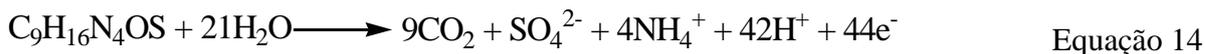
em que, E_{cel} é o potencial de célula médio (V), I a corrente aplicada (A), t o tempo de eletrólise (h), V_s o volume da solução tratada (L) e $\Delta(COT)_{exp}$ a variação do COT após a eletrólise (mg L⁻¹).

Também foram calculadas as eficiências da corrente de mineralização (ECM) conforme a seguinte equação, (PIPI et al., 2014):

$$ECM (\%) = \frac{n F V_s \Delta(COT)_{exp}}{4,32 \cdot 10^7 m I t} \cdot 100 \quad \text{Equação 12}$$

em que, F é a constante de Faraday (96487 C mol⁻¹), V_s é o volume da solução tratada (L), $\Delta(COT)_{exp}$ é o decaimento experimental de COT (mg L⁻¹), $4,32 \cdot 10^7$ é o fator de correção (3600 s h⁻¹ x 12000 mg mol⁻¹) e m é o número de átomos de carbono do TBH e AMT (9 átomos). O número de elétrons (n) consumido para cada molécula de pesticidas foram obtidos, considerando que as mineralizações formaram dióxido de carbono, íons sulfatos e íons amônio, a partir das equações:





3.2.3. Reagentes utilizados nos experimentos eletroquímicos

Foram utilizados os compostos tebutiurom – TBH (99,9%) e ametrina (98,5%) da Fluka, o composto tebutiurom comercial Combine 500 SC[®] (500 g L⁻¹) e ametrina comercial Gesapax[®] (500 g L⁻¹) da Syngenta. O ácido sulfúrico (96%) da Acros foi utilizado para preparar soluções diluídas e estas foram utilizadas para ajuste do pH. O sulfato ferroso heptahidratado (99%) da Panreac foi utilizado como fonte de Fe²⁺. Sulfato de sódio anidro (99,9%) da VWR foi utilizado para preparar a solução eletrolítica. Perclorato de lítio (99,9%) da Acros foi utilizado para preparar solução eletrolítica dos experimentos eletroquímicos em que as concentrações de íons formados foram monitoradas. Os demais reagentes e/ou solventes utilizados foram de grau HPLC ou analítico da Merck, Panreac ou Avocado. Os experimentos utilizando a célula eletroquímica de 100 mL foram realizados em água ultra pura obtida de um sistema da Millipore Milli-Q com resistividade de 18 MΩ cm² a 25 C°.

3.2.4. Determinações analíticas

As determinações analíticas realizadas durante a degradação por processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) são descritas a seguir.

3.2.4.1. Determinação de carbono orgânico total (COT)

Carbono orgânico total (COT) é considerado a soma de todos os carbonos ligados às espécies orgânicas dissolvidas ou não. Assim, através da conversão dessas moléculas a CO₂ e posteriormente, a quantificação deste CO₂, é possível obter informações relativas a mineralização dos compostos orgânicos presentes. A quantidade de COT foi determinada utilizando analisador de carbono orgânico total da Shimadzu VCSN.

3.2.4.2. Determinação de TBH e AMT (CLAE)

Na determinação de tebutiurom e ametrina utilizou-se um cromatógrafo Waters 600LC equipado com uma coluna Waters SPHERISORB[®] 5 µm ODS2 (4,6 X 150 mm),

detector de arrando de diodo (249 nm para TBH e 222 nm para AMT). Em todos os experimentos a temperatura da coluna foi mantida constante em 40 °C.

Para análise do TBH individual foi utilizado H₂O:CH₃CN (75:25 v/v) como fase móvel com fluxo de 0,6 ml min⁻¹. Para realização destas análises, foi obtida a seguinte curva de calibração no intervalo de 0,55 mg L⁻¹ a 110,9 mg L⁻¹, com tempo de retenção do composto em 9 min:

$$\text{Área} = 21535 + 1,02 \cdot 10^5 [\text{TBH}], R = 0,9999.$$

Para análise do AMT individual foi utilizado H₂O:CH₃CN (40:60 v/v) como fase móvel com fluxo de 0,8 ml min⁻¹. Para realização destas análises, foi obtida a seguinte curva de calibração no intervalo de 0,54 mg L⁻¹ a 108 mg L⁻¹, com tempo de retenção do composto em 5,6 min:

$$\text{Área} = 55940 + 2,46 \cdot 10^5 [\text{AMT}], R = 0,9995.$$

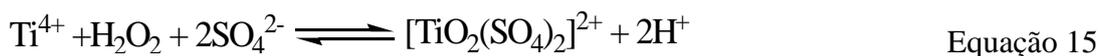
Para análise da mistura de TBH e AMT foi utilizado 1 mmol L⁻¹ CH₃COONH₄:CH₃CN (60:40) como fase móvel com fluxo de 0,8 ml min⁻¹. Para realização destas análises, foi obtida as seguintes curvas de calibrações no intervalo de 0,5 mg L⁻¹ a 108 mg L⁻¹, com tempo de retenção de 3,7 min para o TBH e 7 min para o AMT:

$$\text{Área} = 44328 + 67633 [\text{TBH}], R = 0,9997.$$

$$\text{Área} = 7633 + 2,34 \cdot 10^5 [\text{AMT}], R = 0,9999.$$

3.2.4.3. Determinação de H₂O₂

Para a determinação do peróxido de hidrogênio residual foi utilizado o método de adição de Ti⁴⁺ - TiO(SO₄). Nesta análise, H₂O₂ reage com Ti⁴⁺ formando um complexo com λ_{max}=408 nm.



Para esta análise, foram adicionados 0,5 mL de amostra a 4 mL da solução de Ti⁴⁺ e completado o volume com Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ para 10 mL, e a absorbância foi medida no espectrofotômetro UV-Vis. A curva de calibração da determinação de peróxido foi realizada em um intervalo de 0,25 mmol L⁻¹ a 1,7 mmol L⁻¹, obedecendo a Lei de Lambert-Beer:

$ABS = 0,0151 + 0,6962 [H_2O_2]$, com correlação de $R = 0,999$.

3.2.4.4. Determinação de Fe^{2+}

As determinações de Fe^{2+} foram realizadas por espectroscopia UV-vis, utilizando-se metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe^{2+} e 1,10-fenantrolina (APHA-3500 Fe D, 1995). Íons ferrosos regem com 1,10-fenantrolina, formando um composto intensamente colorido que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (510 nm). Para realização destas análises obteve-se a seguinte curva de calibração no intervalo de $0,0 \text{ mmol L}^{-1}$ a $0,12 \text{ mmol L}^{-1}$:

$ABS = -0,0049 + 11,18 [Fe^{2+}]$, $R = 0,99998$.

3.2.4.5. Identificação de intermediários por CG/MS

Foram realizadas extrações das amostras (100 mL) com 25 mL de CH_3Cl_2 por 3 vezes (total 75 mL) e depois adicionado Na_2SO_4 anidro para remoção de H_2O e posteriormente evaporado o solvente, os recipientes contendo os extratos foram enviados à central analítica da Universidade de Barcelona. As condições de análise e do equipamento estão de acordo com os dados abaixo:

Cromatógrafo a gás da Agilent modelo 6890N acoplado a um espectrômetro de massa 5975 inert da Agilent. Energia de ionização de 70 eV.

Nas análises utilizando uma coluna não polar Teknokroma Sapiens-X5MS de $0,25 \mu\text{m}$, $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$ (d.i.) foi utilizada as seguintes condições:

Rampa de temperatura: $36 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 min, $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até chegar a $320 \text{ }^\circ\text{C}$, hold 10 min;

Temperatura de entrada, da fonte e linha de transferência: 250 , 230 e $300 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente;

Splitless: 0,7 min.

Nas análises utilizando uma coluna polar Agilent 19091N-133 HP-INNOWax de $0,25 \mu\text{m}$, $29,9 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$ (d.i.) foi utilizada as seguintes condições:

Rampa de temperatura: $36 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 min, $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até chegar a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, hold 10 min;

Temperatura de entrada, da fonte e da linha de transferência: 250 , 230 e $250 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente;

Splitless: 1 min.

3.2.4.6. Determinação de metais por ICP-OES

Estas análises foram realizadas na central analítica da Universidade de Barcelona utilizando um equipamento da Perkin Elmer, Optima 3200RL.

3.2.4.7. Determinação de íons como NO_3^- e SO_4^{2-}

As determinações dos íons foram realizadas utilizando um cromatógrafo iônico da Shimadzu 10 Avp conectado a um detector de condutividade Shimadzu CDD10 Avp e equipado com uma coluna Shim-Pack IC-A1S, 10 cm \times 4.6 mm (d.i.). A fase móvel consistia de 2,4 mmol L⁻¹ tris (hidroximetil) aminometano and 2.6 mmol L⁻¹ ácido ftálico com fluxo de 1,5 mL min⁻¹ a 40 °C. Os tempos de retenções dos íons foram de 2,4 min para Cl⁻, 3,5 min ClO₃⁻, 3,8 min NO₃⁻ e 5,6 min SO₄²⁻. Foi realizada curvas de calibrações para cada íon no intuito de determinar suas concentrações nos sistemas PEOAs.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo cinético com fotólise por pulso de laser

4.1.1. Testes preliminares

Foram realizados testes iniciais para definir as melhores condições dos parâmetros do LFP e do laser. A Figura 5 mostra o espectro de absorção de uma solução diluída de MNO e TS, conforme o gráfico é possível verificar que o MNO é o único composto que absorve em 355nm, região onde é feita a excitação do sistema pelo pulso de laser.

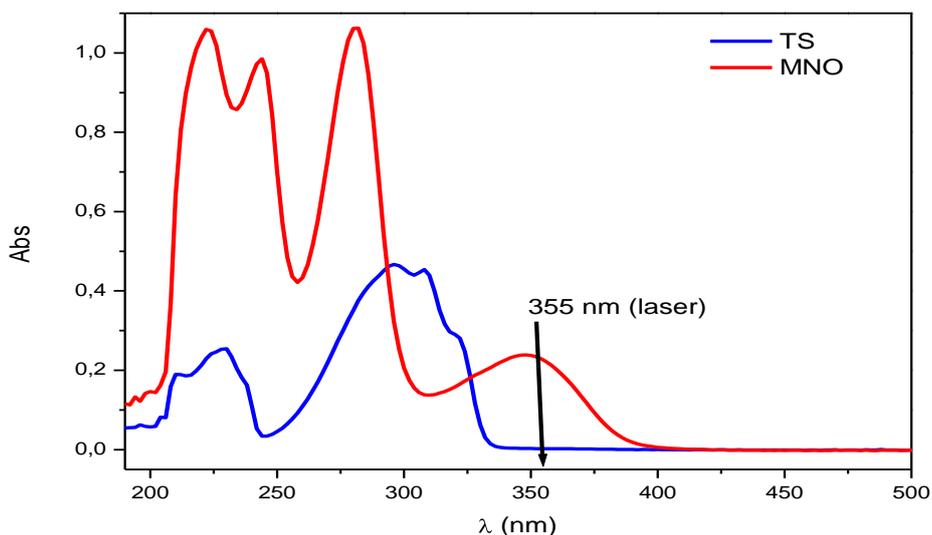


Figura 5. Espectro de absorção do MNO e TS diluídos.

A partir da excitação do sistema em 355nm, há a geração de radicais hidroxilas que reagem com o TS e o produto desta reação absorve em 390 nm (Equação 16 e 17). A reação entre o TS e o radical hidroxila pode ser observada na Figura 6, em que nota-se um aumento na absorção quando monitorado em 390 nm, e a absorção em 490 nm mostra a excitação do MNO e seu decaimento com o tempo formando radicais hidroxila (Equação 16 e 17) e seu decaimento com o tempo. A velocidade de reação entre o radical hidroxila e o TS é conhecida com constante de velocidade de $(6,1 \pm 0,2) 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em acetonitrila a 298 K (DEMATTEO et al., 2005).

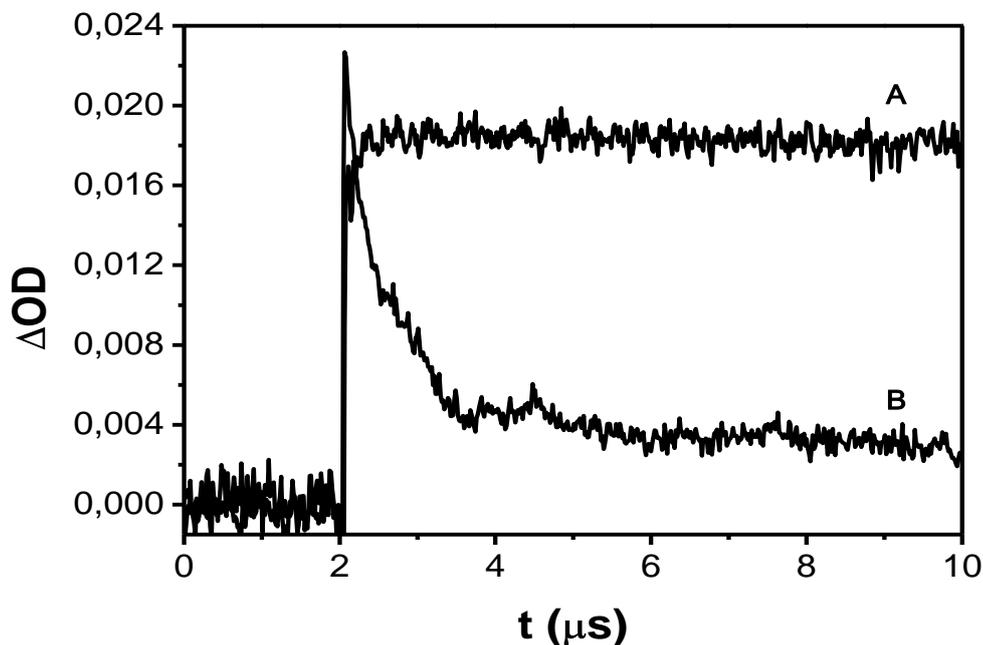


Figura 6. Absorção do produto gerado entre o radical hidroxila e o TS em 390 nm (A) e do transiente do MNO em 490 nm (B). 10 disparos do laser, $[MNO] = 0,29 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[TS] = 7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila desaerada.

Com as condições químicas já estabelecidas, foram realizados alguns testes para verificar a influência da quantidade de disparos do laser na solução. A partir da Figura 7 é possível verificar que a quantidade de disparos do laser na solução provoca uma redução na absorção, isto porque a reação entre o radical hidroxila e o TS é irreversível e conforme é efetuado o disparo do laser ocorre a redução da concentração do MNO, composto que gera o radical hidroxila, isso faz com que a absorção do produto da reação entre o radical hidroxila e o TS diminua, pois, a cada disparo há uma menor concentração de radical hidroxila gerado pela fotólise. Desta forma, foi definida a utilização de um único disparo na determinação das constantes de velocidades dos pesticidas para minimizar o efeito da redução de concentração de MNO na geração de radicais hidroxila.

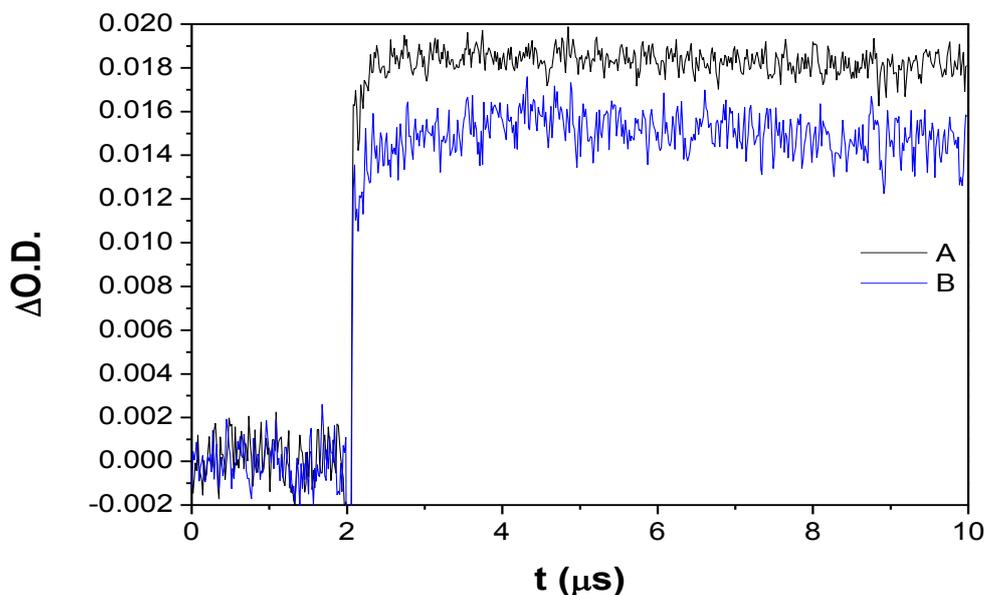
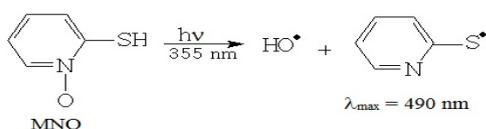


Figura 7. Absorção do produto gerado entre o radical hidroxila e o TS em 390 nm com 5 disparos do laser renovando a solução a cada disparo (A) e sem renovar a solução (B). $[MNO] = 0,29 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[TS] = 7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila desaerada.

4.1.2. Cinética de reação entre o radical hidroxila e os pesticidas

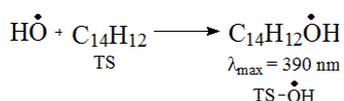
Estudos fotofísicos sistemáticos, como fotólise por pulso de laser, podem ser realizados com o fim de estabelecer o papel do radical hidroxila na degradação de pesticidas sob diferentes condições oxidativas (MARIN et al., 2011). Estas espécies, como o radical hidroxila, não absorvem na região do visível (400-700 nm) e não podem ser diretamente detectadas pela técnica de fotólise por pulso de laser, assim é necessário um composto que reaja com o radical hidroxila e gere um intermediário detectável (DEMATTEO et al., 2005); (POOLE et al., 2005); (MARIN et al., 2011).

Portanto, a fotólise de MNO utilizando um pulso de laser em 355 nm gerou o radical hidroxila juntamente com o radical pyrithiyl que absorve em aproximadamente 490 nm (Equação 16).



Equação 16

Como o radical hidroxila não absorve na região do visível (400-700 nm), mas na presença de trans-estilbeno, este radical se adiciona ao TS gerando um composto detectável que absorve em 390 nm (Equação 17).



Equação 17

Como o radical hidroxila não é seletivo, o composto orgânico (pesticida) adicionado junto com TS provoca a redução do sinal do composto TS-HO[•] em 390 nm devido a competitividade existente entre o TS e o outro composto orgânico pelo radical hidroxila. A partir desta redução no sinal do composto TS-HO[•] devido à competição pelo HO[•], foi estudada e proposta as constantes de velocidade de reação entre os pesticidas e o HO[•] (DEMATTEO et al., 2005; POOLE et al., 2005; MARIN et al., 2011).

A reação entre o TS e o radical HO[•] já foi comentada anteriormente (Figura 6) sendo que há um aumento na absorção quando monitorado em 390 nm, a absorção em 490 nm indica a formação do radical pyriithiyl indicando que houve ruptura homolítica do MNO gerando o radical hidroxila. A velocidade de reação entre o radical hidroxila, gerado por fotólise de MNO, e o TS é conhecida com constante de velocidade de $6,1 \pm 0,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em acetonitrila a 298 K (DEMATTEO et al., 2005). As absorções em 390 nm (referente ao TS-HO) foram obtidas na presença (ΔOD) e na ausência (ΔOD_0) de pesticidas (de $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $28,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (Figura 8). Podemos observar que conforme é adicionado o pesticida ocorre a supressão da absorbância devido a competição que há entre o TS e o pesticida pelo radical hidroxila.

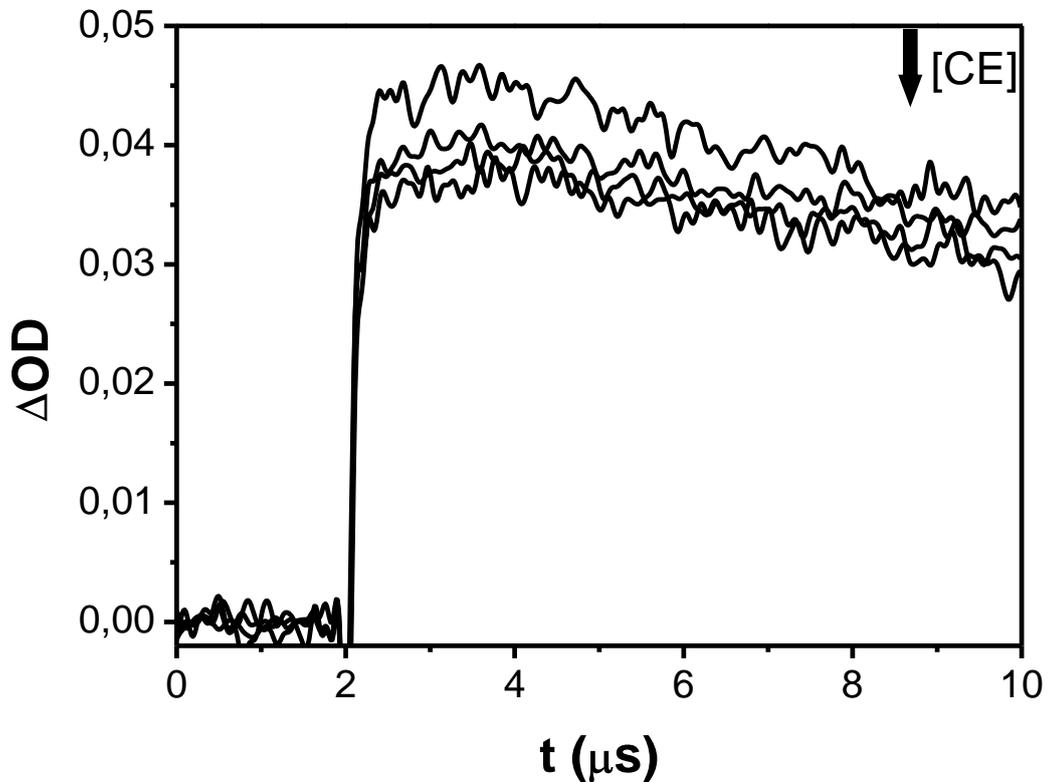


Figura 8. Absorção do produto gerado entre o radical hidroxila e o TS em 390 nm em consequência da adição de clorimuram etílico (CE) como um exemplo representativo. $[MNO] = 0,29 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[TS] = 7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila desaerada. Com 0 mmol L^{-1} , $5,4 \text{ mmol L}^{-1}$, $13,4 \text{ mmol L}^{-1}$ e $21,4 \text{ mmol L}^{-1}$ de CE

Para obtenção das constantes de velocidade dos pesticidas foi utilizada a relação de Stern-Volmer entre a razão da máxima absorbância obtida na ausência de pesticidas e na presença da adição de quantidades de concentrações de pesticidas (Figura 9). Seguindo uma adaptação de um modelo cinético estabelecido (POOLE et al., 2005), em que os autores utilizaram uma solução de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de MNO e entre $0,01$ e $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ de trans-estilbeno, o coeficiente angular da relação de Stern-Volmer de cada pesticida é relacionado com o do naftaleno usado como padrão, $k_{OH} = 1,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Figura 9) (POOLE et al., 2005).

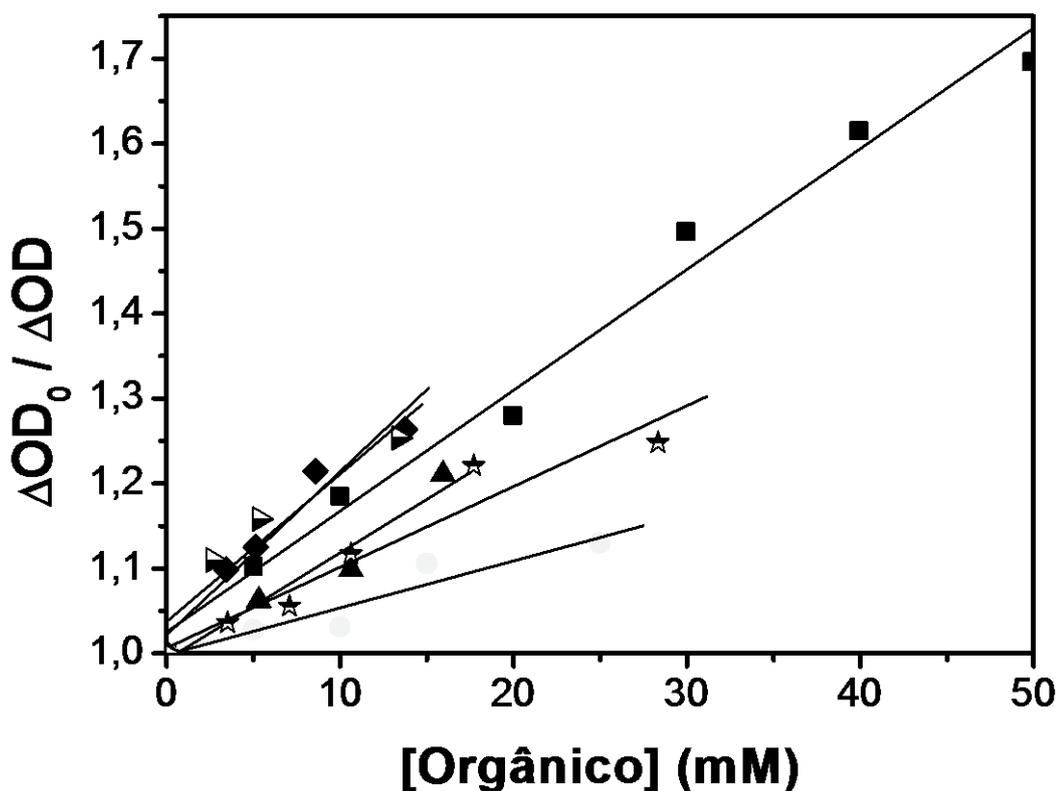


Figura 9. Relação de Stern-Volmer para o naftaleno (■) e os pesticidas carbaril (▲), clorimurum etílico (▴), etoxissulfuron (◆), propoxur (●) e fenoxicarbe (★).

Neste modelo, os autores utilizaram uma equação para propor as constantes de velocidades dos compostos orgânicos derivada da equação de Stern-Volmer (Equação 18) (essa equação é detalhada no Anexo), em que A_{TS-OH}^0 é o sinal ótico do TS- HO^{\bullet} , A_{TS-OH} é o sinal ótico do TS- HO^{\bullet} na presença do composto orgânico, k_{TS} é a constante de velocidade de reação entre o HO^{\bullet} e TS com valor de $6,1 \pm 0,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, k_p é a constante de velocidade entre o HO^{\bullet} e o composto orgânico (POOLE et al., 2005). Como é possível verificar na Equação 18, k_p/k_{TS} é o coeficiente angular da relação de Stern-Volmer e multiplicando o coeficiente angular pelo valor de k_{TS} determina-se o valor de k_p . Também se observa que k_p é diretamente proporcional ao coeficiente angular, assim, determinou-se o coeficiente angular da relação de Stern-Volmer para o padrão naftaleno com constante conhecida, $1,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Utilizando o coeficiente angular e a constante de velocidade do naftaleno, realizou-se uma relação direta com os coeficientes angulares das relações de Stern-Volmer dos pesticidas (Figura 9) carbaril, propoxur, fenoxicarbe, etoxissulfuron e clorimurum etílico e estimou-se as suas constantes de velocidades de reação com o HO^{\bullet} (Tabela 9). Na verdade, os valores estimados são próximos da constante de difusão em água, $7,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, e isso justifica o uso de CH_3CN , $1,9 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, para distingui-los (MARIN et al., 2011). Também, os valores

estimados (Tabela 9) são próximos de outros pesticidas estudados e publicados anteriormente usando uma metodologia parecida em que encontraram constantes de velocidade de reação com valor de $2,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para pirimetanil, $3,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para foralaclor, $7,1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para metildation e $8,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para dimetoato (MARIN et al., 2011). Além destes compostos, outros trabalhos estimaram K_{OH} para outros compostos aromáticos utilizando esta metodologia (DEMATTEO et al., 2005 & POOLE et al., 2005).

$$\frac{A_{TS-OH}^0}{A_{TS-OH}} = 1 + \frac{k_P[P]}{k_{TS}[TS]} \quad \text{Equação 18}$$

Tabela 9. Constantes de velocidades de reação entre o radical hidroxila e os pesticidas.

Pesticidas	Coefficiente angular	$K_P (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
Naftaleno ^a	0,0142	$1,8 \cdot 10^9$
Carbaril (CB)	0,0126	$1,6 \cdot 10^9$
Propoxur (PP)	0,0050	$0,6 \cdot 10^9$
Fenoxicarbe (FX)	0,0095	$1,2 \cdot 10^9$
Etoxissulfurom (ES)	0,0192	$2,4 \cdot 10^9$
Clorimurom etílico (CE)	0,0173	$2,2 \cdot 10^9$

^aComposto Padrão

4.2. Tratamento de água contendo TBH (padrão e comercial) e AMT comercial por PEOAs

4.2.1. Estudo da degradação do herbicida tebutiurum padrão utilizando PEOAs em célula eletroquímica de 100 mL

No estudo da degradação do herbicida tebutiurum foi realizada a comparação de três processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs), oxidação anódica (OA), eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton (FEF). Também foram investigadas a influência do pH, da intensidade de corrente e da concentração de Fe^{2+} . Nos estudos foram investigadas as eficiências de mineralizações, as cinéticas de degradações e ao final, através de cromatografia gasosa foi proposto um mecanismo de degradação para o TBH.

Os estudos cinéticos dos POAs não são simples, pois envolvem várias reações, porém, SUN & PIGNATELLO (1993) propuseram um modelo matemático relativamente simples (Equação 19), mas que atende às necessidades:

$$\ln [\text{RH}]/\text{dt} = \ln [\text{RH}]_0 - k_1 t \quad \text{Equação 19}$$

em que, [RH] corresponde a concentração do composto orgânico e k_1 representa a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem,. Esta constante permite a comparação de velocidade entre métodos em que se utiliza o mesmo modelo matemático, já que ela não representa a ordem real da reação.

4.2.1.1. Avaliação da eficiência de eletrogeração de H_2O_2 pelo cátodo de difusão de ar carbono-PTFE.

A concentração de H_2O_2 que se acumula em cada solução durante a eletrólise foi medida utilizando o método espectrofotométrico mencionado na parte experimental. Esse estudo foi realizado porque nos processos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton o H_2O_2 é um dos reagentes necessários para a reação de Fenton (Equação 7). Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica não dividida (a mesma utilizada nos estudos de degradação do TBH) equipada com um cátodo de difusão de ar carbono-PTFE e com anodo de DDB ou Pt, a eletrólise foi realizada em 100 mL de uma solução contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 em pH 3 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} foram adicionados para processos EF e FEF (com radiação UV). Os resultados estão expostos nas Figuras 10 e 11, em que se observa a

geração de H_2O_2 no sistema devido a reação bieletrônica de oxigênio que ocorre no cátodo (Equação 4).

Observa-se também que, com o aumento da intensidade de corrente há uma maior produção de peróxido de hidrogênio, o que é característico de processos faradâicos, transferência de elétrons através da interface eletrodo-solução, até chegar a um estado estacionário devido à velocidade de formação de H_2O_2 no cátodo se igualar a de destruição no anodo. Na ausência de Fe^{2+} (OA) a concentração estacionária de H_2O_2 é aproximadamente 100 mmol L^{-1} para 300 mA e 60 mmol L^{-1} para 100 mA , demonstrando o efeito da corrente aplicada (Figura 10). Quando é utilizado Fe^{2+} (EF) e Fe^{2+}/UV (FEF) a uma mesma intensidade de corrente, a concentração de peróxido diminui devido a reação de Fenton (Equação 7) consumir H_2O_2 para a geração de HO^\bullet . Observando os resultados, a menor formação aparente de H_2O_2 nos sistemas que são adicionados Fe^{2+} , embora não pareça vantajoso, demonstra que a reação de Fenton está ocorrendo (H_2O_2 reagindo com Fe^{2+}) e HO^\bullet estão sendo gerados, e a maior geração de HO^\bullet em sistema com Fe^{2+} melhora a eficiência na degradação dos compostos orgânicos.

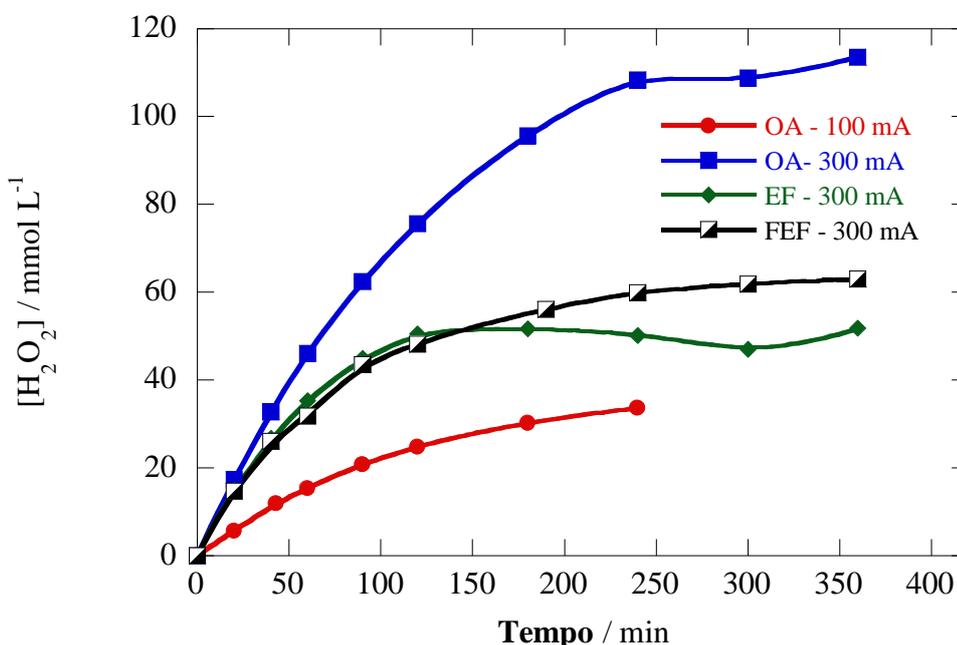


Figura 10. Eletrogeração de H_2O_2 em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 com diferentes correntes e métodos em pH 3 utilizando uma célula eletroquímica não dividida com anodo de Pt de 3 cm^2 e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de ar de 1 L min^{-1} . EF com e FEF com $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} . FEF sob irradiação UVA de 6 W com $\lambda_{\text{max}}=360 \text{ nm}$.

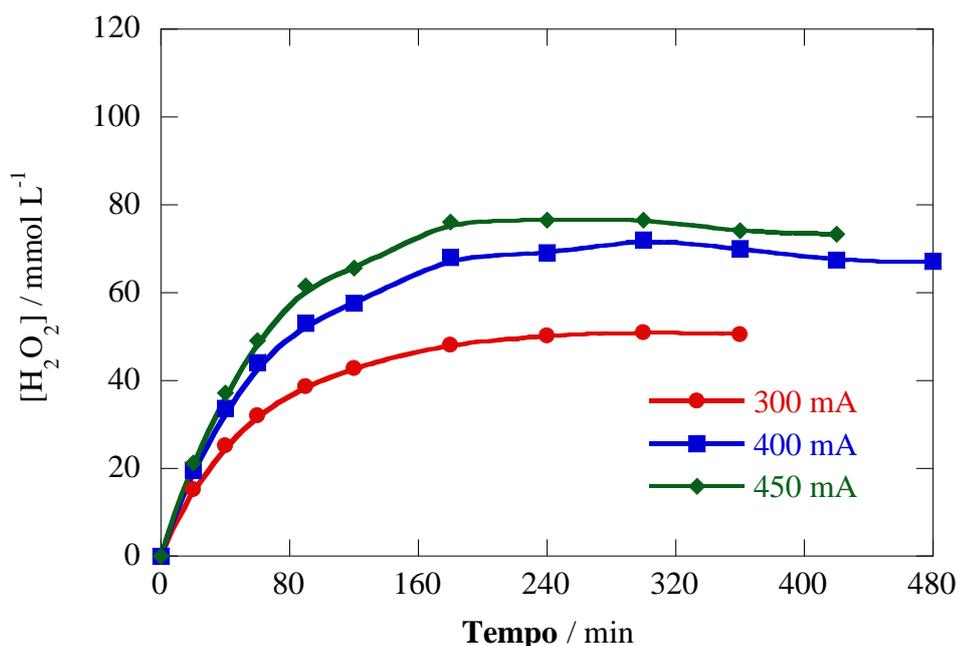


Figura 11. Eletrogeração de H₂O₂ em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ com diferentes correntes em pH 3 utilizando uma célula eletroquímica não dividida com anodo de DDB de 3 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 3 cm² a 25 °C e fluxo de ar de 1 L min⁻¹. FEF com 0,5 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ sob irradiação UVA de 6 W com $\lambda_{\text{max}} = 360$ nm.

4.2.1.2. Resultados utilizando DDB como anodo

A princípio, foram realizados estudos da mineralização do herbicida tebutiuron em meio aquoso, variando a corrente no sistema de eletro-Fenton e comparou-se com outras técnicas, como oxidação anódica e fotoeletro-Fenton. Pode-se observar na Figura 12 que se consegue mais de 90% de mineralização para os sistemas de oxidação anódica, eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton, os resultados obtidos são promissores, podendo ser comparado com outros estudos, em que BAHNEMANN & COLABORADORES (2007) obtiveram mineralização parcial do TBH utilizando o processo fotocatalítico com TiO₂. SILVA & COLABORADORES (2007) observaram uma mineralização de 85% utilizando o processo foto-Fenton com Fe (III) complexado dependendo do pH. SILVA & COLABORADORES (2010) verificaram a degradação de TBH utilizando o sistema foto-Fenton com Fe complexado e ALVES & COLABORADORES (2012) estudaram a oxidação anódica do TBH com DDB em diferentes dopagens e observaram que uma densidade de corrente de 200 mA cm² promoveu a mineralização de 80% do composto.

Utilizando cromatografia líquida de alta eficiência, foi investigada a cinética de reação entre o herbicida tebutiuron e as espécies oxidantes geradas nos sistemas (Figura 13).

A Figura 13A mostra o decréscimo da degradação do TBH utilizando OA, EF e FEF. Pode-se verificar nesta figura que EF e FEF degradam o herbicida mais rápido do que OA com constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem de $0,0083801 \text{ min}^{-1}$ para OA (Figura 13B). Nos casos dos sistemas EF e FEF são possíveis verificar duas regiões distintas, a 1ª (até 3 min de eletrólise) com velocidade muito superior do que a 2ª região (após 3 min de eletrólise) indicando a formação de complexo de Fe^{3+} com o composto e algum intermediário. Esta formação de complexo de Fe com TBH foi investigada por SILVA & COLABORADORES (2010), em que observaram uma estequiometria do complexo Fe:TBH de 1:1. Os valores das constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem encontradas foram de $0,32989 \text{ min}^{-1}$ (1ª região) e $0,011414 \text{ min}^{-1}$ (2ª região) para EF e $0,46334 \text{ min}^{-1}$ (1ª região) e $0,013236 \text{ min}^{-1}$ (2ª região) para FEF (Figura 13B).

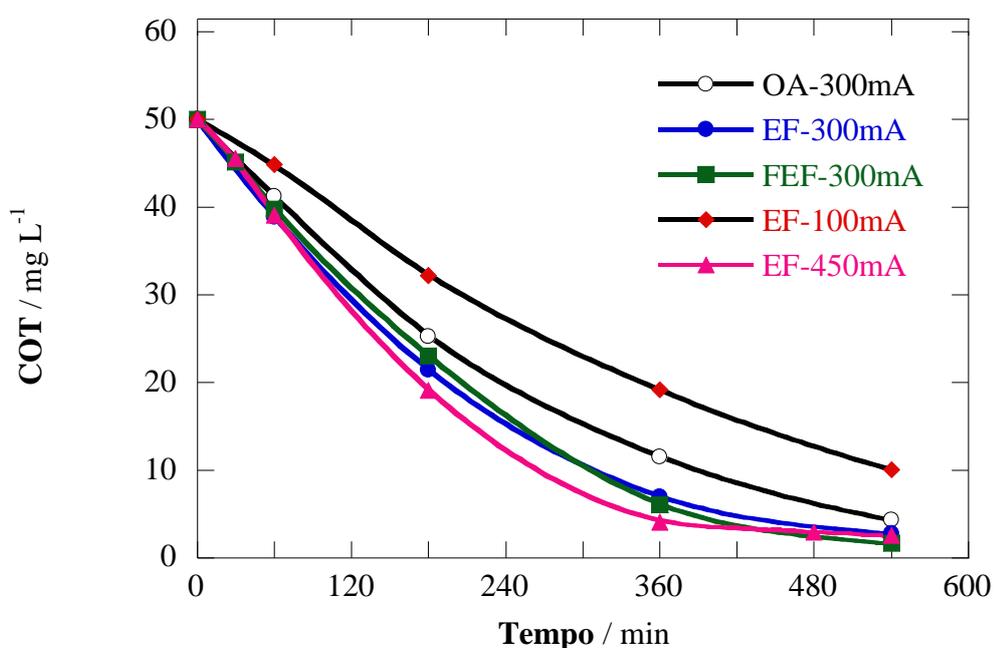


Figura 12. Mineralização de 100 mL de solução contendo 50 mg L^{-1} COT (TBH – $0,46 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Eletro-Fenton com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$. Fotoeletro-Fenton com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ sob irradiação UVA de 6 W com $\lambda_{\text{max}}=360 \text{ nm}$.

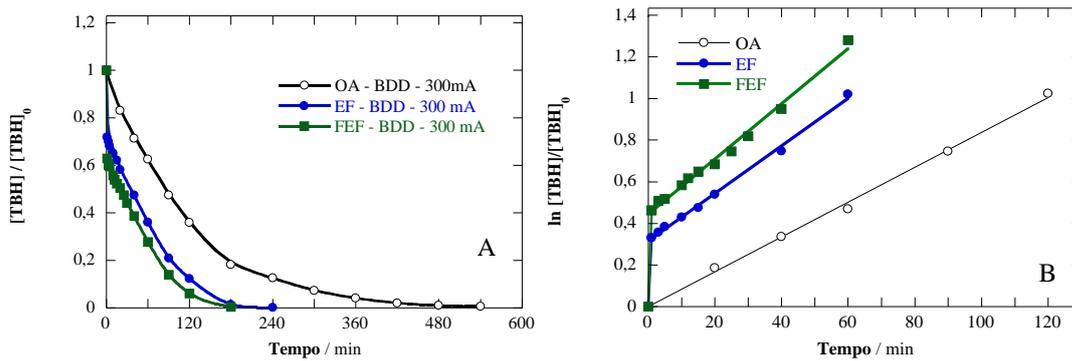


Figura 13. A) Degradação de 100 mL de solução com 50 mg L^{-1} de COT (TBH) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Eletro-Fenton com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$. Fotoeletro-Fenton com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ sob irradiação UVA de 6 W com $\lambda_{\text{max}}=360 \text{ nm}$. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para TBH.

Após estudar as condições de correntes e a diferenças entre os sistemas OA, EF e FEF, estudou-se a influência da concentração inicial de Fe^{2+} no sistema EF com uma corrente de 300 mA. Pode-se verificar na Figura 14 que com concentrações de $0,5$ a $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} as mineralizações foram similares enquanto que com $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ a eficiência foi mais baixa. Na Figura 15, pode-se verificar como o aumento da concentração de Fe^{2+} inicial influi na taxa de degradação inicial do TBH, aumentando consideravelmente a velocidade de reação da 1ª região, com constante de velocidade de $0,33 \text{ min}^{-1}$ para $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} e próximo de $0,8 \text{ min}^{-1}$ para 1 mmol L^{-1} e $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} , o que corrobora ainda mais para a hipótese da formação de complexo de Fe^{3+} com o TBH.

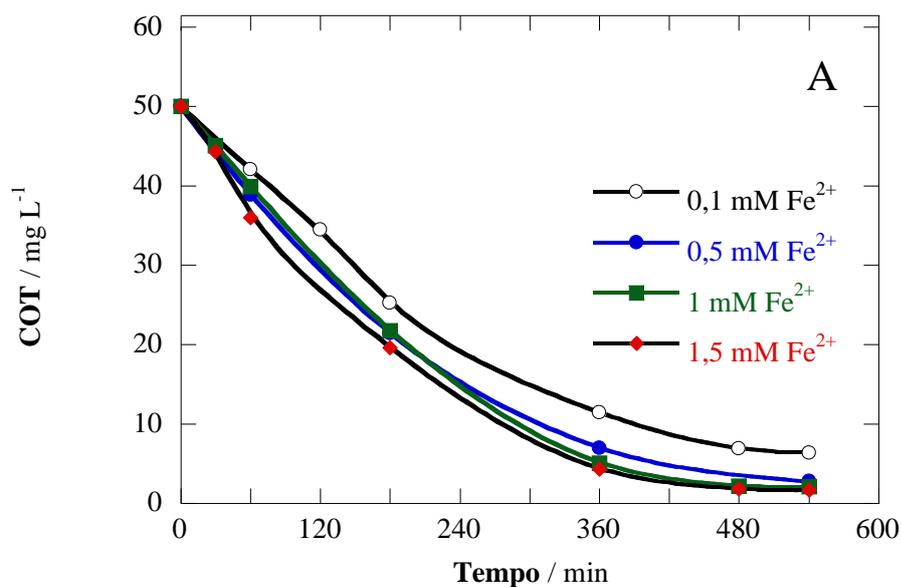


Figura 14. Mineralização de 100 mL de solução contendo 50 mg L^{-1} COT (TBH – $0,46 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 300 mA. Eletro-Fenton com diferentes concentrações de Fe^{2+} .

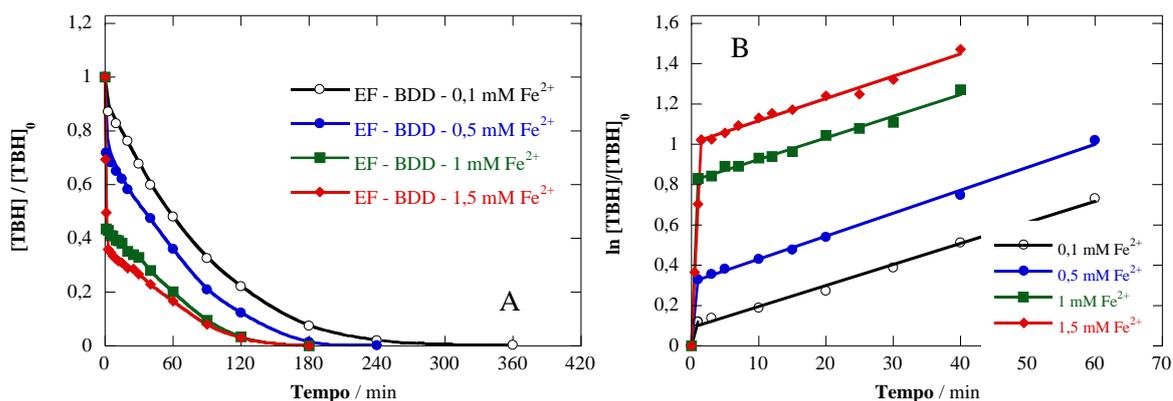


Figura 15. A) Degradação de 100 mL de solução contendo 50 mg L^{-1} COT (TBH – $0,46 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 300 mA . Eletro-Fenton com diferentes concentrações de Fe^{2+} . B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para TBH.

Com base nos resultados do efeito da concentração de Fe^{2+} na mineralização e degradação do herbicida TBH, realizou-se o estudo da influência da concentração inicial deste herbicida durante a eletrólise utilizando um sistema eletro-Fenton com $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} a 300 mA . Pode-se verificar na Figura 16 que se uma menor quantidade de matéria orgânica está presente no sistema, é necessário menos tempo para sua mineralização total. Este efeito também foi verificado quando se acompanhou a degradação do composto por cromatografia líquida de alta eficiência (Figura 17A) em que a degradação total do composto é alcançada mais rapidamente conforme diminui a concentração inicial do mesmo. Na Figura 17B pode-se verificar que as cinéticas de reações, constantes de pseudo-primeira ordem, dos sistemas com 50 mg L^{-1} e 20 mg L^{-1} são similares na 2ª região com valor igual a $0,011414 \text{ min}^{-1}$ e $0,014425 \text{ min}^{-1}$ respectivamente, indicando a formação de complexo. No entanto, há um aumento da cinética na 1ª região com a diminuição da concentração do composto orgânico, com valores de $0,32989 \text{ min}^{-1}$ para 50 mg L^{-1} , $0,92909 \text{ min}^{-1}$ para 20 mg L^{-1} e $1,3198 \text{ min}^{-1}$ para 10 mg L^{-1} . Para comprovar a formação de complexo entre o TBH e Fe^{3+} , foi colocado duas soluções com $0,46 \text{ mmol L}^{-1}$ de TBH sob radiação UV (uma com $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} e outra com $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+}) e a solução com Fe^{2+} não sofreu degradação, enquanto que a solução com Fe^{3+} houve degradação parcial de TBH, indicando a formação de um complexo fotossensível ou a formação de radical hidroxila a partir da redução do Fe^{3+} promovendo a degradação do TBH.

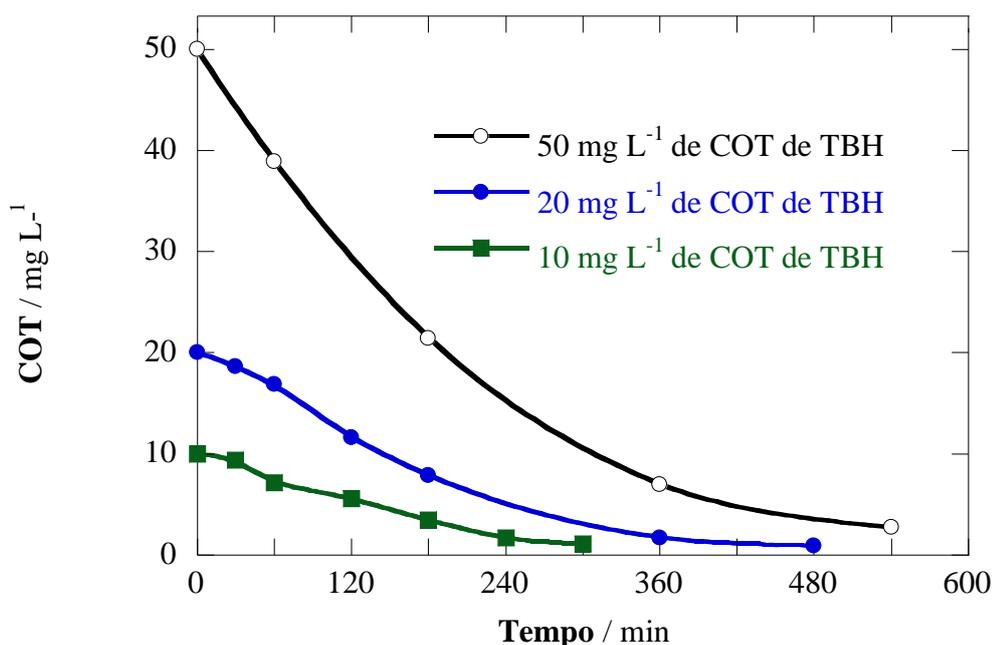


Figura 16. Mineralização de 100 mL de solução contendo diferentes concentrações de COT (TBH) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 300 mA. Eletro-Fenton com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$.

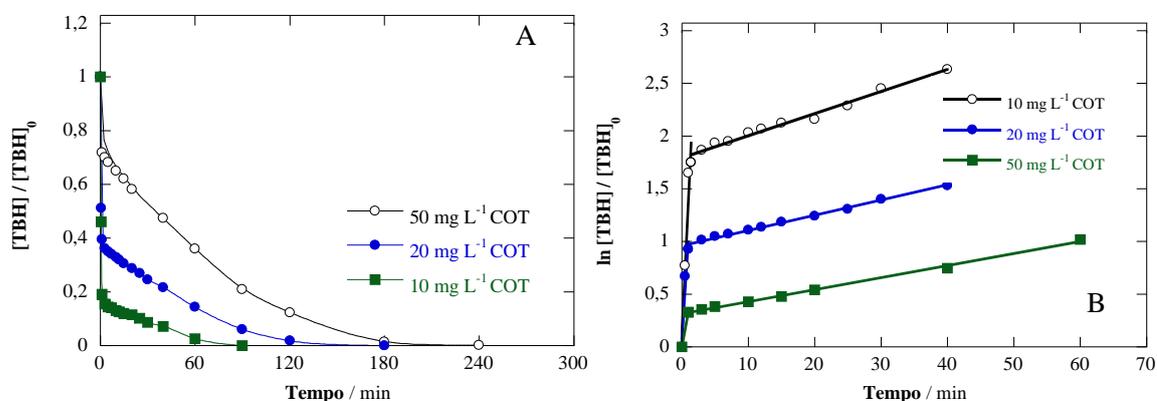


Figura 17. A) Degradação de 100 mL de solução contendo diferentes concentrações de COT (TBH) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 300 mA. Eletro-Fenton com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para TBH.

A Figura 18 mostra a evolução dos íons provenientes de heteroátomos existentes no composto orgânico durante o processo de degradação. A Figura 18A mostra que dos nitrogênios existentes nas moléculas cerca de $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ do nitrogênio é convertido em nitrato, esta quantidade equivale a aproximadamente 70% de nitrogênio solúvel e o restante pode ser atribuído a formação do íon amônio, esta diferença é calculada através do valor da

concentração de nitrogênio total, Figura 18C. Na Figura 18B verifica-se que todo o enxofre presente na molécula se converte em íon sulfato.

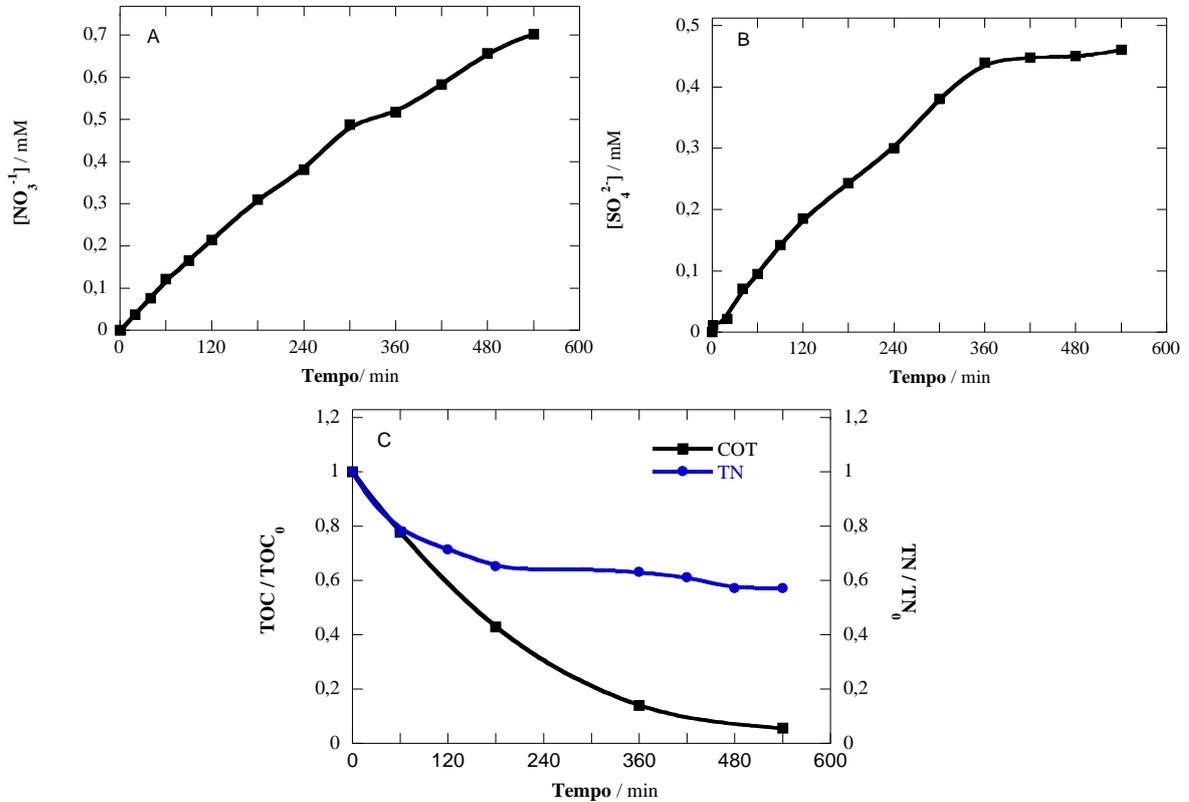
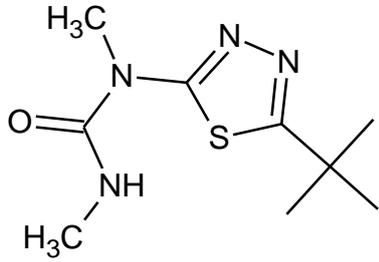
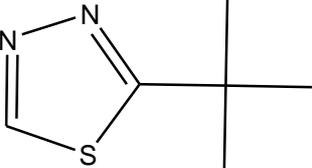
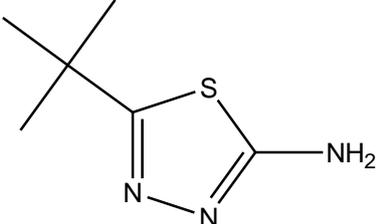
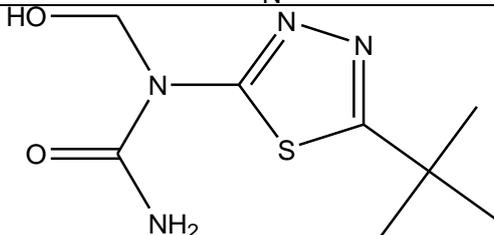
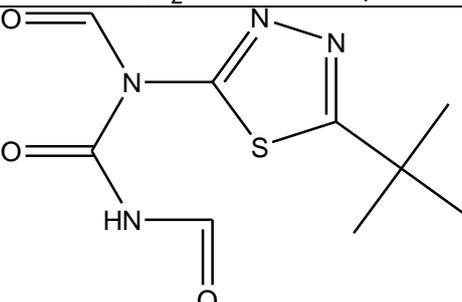
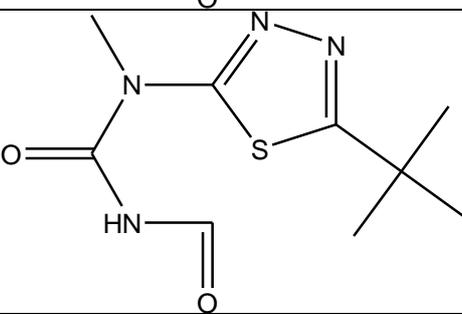


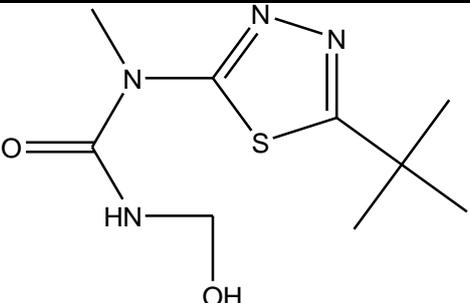
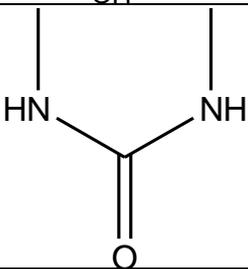
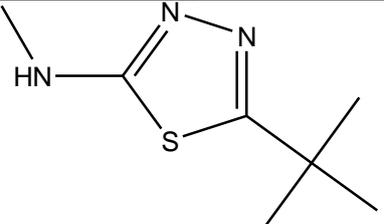
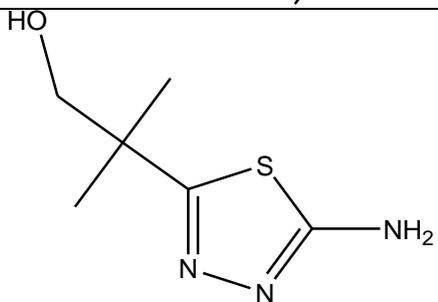
Figura 18. Evoluções dos íons NO_3^- (A), SO_4^{2-} (B) e do nitrogênio total (C) na eletrólise de 100 mL de solução contendo 50 mg L^{-1} COT (TBH – $0,46 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 300 mA. Eletro-Fenton com $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Fe^{2+} .

A partir das análises de CG/MS foi possível identificar alguns produtos oriundos da degradação do TBH por sistemas utilizando DDB como anodo e um cátodo de difusão de ar no processo eletro-Fenton ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} , pH 3 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 300 mA), estes intermediários foram identificados na solução da degradação após 5 min e 240 min de eletrólises, é possível verificar que os PEOAs conseguem romper o anel tiadiazol, composto de m/z 88 (Tabela 10).

Tabela 10. Compostos identificados na degradação de TBH utilizando CG/MS.

Coluna	m/z	Fórmula molecular	Fórmula estrutural	Tempo de retenção (min)
Apolar	228	C ₉ H ₁₆ N ₄ OS	 TBH	26,4
Apolar	142	C ₆ H ₁₀ N ₂ S		23,1
Apolar	157	C ₆ H ₁₁ N ₃ S		24,8
Apolar	230	C ₈ H ₁₄ N ₄ O ₂ S		27,7
Apolar	256	C ₉ H ₁₂ N ₄ O ₃ S		28,3
Apolar	242	C ₉ H ₁₄ N ₄ O ₂ S		28,5

Continuação da Tabela 10...

Coluna	m/z	Fórmula molecular	Fórmula estrutural	Tempo de retenção (min)
Apolar	244	C ₉ H ₁₆ N ₄ O ₂ S		31
Polar	88	C ₃ H ₈ N ₂ O		32,3
Polar	171	C ₇ H ₁₃ N ₃ S		41,5
Polar	173	C ₆ H ₁₁ N ₃ OS		46,6

4.2.1.3. Resultados utilizando Pt como anodo

Os experimentos com platina demonstraram mineralização e degradação inferiores ao anodo DDB, com taxa de mineralização em torno de 20% em oxidação anódica e aproximadamente 60% para sistema fotoeletro-Fenton (Figura 19). A Figura 20 mostra a degradação do composto e sua cinética, demonstrando uma diferença muito grande entre oxidação anódica e fotoeletro-Fenton, com constante de velocidade de pseudo-primeira ordem de 0,0035227 min⁻¹ para OA e para FEF constante de velocidade de pseudo-primeira ordem no valor de 0,34788 min⁻¹ (1^a região) e 0,01483 min⁻¹ (2^a região). Como no caso do uso de

DDB, com Pt também apresentou duas regiões para o sistema FEF, indicando a formação do complexo de Fe^{3+} com o herbicida tebutiuram.

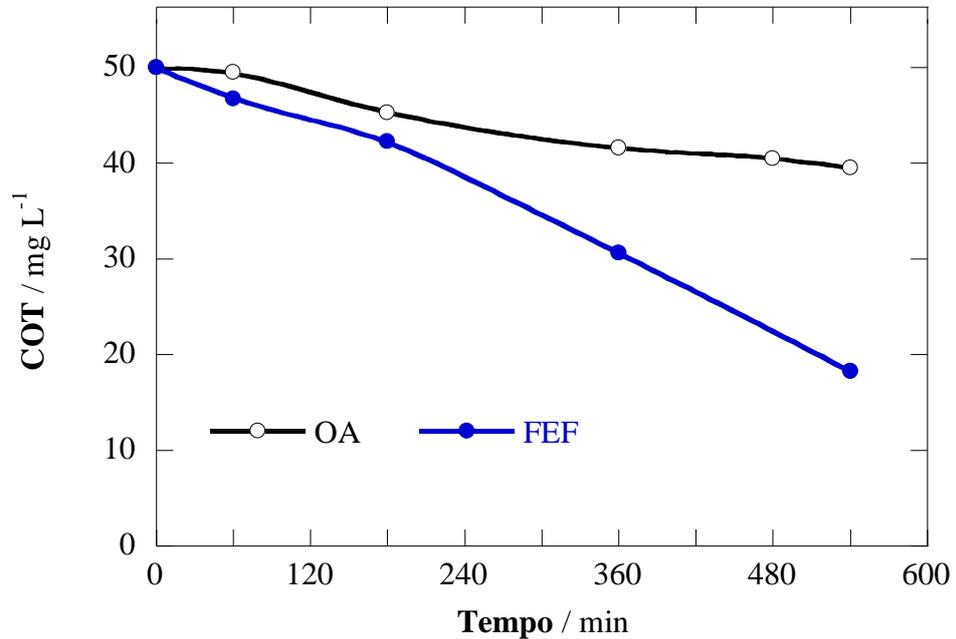


Figura 19. Mineralização de 100 mL de solução contendo 50 mg L⁻¹ COT (TBH – 0,46 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 a 25 °C. Eletro-Fenton com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺. Fotoeletro-Fenton com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺ sob irradiação UVA de 6 W com $\lambda_{\text{max}}=360$ nm.

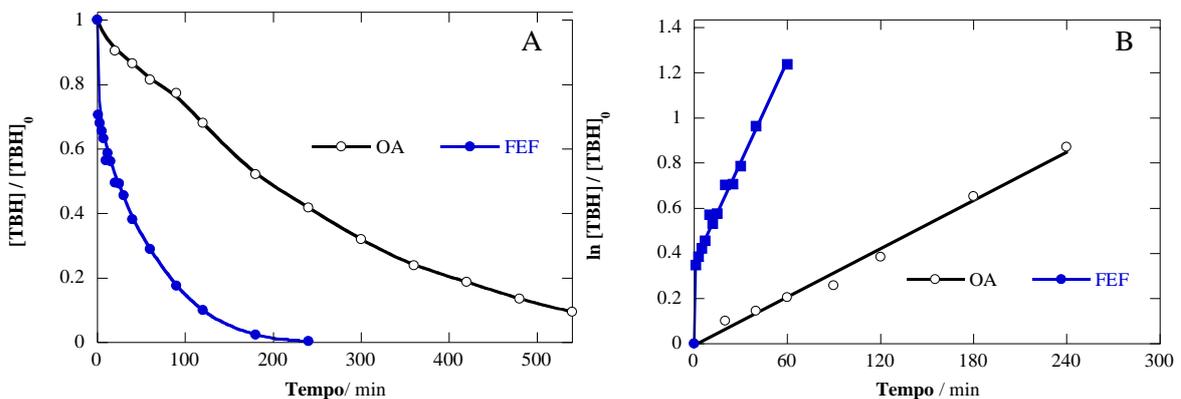


Figura 20. A) Degradação de 100 mL de solução contendo 50 mg L⁻¹ COT (TBH – 0,46 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 a 25 °C e 300 mA. Fotoeletro-Fenton com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺ sob irradiação UVA de 6 W com $\lambda_{\text{max}}=360$ nm. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para TBH.

4.2.2. Estudos das degradações dos herbicidas tebutiurum comercial, ametrina comercial e a suas misturas utilizando PEOAs em uma planta pré-piloto

Na realização dos estudos da degradação dos herbicidas tebutiurum comercial e ametrina comercial foi realizada a comparação de três processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs), oxidação anódica (OA), eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton solar (FEFS) para os dois herbicidas. Também foram realizados estudos para a mistura dos herbicidas utilizando fotoeletro-Fenton solar (FEFS). Foram investigadas a influência do pH no sistema OA para os herbicidas individualmente, a intensidade de corrente e a concentração de Fe^{2+} . Foram realizados estudos das eficiências de mineralização, das cinéticas de degradações e ao final, através de cromatografia gasosa, foi proposto um mecanismo de degradação para o TBH e AMT comercial.

4.2.2.1. Teste inicial com o TBH comercial em célula eletroquímica de 100 mL

Para avaliar a degradação dos herbicidas comerciais tebutiurum e ametrina na planta pré-piloto, previamente, foi avaliado o comportamento do tebutiurum comercial utilizando a célula eletroquímica de 100 mL. Para isso foi realizado o tratamento de 100 mL de solução contendo 50 mg L^{-1} de COT em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 com pH 3 utilizando os seguintes processos: oxidação anódica, eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton. A Figura 21A apresenta a mineralização do TBH comercial aplicando uma corrente de 100 mA e a Figura 21B apresenta a mineralização do composto sob aplicação de uma corrente de 300 mA. Nesta figura é possível verificar que o aumento da corrente melhora a velocidade de mineralização, porém, quando a corrente de 300 mA foi utilizada não houve muita diferença entre os processos, isso porque ocorre a formação de complexo do TBH com Fe^{3+} nos processos EF e FEF (SILVA et al., 2010). Também é possível observar que a utilização da água deionizada não provocou alterações na mineralização do TBH e a partir deste resultado, todos os experimentos realizados na planta pré-piloto foram em água deionizada e não Milli-Q.

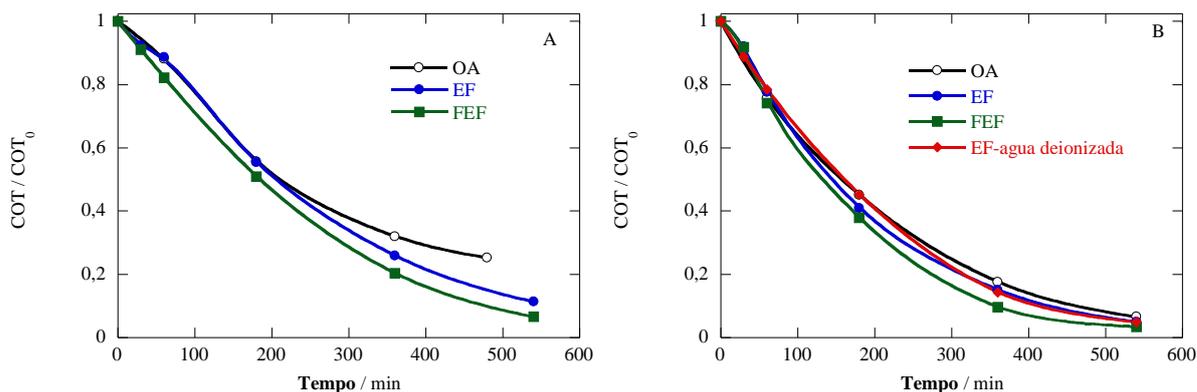


Figura 21. Mineralização de 100 mL de solução contendo 50 mg L^{-1} COT de TBH comercial (TBH – $0,46 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Eletro-Fenton com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$. Fotoeletro-Fenton com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ sob irradiação UVA de 6 W com $\lambda_{\text{max}}=360 \text{ nm}$. (A) $I = 100 \text{ mA}$ e (B) $I = 300 \text{ mA}$.

4.2.2.2. Estudo da degradação do herbicida tebutiurum comercial em planta pré-piloto

A utilização do DDB como anodo na planta ocorre devido aos resultados obtidos na célula eletroquímica de 100 mL apresentarem uma maior eficiência na mineralização de TBH frente ao eletrodo de Pt. Para verificar a habilidade de oxidação dos PEOAs para o herbicida TBH comercial na planta pré-piloto de fluxo com capacidade de 2,5 L, foi realizado um estudo da influência da intensidade de corrente na degradação do TBH utilizando o processo eletro-Fenton e o processo fotoeletro-Fenton solar (Figura 22 e 23). É possível verificar que quanto maior é a intensidade de corrente aplicada no processo, a eficiência de mineralização aumenta em ambos os processos, isso pode ser explicado pela alta produção de radicais hidroxila e DDB-HO^\bullet (ALMEIDA et al., 2012). A Figura 22 apresenta os resultados das degradações de soluções contendo 20 mg L^{-1} de TBH utilizando o processo eletro-Fenton com diferentes intensidades de correntes aplicadas, em que observa-se índices de mineralizações de 41,7%, 53,1% e 61,6% para correntes de 0,5 A, 1 A e 2 A, respectivamente. E na Figura 23 é apresentado os resultados das degradações de soluções contendo 20 mg L^{-1} de TBH utilizando o processo fotoeletro-Fenton solar com diferentes intensidades de correntes aplicadas, como no sistema eletro-Fenton, o processo FEFS também apresentou melhor índice de mineralização com a maior corrente aplicada, em que se observa índices de mineralizações de 57%, 69,3% e 74,7% para correntes aplicadas de 0,5 A, 1 A e 2 A, respectivamente. A intensidade de corrente escolhida para continuar os estudos foi 1 A porque apresentou índice de mineralização próximos da intensidade de corrente de 2 A.

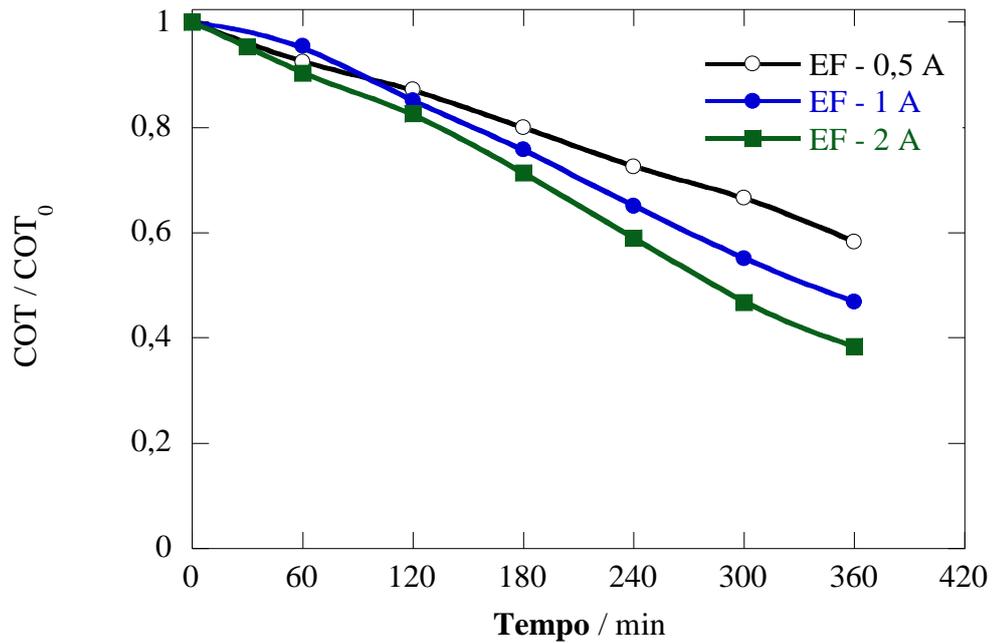


Figura 22. Mineralização de 2,5 L de solução com 20 mg L^{-1} COT (TBH – $0,18 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm^2 e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm^2 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 200 L h^{-1} . Eletro-Fenton com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$.

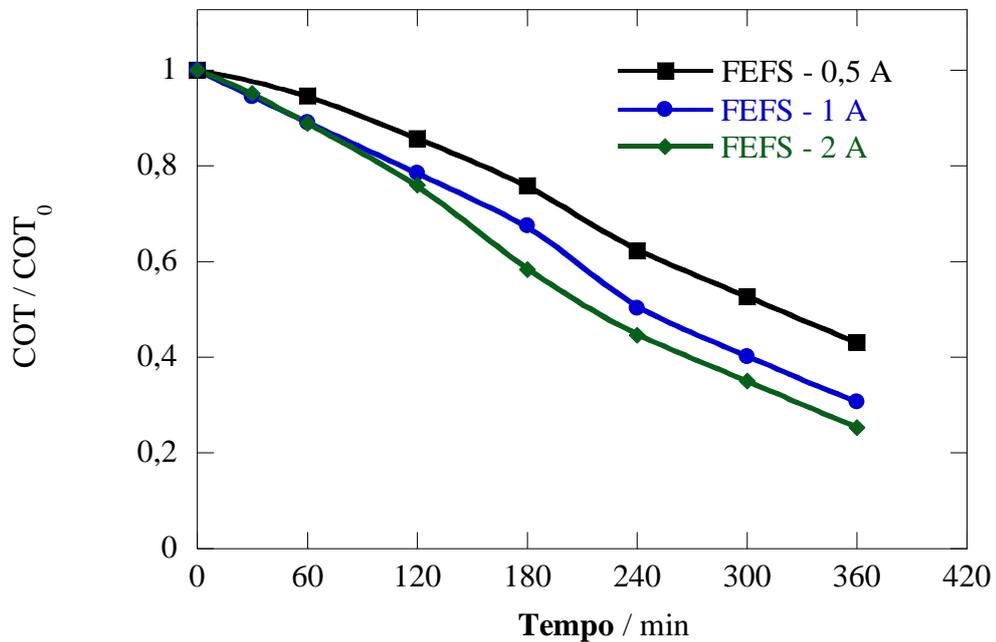


Figura 23. Mineralização de 2,5 L de solução com 20 mg L^{-1} COT (TBH – $0,18 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm^2 e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm^2 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 200 L h^{-1} . Fotoeletro-Fenton solar com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$.

A influência do pH na mineralização do TBH comercial foi investigada utilizando o processo de oxidação anódica. O efeito do pH não foi estudado nos outros sistemas (EF e FEFS) porque em estudos anteriores reportados na literatura apontam uma maior eficiência para os processos que utilizam o reativo de Fenton quando se encontram em pH 3 (PIGNATELLO et al., 2006). Na Figura 24 são apresentadas as curvas de remoção de carbono orgânico total (COT) para o processo de oxidação anódica em pH 3 e pH da solução contendo TBH sem correção (pH 5,5). Esta figura mostra que o pH não influenciou na eficiência de mineralização do TBH utilizando o processo de oxidação anódica, com índices de mineralização de 35%. Como o pH não teve influência nos processo de oxidação anódica, o pH 3 foi escolhido para fazer as comparações entre os processos, já que este é o pH ideal para eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton solar.

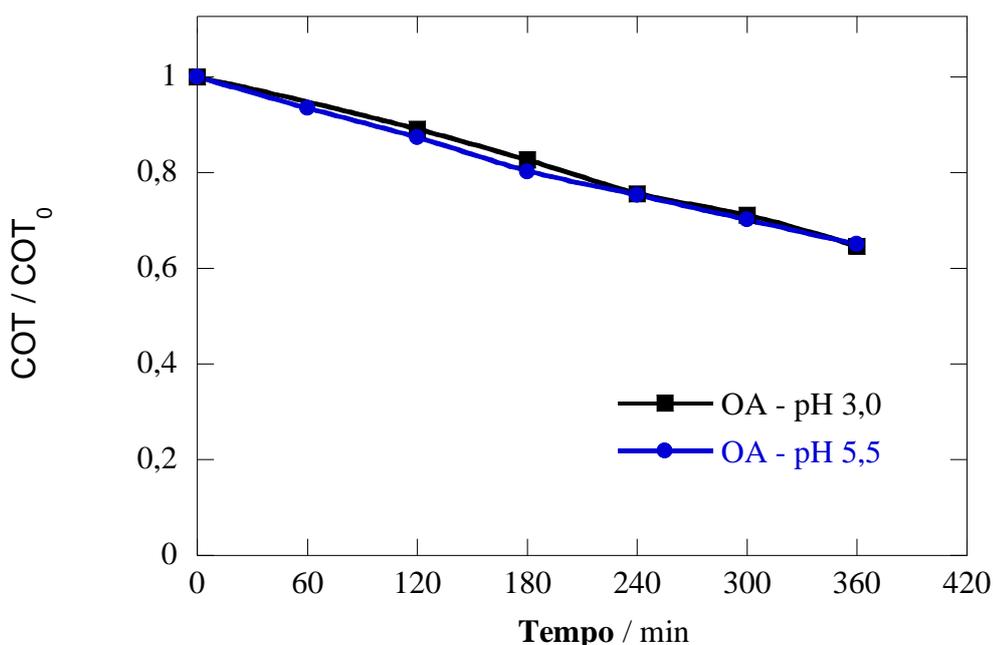


Figura 24. Mineralização de 2,5 L de solução com 20 mg L^{-1} COT (TBH – $0,18 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm^2 e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm^2 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 200 L h^{-1} . $I = 1 \text{ A}$.

Após verificar a influência da intensidade de corrente nos processos eletro-Fenton e eletro-Fenton solar e o efeito do pH no processo de oxidação anódica foi realizado um estudo comparativo entre os diferentes PEOAs estudados. Na Figura 25 está ilustrado o decaimento de COT para os diferentes processos, em que é possível notar que o processo fotoeletro-Fenton solar apresenta a melhor eficiência em remoção de COT dos três processos estudados, isto se deve porque ocorre a combinação entre o reativo de Fenton, oxidação anódica e luz,

aumentando a quantidade de radicais hidroxila gerados no processo. Os índices de mineralização após 6 h de eletrólise apresentados na Figura 25 são de 35,4%, 53,1% e 69,3% para os processos de OA, EF e FEFS, respectivamente.

Na Figura 26 está ilustrada a degradação do TBH para os diferentes processos. A partir de cromatografia líquida de alta eficiência, foi determinado o decaimento da concentração de TBH em função do tempo de eletrólise (Figura 26^a), em que fica claro que os processos que utilizam a reação de Fenton são mais eficazes na remoção de compostos orgânicos. Nota-se que com 4 h de eletrólise todo o TBH é degradado nos processos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton solar, no entanto, no processo de oxidação anódica mesmo após 6 h de eletrólise ainda permanece cerca de 26% do TBH em solução. A Figura 26B ilustra o gráfico em que se determina a cinética de degradação do TBH, no qual é possível verificar um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem para todos os processos. Para o processo de oxidação anódica foi obtida uma constante de velocidade de $0,0036 \text{ min}^{-1}$. Porém, os processos de eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton solar forneceram duas regiões lineares, indicando dois comportamentos cinéticos. Para EF foram obtidas constantes de velocidades de $0,285 \text{ min}^{-1}$ para tempos curtos (até 3 min) e de $0,0057 \text{ min}^{-1}$ após 3 min de eletrólise. No processo FEFS foram obtidas constantes de velocidades de $0,272 \text{ min}^{-1}$ para tempos curtos (até 3 min) e $0,010 \text{ min}^{-1}$ após 3 min de eletrólise. Este comportamento também foi observado nas eletrólises realizadas na célula eletroquímica de 100 mL, ele demonstra que no início da eletrólise a reação de Fenton converte o Fe^{2+} em Fe^{3+} (Equação 7) que por sua vez, se complexa com o TBH diminuindo a eficiência da reação de Fenton e por consequência a formação de radicais hidroxila, diminuindo a velocidade de degradação dos compostos.

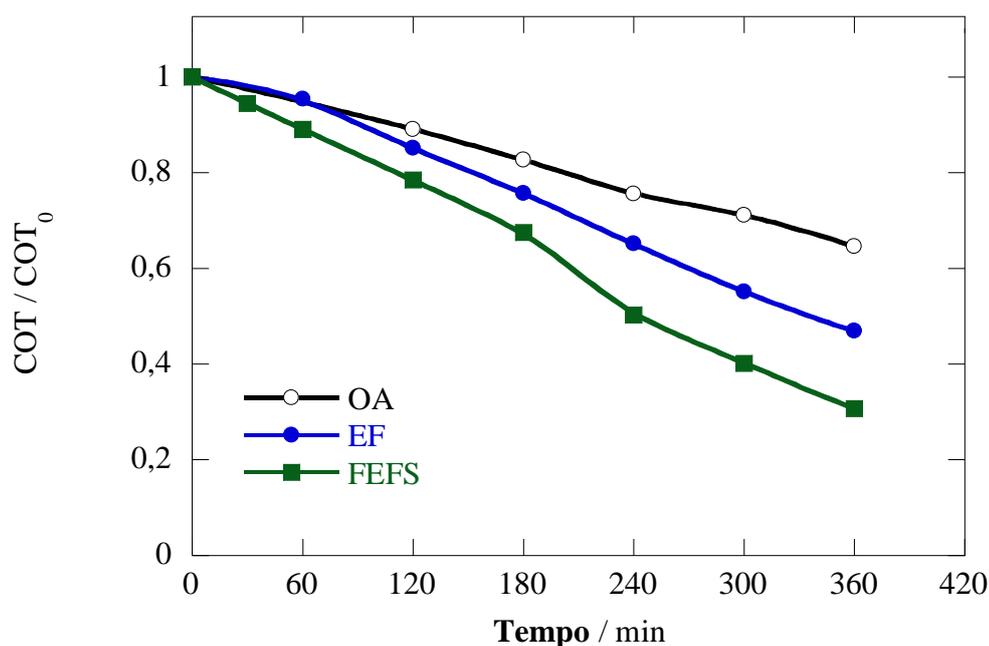


Figura 25. Mineralização de 2,5 L de solução com 20 mg L⁻¹ COT (TBH – 0,18 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton solar com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺.

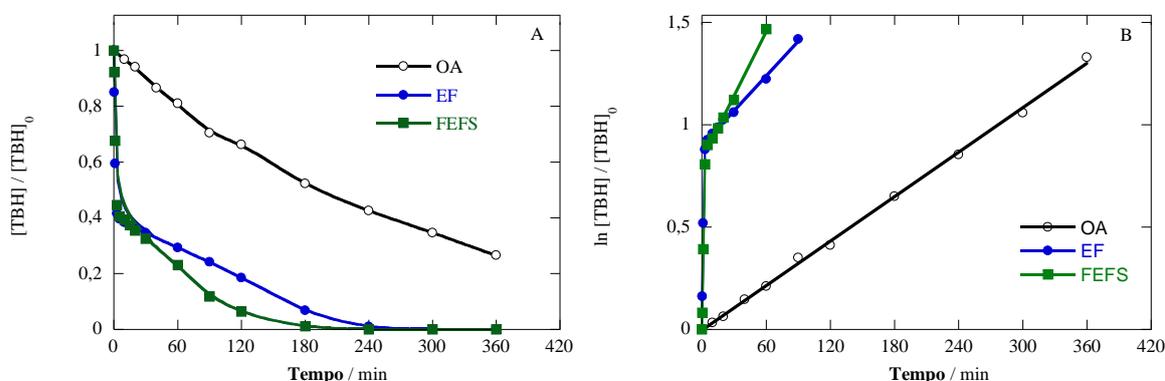


Figura 26. A) Degradação de 2,5 L de solução com 20 mg L⁻¹ COT (TBH – 0,18 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹. Eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton solar com 0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para TBH.

Após constatar que o processo fotoeletro-Fenton solar é o melhor dentre os três estudados, foi analisado o comportamento deste processo mediante diferentes concentrações de composto orgânico (TBH). Neste estudo foram utilizadas três concentrações diferentes e suas remoções de COT podem ser observadas na Figura 27, em que se observa que a mineralização após 6 h de eletrólise foi melhor quando a concentração de carbono do

composto era 20 mg L^{-1} . Isto pode ser explicado pelo fato desta concentração estar mais próxima da ideal para a reação de Fenton, pois, em concentrações baixas de matéria orgânica aumenta a participação de reações paralelas e em altas concentrações de matéria orgânica os radicais hidroxila reagem com o composto, porém, não leva a sua rápida mineralização. Na Figura 28 estão apresentados dois gráficos, um ilustra o decaimento da concentração de TBH em função do tempo de eletrólise (Figura 28^a), em que se observa a necessidade de tempos de eletrólise menores para concentrações menores. A Figura 28B ilustra o gráfico em que se determina a cinética de degradação do TBH, no qual é possível verificar um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. Para todas as concentrações estudadas, verificou-se a presença de duas regiões lineares, em que as constantes de velocidades obtidas para tempos curtos foram de $0,564 \text{ min}^{-1}$, $0,272 \text{ min}^{-1}$ e $0,041 \text{ min}^{-1}$ para concentrações de carbono de TBH de 5 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} e 200 mg L^{-1} .

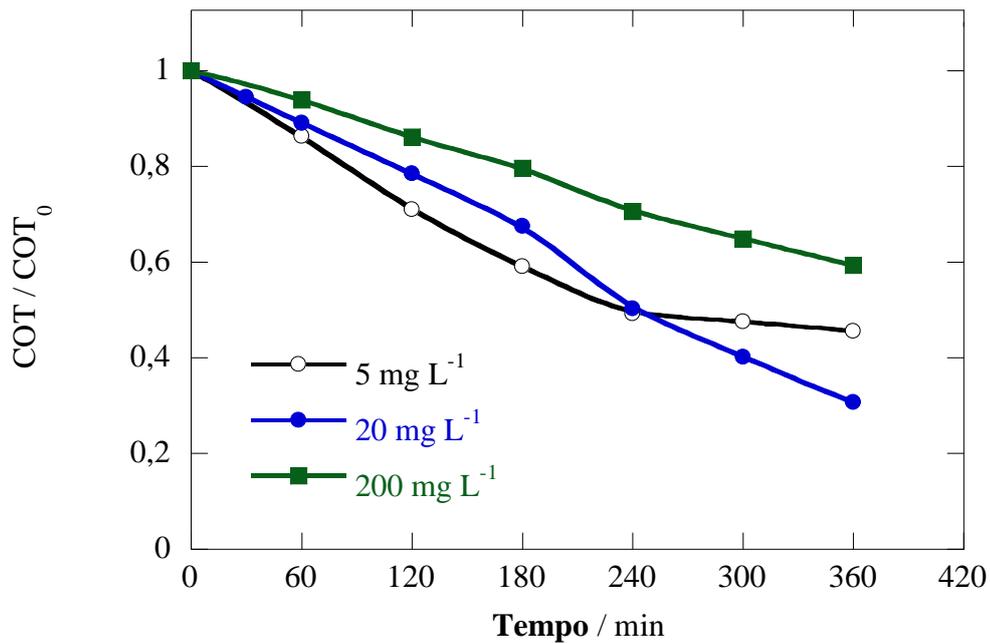


Figura 27. Mineralização de 2,5 L de solução contendo diferentes concentrações de COT de TBH em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm^2 e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm^2 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 200 L h^{-1} . Fotoeletro- Fenton solar com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$.

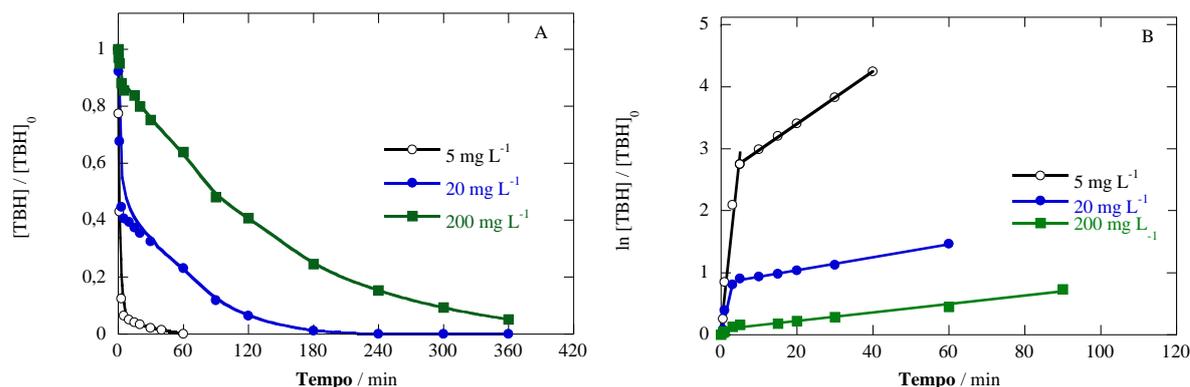


Figura 28. A) Degradação de 2,5 L de solução contendo diferentes concentrações de COT de TBH em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm^2 e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm^2 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 200 L h^{-1} . Fotoeletro-Fenton solar com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para TBH.

4.2.2.3. Estudo da degradação do herbicida ametrina comercial em planta pré-piloto

Os mesmos estudos realizados com TBH comercial foram realizados para o herbicida ametrina comercial. Foi realizado estudo da influência da intensidade de corrente na degradação do AMT utilizando o processo eletro-Fenton e o processo fotoeletro-Fenton solar (Figuras 29 e 30). Como no caso do TBH, verificou-se que quanto maior é a intensidade de corrente aplicada ao processo, a eficiência de mineralização aumenta em ambos os processos (ALMEIDA et al., 2012). A Figura 29 apresenta os resultados das degradações de soluções contendo 20 mg L^{-1} de AMT utilizando o processo eletro-Fenton com diferentes intensidades de correntes aplicadas, índices de mineralizações de 42,1%, 47,2% e 51,4% para correntes de 0,5 A, 1 A e 2 A, respectivamente foram obtidos. E na Figura 30 é apresentado os resultados das degradações de soluções contendo 20 mg L^{-1} de AMT utilizando o processo fotoeletro-Fenton solar com diferentes intensidades de correntes aplicadas, como no sistema eletro-Fenton, o processo FEFS também apresentou melhor índice de mineralização com a maior intensidade de corrente aplicada, os índices de mineralizações obtidos foram de 50,1%, 51,4% e 58,2% para correntes aplicadas de 0,5 A, 1 A e 2 A, respectivamente. A intensidade de corrente escolhida para continuar os estudos foi 1 A para manter a mesma utilizada com TBH.

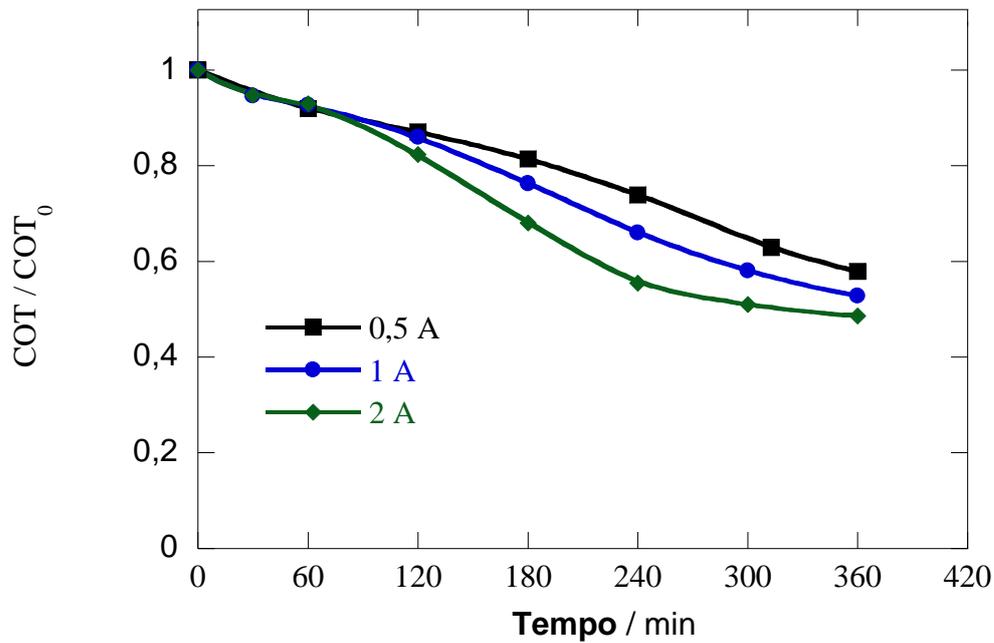


Figura 29. Mineralização de 2,5 L de solução com 20 mg L^{-1} COT (AMT – $0,18 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm^2 e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm^2 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 200 L h^{-1} . Eletro-Fenton com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$.

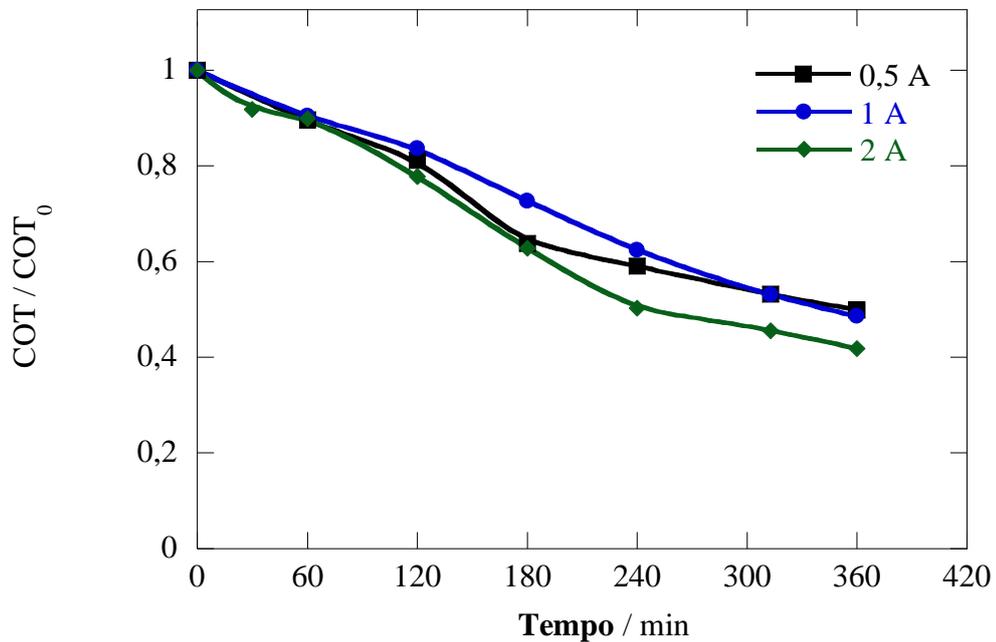


Figura 30. Mineralização de 2,5 L de solução com 20 mg L^{-1} COT (AMT – $0,18 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm^2 e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm^2 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 200 L h^{-1} . Fotoeletro-Fenton solar com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$.

A influência do pH na mineralização do AMT comercial foi investigada utilizando o processo de oxidação anódica. Na Figura 31 são apresentadas as curvas de remoção de carbono orgânico total (COT) para o processo de oxidação anódica em pH 3 e pH da solução contendo AMT sem correção (pH 4,2). Esta figura mostra que o pH não teve influência significativa na eficiência de mineralização do AMT utilizando o processo de oxidação anódica, com índices de mineralização de 24,1% e 18,8% para pH 3 e pH 4,2, respectivamente. Como o pH não teve influência significativa nos processos de oxidação anódica, o pH 3 foi escolhido para fazer as comparações entre os processos, já que este é o pH ideal para eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton solar.

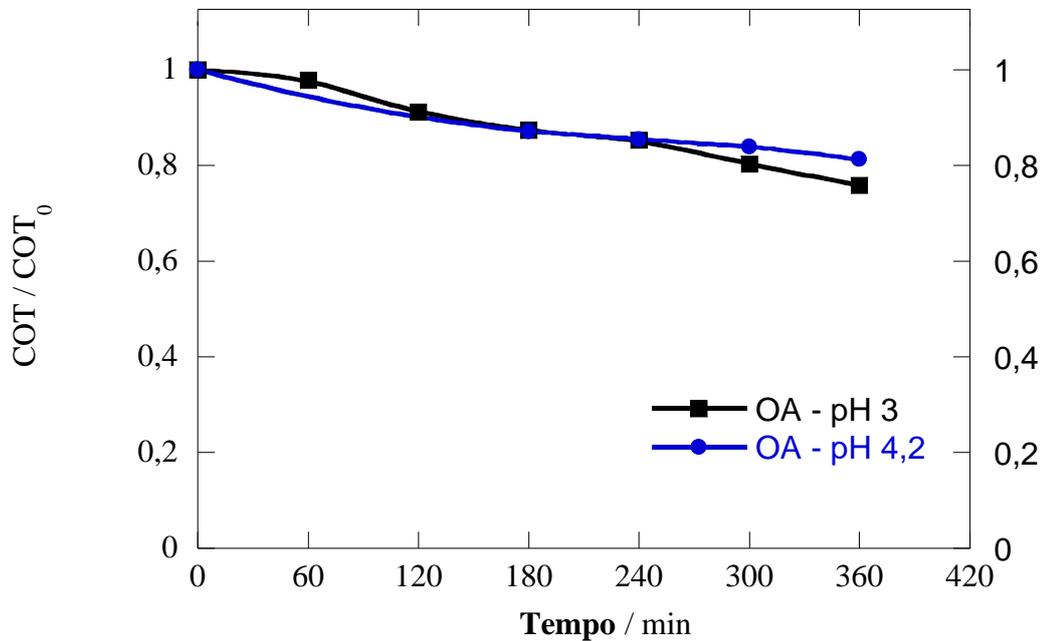


Figura 31. Mineralização de 2,5 L de solução com 20 mg L⁻¹ COT (AMT – 0,18 mmol L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm² e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm² a 35 °C e fluxo de 200 L h⁻¹.

Um estudo comparativo entre os diferentes PEOAs estudados foi realizado após a influência da intensidade de corrente nos processos EF e FEFS e o efeito do pH no processo de OA serem verificados. Na Figura 32 está ilustrado o decaimento de COT para os diferentes processos, em que é possível notar que o processo fotoeletro-Fenton solar apresenta a melhor eficiência em remoção de COT dos três processos estudados. Os índices de mineralização após 6 h de eletrólise apresentados na Figura 32 são de 24,1%, 47,2% e 52% para os processos de OA, EF e FEFS, respectivamente.

A degradação do AMT para os diferentes processos está ilustrada na Figura 33. A partir de cromatografia líquida de alta performance foi determinado o decaimento da concentração de AMT em função do tempo de eletrólise (Figura 33^a), em que fica claro que os processos que utilizam a reação de Fenton são mais eficazes na remoção de compostos orgânicos. Nota-se que com 2 h de eletrólise todo o AMT é degradado nos processos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton solar, no entanto, no processo de oxidação anódica após 3 h de eletrólise degradou cerca de 93% do AMT. A Figura 33B ilustra o gráfico em que se determina a cinética de degradação do AMT, no qual é possível verificar um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem para todos os processos. Para o processo de oxidação anódica foi obtida uma constante de velocidade de $0,014 \text{ min}^{-1}$. Porém, para os processos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton solar forneceram duas regiões lineares, indicando dois comportamentos cinéticos, como no caso do TBH. Para EF foram obtidas constantes de velocidades de $0,286 \text{ min}^{-1}$ para tempos curtos (até 3 min) e de $0,026 \text{ min}^{-1}$ após 3 min de eletrólise. No processo FEFS foram obtidas constantes de velocidades de $0,30 \text{ min}^{-1}$ para tempos curtos (até 3 min) e $0,034 \text{ min}^{-1}$ após 3 min de eletrólise. Este comportamento demonstra que no início da eletrólise a reação de Fenton converte o Fe^{2+} em Fe^{3+} (Equação 7), que por sua vez, diminui a eficiência da reação de Fenton e por consequência a formação de radicais hidroxila, diminuindo a velocidade de degradação do composto. Em comparação com os resultados de TBH, a degradação do AMT é mais rápida, porém, sua mineralização é mais lenta porque o anel triazina é muito resistente, dificultando a mineralização (BORRÀS et al., 2010).

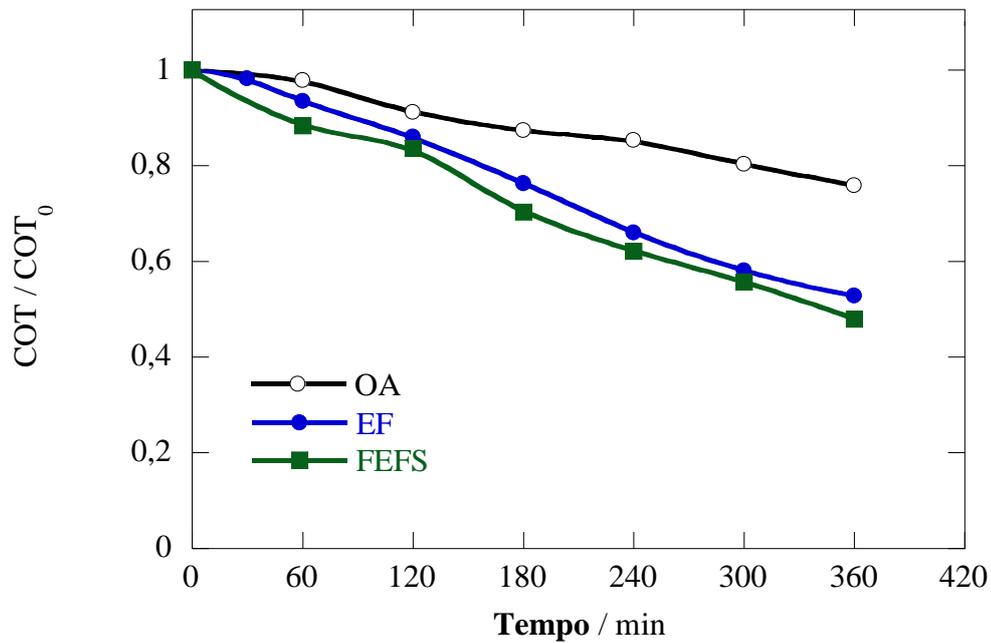


Figura 32. Mineralização de 2,5 L de solução com 20 mg L^{-1} COT ($\text{AMT} - 0,18 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm^2 e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm^2 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 200 L h^{-1} . Eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton solar com $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} .

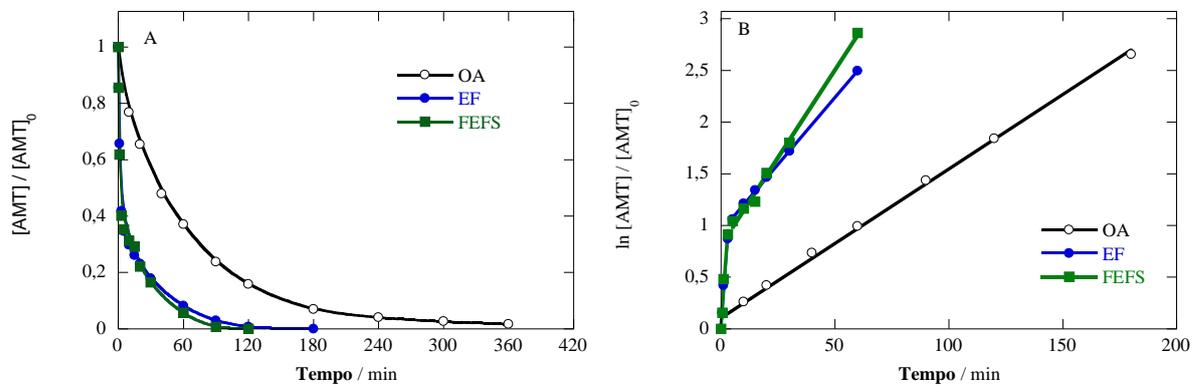


Figura 33. A) Degradação de 2,5 L de solução com 20 mg L^{-1} COT ($\text{AMT} - 0,18 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm^2 e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm^2 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 200 L h^{-1} . Eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton solar com $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Fe^{2+} . B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para AMT.

Escolhido o processo fotoeletro-Fenton solar como melhor, foi estudado o comportamento deste processo mediante diferentes concentrações de AMT. Neste estudo foram utilizadas três concentrações diferentes e suas remoções de COT podem ser observadas na Figura 34, em que se observa que a mineralização após 6 h de eletrólise foi melhor quando a concentração de carbono do composto era 20 mg L^{-1} . Isso pode ser explicado pelo fato desta

concentração estar mais próxima da ótima para a reação de Fenton, pois, em concentrações baixas de matéria orgânica aumenta a participação de reações paralelas e em altas concentrações de matéria orgânica os radicais hidroxila reagem com o composto, porém, não leva a sua rápida mineralização. Na Figura 35 estão apresentados dois gráficos, um ilustra o decaimento da concentração de AMT em função do tempo de eletrólise (Figura 35A), em que se observa a necessidade de tempos de eletrólise menores para concentrações menores. A Figura 35B ilustra o gráfico em que se determina a cinética de degradação do AMT, no qual é possível verificar um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. Para todas as concentrações estudadas verificou-se a presença de duas regiões lineares, em que as constantes de velocidades obtidas para tempos curtos foram de $0,620 \text{ min}^{-1}$, $0,30 \text{ min}^{-1}$ e $0,081 \text{ min}^{-1}$ para concentrações de carbono de AMT de 5 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} e 80 mg L^{-1} .

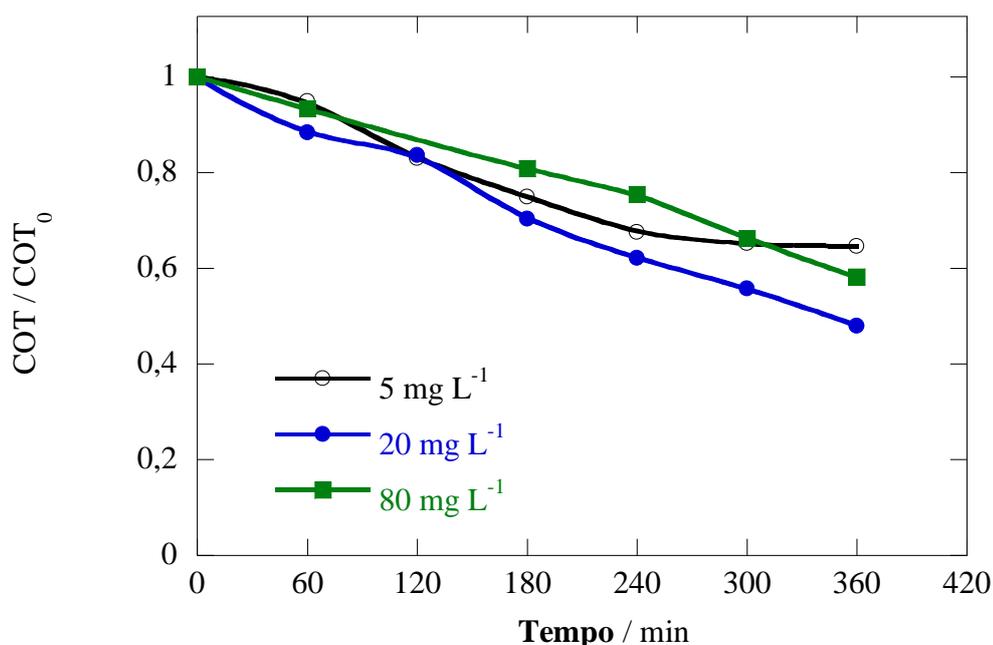


Figura 34. Mineralização de 2,5 L de solução contendo diferentes concentrações de COT de AMT em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm^2 e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm^2 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 200 L h^{-1} . Fotoeletro-Fenton solar com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$. $I = 1 \text{ A}$.

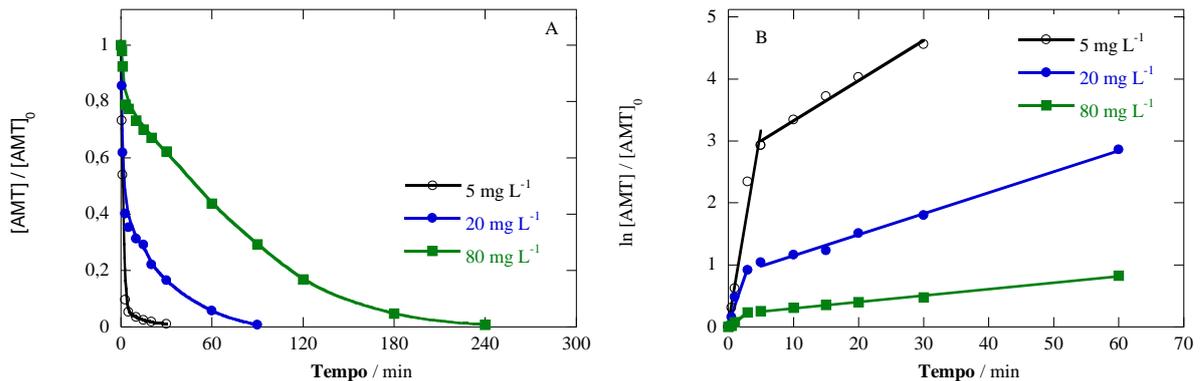


Figura 35. A) Degradação de 2,5 L de solução contendo diferentes concentrações de COT de AMT em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm^2 e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm^2 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 200 L h^{-1} . Fotoeletro-Fenton solar com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para AMT.

4.2.2.4. Estudo da degradação da mistura dos herbicidas tebutiurum comercial e ametrina comercial em planta pré-piloto

Com os estudos de tratamentos de água contendo TBH comercial e AMT comercial realizados, foi estudada a influência da mistura destes dois herbicidas em diferentes proporções (mantendo a concentração de TBH fixa em $0,18 \text{ mmol L}^{-1}$ – 20 mg L^{-1} de COT) utilizando o processo fotoeletro-Fenton solar em uma planta pré-piloto de fluxo com a aplicação de uma intensidade de corrente de 1 A, foi utilizado um eletrodo de DDB como anodo e um cátodo de difusão de ar carbono-PTFE, ambos de 20 cm^2 , a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 200 L h^{-1} . Na Figura 36, pode-se observar que o decaimento de COT não sofre influência com o aumento da concentração inicial, o efeito pode ser explicado pelo simples aumento da concentração, pois a variação da concentração de AMT no sistema sem mistura também não teve o decaimento de COT afetado o aumento da concentração da matéria orgânica ou pelo fato de a quantidade de COT inicial ser referente ao AMT, já que a concentração de TBH é fixa, o que diminui a eficiência na mineralização porque o anel triazina é muito resistente, dificultando a mineralização (BORRÀS et al., 2010). A Figura 37 apresenta o gráfico de decaimento da concentração de AMT (Figura 37A), e um gráfico que indica a existência de cinética de pseudo-primeira ordem na degradação do AMT (Figura 37B). Na Figura 37A, verifica-se que a degradação total do AMT ocorre em 2 h de eletrólise para as misturas de TBH:AMT com proporções 1:0,5 e 1:1, já na proporção 1:2, a degradação total ocorre com 3 h de eletrólise. Na Figura 37B, observa-se duas regiões lineares no gráfico com constantes de velocidades de degradação do AMT para a primeira região (3 min de eletrólise) de $0,259 \text{ min}^{-1}$

¹, $0,190 \text{ min}^{-1}$ e $0,114 \text{ min}^{-1}$ e para a segunda região (após 3 min de eletrólise) foram de $0,027 \text{ min}^{-1}$, $0,028 \text{ min}^{-1}$ e $0,019 \text{ min}^{-1}$ para as proporções 1:0,5, 1:1 e 1:2, respectivamente. A Figura 38 ilustra os gráficos de decaimento da concentração de TBH em função do tempo de eletrólise (Figura 38A) e a cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação de TBH (Figura 38B). Na Figura 38A, está demonstrado que a degradação total do herbicida tebutiurum ocorre após 4 h de eletrólise para todas as proporções de misturas estudadas. No entanto, observa-se que na proporção 1:2 a concentração de TBH medida está comprometida, provavelmente porque ocorre formação de intermediários da AMT que possuem o mesmo tempo de retenção e absorvem no mesmo comprimento de onda que o TBH. Por este motivo, só foi realizado o estudo cinético de degradação para as proporções 1:0,5 e 1:1 (Figura 38B), em que apresentou uma cinética de pseudo-primeira ordem com constantes de velocidade para a primeira região (3 min de eletrólise) de $0,097 \text{ min}^{-1}$ e $0,032 \text{ min}^{-1}$ e para a segunda região (após 3 min) de $0,0078 \text{ min}^{-1}$ e $0,0066 \text{ min}^{-1}$ para as proporções 1:0,5 e 1:1, respectivamente. Esses valores de constantes, para TBH e AMT, mostram que a degradação de AMT segue mais rápida, não importando a proporção.

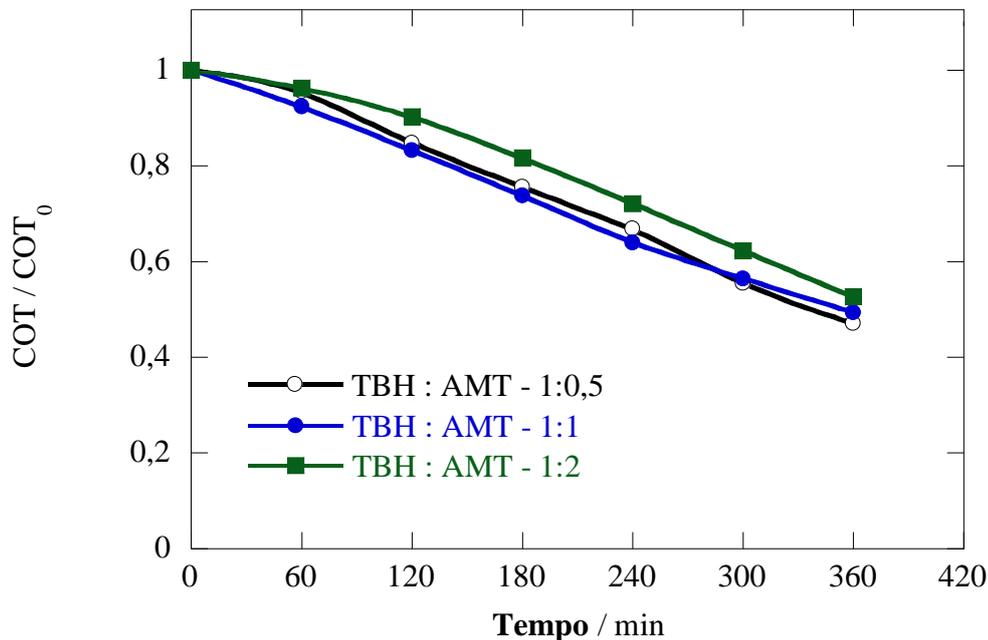


Figura 36. Mineralização de 2,5 L de solução contendo diferentes concentrações de COT da mistura de TBH e AMT em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm^2 e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm^2 a 35 °C e fluxo de 200 L h^{-1} . Fotoeletro- Fenton solar com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$. $I = 1\text{A}$. COT de TBH fixo em 20 mg L^{-1} (TBH – $0,18 \text{ mmol L}^{-1}$).

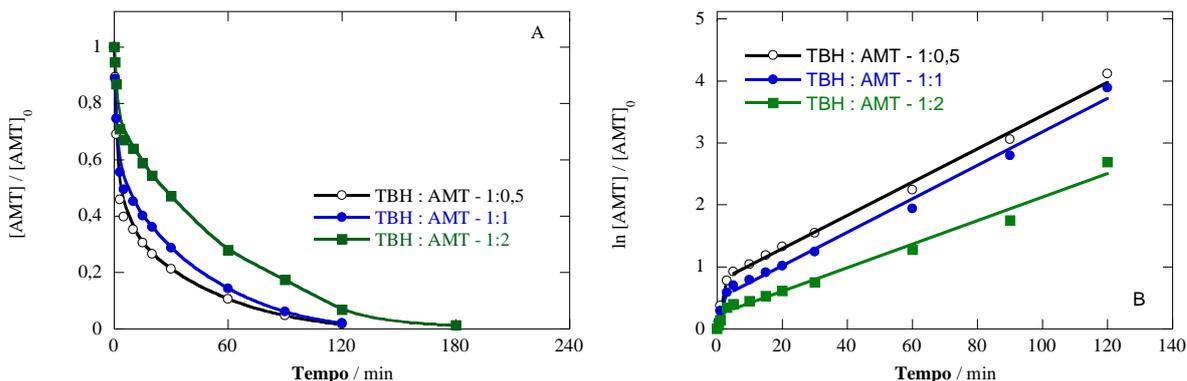


Figura 37. A) Degradação de 2,5 L de solução contendo diferentes concentrações de COT da mistura de TBH e AMT em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm^2 e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm^2 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 200 L h^{-1} . Fotoeletro-Fenton solar com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para AMT.

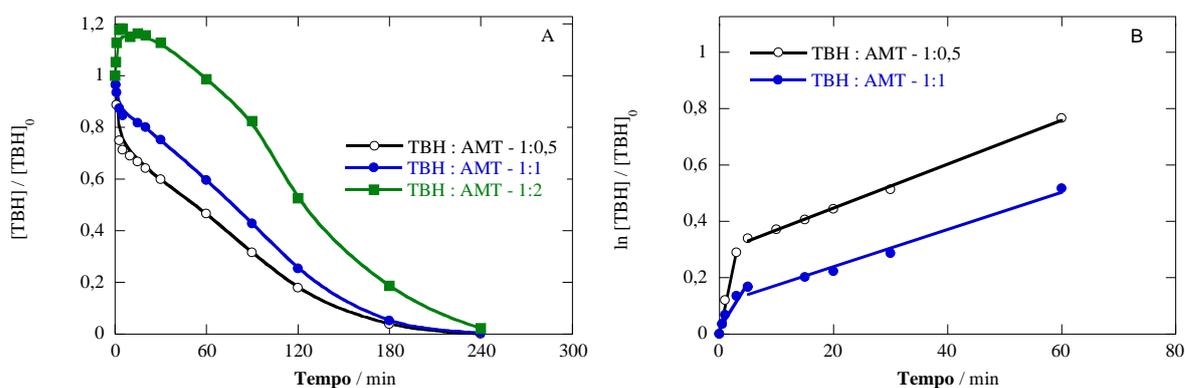


Figura 38. A) Degradação de 2,5 L de solução contendo diferentes concentrações de COT da mistura de TBH e AMT em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3 usando uma planta pré-piloto de fluxo com anodo de DDB de 20 cm^2 e cátodo de difusão de ar carbono-PTFE de 20 cm^2 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 200 L h^{-1} . Fotoeletro-Fenton solar com $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$. B) Cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para TBH.

A partir das análises de CG/MS foi possível identificar alguns produtos oriundos da degradação do TBH e do AMT na mistura 1:1 por sistemas utilizando DDB como anodo e um cátodo de difusão de ar (Tabelas 11 e 12). Foi possível identificar quatro compostos derivados da degradação do herbicida tebutiuram comercial e três compostos derivados da degradação do herbicida ametrina comercial, porém, em nenhum dos casos foi possível identificar algum composto que demonstrasse a ruptura do anel tiadiazol do TBH e do anel triazina do AMT. Pode-se observar nos compostos intermediários da ametrina, Tabela 12, que há dois deles com cloro em suas estruturas, isto pode ser explicado devido à existência de íons cloreto na água deionizada que podem formar radicais e reagir com os compostos orgânicos.

Tabela 11. Compostos derivados do TBH identificados na degradação da mistura TBH:AMT 1:1 utilizando CG/MS.

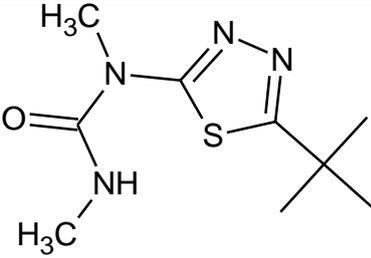
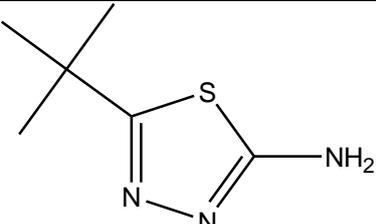
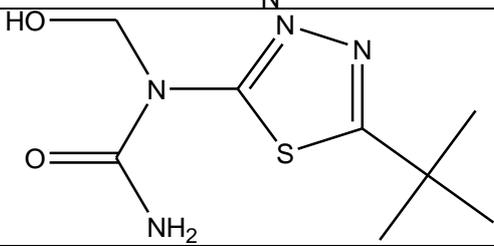
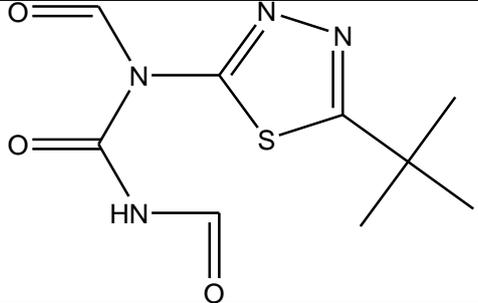
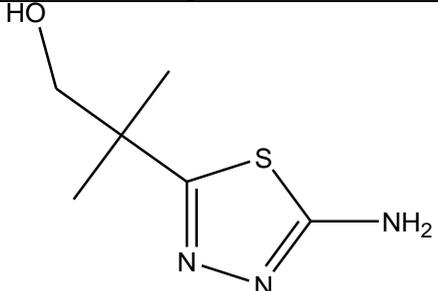
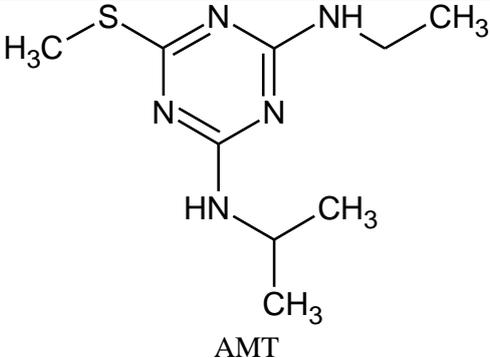
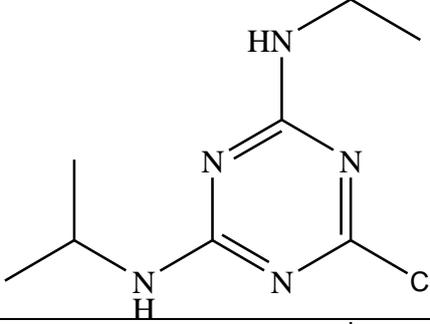
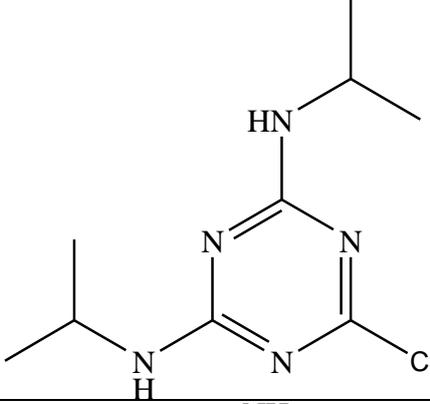
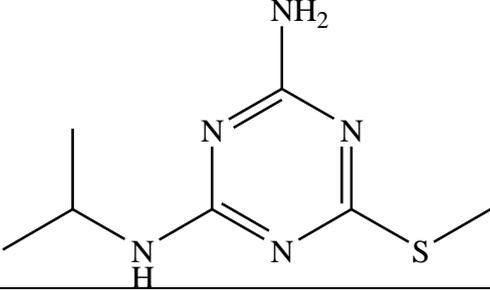
Coluna	m/z	Fórmula molecular	Fórmula estrutural	Tempo de retenção (min)
Apolar	228	C ₉ H ₁₆ N ₄ OS	 <p style="text-align: right;">TBH</p>	28,4
Apolar	157	C ₆ H ₁₁ N ₃ S		25,2
Apolar	230	C ₈ H ₁₄ N ₄ O ₂ S		28,5
Apolar	256	C ₉ H ₁₂ N ₄ O ₃ S		28,6
Apolar	173	C ₆ H ₁₁ N ₃ OS		46,6

Tabela 12. Compostos derivados do AMT identificados na degradação da mistura TBH:AMT 1:1 utilizando CG/MS

Coluna	m/z	Fórmula molecular	Fórmula estrutural	Tempo de retenção (min)
Apolar	227	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	 <p>AMT</p>	35,2
Apolar	215	C ₈ H ₁₄ N ₅ Cl		30,8
Apolar	229	C ₉ H ₁₆ N ₅ Cl		31
Apolar	199	C ₇ H ₁₃ N ₅ S		32,6

4.2.2.5. Comparação entre as técnicas utilizadas no tratamento de água contendo TBH comercial, AMT comercial e a mistura dos dois.

Observando os consumos energéticos e as eficiências de corrente de mineralizações dos herbicidas TBH e AMT comerciais, é notável que o TBH possui uma ECM maior e um EC menor em relação ao herbicida AMT (Tabela 13). Isto se deve porque a mineralização do AMT é mais lenta, pois, possui o anel triazina e este é muito resistente, dificultando a mineralização (BORRÀS et al., 2010). Quando os métodos são comparados, fica claro a maior efetividade do processo fotoeletro-Fenton solar, pois há a combinação da reação de Fenton, foto-Fenton e oxidação anódica no sistema, gerando mais radicais hidroxila. Os melhores resultados apresentados pela mistura de TBH:AMT 1:1 se devem ao fato da concentração de COT ser maior (o dobro) do que os demais na Tabela 13. Como demonstrado nos resultados, os PEOAs podem ser utilizados no tratamento de águas contendo pesticidas. Também foi notável a maior eficiência dos processos FEF e FEFS no tratamento dos herbicidas, isso demonstra a sua aplicabilidade no estado do Mato Grosso do Sul, pois é um estado potencialmente agrícola e com uma das maiores incidências de radiação UV do Brasil.

Tabela 13. Consumo energético e eficiência de corrente de mineralização

	EC / kW h g⁻¹ COT	ECM / %
TBH-AO	4,6	3,1
TBH-EF	2,8	4,6
TBH-FEFS	2,2	6,0
AMT-AO	7,9	2,0
AMT-EF	3,4	4,1
AMT-FEFS	3,0	4,4
TBH:AMT (1:1)-FEFS	1,7	8,8

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nos experimentos de fotólise por pulso de laser pode-se verificar que, é possível determinar a constante de velocidade de reação entre os pesticidas e o radical hidroxila utilizando métodos indiretos como o experimento com fotólise por pulso de laser. As constantes de velocidades obtidas para o pesticida carbaril, propoxur, fenoxicarbe, etoxissulfuron e o clorimurom etílico foram $1,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $0,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $1,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $2,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $2,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Os valores das constantes foram obtidas para pesticidas padrões e o conhecimento destes valores é importante nos estudos de processos oxidativos avançados, pois servem pra comparar os valores obtidos nos diversos tipos de POAs em sistemas padrões ou em sistemas que simulam efluentes reais. Além disso, são importantes para verificar se a reação ocorre predominantemente com o radical hidroxila ou se é influenciado por outras reações, bem como observar o papel do radical hidroxila nos mecanismos de reações destes pesticidas.

A partir dos resultados obtidos nos tratamentos eletroquímicos pode-se verificar que EF e FEF, com Pt ou DDB levam ao desaparecimento rápido de TBH, mais do que AO. O processo EF e FEF, com Pt ou DDB, apresentam duas regiões de velocidade de degradação: 1ª em presença de Fe^{2+} , alta constante (predomina a oxidação mediante reação de Fenton) e são similares para Pt e DDB, e a 2ª em presença de complexos de TBH e intermediários com Fe^{3+} , com constante similar para Pt e DDB. O uso de DDB permite a mineralização total no sistema FEF enquanto com Pt não, devido aos complexos de ferro. Foram detectados por CG/MS derivados de tiadiazol e algum outro intermediário. A estrutura do anel tiadiazol é muito resistente, necessitando do uso de DDB para desaparecer (FEF com Pt não mineraliza totalmente). O efeito de Fe^{2+} (EF-DDB) nas constantes cinéticas da 1ª região aumentam até 1 mmol L^{-1} , o que confirma a reação predominante de Fenton. O efeito da concentração de TBH nas constantes cinéticas aumentam na 1ª região ao diminuir a concentração, e na 2ª região, isso também ocorre com menor diferença. A mineralização é mais rápida com a concentração menor. Íons inorgânicos (EF-DDB): aos 540 min, nitrogênio total diminui 45% (se atribui a perda de N-N, que é a metade dos átomos de N no TBH, formando N_2 e/ou outros gases), e se forma $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ de NO_3^- e $0,41 \text{ mmol L}^{-1}$ de NH_4^+ . Além disso, todo o S se transforma em sulfato ($0,46 \text{ mmol L}^{-1}$). O uso da planta pré-piloto de 2,5 mL pode ser utilizada para tratamento de água contendo herbicidas comerciais com TBH e AMT.

Na planta pré-piloto, o herbicida TBH (69%) mineraliza mais facilmente do que o AMT (52%) no processo FEFS, no entanto, o AMT é degradado com mais facilidade, sendo totalmente removido com 2 h de eletrólise enquanto o TBH demorou 4 h. O aumento na quantidade de AMT na mistura tratada na planta pré-piloto causou uma diminuição da eficiência de mineralização no processo FEFS devido a presença do anel triazina no AMT.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, L. C.; GARCIA-SEGURA, S.; ARIAS, C.; BOCHI, N.; BRILLAS, E. Electrochemical mineralization of the azo dye Acid Red 29 (Chromotrope 2R) by photoelectro-Fenton process. **Chemosphere**, v. 89, p. 751-758, 2012.

ALMEIDA, L. C.; GARCIA-SEGURA, S.; BOCCHI, N.; BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, p. 21-30, 2011.

ALVES, S. A., FERREIRA, T. C. R.; LANZA, M. R. V. Oxidação eletroquímica do herbicida tebutiuron utilizando eletrodo do tipo DSA[®]. **Química Nova**, v. 35, p. 1981-1984, 2012.

ALVES, S. A.; FERREIRA, T. C. R.; SABATINI, N. S.; TRIENTINI, A. C. A.; MIGLIORINI, F. L.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. V. A comparative study of the electrochemical oxidation of the herbicide tebutiuron using boron-doped diamond electrodes. **Chemosphere**, v. 88, p. 155-160, 2012.

ANA, Agência Nacional de Águas. disponível em: http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2007/GEOBrasilResumoExecutivo_Portugues.pdf. Acesso em 05 julho 2014.

AVELINE, B., KOCHEVAR, I. E.; REDMOND, R. W. Photochemistry of N-hydroxy-2(1H)-pyridone, a more selective source of hydroxyl radicals than N-hydroxypyridine-2(1H)-thione. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p. 10124-10133, 1996.

BABUPONNUSAMI, A. & MUTHUKUMAR, K.. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2. p. 557-572, 2014.

BAHNEMANN, W.; MUNEER, M.; HAQUE, M. M. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. **Catalysis Today**, v. 124, p. 133-148, 2007.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 1323-1338, 2008.

BORRÀS, N.; ARIAS, C.; OLIVER, R.; BRILLAS, E. 2013. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of cyanazine using a boron-doped diamond anode and an oxygen-diffusion cathode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 689, pp. 158-167, 2013.

BORRÀS, N.; OLIVER, R.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Degradation of atrazine by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, p. 6613-6621, 2010.

BOUAFIA-CHERGUI, S.; OTURAN, N.; KHALAF, H.; OTURAN, M. A. Electrochemical and photochemical oxidation of cationic dyes: a comparative study. **Current Organic Chemistry**, v. 16, p. 2073-2082, 2012.

BRASIL, MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Prestação de Contas Ordinária Anual: Relatório de Gestão do Exercício 2011. disponível em: http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/aceso_informacao/relatorio/relatorio_gestao_2011_SE.pdf. Acesso em 07 de julho de 2014.

BRASLAVSKY, S. E.; BRAUN, A. M.; CASSANO, A. E.; EMELINE, A. V.; LITTER, M. I.; PALMISANO, L.; PARMON, V. N.; SERPONE, N. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC recommendations 2011). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, p. 932-1014, 2011.

BRILLAS, E., CALPE, J. C.; CASADO, J. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. **Water Research**, v. 34, p. 2253-2262, 2000.

BRILLAS, E.; BAÑOS, M. A.; SKOUMAL, M.; CABOT, P. L.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M. Degradation of the herbicide 2,4-D by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes. **Chemosphere**, v. 68, p. 199-209, 2007.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A. Mineralização of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Chemosphere**, v. 58, p. 399-406, 2005.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 6570-6631, 2009.

BULL, C. & HATTAWAY, D. Pragas e venenos: agrotóxicos no Brasil e no terceiro mundo. Petrópolis: Vozes, 1986.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. disponível em: www.mma.gov.br/conama. Acesso em julho de 2014.

DEMATTEO, M. P.; POOLE, J. S.; SHI, X.; SACHDEVA, R.; HATCHER, P. G.; HADAD, C. M.; PLATZ, M. S. On the electrophilicity of hydroxyl radical: A laser flash photolysis and computational study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 7094-7109, 2005.

DIHAM, B. The pesticide hazard: a global health and environmental audit. London: zed Books, 1993.

DORES, E. F. G. C. & CALHEIROS, D. F. Contaminação por agrotóxicos na bacia do rio Miranda, Pantanal (MS). **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 03, p. 202-205, 2008.

DORES, E. F. G. C. & FREIRE, E. M. L. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: estudo. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise preliminar. **Química Nova**, v. 24, p. 27-36, 2001.

ECOBICHON, D. J. Toxic effects of pesticides. In: M. O. Amdur, J. Doull & C. D. Klaassen, eds. Cassarett and Doll's toxicology: the basic science of poisons. 4^a ed. New York: Mc Graw Hill, p. 565-622, 1993.

EL-GHENYMY, A.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Mineralization of sulfanilamide by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton in a pre-pilot plant with a Pt/air-diffusion cell. **Chemosphere**, v. 91, p. 1324–1331, 2013a.

EL-GHENYMY, A.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Degradation of sulfanilamide in acidic medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 689, p. 149–157, 2013b.

ERRAMI, M.; SALGHI, R.; ZARROUK, A.; CHAKIR, A.; AL-DEYAB, S. S.; HAMMOUTI, B.; BAZZI, L.; ZARROK, H. Electrochemical combustion of insecticides endosulfan and deltamethrin in aqueous medium using a boron-doped diamond anode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 4272-4285, 2012.

ESPOSITO, E.; PAULILLO, S. M.; MANFIO, G. P. Biodegradation of the herbicide diuron in soil by indigenous actinomycetes. **Chemosphere**, v. 37, p. 541-548, 1998.

FLOX, C.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CENTELLAS, F.; CABOT, P. L.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Degradation of 4,6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 3685-3692, 2005.

FLOX, C.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Mineralization of herbicide mecoprop by photoelectro-Fenton with UVA and solar light. **Catalysis Today**, v. 129, p. 29-36, 2007.

FOCKEDEY, E. & VAN LIERDE, A. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes. **Water Research**, v. 36, p. 4169-4175, 2002.

FOURCADE, F.; DELAWARDE, M.; GUIHARD, L.; NICOLAS, S.; AMRANE, A. Electrochemical reduction prior to electro-Fenton oxidation of azo dyes: impact of the pretreatment on biodegradability. **Water, Air & Soil Pollution**, p. 224-1385, 2012.

GALLI, A.; SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de Técnicas Eletroanalíticas na Determinação de Pesticidas em Alimentos. **Químia Nova**, v. 29, p. 105-112, 2006.

GARCIA-SEGURA, S., ALMEIDA, L. C., BOCCHI, N. & BRILLAS, E., 2011. Solar photoelectro-Fenton degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid optimized by response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 194, p. 109–118.

GHONEIM, M. M.; EL-DESOKY, H. S. & ZIDAN, N. M. Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. **Desalination**, v. 274, p. 22-30, 2011.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida Tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do córrego Espriado, Ribeirão Preto, SP. **Pesticidas: Riscos Ecotóxicológicos e Meio Ambiente**, v. 11, p. 65-76, 2001.

GOZZI, F.; MACHULEK Jr., A.; FERREIRA, V. S.; OSUGI, M. E.; SANTOS, A. P. F.; NOGUEIRA, J. A.; DANTAS, R. F.; ESPLUGAS, S.; OLIVEIRA, S. C. Investigation of chlorimuron-ethyl degradation by Fenton, photo-Fenton and ozonation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 444-450, 2012.

HSUEH, C. L.; HUANG, H.; WANG, C. C.; CHEN, C. Y. Degradation of azo dyes by low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. **Chemosphere**, v. 58, p. 1409-1414, 2005.

HÜGÜL, M.; BOZ, I.; APAK, R. Photocatalytic decomposition of 4-chloropheno over oxide catalysts. **Journal of Hazardous Material**, v. 64, p. 313-322, 1999.

IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis . disponível em: <http://ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/pagina-3>. Acesso em 05 julho 2014.

ISARAIN-CHÁVEZ, E.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; GARRIDO, J. A.; BRILLAS, E. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of the drug beta-blocker propranolol using a Pt anode: Identification and evolution of oxidation products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 1228-1235, 2011.

ISARAÍN-CHÁVEZ, E.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; BRILLAS, E. Mineralization of Metoprolol by Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Processes. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, p. 1234-1242, 2011.

KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 7-16, 2008.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993.

LUNA, M. D. G.; VECIANA, M. L.; SU, C. C.; LU, M. C. Acetaminophen degradation by electro-Fenton using a double cathode electrochemical cell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217, p. 200-207, 2012.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473, p. 619-641, 2014.

LUO, Y.; WANG, X. R.; JI, L. L.; SU, Y. EPR detection of hydroxyl radical generation and its interaction with antioxidant system in *Carassius auratus* exposed to pentachlorophenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 1096-1102, 2009.

MACHULEK JR, A.; GIONGO-VAUTIER, C.; MORAES, J. E.; NASCIMENTO, C. A.; QUINA, F. H. Laser flash photolysis study of the photocatalytic step of the photo-Fenton reaction in saline solution. **Photochemistry and Photobiology**, v. 82, p. 208-212, 2006.

MACHULEK Jr, A.; OLIVEIRA, S. C.; OSUGI, M. E.; FERREIRA, V. S.; QUINA, F. H.; DANTAS, R. F.; OLIVEIRA, S. L.; CASAGRANDE, G. A.; ANAISSI, F. J.; SILVA, V. O.; CAVALCANTE, R. P.; GOZZI, F.; RAMOS, D. D.; ROSA, A. P. P.; SANTOS, A. P. F.; CASTRO, D. C.; NOGUEIRA, J. A. Application of different advanced oxidation processes for the degradation of organic pollutants. In: M. N. RASHED, ed. *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*. Rijeka: InTech, 2013. pp. 141-166.

MACHULEK, A.; VAUTIER-GIONGO, C.; MORAES, J. E.; NASCIMENTO, C. A. O.; QUINA, F. H. Laser flash photolysis study of the photocatalytic step of the photo-Fenton reaction in saline solution. **Photochemistry and Photobiology**, v. 82, p. 208-212, 2006.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>. Acesso em 20 de julho 2014.

MARIN, M. L.; LHIAUBET-VALLET, V.; SANTOS-JUANES, L.; SOLER, J.; GOMIS, J.; ARQUES, A.; AMAT, A. M.; MIRANDA, M. A. A photophysical approach to investigate the photooxidation mechanism of pesticides: Hydroxyl radical versus electron transfer. **Applied Catalysis B**, v. 103, p. 48-53, 2011.

MELO, R. F.; BRITO, L. T. L.; PETRERE, V. G.; ANGELOTTI, F.; MIGUEL, A. A. Pesticidas e seus impactos no ambiente. In: BRITO, L. T.L.; MELO, R. F.; GIONGO, V., ed. *Impactos ambientais causados pela agricultura no semiárido brasileiro*. Petrolina: Embrapa Semiárido, 2010. pp. 101-136.

MILHOME, M. A. L.; SOUSA, D. O. B.; LIMA, F. A. F.; NASCIMENTO, R.F. Avaliação do Potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na

agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 363-372, 2009.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA-SILVA, J. J.; ALVES, S. R.; MEYER, A.; PEREZ, F.; SARCINELLI, P. N.; MATTOS, R. C. O. C.; MOREIRA, J. C. Influência de fatores socioeconômicos na contaminação por agrotóxicos, Brasil. **Revista Saúde Pública**, v. 35, p. 130-135, 2001.

OTURAN, M. A. & BRILLAS, E. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 25, p. 1-18, 2007.

OTURAN, M. A. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D. **Journal of Applied Electrochemistry**, Volume 30, pp. 477-478, 2000.

OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; LAHITTE, C. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant: pentachlorophenol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 507, p. 96-102, 2001.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, E. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-86, 2006.

PIPI, A. R. F.; SIRÉS, I.; ANDRADE, A. R.; BRILLAS, E. Application of electrochemical advanced oxidation processes to the mineralization of the herbicide diuron. **Chemosphere**, v. 109, p. 49-55, 2014.

POOLE, J. S.; SHI, X.; HADAD, C. M.; PLATZ, M. S. Reaction of hydroxyl radical with aromatic hydrocarbons in nonaqueous solutions: A laser flash photolysis study in acetonitrile. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, p. 2547-2551, 2005.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**, v. 30, p. 688-694, 2007.

RICHARDSON, M. Pesticides – friend or foe?. **Water Science and Technology**, v. 37, p. 19-25, 1998.

RITTER, W. F. Pesticide contamination of ground water in United States: a review. **Journal of Environmental Science and Health**, 25, p. 1-29, 1990.

RUIZ, E. J.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Application of solarphotoelectro-Fenton technology to azo dyes mineralization:

Effect of current density, Fe^{2+} and dye concentrations. **Chemical Engineering Journal**, Volume 171, p. 385–392, 2011.

SALAZAR, R. & URETA-ZAÑARTU, M. S. Mineralization of triadimefon fungicide in water by electro-Fenton and photoelectro-Fenton. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, pp. 4199-4207, 2012.

SALAZAR, R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Finding the best $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ combination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115-116, pp. 107-116, 2012.

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, pp. 187-192, 2007.

SILVA, M. R. A.; VILEGAS, W.; ZANONI, M. V. B.; NOGUEIRA, R. F. P. Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: Iron complexation and initial intermediates. **Water Research**, v. 44, p. 3745-3753, 2010.

SINDAG, Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. disponível em: http://www.sindag.com.br/dados_mercado.php. Acesso em: 07 de julho de 2014.

SINITOX, Casos registrados de intoxicação e/ou envenenamento por agrotóxicos de uso agrícola. Disponível em: http://www.fiocruz.br/sinitox_novo/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?tpl=home. Acesso em: 09 de julho de 2014.

SIRÉS, I.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A.; BRILLAS, E. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5493-5503, 2007.

SKOUMAL, M.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2077-2085, 2009.

SOLANO, A. S.; ARAÚJO, C. K. C.; MELO, J. V.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond electrode: Viability and disadvantages of this electrochemical technology. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130–131, p. 112–120, 2013.

STANMORE, B. R. The formation of dioxins in combustion systems. **Combustion and Flame**, Volume 136, pp. 398-427, 2004.

SUN, Y. F. & PIGNATELLO, J. J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron³⁺/hydrogen peroxide/UV. **Environmental Science & Technology**, v. 27, p. 304-310, 1993.

UMAR, M.; AZIZ, H. A.; YOUSOFF, M. S. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. **Waste Management**, v. 30, p. 2113-2121, 2010.

VASUDEVAN, S. & OTURAN, M. A. Electrochemistry: as cause and cure in water pollution—an overview. **Environmental Chemistry Letters**, v. 12, p. 97–108, 2014.

Vaz, C. M. P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A. Análise de pesticida por técnicas eletroanalíticas. Comunicado técnico. Embrapa, pp. 1-12, 1996.

WANG, A.; LI, Y. Y.; ESTRADA, A. L. Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectro-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode and under UVA irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, p. 378-386, 2011.

ANEXO

Adaptação da derivação da equação de Stern-Volmer usada neste trabalho proposta por POOLE et al. (2005).

$$\Phi_{TS}^0 \propto \frac{k_{TS}[\text{OH}][\text{TS}]}{k_{TS}[\text{OH}][\text{TS}] + k_T[\text{OH}]}$$

Onde Φ_{TS}^0 é o rendimento quântico do TS-HO[•], k_T é a soma de todas as constantes de velocidade de todos os processos com consumo de [HO[•]] na ausência de t-estilbeno.

Φ_{TS} é o rendimento quântico do TS-HO[•] formado na presença de t-estilbeno e composto orgânico (como pesticidas) e é governado pela equação:

$$\Phi_{TS} \propto \frac{k_{TS}[\text{OH}][\text{TS}]}{(k_P[\text{P}] + k_{TS}[\text{TS}] + k_T) [\text{OH}]}$$

Portanto,

$$\frac{\Phi_{TS}^0}{\Phi_{TS}} = \frac{k_P[\text{P}] + k_{TS}[\text{TS}] + k_T}{k_{TS}[\text{TS}] + k_T}$$

$$\frac{\Phi_{TS}^0}{\Phi_{TS}} = 1 + \frac{k_P[\text{P}]_{TS}}{k_{TS}[\text{TS}] + k_T} = \frac{A_{TS-OH}^0}{A_{TS-OH}}$$

Onde A_{TS-OH}^0 e A_{TS-OH} são as absorvâncias dos transientes de TS-HO[•] na ausência e na presença de compostos orgânicos, respectivamente. $k_{TS}[\text{TS}] = 5,4 - 8,1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ nas concentrações de t-estilbeno ($0,010 - 0,015 \text{ mol L}^{-1}$). Como $[\text{MNO}] = 0,29 \text{ mmol L}^{-1}$, a reação do HO[•] com MNO não consome HO[•] significativamente na concentração de TS trabalhada. Como a concentração de acetonitrila é $19,1 \text{ mol L}^{-1}$, assim: $k_{TS}[\text{TS}] \gg k_T$, k_T pode ser ignorada.