

## OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO HERBICIDA TEBUTHIURON UTILIZANDO ELETRODO DO TIPO DSA®

Suellen A. Alves, Tanare C. R. Ferreira e Marcos R. V. Lanza\*

Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 2/3/12; aceito em 12/7/12; publicado na web em 31/8/12

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF THE HERBICIDE TEBUTHIURON USING DSA®-TYPE ELECTRODE. Tebuthiuron (TBH) is a herbicide widely used in different cultures and known for its toxic effects. Electrochemical methods are promising for removing pollutants such as pesticides. This study showed the degradation of TBH using a DSA® anode operated at current densities of 50 to 200 mA cm<sup>-2</sup>. Removal presented pseudo-first order kinetics while high-pressure liquid chromatography (UV detection) showed two peaks, ascribed to degradation intermediates. The maximum percentage of total organic carbon removed was 12.9%. Ion chromatography revealed that higher concentrations of nitrate and nitrite ions formed with increasing current density.

Keywords: DSA-Cl<sub>2</sub>®; electrooxidation; tebuthiuron.

### INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta expressivo crescimento no comércio internacional e nacional do agronegócio, sendo considerado um dos maiores produtores e exportadores de alimentos. Dentro deste contexto, a cultura da cana-de-açúcar se destaca sendo o Brasil o primeiro do mundo na produção de açúcar e etanol conquistando, cada vez mais, o mercado externo com o uso do biocombustível como alternativa energética.<sup>1</sup>

Esta intensa atividade agrícola pode provocar impactos ao meio ambiente, como a contaminação dos corpos hídricos por herbicidas e pesticidas. O Tebuthiuron (TBH) (Figura 1) é um herbicida amplamente utilizado na cana-de-açúcar em aplicações de pré-emergência, para controle das principais espécies anuais infestantes da cultura, sendo também aplicado no sistema de cana-crua.<sup>2</sup>

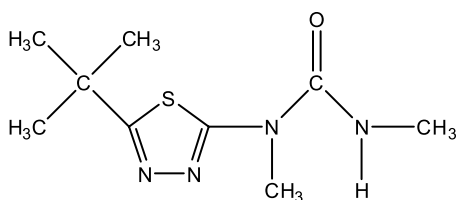


Figura 1. Fórmula estrutural do herbicida Tebuthiuron

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental da Califórnia, EUA, o TBH é considerado persistente e móvel, podendo contaminar o solo e os reservatórios de água. Apresenta elevada solubilidade em água e hidrólise superior a 64 dias. Seu metabolismo aeróbico no solo ocorre em 1220 dias e o anaeróbico em 1520 dias.<sup>3</sup>

Em ensaios de toxicidade, realizados utilizando três microalgas tropicais (*Navicula sp.* e *Cylindrotheca closterium* (Ochrophyta) e *Nephroselms pyriformis* (Chlorophyta)), o TBH está entre os pesticidas mais tóxicos, ficando atrás apenas do Diuron e da Hexazinona.<sup>4</sup>

O controle da concentração de poluentes orgânicos na água é uma importante medida de proteção ambiental. Processos eletroquímicos vêm sendo estudados como uma alternativa para o tratamento de efluentes aquosos.<sup>5</sup> Algumas das vantagens do tratamento eletroquímico são utilização do elétron como reagente, uso do catalisador na

forma de revestimento de eletrodos metálicos e formação de espécies reativas na superfície do eletrodo, fornecendo uma alternativa promissora aos métodos tradicionais.<sup>6</sup>

Entre os vários eletrodos utilizados para processos eletroquímicos destacam-se os ânodos do tipo DSA (patenteado pela Diamond Shamrock Technologies S.A. em Genebra – Suíça com o nome de *Dimensionally Stable Anodes*, DSA®) os quais são constituídos de um suporte metálico barato e com resistência mecânica (tal como o titânio) sobre o qual são depositadas misturas de óxidos por decomposição térmica.<sup>7</sup> A forte adesão da mistura de óxidos ao suporte metálico é assegurada pela formação de uma camada de TiO<sub>2</sub> a partir do Ti metálico, durante a calcinação da mistura precursora.<sup>7</sup> Os óxidos industriais mais comuns são formados por RuO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> (Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>), os quais são estáveis para a produção de Cl<sub>2</sub> e/ou processos de desprendimento de oxigênio em baixas correntes (chamados de DSA-Cl<sub>2</sub>). Ânodos contendo Ir e Ta (com ou sem a presença de Sn) são estáveis em processos onde ocorre a produção de oxigênio e são conhecidos como DSA-O<sub>2</sub>. Diversos trabalhos na literatura reportam a oxidação eletroquímica de compostos como formaldeído, corantes têxteis e pesticidas utilizando eletrodos do tipo DSA com proporções distintas.<sup>8-10 89</sup>

Eletrodos do tipo DSA vêm sendo utilizados na eletro-oxidação de poluentes. Malpass e colaboradores estudaram a remoção do pesticida atrazina utilizando eletrodo DSA® (composição Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>). Diferentes eletrólitos suportes foram utilizados para avaliar a eficiência do método e os autores relataram que a remoção de carbono orgânico total foi possível quando NaCl foi adicionado ao eletrólito, formando-se espécies oxidantes (ClO<sup>-</sup>).<sup>11</sup>

Samet e colaboradores avaliaram a degradação eletroquímica do inseticida clorpirifós utilizando eletrodo Nb/PbO<sub>2</sub>.<sup>12</sup> Estudaram a influência da densidade de corrente aplicada, da concentração inicial do inseticida e da temperatura durante as eletrólises. Observaram que a remoção de DQO segue cinética de pseudossegunda ordem e a eficiência na degradação é maior com o aumento da temperatura e da densidade de corrente aplicada; o aumento da concentração inicial do inseticida proporciona diminuição da remoção do mesmo. A melhor condição obtida para o tratamento eletroquímico foi com densidade de corrente de 50 mA cm<sup>-2</sup>, DQO inicial de 450 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, temperatura de 70 °C com 10 h de eletrólise.<sup>12</sup>

A degradação dos pesticidas diuron e 3,4-dicloroanilina utilizando eletrodo de DDB foi investigada por Polcaro e colaboradores.<sup>13</sup> Os

\*e-mail: marcoslanza@iqsc.usp.br

pesticidas foram completamente mineralizados e não se observou a passivação do material anódico.<sup>13</sup>

No presente trabalho, estudou-se o tratamento eletroquímico do herbicida TBH, utilizando-se eletrodo comercial DSA-Cl<sub>2</sub>. Investigou-se o efeito do uso de diferentes densidade de corrente (50-200 mA cm<sup>-2</sup>) utilizando as técnicas analíticas espectroscópicas na região do UV-Vis, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia de íons (IC), além do monitoramento da mineralização da matéria orgânica por análise do carbono orgânico total (COT).

## PARTE EXPERIMENTAL

### Degradação do Tebutiuron

O eletrodo comercial DSA-Cl<sub>2</sub><sup>®</sup> (Ti/30RuO<sub>2</sub>-70TiO<sub>2</sub>) utilizado foi produzido pela De Nora do Brasil Ltda. Todas as soluções foram preparadas com água purificada (18,2 MΩ cm) obtida por um sistema de purificação Millipore Milli-Q water. As degradações eletroquímicas do herbicida TBH foram realizadas em uma célula de compartimento único, em formato cilíndrico, de polipropileno com capacidade de 450 mL (Figura 2).

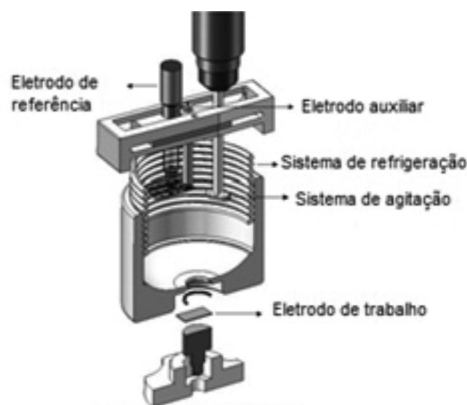


Figura 2. Representação esquemática da célula eletroquímica

O eletrodo de trabalho (aproximadamente 4,15 cm<sup>2</sup> de área geométrica) foi posicionado no centro da base da célula. Uma tela de platina foi utilizada como contraeletrodo e como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>). Todos os ensaios de degradação foram realizados a 20 °C e o sistema foi mantido sob agitação mecânica constante. A dispersão comercial (Combine 500 SC<sup>®</sup> - Dow AgroSciences Ltda) foi dispersa em 0,35 L do eletrólito 0,1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,1 mol L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Ecibra<sup>®</sup>) com concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>. As eletrólises foram realizadas em modo galvanostático em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT-302 acoplado a um módulo de alta corrente BSRT-10A e controlado pelo software GPES EcoChimie, onde foram aplicadas as densidades de correntes de 50, 75, 100, 150 e 200 mA cm<sup>-2</sup>. Para construção das curvas de calibração no CLAE e UV-Vis utilizou-se Tebutiuron Supelco<sup>®</sup> (99,9% de pureza).

### Instrumentação e condições de análise

As análises da concentração de TBH foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) da Shimadzu modelo 20A com detector UV/Visível SPD-20A. A fase estacionária utilizada foi uma coluna de fase reversa (coluna C<sub>18</sub> Varian Pursuit 5 250 x 4,6 mm) e como fase móvel utilizou-se água/acetonitrila (M. Tedia grau CLAE) com proporção 70:30, fluxo de 0,8 mL min<sup>-1</sup>, comprimento de onda de 249 nm a 40 °C.

Para detecção e quantificação dos íons inorgânicos formados durante as eletrólises utilizou-se um cromatógrafo de íons (CI) modelo Pro 850 Metrohm, coluna A Supp 5 e fase móvel uma solução de 3,2 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de carbonato de sódio e 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de bicarbonato de sódio (J.T. Baker) com fluxo de 0,7 mL min<sup>-1</sup> e detector de condutividade.

Para determinação da remoção da matéria orgânica, foi utilizado um analisador de carbono orgânico total (COT) modelo COT-VCPN Shimadzu. Os espectros UV/Vis foram registrados em um espectrofotômetro, Varian Cary 50 Scan, na faixa de 200 a 800 nm, utilizando uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm. A absorção máxima utilizada para o cálculo de concentração por UV/Vis foi 257 nm.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar o decaimento da concentração da solução de TBH eletrolisada, observou-se a absorbância no comprimento de onda máximo de 257 nm, que corresponde à transição π→π\* do TBH com ligações duplas conjugadas. As Figuras 3a e 3b mostram os espectros UV-Vis registrados nas densidades de corrente aplicadas de 100 e 200 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente.

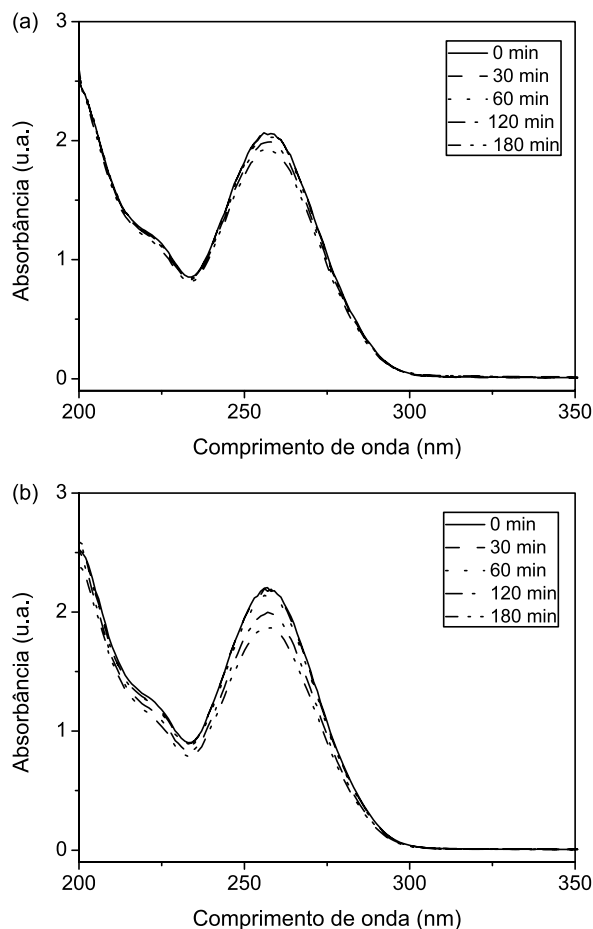
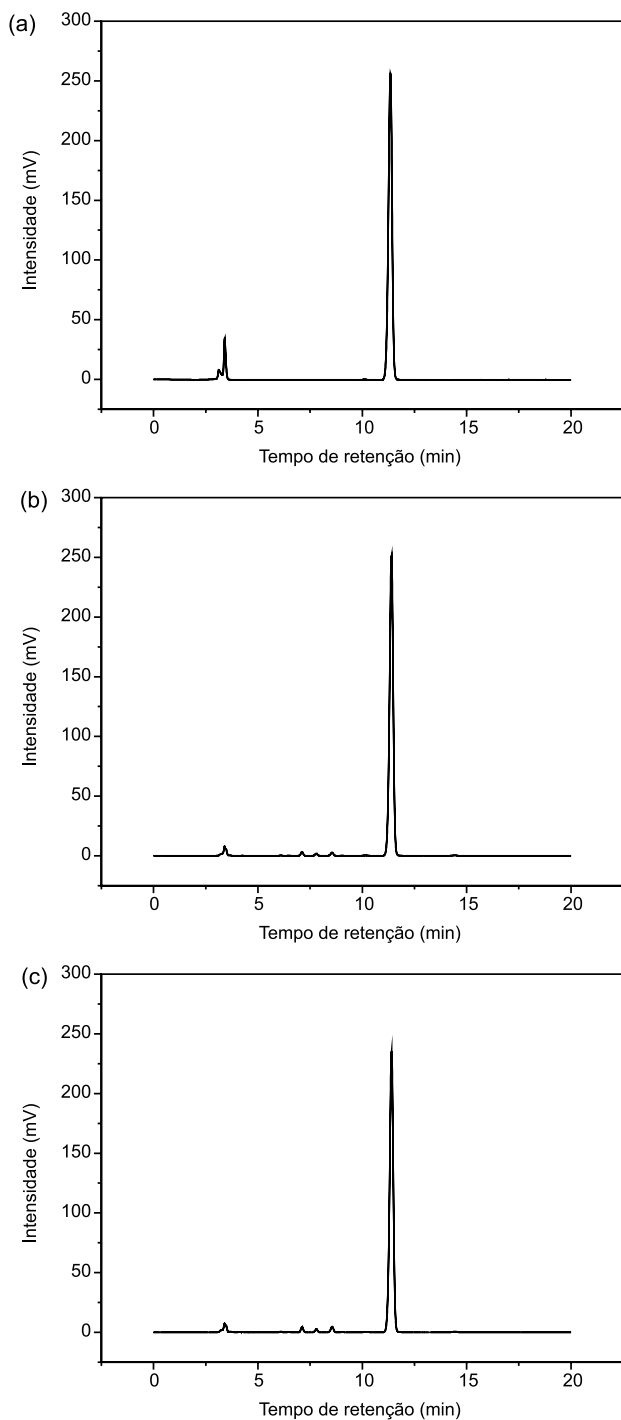


Figura 3. Espectros UV-Vis registrados durante as eletrólises de uma solução comercial de TBH nas densidades de corrente de (a) 100 e (b) 200 mA cm<sup>-2</sup>

Não foi observado aumento da absorbância acima de 400 nm, o que pode ser atribuído à ausência de intermediários de degradação que absorvem na região do visível. Na densidade de corrente de 100 mA cm<sup>-2</sup>, observou-se uma ligeira queda na absorbância em função do tempo de eletrólise. Na densidade de 200 mA cm<sup>-2</sup>, o decaimento da absorbância foi maior (15,96%). Nas demais densidades de corrente

estudadas ocorreu comportamento similar, entretanto na menor densidade de corrente ( $50 \text{ mA cm}^{-2}$ ) não houve queda na absorbância.

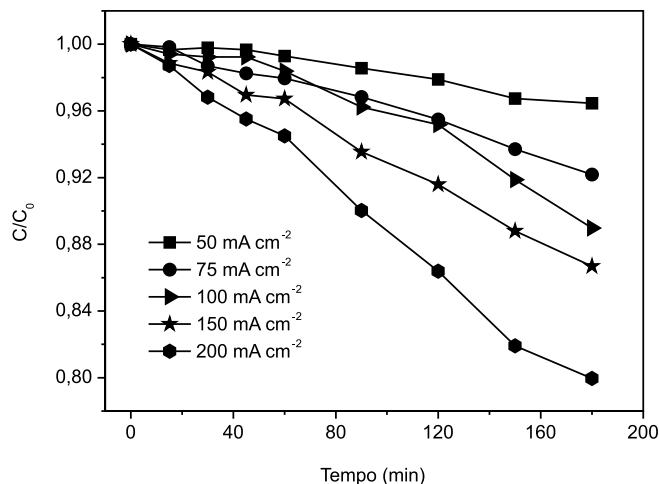
Foram registrados cromatogramas CLAE/UV durante as eletrólises das soluções simuladas de TBH. Nas Figuras 4a, 4b e 4c são apresentados os cromatogramas da solução inicial e após 60 e 180 min de tratamento, respectivamente. Observa-se um pico no tempo de retenção de 3,40 min, o qual pode ser associado ao eletrólito. Na densidade de corrente de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  não se observou queda na concentração do TBH, bem como o aparecimento de outros picos. A queda na área do pico e, conseqüentemente, na concentração do



**Figura 4.** Cromatogramas CLAE/UV obtidos na eletrólise da solução comercial de TBH na densidade de corrente de  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  (a) solução inicial, (b) 120 min e (c) 180 min

TBH foi observada a partir de  $75 \text{ mA cm}^{-2}$ , e três picos podem ser observados a partir de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  nos tempos de retenção de 7,08; 7,80 e 8,57 min, os quais apresentam características mais polares que o composto inicial. Tais picos podem ser atribuídos a subprodutos de degradação, uma vez que não são observados na solução inicial, e têm sua intensidade aumentada conforme o aumento do tempo de eletrólise e a densidade de corrente. A queda na concentração do TBH foi de 20,04% na densidade de corrente de  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  após 3 h de tratamento.

A partir de uma curva de calibração previamente construída com soluções de um padrão de TBH, obtiveram-se curvas de decaimento de concentração do TBH em função do tempo nas densidades de corrente de 75 a  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  por CLAE/UV (Figura 5).



**Figura 5.** Curvas de decaimento da concentração de TBH em função do tempo nas densidades de corrente aplicadas de 75-200  $\text{mA cm}^{-2}$ , utilizando ânodo DSA e concentração inicial de 100 ppm de TBH comercial

Determinou-se a cinética da reação de remoção bem como a constante de velocidade aparente a partir da Equação 1:

$$\ln \frac{[TBH]}{[TBH]_0} = -k_{ap}t \quad (1)$$

A cinética do processo foi considerada de pseudoprimeira ordem, devido ao comportamento linear obtido pela Equação 1, e a inclinação dessa curva foi considerada como constante de velocidade. Foram obtidos os valores de  $2,16 \times 10^{-4}$  ( $50 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $4,47 \times 10^{-4}$  ( $75 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $4,27 \times 10^{-4}$  ( $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $8,04 \times 10^{-4}$  ( $150 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e  $1,30 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ( $200 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Observa-se, em geral, um aumento da velocidade de remoção do TBH conforme se aumenta a densidade de corrente.

A queda na concentração não é conclusiva no que concerne à conversão a  $\text{CO}_2$ . Para tanto, avaliou-se a taxa de mineralização, sendo que os valores de COT foram obtidos no início e no final de cada experimento, obtendo-se a porcentagem de matéria orgânica convertida em  $\text{CO}_2$  (Tabela 1).

É possível observar que a maior taxa de conversão foi obtida na maior densidade de corrente ( $200 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Nas demais densidades de corrente, a taxa de conversão foi menor, evidenciado que nessas condições se torna difícil a mineralização. Nessa densidade de corrente 20,0% da concentração da solução inicial é removida, entretanto 12,9% são convertidos a  $\text{CO}_2$ , fato que pode ser atribuído à formação de subprodutos de degradação.

A partir dos valores de COT, calculou-se a energia elétrica específica, a qual é um parâmetro fundamental para avaliar o processo

**Tabela 1.** Porcentagem de remoção de COT e energia elétrica específica em função das densidades de corrente aplicadas

Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Remoção de COT (%)	Es (kWh g <sup>-1</sup> de COT)
50	-	-
75	6,3	10,7
100	7,6	12,0
150	9,0	21,8
200	12,9	23,4

de tratamento. Para calcular a energia elétrica consumida utilizou-se a Equação 2:<sup>14</sup>

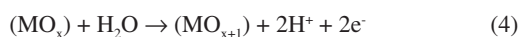
$$E_c = \frac{E_{cel}.I.t}{1000} \quad (2)$$

onde  $E_{cel}$  é a diferença de potencial da célula (V), medida pela diferença dos potenciais entre o cátodo e o ânodo;  $I$  é corrente (A) e  $t$  o tempo (h) e (resposta em kWh). A partir da energia elétrica consumida, calculou-se energia elétrica específica através da Equação 3 (Tabela 1):<sup>14</sup>

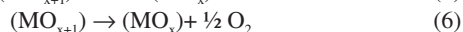
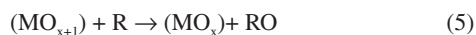
$$E_s = \frac{E_c}{m} \quad (3)$$

onde  $m$  é a massa de COT removida em gramas. Na densidade de corrente de 50 mA cm<sup>-2</sup> não foi possível calcular o CE, uma vez que não houve queda no COT. O consumo energético aumentou conforme se aumenta a densidade de corrente, entretanto aumenta também a remoção total da solução eletrolisada. O sistema proposto torna-se promissor sem adição de espécies que formam oxidantes na solução eletrolisada.

Os eletrodos DSA são conhecidos como eletrodos ativos. Após a descarga de água, os radicais hidroxila gerados são adsorvidos fortemente na superfície do ânodo e formam óxidos superiores (MO<sub>x+1</sub>), conforme a Equação 4:<sup>15,6</sup>



Assim, (MO<sub>x+1</sub>) é a espécie ativa responsável pela oxidação da matéria orgânica e desprendimento de O<sub>2</sub>, a qual é uma reação competitiva com o processo, conforme Equações 5 e 6:



Essa oxidação é parcial e seletiva e a espécie (MO<sub>x</sub>) é continuamente regenerada.<sup>15</sup> Assim, este eletrodo participa do processo de oxidação devido à formação da espécie ativa MO<sub>x+1</sub>.

Observou-se a formação de íons inorgânicos durante as eletrólises, utilizando a técnica de cromatografia de íons, uma vez que nem todo o TBH degradado foi transformado em CO<sub>2</sub>, mas houve formação de subprodutos e estes podem ser íons inorgânicos, com concentrações máximas em função do tempo de eletrólise nas diferentes densidades de corrente (Tabela 2).

Verifica-se o aumento da concentração de íons nitrato em função do aumento da densidade de corrente. Conforme se aumenta a densidade de corrente, aumenta a concentração de íons até o valor máximo de 2,8 ppm desse íon. Esse íon pode ter sido formado devido ao ataque da espécie MO<sub>x+1</sub> aos átomos de N da molécula de TBH.

A formação de íons nitrito só pode ser observada nas densidades de corrente de 150 e 200 mA cm<sup>-2</sup>, com valor máximo de 0,9 ppm. A formação desse íon pode ser atribuída à redução de íons nitrato no cátodo.

**Tabela 2.** Formação de íons nitrato e nitrito nas densidades de corrente aplicadas

Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Nitrato (ppm)	Nitrito (ppm)
50	0,6	Nd
75	0,8	Nd
100	1,3	Nd
150	1,9	0,5
200	2,8	0,9

## CONCLUSÕES

O tratamento eletroquímico proposto apresentou-se promissor na remoção de uma solução simulada do herbicida tebutiuron. A queda na concentração e no carbono orgânico total só foi observada a partir da aplicação de 75 mA cm<sup>-2</sup>. A cinética do processo foi considerada de pseudoprimeira ordem e a velocidade de remoção foi mais rápida na densidade de corrente de 200 mA cm<sup>-2</sup> (1,30 x 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>) e nessa condição obteve-se maior remoção de COT (12,9%). Os cromatogramas CLAE/UV mostram o aparecimento de dois picos que podem ser associados a possíveis subprodutos de degradação. A cromatografia de íons mostra a formação de íons inorgânicos durante o processo, sendo que nitrato está relacionado à quebra da molécula e nitrito pode ser associado à redução de nitrato no cátodo.

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP e Capes pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Vilar, J. P.; Pinho, X.; Pintor, A. M. A.; Boaventura, R. A. R.; *Sol. Energy* **2011**, *85*, 1927.
- Negrisoni, E. I.; Velini, E. D. I.; Rossi, C. V. S.; Correia, T. M.; Costa, A. G. F.; *Planta Daninha* **2007**, *25*, 621.
- Dias, J.; *Agriculture Cal/EPA* **2011**, GW08.
- Magnusson, M.; Heimann, K.; Quayle, P.; Negri, A. P.; *Mar. Pollut. Bull.* **2010**, *60*, 1978.
- 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.; *Chemosphere* **2012**, *88*, 155.
- Rajeshwar, K. Em *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*; Rajeshwar, K.; Ibanez, J., eds.; Academic Press: London, 1996, chap. 3.
- Trasatti, S.; *Technology* **2000**, *45*, 2377.
- Terumi, M.; Guimar, R.; Bertazzoli, R.; *Chem. Eng. J.* **2008**, *136*, 236.
- Panakoulis, T.; Kalatzis, P.; Kalderis, D.; Katsaounis, A.; *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40*, 1759.
- Aquino Neto, S.; De Andrade, A. R.; *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39*, 1863.
- Malpass, G. R. P.; Miwa, D. W.; Machado, S. S.; Olivi, P.; Motheo, J.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 565.
- Samet, Y.; Agengui, L.; Abdelhédi, R.; *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *650*, 152.
- Polcaro, A. M.; Mascia, M.; Palmas, S.; Vacca, A.; *Electrochim. Acta.* **2004**, *49*, 649.
- Pletcher, D. Em *Industrial Electrochemistry*; Pletcher, D.; Walsh, F. C., eds.; Chapman and Hall: London, 1990, chap. 2.
- Simond, O.; Schaller, V.; Comminellis, C.; *Science* **2012**, *42*, 2009.
- Comminellis, C.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1857.