

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – PEP

**OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CARBOFURANO EM
FORMULAÇÃO COMERCIAL**

Autora: Marília Santos Andrade

Orientadores: Prof^ª. Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.

Prof^ª. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2016

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CARBOFURANO EM FORMULAÇÃO COMERCIAL

Marília Santos Andrade

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

Aprovada por:

Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.

Odelsia Leonor Sanchez de Alsina, D.Sc.

Artur de Jesus Motheo, D.Sc.

Giancarlo Richard Salazar Banda, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2016

-
- A553o Andrade, Marília Santos
Oxidação eletroquímica do carbofurano em formulação comercial. / Marília Santos Andrade ; orientação [de] Profª. Drª Eliane Bezerra Cavalcanti , Profª. Drª. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina – Aracaju: UNIT, 2016.
71 p: il.
- Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2016.
Inclui bibliografia.
- 1.Carbofurano. 2. Mineralização. 3. Radical hidroxila. 4. Processos oxidativos avançados. I. Cavalcanti, Eliane Bezerra. (orient.) II. Alsina, Odelsia Leonor Sanchez de. (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 544.6

Ficha catalográfica: Rosangela Soares de Jesus CRB/5 1701

Dedico este trabalho aos meus pais, pelo amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela sua misericórdia e infinita bondade, por sempre ter me fornecido o necessário para a minha vida e para minha evolução espiritual.

Agradeço aos meus pais, Geraldo e Fátima, por terem tanto amor e dedicação a criação de seus filhos e por serem exemplo de caráter, determinação e simplicidade. Serão, pra sempre, meus guias, minha luz, minha paz. Amo vocês!

Agradeço a meu irmão, Ricardo, por ser um grande incentivador do conhecimento e por me mostrar mais objetividade na vida. Obrigada por me dar o melhor presente da minha vida: Belinha!

Agradeço ao meu noivo, Thiago, pelo companheirismo, paciência, amor e dedicação a nós. Obrigada por ser minha tranquilidade nos momentos de desespero e angústia. Amo você!

Agradeço às orientadoras, Eliane e Odelsia, por compartilharem seus conhecimentos durante esses dois anos.

Agradeço a todos do LTRE pela amizade, pela cumplicidade e companheirismo durante todo esse tempo no laboratório. Não poderia ter pessoas melhores para tornar o dia a dia incerto da pesquisa mais prazeroso e leve do que vocês. Levarei a amizade de cada um pra sempre em minha vida. Em especial, agradeço a Nayara por ter me recebido tão bem no laboratório e por ter se tornado uma grande amiga.

Agradeço ao professor Artur Motheo pela oportunidade e confiança e a todos do LEqI pela receptividade e carinho, em especial, Dawany, Rafa e Marília.

Agradeço a Maria Nogueira por toda a ajuda prestada, de maneira tão doce, e por colaborar com a realização deste trabalho.

Agradeço a minha amiga, Dani, pelo apoio e amizade de sempre. Obrigada por me ajudar nessa conquista, mais uma vez.

Agradeço aos meus colegas de turma do mestrado pela parceria, em especial: Juliana, Edmundo e Wenna, por compartilhar das nossas angústias e alegrias.

Agradeço a todos do ITP pela troca de conhecimento.

Agradeço a todos os professores do PEP por contribuir e engrandecer este trabalho.

Obrigada a todos que me ajudaram com uma palavra de incentivo, com um abraço de conforto e com a torcida para que no final tudo desse certo.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CARBOFURANO EM FORMULAÇÃO COMERCIAL

Marília Santos Andrade

Os agrotóxicos são aplicados em diversas plantações a fim de protegê-las de pragas. Um tipo de pesticida aplicado para o controle de insetos é o carbofurano e sua aplicação ocorre através da pulverização do inseticida diretamente nas plantas. Os processos oxidativos avançados consistem em métodos para geração de radical hidroxila (OH^\bullet), um forte agente oxidante, cujo principal objetivo é a mineralização de compostos recalcitrantes como, por exemplo, os pesticidas. A partir disso, este trabalho teve como objetivo a degradação e a mineralização de carbofurano a partir da oxidação eletroquímica. O estudo envolveu a comparação da eficiência de mineralização entre dois tipos de eletrodos, o ânodo dimensionalmente estável da DeNora e o diamante dopado com boro (DDB) em dois eletrólitos suporte, cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). Os parâmetros estudados foram pH, temperatura do sistema, concentração de eletrólito de suporte e densidade de corrente. As análises de cada experimento foram feitas, inicialmente, através do carbono orgânico total. Para o estudo da cinética de degradação e a determinação dos subprodutos do carbofurano foi utilizado o cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado à espectrometria de massa. Quatro subprodutos de degradação foram identificados e uma cinética de pseudo-primeira ordem foi determinada com constante de velocidade de $k = 0,022 \text{ min}^{-1}$. O processo de oxidação eletroquímica foi capaz de degradar a molécula de carbofurano utilizando: ânodo DDB, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,014 \text{ mol/L}$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$.

Palavras-chave: carbofurano, mineralização, radical hidroxila, processos oxidativos avançados.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Tiradentes University as a partial fulfillment of the requirements for Master Degree.

ELETROCHEMICAL OXIDATION OF CARBOFURAN IN COMMERCIAL FORMULATION

Marília Santos Andrade

Pesticides are used in various fields in order to protect them from pests. A type of pesticide used for insect control is carbofuran, where its application is by spraying the insecticide directly on the plants. The advanced oxidation process consists of methods for generating hydroxyl radical (OH^\bullet), a strong oxidizing agent, whose main objective is the mineralization of recalcitrant compounds such as, for example, pesticides. From this, this study aimed to degradation and mineralization of carbofuran from the electrochemical oxidation. The study involved a comparison of mineralization efficiency between two type of electrodes, the dimensionally stable anode and doped diamond with boron (BDD), two supporting electrolytes, sodium chloride (NaCl) and sodium sulfate (Na_2SO_4). The parameters studied were pH, temperature of the system, supporting electrolyte concentration and current density. The analysis of each experiment were made, initially, by total organic carbon. The high performance liquid chromatograph (HPLC) coupled with mass spectrometry was used to study the degradation kinetics and the determination of carbofuran byproducts. Four degradation byproducts were identified and pseudo-first order kinetics was determined by the rate constant $k = 0,022 \text{ min}^{-1}$. The electrochemical oxidation process was able to degrade carbofuran molecule using: BDD anode, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,014 \text{ mol/L}$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$.

Keywords: carbofuran, mineralization, hydroxyl radical, advanced oxidation process.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. OBJETIVO.....	12
2.1. Objetivo Geral	12
2.2. Objetivos específicos.....	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1. Agrotóxicos.....	13
3.1.1. Carbofurano	16
3.2. Processos de tratamentos de efluentes.....	17
3.3. Processos oxidativos avançados	19
3.3.1. Oxidação Eletroquímica	20
3.3.2. Degradação do carbofurano utilizando processos oxidativos avançados..	23
3.4. Legislação	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1. Materiais.....	33
4.1.1. Preparo da solução em estudo.....	33
4.1.2. Condição de trabalho	34
4.2. Métodos	35
4.2.1. Processos oxidativos avançados	35
4.2.2. Procedimentos analíticos	35
4.2.3. Cinética do processo	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1. Estudo das variáveis de processo	38
5.1.1. Comportamento dos eletrólitos de suporte	38
5.1.2. Efeito da temperatura de trabalho.....	41
5.1.3. Efeito da concentração do eletrólito de suporte.....	42

5.1.4. Efeito do pH da solução.....	43
5.1.5. Efeito da densidade de corrente.....	45
5.2. Caracterização do eletrodo de trabalho DDB.....	46
5.3. Cinética de degradação.....	47
5.4. Identificação dos subprodutos e rota de degradação do carbofurano	51
6. CONCLUSÃO.....	55
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57
ANEXO.....	63

Capítulo I

1. INTRODUÇÃO

A atividade agrícola tem um impacto positivo na economia do Brasil e a cada ano que passa vem batendo recorde de produção, principalmente, nas safras de cereais, leguminosas e oleaginosas. Tal fato reflete diretamente no PIB (Produto Interno Bruto) brasileiro, pois o PIB da agricultura representa mais de 20% do PIB nacional (IBGE, 2015).

Diante disso, os agrotóxicos são utilizados para controle de pragas, doenças e ervas daninhas a fim de preservar a safra e aumentar a produtividade. Os agrotóxicos são persistentes, móveis e tóxicos ao meio ambiente, podendo se acumular no solo, escoar para águas superficiais ou lixiviar para águas subterrâneas. Os tipos de agrotóxicos mais utilizados são os herbicidas e os inseticidas, seguidos dos fungicidas e acaricidas.

Por serem produtos orgânicos persistentes (POP's), ou seja, aqueles que resistem à degradação química e biológica, os agrotóxicos são dificilmente removidos da água por tratamento convencional. Assim, faz-se necessário o uso de técnicas alternativas, tais como, os processos eletroquímicos e os processos oxidativos avançados (POA) para a total degradação desses compostos tóxicos. A oxidação eletroquímica é um método bastante estudado que consiste na geração de radicais hidroxila (OH^\bullet) na superfície de um ânodo, aplicando-se alta densidade de corrente, a partir da água. Este radical apresenta alto potencial de oxidação fazendo com que o composto orgânico seja mineralizado em CO_2 e água.

O carbofurano é um inseticida pertencente ao grupo metilcarbamato, de amplo espectro bastante que já foi utilizado nas culturas no mundo inteiro. Ele apresenta uma alta solubilidade em água e é considerado extremamente tóxico (Classe I). Este pesticida tem ação direta na enzima acetilcolinesterase, que é responsável pelo funcionamento do sistema nervoso, além de ser um interferente endócrino (Lopez-Alvarez *et al.*, 2011). Diante do perigo apresentado ao meio ambiente e a saúde humana, a remoção desse composto dos corpos de água é de fundamental importância para a manutenção da vida.

Várias pesquisas já foram desenvolvidas e apresentadas descrevendo processos de degradação do carbofurano através de processos Fenton, ultrassom, fotocatalítico, dentre outros. Porém, nenhuma delas investigou a oxidação eletroquímica como principal rota de mineralização. Assim, o método de oxidação eletroquímica foi escolhido para ser explorado neste trabalho.

Diante disso, a proposta deste trabalho foi estudar a degradação, seguida da mineralização, do inseticida carbofurano em solução aquosa através da oxidação eletroquímica. Inicialmente foram analisados a eficiência de dois tipos de eletrodos de trabalho, um ânodo dimensionalmente estável (ADE) e o diamante dopado com boro, assim como de dois eletrólitos suporte, Na_2SO_4 e NaCl . Em seguida, a concentração do eletrólito suporte, a temperatura, a densidade de corrente e o pH foram os parâmetros estudados, a partir da análise de carbono orgânico total (COT). A partir da determinação dos parâmetros experimentais, foram realizados estudos da cinética de reação e a identificação dos subprodutos de degradação através da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Capítulo II

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

Analisar o desempenho do processo de oxidação eletroquímica no tratamento de água contaminada com o inseticida carbofurano objetivando a degradação e a mineralização do mesmo.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Analisar a influência do uso dos eletrodos de trabalho, ADE e DDB, na eficiência de mineralização do carbofurano;
- ✓ Avaliar a influência dos dois eletrólitos suporte estudados, Na_2SO_4 e NaCl , e da concentração utilizada;
- ✓ Estudar o efeito das variáveis temperatura, densidade de corrente e pH na eficiência de mineralização;
- ✓ Determinar as condições experimentais;
- ✓ Estudar a cinética de degradação do carbofurano através da análise de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE);
- ✓ Determinar os compostos intermediários formados durante a degradação do carbofurano;
- ✓ Sugerir uma possível rota de degradação do carbofurano.

Capítulo III

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os principais temas relacionados ao trabalho desenvolvido, iniciando com uma breve apresentação do uso de agrotóxicos no Brasil, apresentação do carbofurano e suas características, definição dos processos oxidativos avançados, tratamentos já estudados na degradação do carbofurano e a legislação brasileira vigente.

3.1. Agrotóxicos

De acordo com a lei 7802/89 do Congresso Nacional, consideram-se agrotóxicos e afins: “os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento”.

Os agrotóxicos são classificados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (2011), órgão de controle do Ministério da Saúde, em quatro classes de perigo para saúde. Cada classe é representada por uma cor no rótulo e na bula do produto, como representado na Tabela 1.

Tabela 1 : Classificação da toxicidade do agrotóxico

Classificação	Dose letal (mg/kg)	Nível de toxicidade	Coloração representativa
Classe I	≤ 5	Extremamente tóxico	Vermelha
Classe II	Entre 5 e 50	Altamente tóxico	Amarela
Classe III	Entre 50 e 500	Medianamente tóxico	Azul
Classe IV	Entre 500 e 5000	Pouco tóxico	Verde

Segundo o Ministério do Meio Ambiente, a utilização desses defensivos agrícolas, independente do modo de aplicação, possui grande potencial de atingir o solo

e as águas principalmente devido aos ventos e à água das chuvas, que promovem a deriva, a lavagem das folhas tratadas, a lixiviação e a erosão. Depois de aplicado deve-se considerar a influência dos agentes que atuam provocando seu deslocamento físico e sua transformação química e biológica. Além disso, qualquer que seja o caminho do agrotóxico no meio ambiente, invariavelmente, o homem é o seu potencial receptor.

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (2011), o Brasil se destaca no cenário mundial como o maior consumidor de agrotóxicos, respondendo, na América Latina, por 86% dos produtos. Em 2008, o mercado de agrotóxicos movimentou R\$ 7 bilhões no País, mais do dobro em relação ao ano de 2003.

A Figura 1 destaca o consumo nacional de agrotóxicos no Brasil no período de 2000 a 2012, segundo dados do Relatório de Indicadores de Desenvolvimento Sustentável – Brasil 2015. Percebe-se que o consumo de defensivos agrícolas praticamente dobrou entre os anos de 2009 e 2012, o que correspondeu a 495.764 toneladas de agrotóxicos comercializados no final do ano de 2013, segundo o Relatório de Comercialização de Agrotóxicos e Afins no Brasil, 2013.

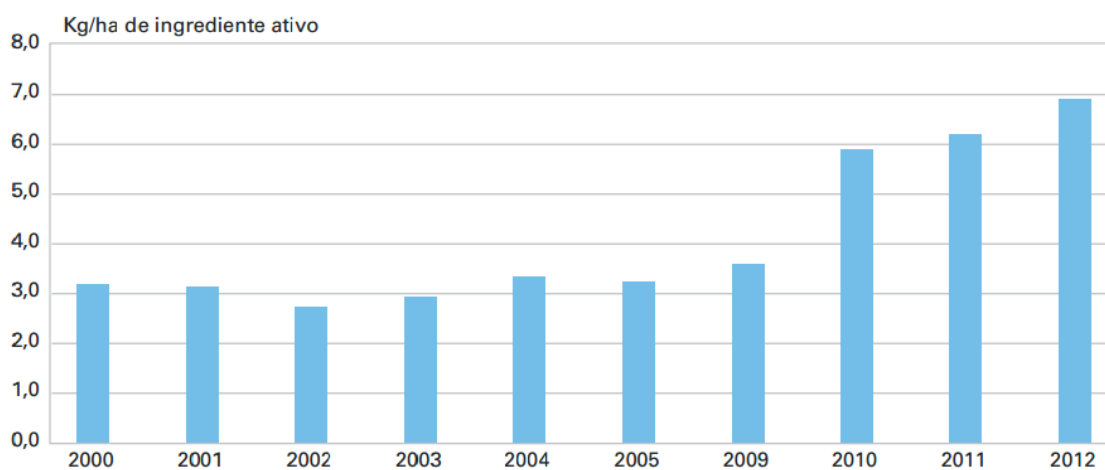


Figura 1: Consumo nacional de agrotóxicos e afins por área plantada. (IBGE, 2015).

Dos 50 tipos de pesticidas mais utilizados no Brasil, 22 já estão com seu uso proibido na União Europeia. Do total de agrotóxicos utilizados, 45% são herbicidas, 14% fungicidas, 12% inseticidas e 29% outras categorias. De acordo com a Figura 2, nota-se que o consumo de defensivos agrícolas teve seu aumento gradativo entre os anos de 2002 e 2011 (ABRASCO, 2015). Este fato pode ser justificado tanto pelo aumento da produção agrícola como pelo excesso do uso dos pesticidas que tornam as

pragas agrícolas cada vez mais resistentes, necessitando de uma maior quantidade da aplicação do produto e de produtos com maior seletividade (Borsoi *et al.*, 2014).

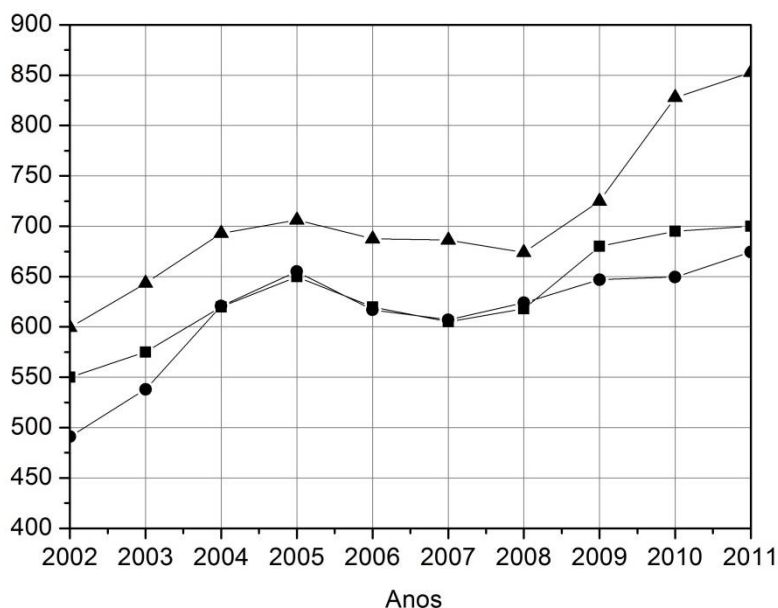


Figura 2: Produção agrícola e consumo de agrotóxicos e fertilizantes nas lavouras do Brasil, entre os anos de 2002 e 2011. (▲) agrotóxicos (milhões de litros), (■) milhões de hectares, (●) Fertilizantes (10 milhões de toneladas). (Fonte: Dossiê Abrasco).

A Figura 3 apresenta a participação do PIB (Produto Interno Bruto) do agronegócio no PIB total no período de 1994 a 2013. De acordo com os dados do Relatório PibAgro – Brasil (2015) elaborado pelo Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (Cepea) a influência da agricultura na economia do Brasil tem sido considerável, chegando a mais de 26% do PIB nacional, em 1994 e 2003.

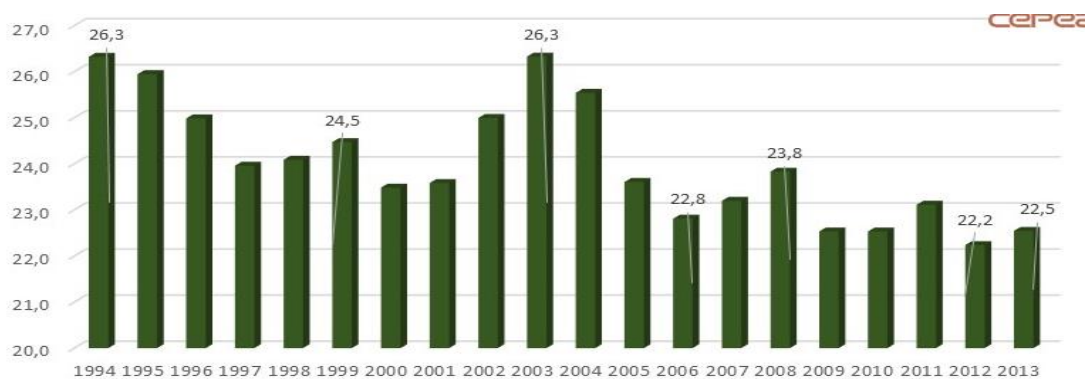


Figura 3: Participação do PIB do agronegócio no PIB total – Brasil. (Fonte: Barros *et al.*, 2015).

A região de maior participação na produção agrícola de abril de 2015 foi a centro-oeste, responsável por mais de 40% da safra nacional de cereais, leguminosas e

oleaginosas (Figura 4), onde o estado Mato Grosso é o maior consumidor de agrotóxicos da região. A região nordeste aparece em terceiro lugar na produção agrícola, representando um volume de produção de 18,5 milhões de toneladas. O estado da Bahia representa do maior consumidor de agrotóxicos da região (IBGE, 2015).

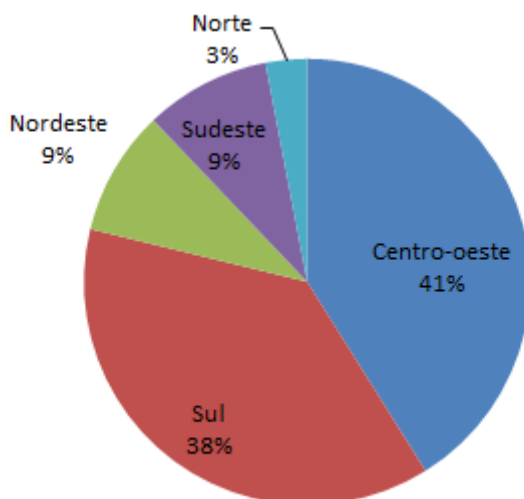


Figura 4: Participação das regiões na safra nacional (IBGE, 2015).

Os agrotóxicos podem ser classificados como organoclorados, organofosforados, carbamatos, dentre outros. Esses compostos orgânicos, em que a maioria é sintetizada, são tóxicos, recalcitrantes e bioacumulativos. Por essas razões, eles contaminam o meio ambiente, o solo e a água, causando efeitos nocivos aos seres vivos. Dessa forma, as pessoas que entram em contato com esse tipo de substância podem desenvolver doenças como câncer, distúrbios neurológicos e do sistema endócrino (Borsoi *et al.*, 2014; Nougadère *et al.*, 2011).

3.1.1. Carbofurano

A presença de resíduos pesticidas no ambiente aquático tem levantado preocupações nos últimos anos devido a sua recalcitrância, toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade (Yang *et al.*, 2013). O carbofurano (2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofurano), Figura 5, é um inseticida-nematicida de amplo espectro que já foi muito utilizado na agricultura em todo o mundo (Hua *et al.*, 2001). A sua principal aplicação é o controle de insetos com origem no solo encontrados na batata, milho, arroz, alfafa, uvas e outras culturas agrícolas, devendo ser pulverizado diretamente no solo e nas plantas imediatamente após a infestação da praga (Fenoll *et al.*, 2013).

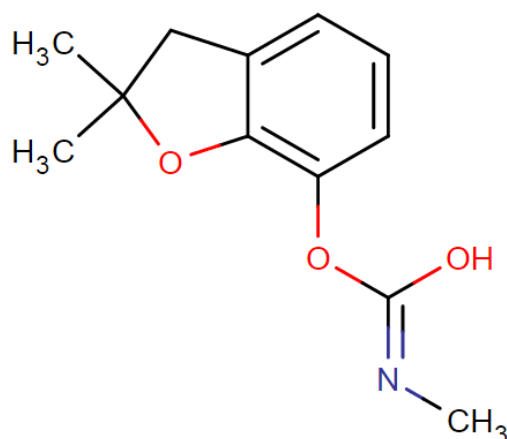


Figura 5: Estrutura química do carbofurano (<http://chemspider.com>).

O carbofurano apresenta uma alta solubilidade em água (351 mg/L) e, por isso, é susceptível a lixiviação através do perfil do solo (Fenoll *et al.*, 2013). Várias pesquisas têm reportado a presença do carbofurano na superfície da água, onde seu tempo de meia vida é estimado em 690 dias em pH 5 e 7 dias em pH 8 (Lu *et al.*, 2011). Segundo Lopez-Alvarez *et al.* (2011), este inseticida apresenta uma alta toxicidade, sendo inibidor da acetilcolinesterase, uma enzima vital para o funcionamento do sistema nervoso central, e também é um desregulador endócrino. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades físico-químicas do carbofurano.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do carbofurano (Fonte: Lopez-Alvarez *et al.*, 2011; Fenoll *et al.*, 2013)

Fórmula molecular	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃
Massa molar	221,25 g/mol
Natureza química	Metilcarbamato de benzofuranila
Classe	Inseticida e nematicida
Densidade	1080-1120 kg/cm ³ a 20 °C
Pressão de vapor	0,08 mPa a 25 °C
Ponto de fusão	153,1 °C
Toxicidade aguda	DL ₅₀ oral (camundongos) = 22,9 mg/kg
Classificação de toxicidade	Classe I

A Figura 6 mostra o gráfico da distribuição iônica da molécula do carbofurano em diferentes valores de pH. O percentual quantitativo de cada forma iônica do carbofurano nos valores de pH 2, 3 e 5, encontram-se na Tabela 3. As formas iônicas do

carbofurano são representadas através das cores azul, vermelho, amarelo e verde, em que esta última é a molécula do carbofurano na sua forma molecular.

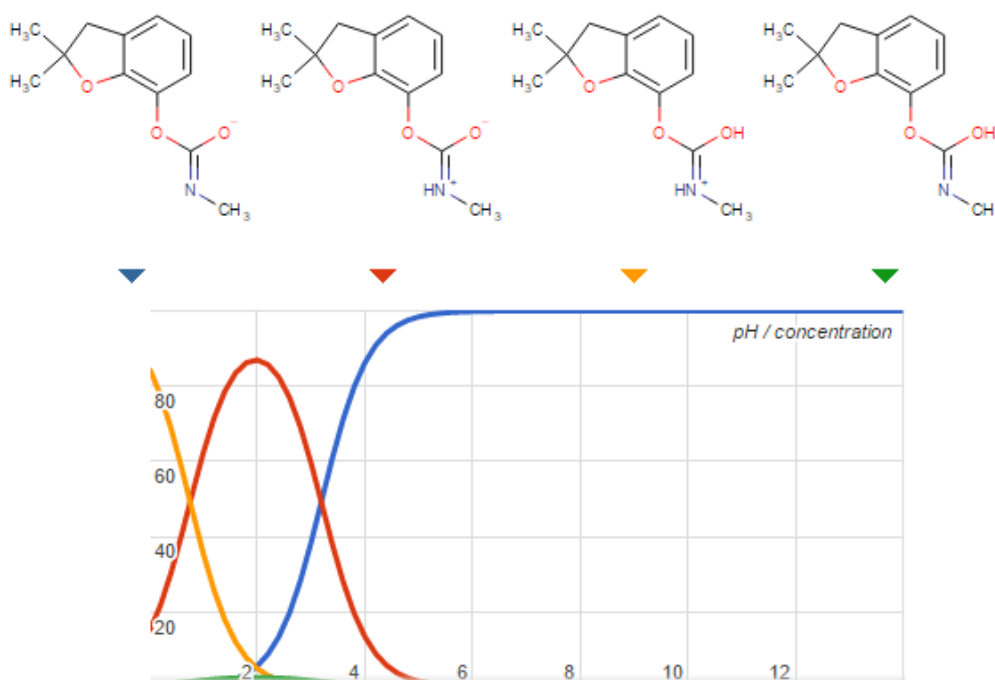


Figura 6: Especificação da molécula do carbofurano (<http://chemspider.com>)

Tabela 3: Percentual quantitativo da molécula do carbofurano nos pH: 2, 3 e 5

pH	Azul (%)	Vermelho (%)	Amarelo (%)	Verde (%)
2	5,6	86,96	4,94	2,51
3	38,36	59,58	0,34	1,72
5	98,43	1,53	-	0,04

3.2.Processos de tratamentos de efluentes

O excesso do uso de pesticidas, a forma inadequada de armazenamento e o descarte das embalagens sem seguir as normas corretamente são fontes de contaminação de águas de rios, águas subterrâneas, solos, dentre outros (Samet *et al.*, 2010). Esses poluentes orgânicos tóxicos e refratários provocam sérios riscos à saúde e tornam os tratamentos de águas e efluentes menos eficientes. Algumas opções de tratamentos de efluentes são: biológicos, químicos e oxidativos. Porém, alguns fatores como o impacto

ambiental, o custo e a eficiência do processo devem ser levados em consideração para a escolha da melhor técnica a ser aplicada (He *et al.*, 2015).

Os processos biológicos são utilizados em tratamento de efluentes que tenham altas taxas de demanda biológica de oxigênio (DBO). O tratamento anaeróbio é uma alternativa atraente, pois pode ser desenvolvido como fonte de energia renovável e limpa. Além disso, os processos biológicos são mais viáveis economicamente, se comparado os tratamentos químicos. Porém, o tratamento biológico sozinho não foi eficaz para reduzir a toxicidade da matéria orgânica contida no efluente nos estudos de Hayat *et al.* (2015) e de Česen *et al.* (2015).

Lofrano *et al.* (2013), fizeram um estudo comparativo da eficiência e custo do processo entre os tratamentos biológicos, químicos e oxidativos no efluente de curtume. Eles concluíram que a aplicação a coagulação e floculação química são necessárias como primeiro passo antes do tratamento biológico. Ainda segundo os autores, os processos de oxidação eletroquímica apresentam cinética de reação cem vezes mais rápida que os tratamentos biológicos e maior eficiência na degradação do composto orgânico, fazendo com que esta técnica seja bastante atrativa.

3.3.Processos oxidativos avançados

O processo oxidativo avançado (POA) foi definido por Glaze *et al.* (1987) como um processo de tratamento de água que envolve a geração de um forte agente oxidante, o radical hidroxila (OH^\bullet), em solução em quantidade suficiente para a efetiva purificação da água. Os POA compreendem uma série de métodos, incluindo, por exemplo, fotocatalise, oxidação eletroquímica, processos Fenton. Embora estes processos utilizem diferentes sistemas, todos eles são caracterizados pela mesma reação química, ou seja, a formação de um oxidante altamente reativo, tal como o radical hidroxila com o potencial redox de 2,80 eV (Krishnakumar e Swaminathan, 2011). Porém, de acordo com Brillas *et al.* (2009), o radical hidroxila pode ser gerado eletroquimicamente na superfície do ânodo aplicando uma alta densidade de corrente, como a oxidação eletroquímica, dentre outros. A esses, define-se como processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA).

3.3.1. Oxidação Eletroquímica

A oxidação eletroquímica (OE) é o método eletroquímico mais popular para remediação de águas residuais contendo poluentes orgânicos persistentes (POP's) (Brillas *et al.*, 2010). Segundo Kraft (2003), os radicais OH^\bullet são produzidos eletroquimicamente numa reação anódica diretamente a partir da água, como mostra a Equação 1:



Os radicais hidroxila são fortes agentes oxidantes não seletivos capazes de reagir com compostos orgânicos persistentes e mineralizá-los completamente em CO_2 , H_2O e outros íons inorgânicos ou convertê-los em compostos orgânicos biodegradáveis, dependendo das condições de operação aplicáveis (Dbira *et al.*, 2015).

A oxidação do poluente pode ocorrer através da transferência de elétrons diretamente na superfície do ânodo. A reação química ocorre com o radical hidroxila eletrogerado no ânodo, que pode ser como oxigênio ativo adsorvido quimicamente ou fisicamente (Martínez-Huitle e Brillas, 2009).

Nos chamados ânodos ativos, a oxidação seletiva de orgânicos ocorre nos eletrodos com o chamado óxido superior, MO, (oxigênio ativo quimicamente). Esses tipos de eletrodos possuem baixo sobrepotencial de O_2 e são formados por: Pt, IrO_2 , RuO_2 . Já nos chamados ânodos não-ativos, a combustão ocorre nos eletrodos em que os radicais $\text{M}(\text{OH}^\bullet)$ são acumulados na superfície (oxigênio ativo fisicamente). O alto sobrepotencial de O_2 é uma característica desses eletrodos (PbO_2 , SnO_2 e DDB) que tem a capacidade de mineralizar compostos orgânicos (Brillas e Martínez-Huitle, 2015).

Indiretamente, *in situ*, pode ocorrer por eletrogeração da espécie catalítica com um forte oxidante como o H_2O_2 , O_3 , Cl_2 , que são capazes de promover a oxidação do contaminante (Costa *et al.*, 2008). Para isso, existem dois tipos de eletrodos que são comumente utilizados na oxidação eletroquímica: ADE (ânodo dimensionalmente estável) e DDB (diamante dopado com boro).

A Figura 7 apresenta o esquema generalizado da combustão eletroquímica feita por Comninellies 1994 e aprimorado por Martínez-Huitle e Brillas (2015). Inicialmente

ocorre a oxidação da água formando o radical hidroxila fisiossorvido na superfície do ânodo (a). A depender do material do eletrodo, o radical hidroxila reage fortemente se fixando na superfície, que é o que acontece com os ânodos ativos (b). Esse óxido formado (MO) age tanto na oxidação do poluente orgânico (c), como na reação competitiva de evolução de oxigênio via decomposição química (d). Entretanto, nos ânodos não-ativos, a interação entre o radical OH^\bullet a superfície do eletrodo é fraca, fazendo com que a mineralização de compostos orgânicos ocorra diretamente (e). Porém, a reação de mineralização pode concorrer com as reações secundárias (f) e (g) (Comninellis, 1994; Martínez-Huitle e Brillas, 2015).

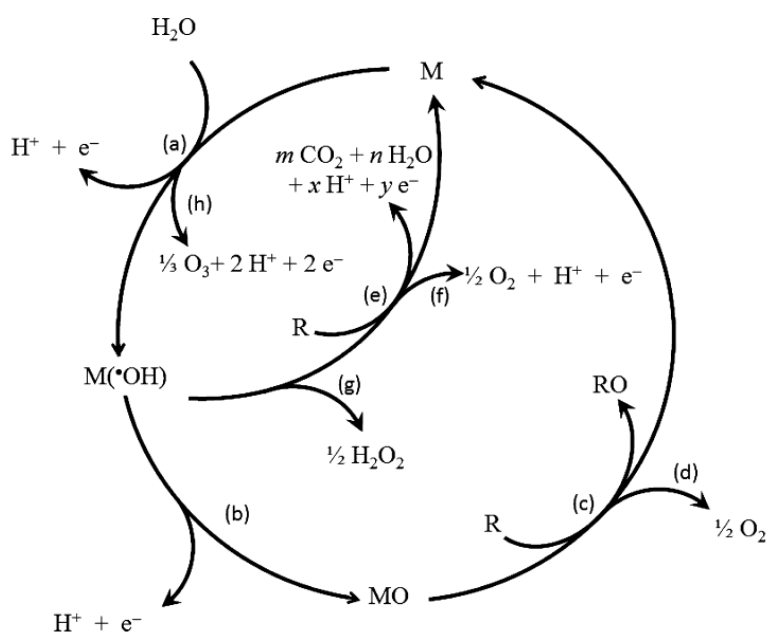
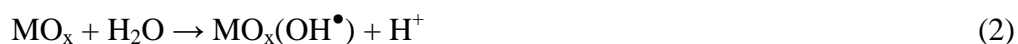


Figura 7: Esquema de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (Brillas e Martínez-Huitle, 2015).

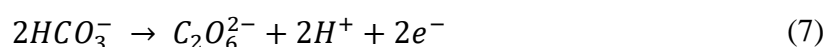
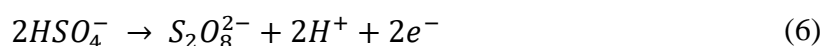
Apesar da geração de oxidantes altamente reativos ser restrita, o eletrodo ADE é uma boa opção devido a sua disponibilidade comercial e estabilidade eletroquímica, além da facilidade em gerar espécies oxidativas cloradas (Cl_2 , HOCl e OCl^-) quando a eletrólise ocorre em meio contendo cloreto em condições de pH específicas (Souza *et al.*, 2014). No entanto, esse ânodo ativo apresenta uma limitação no seu poder de oxidação devido a sua baixa capacidade em eletrogerar $\text{M}(\text{OH}^\bullet)$ (Brillas e Martínez-Huitle, 2015). Para potenciais positivos, a oxidação da água acontece na superfície do eletrodo ADE (MO_x) com a reação concomitante de evolução de oxigênio (Souza *et al.*, 2014), destacadas nas Equações 2, 3 e 4:



Os eletrodos contendo filmes finos de DDB têm sido definidos como ânodos não ativos, uma vez que não proporcionam qualquer local cataliticamente ativo para a adsorção dos reagentes e/ou produtos em meios aquosos. O DDB (OH^\bullet) fisiossorvido formado a partir da água na sua superfície por meio da Equação (5) é então considerada a espécie responsável para a combustão eletroquímica de poluentes orgânicos (Brillas e Martínez-Huitle, 2015). Zhou *et al.* (2011) afirmaram que o ânodo de DDB apresenta um alto potencial de evolução de oxigênio e isso faz com que seja considerado o mais eficiente para a degradação de poluentes por oxidação eletroquímica. Steter *et al.* (2014) também enfatizaram que o processo eletroquímico é mais rápido e mais eficiente utilizando como ânodo o eletrodo DDB devido a grande quantidade de espécies fortemente oxidante eletrogeradas (OH^\bullet).



Ainda de acordo com Kapalga *et al.* (2009), o uso da tecnologia eletroquímica é uma excelente opção considerando a possibilidade de geração de radicais OH^\bullet sem a necessidade do uso de compostos químicos, através da superfície de um eletrodo como o DDB. Além disso, esse ânodo pode formar outros agentes fortemente oxidantes, como o peroxidissulfato, peroxidicarbonato, peroxidifosfato, a partir do eletrólito de suporte utilizado, descrito nas Equações 6 a 8 (Kraft, 2003).





3.3.2. Degradação do carbofurano utilizando processos oxidativos avançados

Fenoll *et al.* (2013) estudaram a degradação fotocatalítica do carbofurano, $C_0 = 0,1$ mg/L, utilizando o ZnO e o TiO_2 como catalisadores na água a lixiviada sob irradiação solar e outras diferentes radiações em escala piloto. Como resultados eles obtiveram uma cinética de pseudo primeira ordem, com valor de $k = 0,108$ min, para o catalisador que apresentou melhor eficiência de degradação e baixo custo de processo, o ZnO. Além disso, foram identificados 4 compostos intermediários e foi proposta uma rota de degradação, como indicado na Figura 8.

Inicialmente, os autores apontaram que o ataque do radical hidroxila ocorreu na posição 3 do ciclohexano, formando o 3-hidroxicarbofurano, e, em seguida, outra hidroxilação na mesma posição formou o 3-ceto carbofurano. Outro caminho apontado pelos autores foi da quebra da ligação C-O, formando o 7-fenolcarbofurano e o ácido metilcarbâmico, para em seguida ocorrer dois ataques consecutivos do radical hidroxila na posição três do ciclohexano, formando o 3-hidroxi-7-fenolcarbofurano (composto não identificado nas análises, mas sugerido como subproduto para esta rota de degradação) e o 3-ceto-7-fenolcarbofurano. Com a sequência de ataques do radical hidroxila, as moléculas orgânicas foram se quebrando ao ponto de se transformarem em ácidos inorgânicos, CO_2 e água.

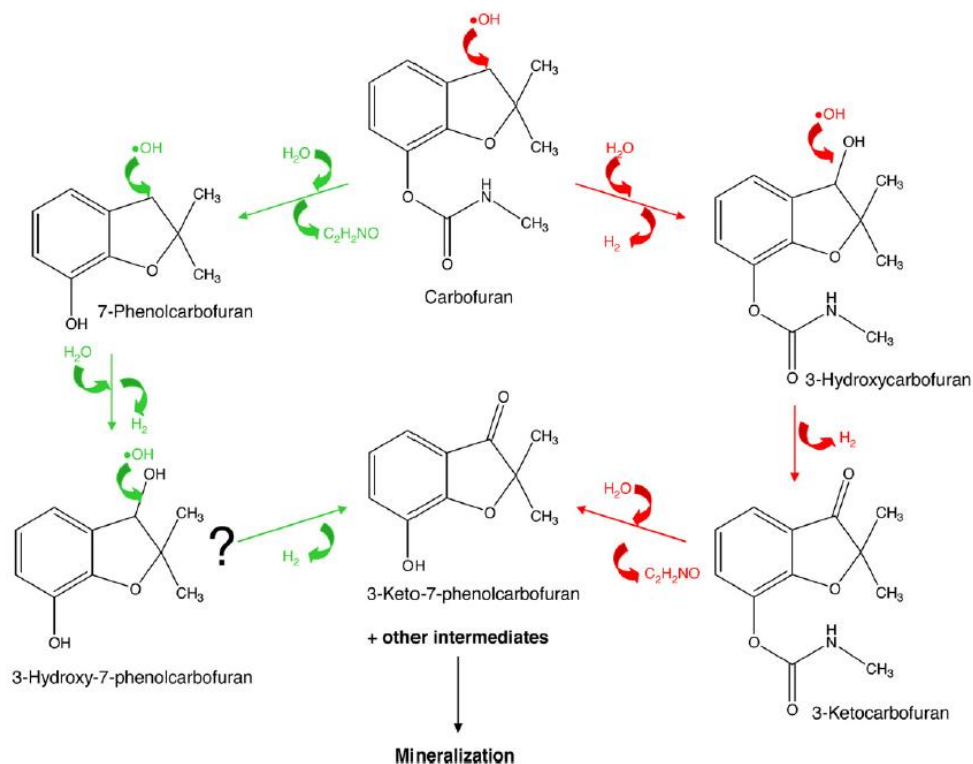


Figura 8: Rota de degradação do carbofurano através da degradação fotocatalítica (Fenoll *et al.*, 2013).

Lu *et al.* (2011) estudaram a degradação fotoquímica do carbofurano, $C_0 = 50$ mg/L, utilizando o processo fotoFenton com comprimento de onda de 400 nm, com o objetivo de estabelecer a melhor proporção entre o íon ferro (Fe^{3+}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Uma cinética de pseudo primeira ordem foi obtida e os seguintes parâmetros foram estabelecidos como condições ótimas: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4$ mg/L.min, $[\text{Fe}^{3+}] = 50$ mg/L e tempo de irradiação = 120 min. Com isso, eles obtiveram uma eficiência de remoção de carbofurano de 100%, redução de TOC 93% e ainda identificaram cinco intermediários, onde puderam propor uma roda de degradação, de acordo com a Figura 9.

Os autores Lu *et al.* (2011) sugeriram uma rota de degradação do carbofurano semelhante ao estudo de Fenoll *et al.* (2013), em que o ataque do radical hidroxila inicia-se na posição três do ciclohexano, formando o 3-hidroxicarbofurano, ou na quebra da ligação C-O, formando o 7-fenolcarbofurano e o ácido metilcarbâmico. Na sequência de ataques, formaram-se os compostos 3-cetocarbofurano, 3-hidroxi-7-fenolcarbofurano e 3-ceto-7-fenolcarbofurano. A reação é finalizada com a formação de ácidos inorgânicos, CO_2 e água.

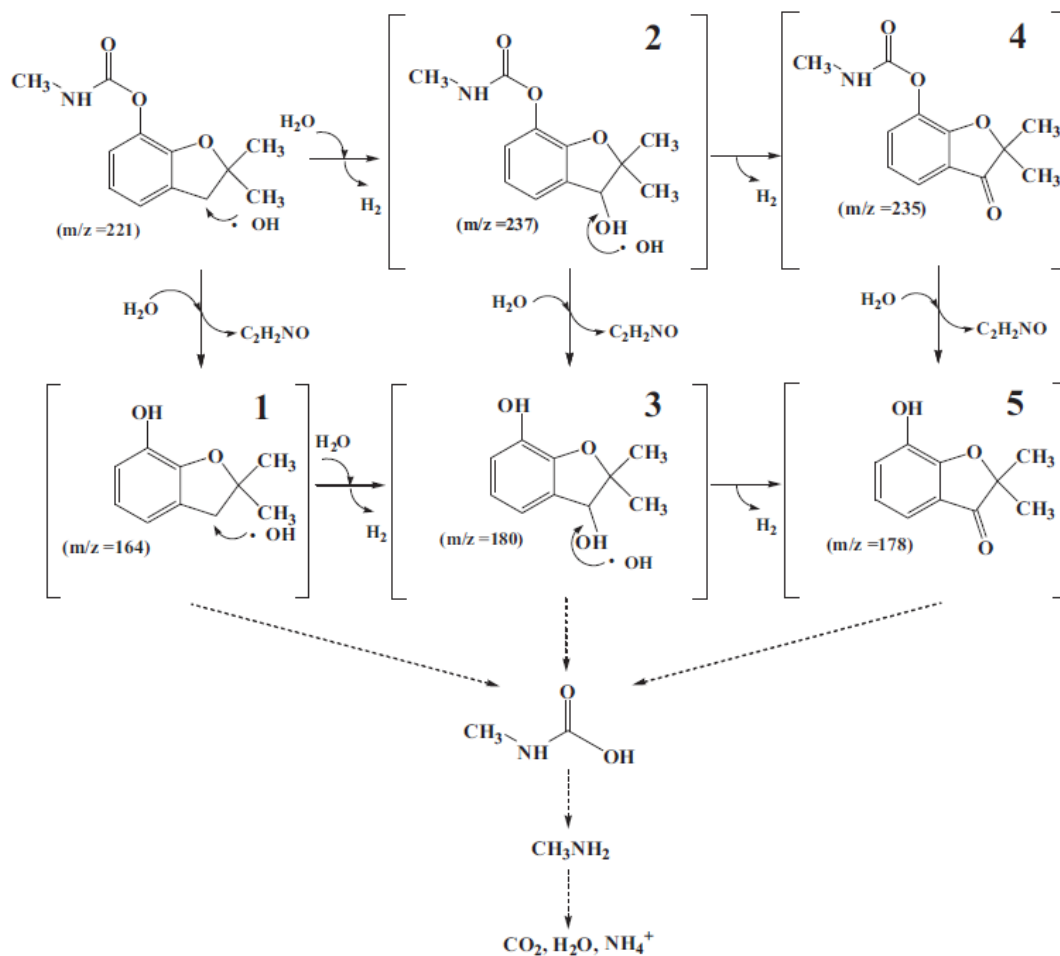


Figura 9: Rota de degradação do carbofurano através da degradação fotocatalítica (Lu et al., 2011).

Ying-Shih *et al.* (2010) utilizaram os processos de ultrassom, Fenton e os dois processos combinados para avaliar a eficiência de degradação do carbofurano e assumiram um modelo de cinética de pseudo primeira ordem. O objetivo do estudo foi estabelecer a proporção ótima de concentração entre o íon ferro (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), além de determinar a concentração inicial de pesticida utilizado. Como condição ótima, os seguintes parâmetros foram estabelecidos: [carbofurano] = 20 mg/L, [H_2O_2] = 100 mg/L, [Fe^{2+}] = 20 mg/L, em que foi obtida uma eficiência de degradação de carbofurano de mais de 99% e uma mineralização de 46 % em apenas 30 minutos de reação utilizando o processo combinado.

A degradação fotocatalítica do carbofurano utilizando radiação solar em escala piloto e de laboratório, variando a concentração de carbofurano, concentração de catalisador (TiO_2) e pH foi estudada por Lopez-Alvarez *et al.* (2011). O efeito da concentração inicial de carbofurano não afetou na eficiência de degradação do

carbofurano e, com isso, a melhor condição de degradação foi obtida em pH = 7,60, $[TiO_2] = 1,43 \text{ g/L}$ e $C_0 = 55 \text{ mg/L}$. Foram identificados cinco subprodutos e uma possível rota de degradação foi proposta, como mostra a Figura 10. A rota de degradação e os subprodutos identificados no trabalho de Lopez-Alvarez *et al.* (2011) foram escritos de forma semelhante aos trabalhos de Fenoll *et al.* (2013) e Lu *et al.* (2011).

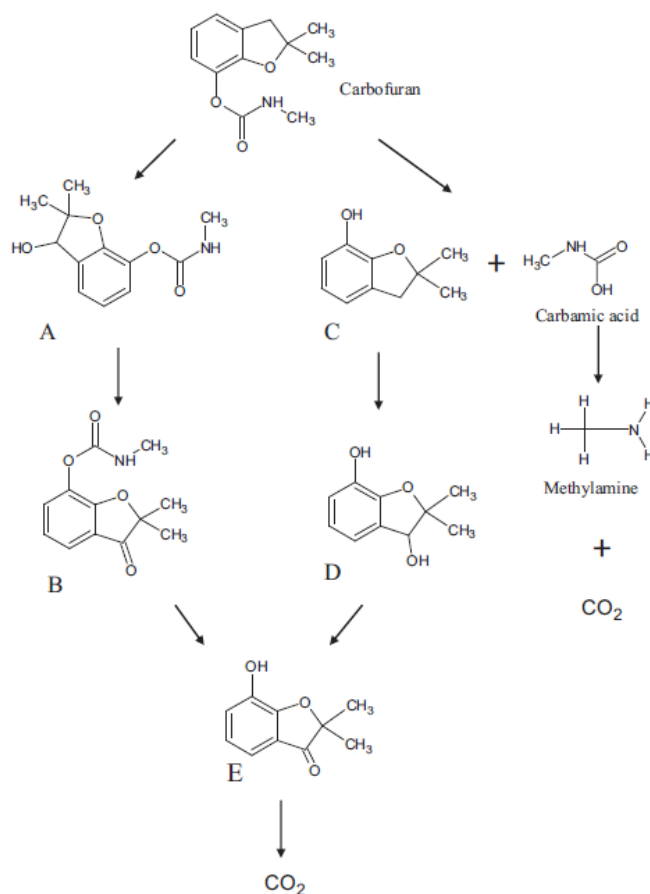


Figura 10: Rota de degradação do carbofurano através da degradação fotocatalítica (Lopez-Alvarez *et al.*, 2011).

Yang *et al.* (2013) estudaram a influência de três variáveis (pH, concentração de TiO_2 e concentração inicial de carbofurano) na degradação fotocatalítica do carbofurano em solução aquosa de TiO_2 . Foi utilizada uma lâmpada de mercúrio de alta pressão com irradiância de $0,47 \text{ mW/cm}^2$. Através do planejamento experimental, foi estabelecido como condição ótima o pH = 7, $[TiO_2] = 1,41 \text{ g/L}$, $C_0 = 80 \text{ } \mu\text{mol/L}$. Foram identificados 9 intermediários e sugerido uma rota de degradação do carbofurano, de acordo com a Figura 11. Dentre os intermediários descritos nesta rota de degradação, podem-se destacar os dois intermediários com razão massa/carga (m/z) igual a 183 e 199. Eles

foram formados a partir da quebra do anel furano, seguido de hidroxilação. Com a sequência da reação, houve a formação de íons inorgânicos, CO₂ e H₂O.

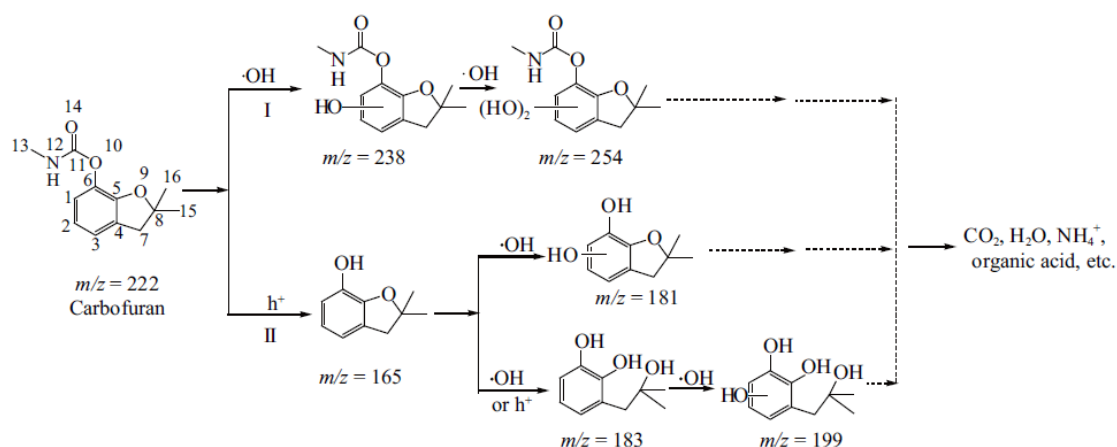


Figura 11: Rota de degradação fotocatalítica do carbofurano (Yang *et al.*, 2013).

A degradação do carbofurano utilizando o ozônio, radiação UV e processos oxidativos avançados foi estudada por Benitez *et al.* (2002). O objetivo do trabalho foi estabelecer a constante de taxa de reação dos processos estudados e comparar a contribuição do radical hidroxila entre os diferentes POA's estudados. A constante da taxa de reação aumentou quando comparado os processos de degradação com ozônio sozinho e o mesmo acoplado com radiação UV, em que houve um percentual de degradação de carbofurano de, aproximadamente, 80%. Já entre os processos oxidativos avançados foram estudados a degradação utilizando o reagente Fenton e o efeito sinérgico do sistema fotoFenton mostrou ser um processo potente de degradação de poluentes orgânicos refratários, degradando em 100% o carbofurano. Todas as constantes de reação calculadas foram adotando o modelo de pseudo-primeira ordem.

Katsumata *et al.* (2005) estudaram a degradação do carbofurano, C₀ = 10 mg/L, em solução aquosa de íon ferro (Fe³⁺) com efeito fotocatalítico. O objetivo do estudo foi analisar a degradação e a mineralização do pesticida como resultado da excitação do Fe³⁺, variando o valor de pH, concentração inicial de Fe³⁺, temperatura de reação e irradiância da lâmpada utilizada. A mineralização do carbofurano foi confirmada através da análise de COT. Com tempo de experimento fixado em 50 minutos, as condições ótimas foram pH = 2,8, [Fe³⁺] = 8,0 x 10⁻⁴ mol/L, irradiância = 2,0 mW/cm², T = 25 °C. A cinética de degradação considerada foi a de pseudo-primeira ordem, com o valor de k = 1,60 x 10⁻³ s⁻¹. Foram identificados quatro subprodutos de fotodegradação e uma rota de degradação foi proposta, como indicado na Figura 12.

Além dos subprodutos de degradação que já foram citados nos estudos de Yang *et al.* (2013), Lopez-Alvarez *et al.* (2011), Fenoll *et al.* (2013) e Lu *et al.* (2011), o trabalho de Katsumata *et al.* (2005) identificou um composto que ainda não tinha sido citado, que foi o 3-hidroxi-2-metóxi-benzaldeído. Este subproduto foi formado pela abertura do anel furano e uma desmetilação, a partir do 7-hidroxicarbofurano. Após a abertura do anel aromática, a mineralização foi completada pela formação do CO₂ e do íon amônio.

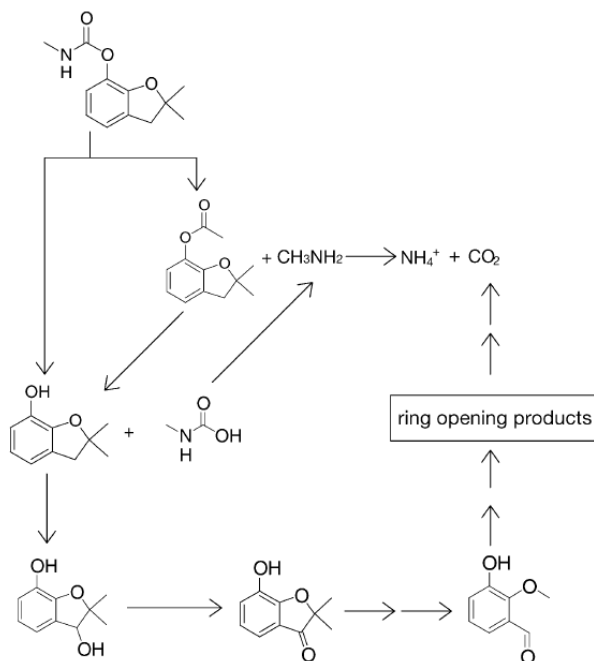


Figura 12: Rota da degradação fotocatalítica do carbofurano (Katsumata *et al.*, 2005).

A degradação fotocatalítica do carbofurano usando semicondutores óxidos foi estudada por Mahalakshmi *et al.* (2007), onde a eficiência de mineralização foi comparada utilizando o TiO₂ e o ZnO no comprimento de onda de 254 nm. Os efeitos dos parâmetros experimentais da concentração do carbofurano (50-250 mg/L), do pH da solução (4-9), do carregamento do catalisador (25-125 mg) e da potência luminosa (16-64 W) foram discutidos nos resultados. As condições ótimas foram fixadas em pH = 7, C₀ = 200 mg/L, 100 mg de TiO₂ e potência luminosa = 64 W. A comparação da eficiência de mineralização entre os dois catalisadores estudados resultou numa maior redução de COT utilizando o suporte catalítico TiO₂. Foram identificados quatro produtos da fotodegradação e uma rota de degradação foi proposta, mostrada na Figura 13.

Uma das sugestões de rota de degradação dos autores Mahalakshmi *et al.* (2007) foi iniciar pela quebra do grupo carbamato do carbofurano para formar o 7-fenolcarbofurano. Ainda segundo os autores, com a ação contínua dos radicais hidroxila, houve a formação dos compostos 2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofurano e dihidrobenzofurano, finalizando com CO₂, H₂O e íons inorgânicos.

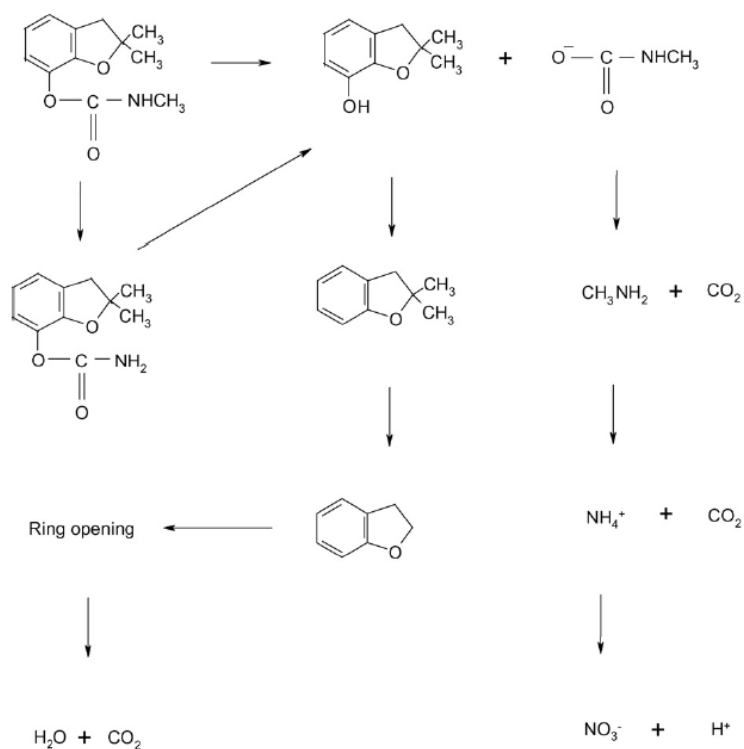
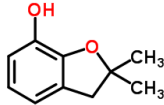
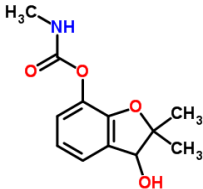
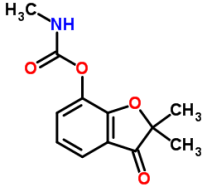
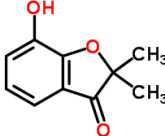
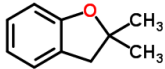
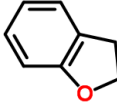
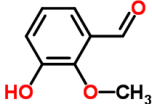


Figura 13: Rota de degradação fotocatalítica do carbofurano (Mahalakshmi *et al.*, 2007).

A Tabela 4 resume os produtos intermediários do carbofurano procedentes dos artigos estudados nesta revisão bibliográfica. Todos eles foram oriundos de estudos de degradação utilizando processos oxidativos avançados, como Fenton, fotocatalise, dentre outros, exceto a oxidação eletroquímica. Os compostos químicos apresentados servirão de base para a identificação dos subprodutos e para a proposta da rota de degradação deste trabalho.

Tabela 4: Subprodutos do carbofurano

Composto químico	Estrutura química	Referências
7-fenolcarbofurano		Fenol <i>et al.</i> (2013), Katsumata <i>et al.</i> (2005)
3-hidroxicarbofurano		Fenol <i>et al.</i> (2013), Lopez-Alvarez <i>et al.</i> (2011), Katsumata <i>et al.</i> (2005)
3-cetocarbofurano		Fenol <i>et al.</i> (2013), Lu <i>et al.</i> (2011)
7-hidroxicarbofurano		Lu <i>et al.</i> (2011), Katsumata <i>et al.</i> (2005)
2,3-dihidro-2,2-dimetil benzofuran		Lu <i>et al.</i> (2011),
dihidrobenzofurano		Mahalakshmi <i>et al.</i> (2007)
3-hidroxi-2-metóxi-benzaldeído		Mahalakshmi <i>et al.</i> (2007)

3.4. Legislação

A resolução nº 430 de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. No texto desta resolução, estão definidos alguns parâmetros que o efluente deve ter para ser lançado em corpo receptor. Dentre as condições empregadas estão: pH, temperatura, materiais sedimentáveis, óleos e graxas, dentre outros. Como não há nenhuma menção quanto a quantidade máxima de poluentes orgânicos, nem de nenhum tipo de pesticida, foram utilizadas outras resoluções e portarias para estabelecer alguns parâmetros.

A resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de

lançamento de efluentes, e dá outras providências. A classificação de água que pode ser destinada ao consumo humano após tratamento convencional ou avançado é definida como Classe 3. As águas de Classe 3 deverão atender as condições e padrões estabelecidas na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros estabelecidos para água de Classe 3

Parâmetro	Valor
DBO 5 dias a 20 °C	10 mg/L O ₂
Oxigênio Dissolvido (OD)	Não inferior a 4 mg/L O ₂
Turbidez	Até 100 UNT
Cor	Até 75 Pt/L
pH	6,0-9,0
Sólidos Dissolvidos Totais	500 mg/L
Cloreto Total	250 mg/L Cl
Ferro Dissolvido	5,0 mg/L Fe
Sulfato Total	250 mg/L SO ₄
Sulfeto (H ₂ S não dissociado)	0,3 mg/L S
Atrazina	2 µg/L
Glifosato	280 µg/L

Fonte: Resolução n° 357/2005 CONAMA

Para complementação dos parâmetros, portaria n° 2914 de 12/12/2011 do Ministério da Saúde dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Dentre tantos parâmetros estabelecidos nesta portaria, a Tabela 6 apresenta o valor máximo permitido para alguns tipos de agrotóxicos, dentre eles o carbofurano. Apesar da não necessidade em atingir os padrões de potabilidade, pois se trata de um processo de tratamento de efluente, as leis que regem o tratamento de água foram utilizadas a fim de complementar a pesquisa com algum tipo de referência.

Tabela 6: Padrão de potabilidade

Parâmetro	Valor Máximo Permitido (µg/L)
Alaclor	20
Carbofurano	7
Diuron	90
Endrin	0,6
Metolacoloro	10
Permetrina	20
Simazina	2
Tebuconazol	180

Fonte: Portaria nº 2914/2011 MS

Apesar da existência de diversos trabalhos na literatura sobre degradação do carbofurano utilizando processos oxidativos avançados, nenhum deles enfatiza a oxidação eletroquímica como principal forma de tratamento do efluente contendo o inseticida carbofurano. O fato de utilizar o processo mais simples dentre os POA (Brillas *et al.*, 2009), que é a oxidação eletroquímica, para tratar um composto que apresenta alta toxicidade, o carbofurano, (Dhanasekara *et al.*, 2015) é de grande relevância para a pesquisa científica.

Capítulo IV

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho. Estes estudos experimentais foram realizados no Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju- Farolândia da Universidade Tiradentes/SE.

4.1. Materiais

Para este estudo foi utilizado o carbofurano comercial, Furadan 350 SC da marca FMC, que apresenta características de um líquido viscoso, com coloração bege e concentração de 35 g/L (35% carbofurano, 65% inertes). Como eletrólitos de suporte foram utilizados os sais Na_2SO_4 e NaCl (Synth), com faixa de concentração de 0,0035 a 0,0055 mol/L e de 0,0085 a 0,0105 mol/L, respectivamente. Todas as soluções foram preparadas com água de elevado grau de pureza obtida a partir de um sistema Milli-Q da Millipore (resistividade > 18 M Ω cm a 25 °C). O pH inicial da solução foi ajustado com NaOH , HCl ou H_2SO_4 , todos da Synth.

4.1.1. Preparo da solução em estudo

O volume de trabalho adotado foi de 100 mL. Tendo em vista que o processo de oxidação eletroquímica é aplicado como tratamento terciário, as soluções de Furadan 350 SC da FMC foram preparadas de forma a obter um valor de carbono orgânico total (COT) de 100 mg/L. A concentração adequada do produto para atingir tal concentração foi feita por meio da análise de COT de amostras diluídas. Com isso, foi adicionado um volume de 36 μL do Furadan 350 SC em 100 mL de água Milli-Q que resultou no valor de COT requerido. Sendo a concentração original do produto comercial igual a 35 g/L de carbofurano, o volume de 36 μL utilizado para preparar a solução corresponde a aproximadamente 13,6 mg de carbofurano, ou seja, o efluente simulado de 0,1 L foi preparado contendo uma concentração teórica de 136 mg/L de carbofurano e 100 mg/L de COT.

4.1.2. Condição de trabalho

O reator utilizado nos experimentos foi uma célula cilíndrica de vidro, $V = 100$ mL, encamisada de mistura perfeita e aberta (Figura 14), com controle de temperatura realizado pelo banho termostático Nova Ética, 521/2D.

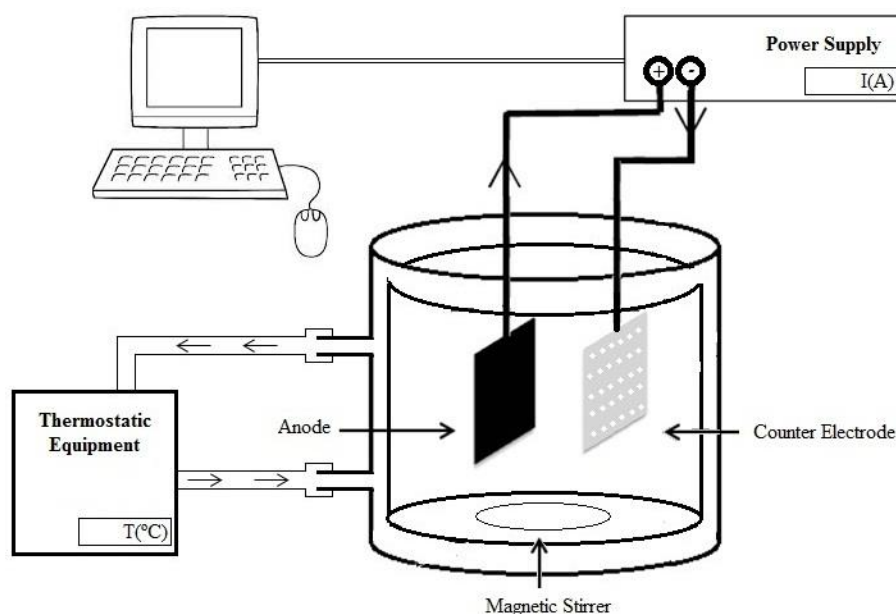


Figura 14: Esquema da célula eletroquímica

Todos os experimentos foram executados em condições galvanostáticas sendo as densidades de corrente aplicadas pelo potenciostato-galvanostato BIOLOGIC - VMP3 durante 180 minutos. Como ânodos foram utilizados dois diferentes eletrodos: uma placa com $14,76 \text{ cm}^2$ do ADE, que foi o DSA[®] da marca DeNora (Brasil) constituído por $\text{Ti/Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_2$ e uma placa do DDB da marca El-Tech (Dinamarca) com $10,5 \text{ cm}^2$ de Si/DDB. O cátodo utilizado foi uma placa perfurada de aço inox 316[®] com 22 cm^2 . A distância entre o ânodo e o cátodo foi fixada em 1 cm. As soluções foram mantidas sob regime de agitação por meio do agitador magnético FISATOM, 752^a. O pH das soluções foi ajustado a partir do pHmetro IONLAB, pHB 500.

Inicialmente, foram estudados os ânodos, os eletrólitos suporte e suas respectivas concentrações. Em seguida, foi determinado o eletrodo de trabalho e o eletrólito suporte que apresentaram maiores percentuais de remoção de COT e, enfim, variou-se a temperatura, a densidade de corrente e o pH da solução. A Tabela 7 apresenta o intervalo de valores de cada parâmetro analisado. As concentrações dos

eletrólitos de suporte foram estabelecidas de acordo com a concentração de sólidos dissolvidos totais (500 mg/L) determinada pela resolução CONAMA 357/2005.

Tabela 7: Variáveis estudadas nos experimentos

Parâmetro	Intervalo estudado
Eletrólito de suporte	NaCl e Na ₂ SO ₄
[Na ₂ SO ₄] (mol/L)	0,0035; 0,0045; 0,0055
[NaCl] (mol/L)	0,0085; 0,0095; 0,0105
Eletrodo de trabalho	DSA [®] e DDB
Temperatura (°C)	25, 35 e 45
Densidade de corrente (mA/cm ²)	10, 20 e 30
pH	2, 3 e 5

4.2. Métodos

4.2.1. Processos oxidativos avançados

O estudo foi realizado adotando a oxidação eletroquímica para análise dos parâmetros estudados. A partir da análise da eficiência de mineralização, foram estabelecidas as melhores condições de trabalho dentro do intervalo estudado.

4.2.2. Procedimentos analíticos

Durante as eletrólises, o controle analítico para a mineralização do efluente foi avaliada por meio de leituras de COT efetuadas no aparelho Shimadzu, TOC-LCSN com forno operando a 680 °C. Para isso, coletou-se alíquota de 1 mL, que foi diluída num balão de 10 mL, nos tempos de 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos, totalizando 8 amostras. Primeiramente foi medida a taxa de carbono total (CT) das amostras e, posteriormente, foi purgado ar durante 5 min a fim de extrair o CO₂ dissolvido e medir a taxa de carbono inorgânico (CI). O COT foi calculado pela subtração do CT pelo CI.

A condutividade da solução foi medida através do microprocessador de condutividade da marca Hanna Instruments modelo HI 2300. Tais medidas foram feitas no início de cada experimento.

A verificação da concentração do carbofurano e a identificação dos subprodutos de reação foram analisados a partir da cromatografia líquida de alta eficiência (Shimadzu – UFLC 20 A) acoplada a espectrometria de massa por tempo de voo (Bruker – MicrOTOF II) em modo positivo. Para isso, foram coletadas alíquotas de 0,5 mL e diluídas em um balão de 5 mL com água Milli-Q. Os tempos de coleta foram: 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 min. A coluna utilizada foi a C18, com fase móvel acetonitrila:água em modo gradiente, na seguinte programação: 0,00 – 0,50 min (2:98), 0,50 – 2,00 min muda (2:98) até (40:60), de 2,00 – 19,00 min mantém-se em (40:60), 19,00 – 19,50 min muda (40:60) até (2:98) e 19,50 – 20,00 (2:98). O fluxo foi de 0,3 mL/min, temperatura de forno fixada em 40 °C e o tempo de corrida foi de 20 min.

4.2.3. Cinética do processo

Para a determinação da cinética de reação, foi necessário obter o perfil de concentração de carbofurano pelo tempo de degradação, como indicado na Equação 9. Com os valores das concentrações em cada tempo de coleta e considerando uma reação de pseudo-primeira ordem, foi calculada a constante de velocidade da reação (k), plotando um gráfico de concentração *versus* tempo, a partir da Equação 10 (Fogler, 2009).

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A \quad (9)$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \exp(-kt) \quad (10)$$

De acordo com Comninellis (1994), a eficiência de corrente a partir da reação de oxidação eletroquímica, deve ser feita através da Equação 11.

$$EC = 2,67 \frac{\Delta(COT)}{8I\Delta t} FV \times 100 \quad (11)$$

Em que 2,67 é o fator de conversão de ΔDQO (demanda química de oxigênio) para $\Delta(COT)$, $\Delta(COT)$ é a variação entre os valores inicial e final do COT (g/L), 8 é o equivalente massa de oxigênio (g/mol), I é a intensidade de corrente aplicada (A), Δt é o tempo do processo (s), F é a constante de Faraday (96485 C/mol) e V é o volume da solução (L). Assim, a eficiência de corrente é expressa em %.

O consumo de energia gasto para degradação do carbofurano foi calculado através do COT degradado (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009) de acordo com a Equação 12:

$$CE = \frac{U_{célula}It}{V_s} \quad (12)$$

Em que $U_{célula}$ é o potencial médio da célula (V), I é a intensidade de corrente aplicada (A), t é o tempo do processo (h), V_s o volume da solução (m^3). Com isso, o consumo de energia é expresso em KWh/m^3 .

4.2.3. Caracterização do eletrodo de trabalho

A caracterização do eletrodo de BDD foi feita através da voltametria cíclica (VC) utilizando o potenciostato-galvanostato BIOLOGIC - VMP3. Primeiramente, foi feito o voltamograma em solução de Na_2SO_4 (0,014 M) e, em seguida, com a solução contendo o composto orgânico carbofurano na concentração de 136 mg/L. O intervalo de potencial foi de -1,7 a 2,2 V vs. Ag/AgCl e a velocidade de varredura igual a 50 mV/s.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são relatados os resultados dos experimentos e a discussão quanto ao estudo dos dois eletrólitos de suporte e suas respectivas concentrações no processo de oxidação eletroquímica, a influência dos eletrodos ADE e DDB na mineralização do carbofurano, a influência da densidade de corrente, do pH da solução e da temperatura na reação de degradação.

5.1. Estudo das variáveis de processo

5.1.1. Comportamento dos eletrólitos de suporte

Neste estudo, foram analisados os comportamentos dos eletrólitos suporte, NaCl e Na₂SO₄. Os experimentos foram realizados utilizando a concentração de sal de 500 mg/L dos sólidos dissolvidos totais determinado pela resolução n° 357/2005 do CONAMA. A partir deste valor, foram estipulados mais dois valores acima, a fim de verificar a influência da concentração do sal na eficiência do processo. Os valores referentes a cada composto estão representados na Tabela 8.

Tabela 8: Variação da concentração de eletrólito de suporte estudada

Eletrólito de suporte	Variação da concentração (mol/L)
NaCl	0,0085; 0,0095; 0,0105
Na ₂ SO ₄	0,0035; 0,0045; 0,0055

A Figura 15 apresenta uma comparação da mineralização utilizando o NaCl como eletrólito de suporte e os eletrodos ADE e DDB como ânodos. Nota-se que o eletrodo DDB teve uma eficiência de mineralização maior que o eletrodo ADE, chegando a 85,39% e 19,95%, respectivamente. Por ser um ânodo não ativo, o DDB tem a capacidade de realizar a combustão direta dos compostos orgânicos e transformá-los em CO₂, água e íons inorgânicos (Brillas e Martínez-Huitle, 2015). O maior poder de oxidação do ânodo DDB pode ser explicado, segundo Garcia *et al.* (2014), devido a

maior quantidade de $\text{DDB}(\text{OH}^\bullet)$ formados a partir da reação 5, que fica adsorvido fisicamente na superfície do eletrodo. Com isso, houve um maior potencial de evolução de oxigênio existente no eletrodo DDB em comparação ao ADE, produzindo uma maior eficiência de mineralização (Zhou *et al.*, 2011).

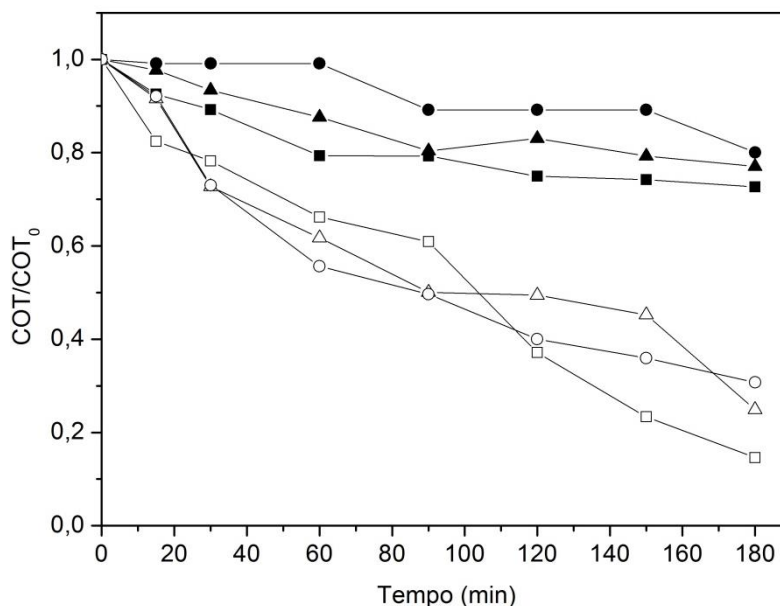
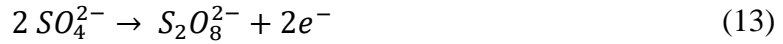


Figura 15: Comparação da eficiência de mineralização com NaCl nos eletrodos DSA[®] e DDB, respectivamente: (●,○) 0,0085 mol/L, (▲,△) 0,0095 mol/L, (■,□) 0,0105 mol/L. Condições de operação: [COT] = 100 mg/L, $C_0 = 165$ mg/L, $j = 10$ mA/cm², pH = 3, T = 25°C.

A Figura 16 mostra a comparação da eficiência de mineralização entre os eletrodos ADE e DDB, utilizando o Na_2SO_4 como eletrólito de suporte. Mais uma vez, o eletrodo DDB apresentou uma maior remoção de COT em relação ao ADE, chegando a 93,90% e 9,85%, respectivamente.

Nota-se, também, que o percentual de remoção de COT foi maior com o Na_2SO_4 , 93,90%, do que com o NaCl, 85,39%. Em eletrólises utilizando o ânodo DDB em meio aquoso e com o Na_2SO_4 como eletrólito de suporte, ocorre a eletrogeração do peroxidissulfato na superfície do eletrodo de trabalho. Este é um agente oxidante com alto potencial oxidativo, 2,01 eV, o que aumenta ainda mais a ação oxidativa nos materiais orgânicos (Martínez-Huitl *et al.*, 2012). Segundo os trabalhos de Guenfoud *et al.* (2014) e Brillas *et al.* (2009), o ânodo BDD teve uma eficiência de corrente mais elevada com a geração do oxidante indireto, persulfato, do que o ânodo ADE.



Na presença de íons cloro e utilizando o ADE como eletrodo de trabalho são formadas espécies de cloro ativas, tais como íon cloro, íon hipoclorito e ácido hipocloroso, como indicado nas Equações 14, 15 e 16. Isto ocorre devido ao baixo sobrepotencial de Cl_2 , além desses compostos serem agentes oxidantes com alto potencial de redução. (Martínez-Huitle e Ferro, 2006; MOTHEO *et al.*, 2014; SILLANPÄÄ *et al.*, 2015). Porém, a possível formação de compostos organoclorados é um fator que limita a aplicação do NaCl como eletrólito suporte já que esses intermediários possuem alta toxicidade, causando grande preocupação ambiental (Garcia-Segura *et al.*, 2015).

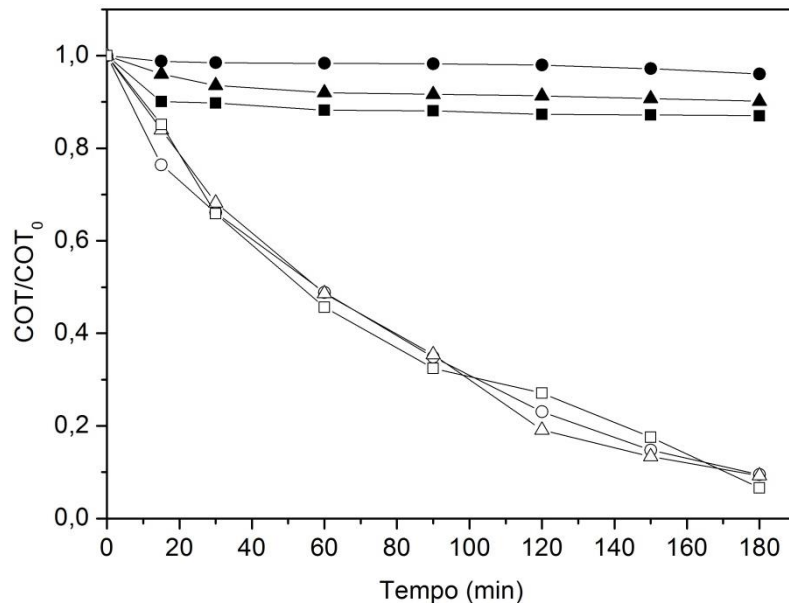
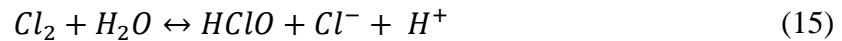


Figura 16: Comparação da eficiência de mineralização com Na_2SO_4 nos eletrodos DSA[®] e DDB, respectivamente: (●,○) 0,0035 mol/L, (▲,△) 0,0045 mol/L, (■,□) 0,0055 mol/L. Condições de operação: [COT] = 100 mg/L, $C_0 = 165$ mg/L, $j = 10$ mA/cm², pH = 3, T = 25 °C.

Diante dos resultados, o eletrólito suporte Na_2SO_4 apresentou percentual de remoção de COT maior do que o NaCl utilizando o DDB como eletrodo de trabalho. Além disso, a formação de espécies de cloro ativas na solução gera uma grande desvantagem na escolha do NaCl como eletrólito suporte devido a toxicidade desses compostos e a necessidade de outros processos para a eliminação dos mesmos. Para o estudo das demais variáveis do processo foi fixado o valor da concentração de Na_2SO_4 em 0,0035 mol/L, por obedecer ao valor de concentração máxima determinada pela resolução CONAMA 357/2005.

5.1.2. Efeito da temperatura de trabalho

Foi estudado o efeito da temperatura na eficiência de mineralização em 25, 35 e 45 °C, os resultados estão apresentados na Figura 16. Nota-se que a redução de COT na temperatura de 25 °C foi de 90,54% e, nas temperaturas de 35 °C e 45 °C foi em torno de 94%.

Segundo Chen *et al.* (2015), o aumento da temperatura favorece a transferência de massa das espécies ativas para a superfície do ânodo DDB, devido ao aumento do coeficiente de difusão das espécies. Souza *et al.* (2014) estudaram a influência da temperatura (25, 35 e 45 °C) na degradação eletroquímica do herbicida imazapyr. Eles observaram, por análise de COT, que o aumento da temperatura também eleva a taxa de degradação do herbicida no ânodo DDB, pois aumenta a taxa de degradação dos compostos orgânicos com a geração do peroxidissulfato.

Diante da literatura apresentada e os resultados mostrados na Figura 17, pode-se perceber que houve um pequeno aumento na redução de COT entre a temperatura de 25 °C e as temperaturas de 35 °C e 45 °C. Mas, por não haver diferença entre as duas últimas, os experimentos seguintes foram realizados na temperatura de 35 °C.

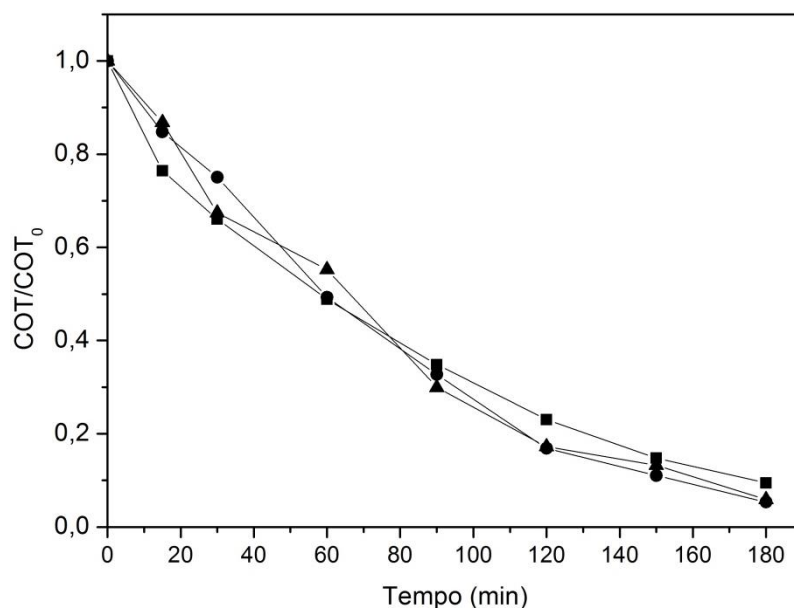


Figura 17: Comparação da eficiência de mineralização em diferentes temperaturas com eletrodo de trabalho DDB: (■) 25 °C, (▲) 35 °C, (●) 45 °C. Condições de operação: [COT] = 100 mg/L, $C_0 = 165$ mg/L, $j = 10$ mA/cm², pH = 3, [Na₂SO₄] = 0,0035 mol/L.

5.1.3. Efeito da concentração do eletrólito suporte

O eletrólito suporte tem como principal função aumentar a condutividade da solução para garantir a passagem de elétrons das espécies iônicas na solução para os eletrodos. Além disso, diminui a resistência e, conseqüentemente, reduz o gasto de energia do sistema (Palma-Goys *et al.*, 2010).

Diante da necessidade de se estudar a velocidade da reação de degradação do carbofurano foi feito o estudo com três densidades de corrente, 10, 20 e 30 mA/cm², já que o aumento da corrente acarreta em maior geração de M(OH[•]) e, conseqüentemente, aumenta a velocidade de degradação do composto orgânico. Porém, o processo eletroquímico pode ser limitado pela baixa condutividade da reação. Por esse motivo, foram estudadas quatro concentrações do Na₂SO₄, acima da concentração limite referente ao Conama 357/2005 de 0,0035 mol/L, porque essa baixa concentração não suportou o aumento da densidade de corrente aplicada.

A fim de se determinar a concentração mínima de Na₂SO₄ que atendesse a necessidade do aumento de densidade de corrente nas condições já determinadas de estudo, a concentração foi variada até o valor de 0,05 mol/L, muito comumente usada nos estudos de mineralização eletroquímica. As condições experimentais para este estudo foram: $j = 20$ mA/cm², pH = 3 e T = 35 °C. Com isso, para as concentrações de

0,07 mol/L, 0,014 mol/L, 0,025 mol/L e 0,05 mol/L, foram obtidos os percentuais de remoção de COT de: 93,36 %, 95,19 %, 96,57 % e 95,17 %.

De acordo com a Figura 18, não houve diferença relevante no percentual de remoção de COT entre as concentrações estudadas, fato semelhante com o estudo feito por Martínez-Huitle *et al.* (2012). Apesar de não haver diferença no percentual de remoção de COT, a proposta desse trabalho é utilizar o menor valor possível Na_2SO_4 sem perder a eficiência do processo. Diante disso, a menor concentração de Na_2SO_4 que garantiu a transferência de elétrons, dentro o intervalo estudado, foi de 0,014 mol/L.

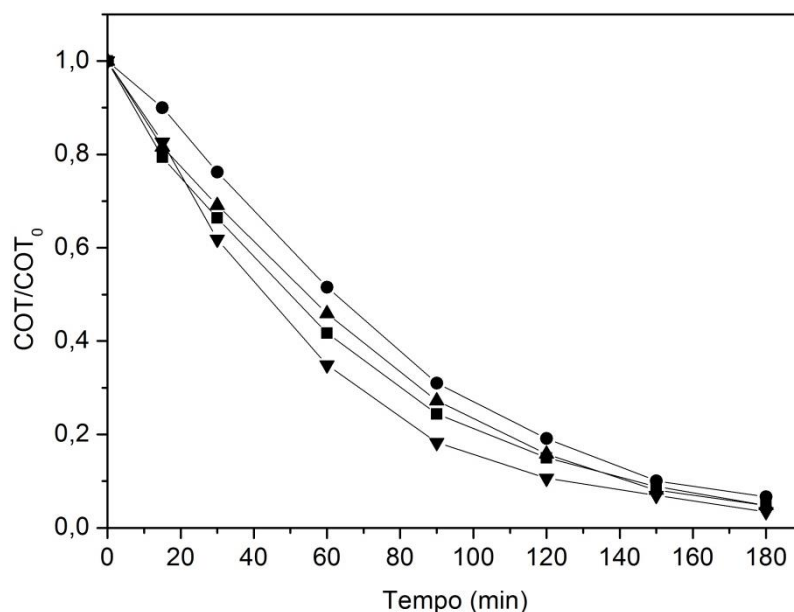


Figura 18: Comparação da eficiência de mineralização em diferentes concentrações de Na_2SO_4 com eletrodo de trabalho DDB: (●) 0,007 mol/L, (▲) 0,014 mol/L, (■) 0,025 mol/L, (▼) 0,05 mol/L. Condições de operação: $[\text{COT}] = 100 \text{ mg/L}$, $C_0 = 165 \text{ mg/L}$, $j = 20 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.4. Efeito do pH da solução

A Figura 19 apresenta o gráfico do decaimento do COT pelo tempo de reação em três pH: 2, 3 e 5. Os resultados de redução de COT para cada valor de pH foram, respectivamente: 76,35 %, 88,87 % e 87,71 %.

Nota-se que em $\text{pH} = 3$ houve uma melhor resposta de diminuição do COT em relação aos valores de pH 2 e 5, apesar da diferença entre os resultados de pH 3 e 5 não serem relevantes. Isso pode ser justificado de acordo com a especiação da molécula de carbofurano que em $\text{pH} = 3$ está mais susceptível ao ataque do radical hidroxila (OH^\bullet).

Além disso, de acordo com a literatura, o pH = 3 foi o valor que apresentou melhores resultados nos estudos de Garza-Campos *et al.* (2014), que estudaram a degradação do herbicida atrazina, com ânodo DDB, em pH = 3, utilizando os processos: oxidação anódica, eletroFenton e fotoeletroFenton. Já no trabalho de Souza *et al.* (2014), foi estudada a oxidação eletroquímica do imazapyr, com ânodo DDB e dentro de uma variação de pH analisada, o que resultou em maiores valores de degradação da molécula e redução de COT foi o pH = 3. Por último, no experimento realizado por Thiam *et al.* (2015), a mineralização do corante Allura Red AC por vários processos eletroquímicos oxidativos avançados, com o ânodo DDB, em pH = 3: oxidação eletroquímica, eletroFenton, fotoeletroFenton.

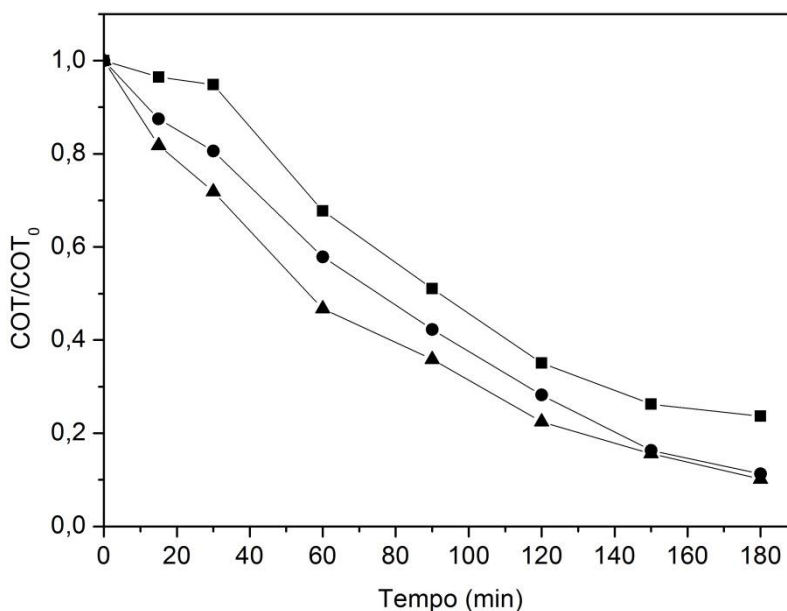


Figura 19: Comparação da eficiência de mineralização com eletrodo de trabalho DDB: (■) 2, (▲) 3, (●) 5. Condições de operação: [COT] = 100 mg/L, $C_0 = 165$ mg/L, $j = 10$ mA/cm², [Na₂SO₄] = 0,014 mol/L, T = 35 °C.

Os valores das condutividades nos pH 2, 3 e 5 foram determinados experimentalmente, antes de dar início aos experimentos de oxidação eletroquímica, e os resultados obtidos foram, respectivamente, 3,1, 3,9 e 3,5 mS. O valor da condutividade em pH = 3 foi maior se comparado aos outros dois valores de pH estudados. Com isso, ratificam-se os resultados de redução de COT apresentados na Figura 19, pois o pH = 3 apresentou maior condutividade e, conseqüentemente, melhor mobilidade iônica nas condições experimentais fixadas.

5.1.5. Efeito da densidade de corrente

A Figura 20 apresenta a curva da eficiência do processo de mineralização em função da densidade de corrente aplicada. O estudo foi feito com os valores de densidades de 10, 20 e 30 mA/cm² para os quais foram obtidas reduções de COT de 87,88 %, 93,36 % e 98 %, respectivamente.

De acordo com os resultados, pode-se notar que o aumento da densidade de corrente implica em um aumento na mineralização do composto orgânico. Isso ocorreu porque quanto maior a densidade de corrente aplicada ao ânodo DDB, maior a carga que passa dentro da célula, favorecendo a eletrogeração de radicais reativos M([•]OH) na superfície do eletrodo (Cavalcanti *et al.*, 2013 e Martínez-Huitile *et al.*, 2012). O aumento da densidade de corrente repercute, também, no aumento de potencial da célula consumindo mais energia. Diante disso e da proposta desse trabalho em fixar os parâmetros em condições econômicas de operação, mas sem perder a eficiência da degradação/mineralização do carbofurano, a densidade de corrente de 10 mA/cm² foi escolhida para dar continuidade ao estudo.

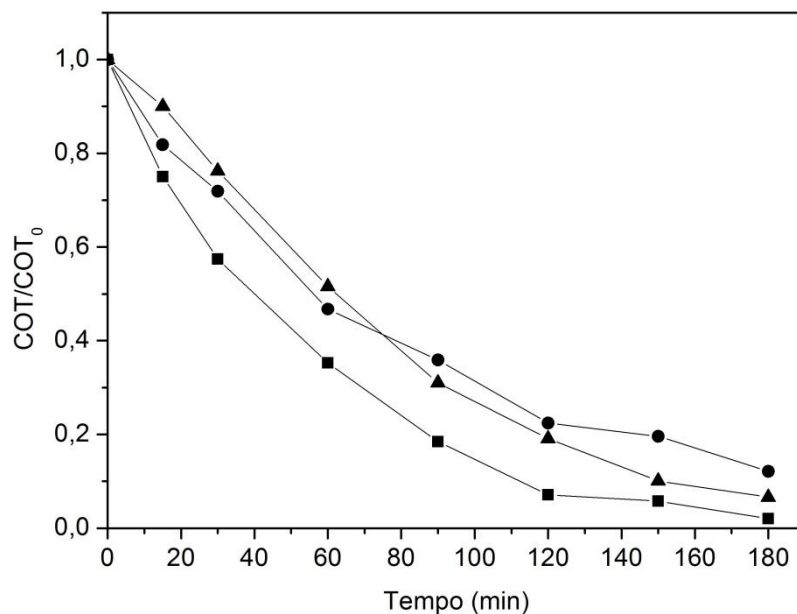


Figura 20: Comparação da eficiência de mineralização com eletrodo de trabalho DDB: (●) 10 mA/cm², (■) 20 mA/cm², (▲) 30 mA/cm². Condições de operação: [COT] = 100 mg/L, C₀ = 165 mg/L, [Na₂SO₄] = 0,014 M, pH = 3, T = 35 °C.

5.2. Caracterização do eletrodo de trabalho DDB

A voltametria cíclica é uma técnica qualitativa que analisa os fenômenos que ocorrem entre a superfície do eletrodo de trabalho e a fina camada de solução sobre essa superfície. Com isso, são obtidas informações sobre o analito através da aplicação de uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Dentre as várias respostas que podemos obter através desta técnica, informações sobre a reversibilidade das reações são fornecidas através dos picos de oxidação e redução formados no voltamograma (Pacheco *et al.*, 2013).

A caracterização do eletrodo de trabalho DDB foi realizada através da voltametria cíclica (VC). Inicialmente, foi feita uma varredura com a solução apenas do eletrólito suporte Na_2SO_4 (0,014 mol/L) e depois com a solução contendo o Na_2SO_4 (0,014 mol/L) e o carbofurano (6×10^{-4} mol/L). A Figura 21 apresenta o voltamograma cíclico do DDB no intervalo de potencial de -1,7 a 2,2 V vs. Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 50 mV/s.

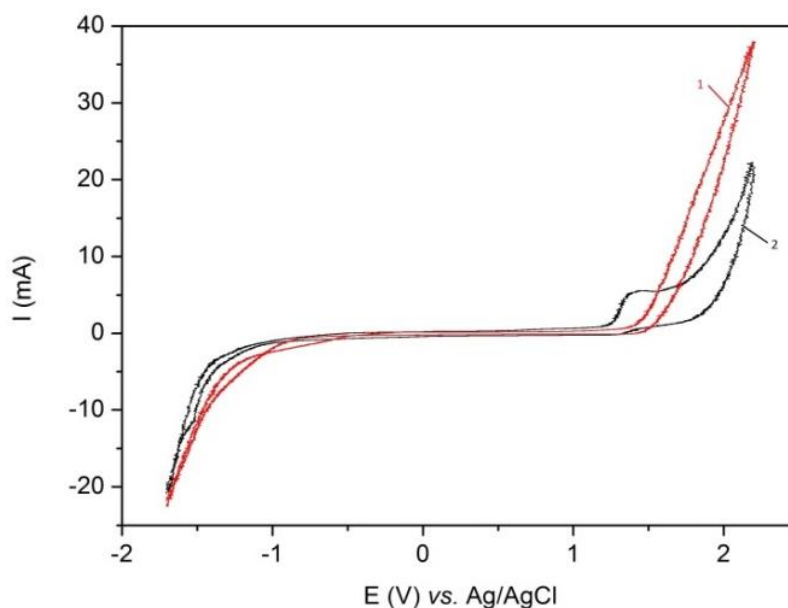


Figura 21: Voltamograma cíclico do eletrodo DDB: (1) solução eletrolítica com Na_2SO_4 (0,014 mol/L) e (2) solução eletrolítica contendo Na_2SO_4 (0,014 mol/L) e carbofurano (6×10^{-4} mol/L). Condições experimentais: pH = 3, T = 25 °C.

No estudo da mineralização do metil parabeno realizado por Steter *et al.* (2014), a voltametria cíclica foi feita com o ânodo DDB, utilizando o K_2SO_4 como eletrólito suporte na concentração de 0,05 mol/L, velocidade de varredura de 50 mV/s e diferença de potencial de -1,7 a 2,2 V vs. Ag/AgCl. A partir do pico de oxidação apresentado no

voltamograma, os autores puderam afirmar o valor do potencial de oxidação do composto orgânico metil parabeno. A partir desta análise, pode-se dizer que no voltamograma 2, o pico de oxidação localizado aproximadamente em 1,25 V, pode ser atribuído a oxidação da molécula de carbofurano.

5.3. Cinética de degradação

A cinética de degradação foi feita a partir das condições já determinadas de cada parâmetro estudado: $i = 10 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ e $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,014 \text{ mol/L}$. Com isso, foi feita a eletrólise e, em seguida, as amostras foram analisadas no cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) acoplado a espectrometria de massa (MS).

A análise da cinética do decaimento da concentração do carbofurano foi feita utilizando a reação de pseudo-primeira ordem, Eq. (17). Integrando Eq. (17) e rearranjando os parâmetros, tem-se a Eq. (18).

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (17)$$

$$\frac{C}{C_0} = \exp(-kt) \quad (18)$$

De acordo com Lütke Eversloh *et al.* (2015), em eletrólises que ocorrem a partir de concentrações baixas do eletrólito de suporte, espera-se que a cinética de reação seja de primeira ordem. A Figura 22 (a) mostra o decaimento da concentração do carbofurano em função do tempo de eletrólise. Com o tratamento dos dados, foi feita a curva da Fig. 22 (b), cuja característica é de um decaimento exponencial com equação $C/C_0 = e^{-0,022 t}$, sendo o valor de $k = 0,022 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0,9925$ e $t_{1/2} = 31,5 \text{ min}$. O experimento para determinar a equação da cinética de degradação foi feito em duplicata.

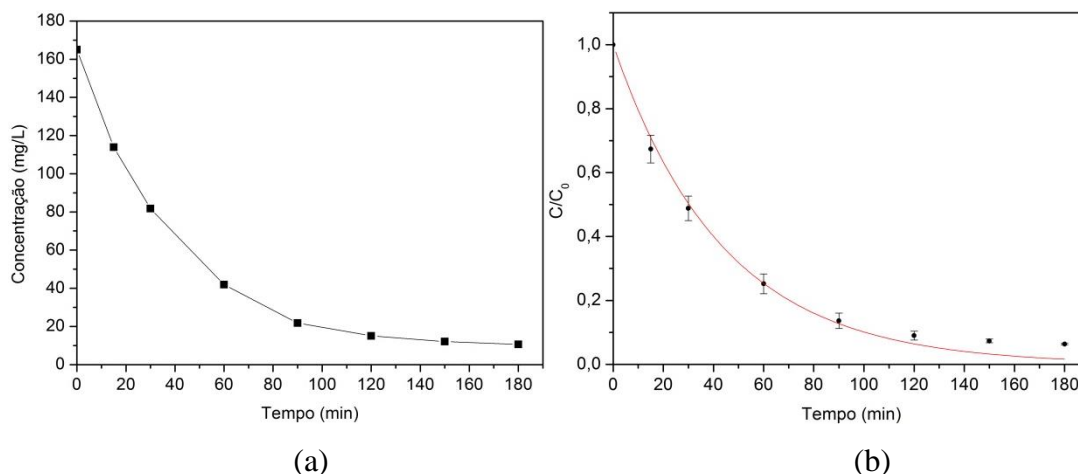


Figura 22: Cinética de degradação do carbofurano por oxidação eletroquímica: (a) decaimento da concentração de carbofurano pelo tempo de eletrólise e (b) cinética de degradação do carbofurano assumindo uma reação de pseudo-primeira ordem. Condições de operação: [COT] = 100 mg/L, $C_0 = 165$ mg/L, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,014$ mol/L, $j = 10$ mA/cm², $T = 35$ °C, pH = 3, BDD.

A partir da equação da cinética de degradação do carbofurano, em que o modelo prever um decaimento contínuo da concentração, foi determinado o tempo teórico, 10 h, necessário de reação considerando o valor da concentração do pesticida determinado pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, de 0,007 mg/L. Apesar da não obrigatoriedade em atender a esse valor, pois o estudo é sobre tratamento de efluente e não sobre parâmetros de potabilidade de água, considerou-se interessante tal análise pois agrega mais informação ao trabalho.

A Figura 23 mostra a curva referente a diminuição da concentração do carbofurano durante as 10 horas de experimento. Nota-se que, após 180 minutos de reação a concentração de carbofurano fica constante e não consegue atingir o valor de 0,007 mg/L. Tal fato pode ser justificado devido a diminuição da concentração do carbofurano, que fez com que a transferência de massa passasse a ser regida por difusão, um processo lento, e, com isso, a degradação do composto orgânico fosse quase inexistente.

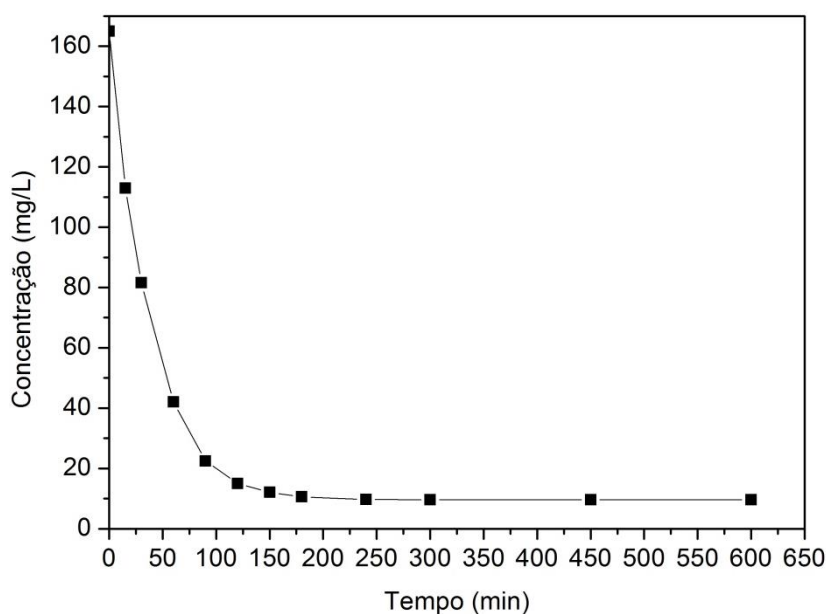


Figura 23: Decaimento da concentração de carbofurano em função do tempo de 10 h de eletrólise. Condições de operação: [COT] = 100 mg/L, $C_0 = 165$ mg/L, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,014$ M, $j = 10$ mA/cm², $T = 35$ °C, pH = 3, BDD.

A Tabela 9 mostra a comparação dos resultados deste estudo com os trabalhos de Ma *et al.* (2010) e Lu *et al.* (2011). As condições experimentais de Ma *et al.* (2010) utilizando o processo Fenton foram: [carbofurano] = 200 mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100$ mg/L, $[\text{Fe}^{2+}] = 1$ mg/L, pH = 3, $T = 25$ °C, em que a constante de velocidade de reação Fenton foi menor do que a oxidação eletroquímica. Já no estudo de Lu *et al.* (2011), as condições iniciais utilizadas foram: [carbofurano] = 50 mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4$ mg/L, $[\text{Fe}^{2+}] = 35$ mg/L, pH = 3, $T = 25$ °C. Apesar do último trabalho não apresentar o valor da constante de velocidade da reação, o autor forneceu o percentual de remoção, tanto da concentração de carbofurano quanto de COT, 18 % e 5 %, respectivamente, valores menores do que os obtidos no presente estudo.

Tabela 9: Cinética de degradação do carbofurano e comparação com a literatura.

Remoção de carbofurano (%)	Remoção de COT (%)	K (min ⁻¹)	R ²	Tempo de reação (min)	Referência bibliográfica
93,2	87,88	0,022	0,9925	180	Este trabalho
15	6	0,0049	0,984	30	Ma <i>et al.</i> 2010
18	5	-	-	120	Lu <i>et al.</i> 2011

Esses resultados reforçam a eficiência da oxidação eletroquímica na degradação de compostos orgânicos, pois apresentou o valor da taxa de velocidade da reação maior que o processo Fenton, por exemplo. Para ratificar isso e levando em consideração que o percentual de remoção é em função do tempo, foi calculada a concentração do carbofurano nos tempo de reação dos artigos em comparação. Assim, o percentual de remoção nos tempos de 30 e 120 min foram de 48,31% e 92,85%, respectivamente. Diante desta melhor comparação das eficiências de remoção nos tempos de reação propostos nos artigos de Ma *et al.* (2010) e Lu *et al.* (2011), pode-se afirmar que a oxidação eletroquímica do carbofurano apresentou melhor resultado na remoção do carbofurano do que o processo Fenton.

Na Figura 24 estão representados os cromatogramas de concentração do carbofurano obtidos em cada tempo de coleta. Observa-se que o tempo de retenção do carbofurano é de 6,2 min e que a concentração foi diminuindo com o decorrer da eletrólise. Os dois picos que aparecem no primeiro minuto da corrida são referentes ao calibrante.

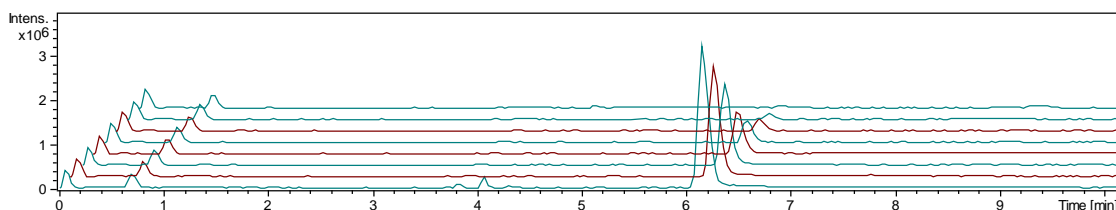


Figura 24: Cromatograma do decaimento da concentração do carbofurano em função do tempo de eletrólise.

O consumo energético e a eficiência de corrente são parâmetros essenciais para a determinação da viabilidade econômica do processo eletroquímico em escala industrial. Esses parâmetros foram calculados a partir das Equações 11 e 12 e dos valores de COT obtidos durante as análises. A alta eficiência de corrente e o baixo consumo energético são preferíveis para que o tratamento de água utilizando a oxidação eletroquímica tenha sucesso na prática (Brillas e Martínez-Huitile, 2015).

O valor médio do consumo energético foi de, aproximadamente, 15,71 KWh/m³ em 180 min de experimento. Os dois estudos feito por Steter *et al.* (2014) e (2016) em condições semelhantes de temperatura, pH e densidade de corrente, obtiveram valores de 2,75 e 2,69 KWh/m³, respectivamente. Quando comparado com o presente estudo com a referência citada, nota-se o consumo energético da degradação do carbofurano foi

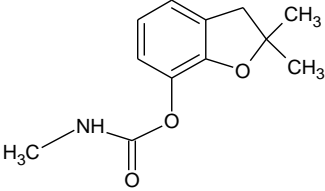
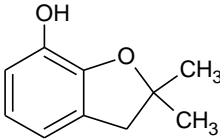
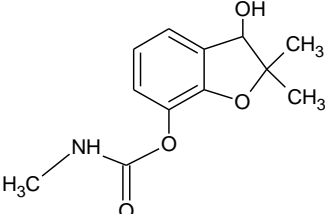
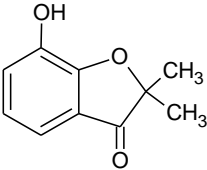
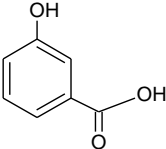
maior. Tal fato pode ser explicado devido a baixa concentração de eletrólito de suporte (Agostinho *et al.*, 2004), a passivação do ânodo DDB e as reações secundárias existentes como a degradação de intermediários, além da formação de compostos desconhecidos, ocasionados por reações entre os compostos orgânicos inertes presentes no produto comercial.

Quanto à eficiência de corrente, o valor resultante para o experimento realizado foi em torno de 28,75%, em 180 min de experimento. Isso significa que a corrente aplicada foi utilizada também em reações paralelas que ocorrem no seio da solução, como: a degradação dos intermediários e desprendimento de oxigênio. Esse valor foi semelhante ao percentual encontrado no trabalho de Steter *et al.* (2014), que foi de 29,4% de eficiência de corrente na degradação do metil parabeno, em condições semelhantes de densidade de corrente e temperatura de processo. Segundo Martínez-Huitle *et al.* (2012), esse fato pode ser explicado devido a corrente aplicada ser maior que a corrente limite, fazendo com que o transporte de massa esteja prevalecendo.

5.4. Identificação dos subprodutos e rota de degradação do carbofurano

A determinação dos possíveis subprodutos gerados a partir da degradação do carbofurano foi realizada por análise qualitativa usando a cromatografia líquida através do UFLC/MSTOF. O estudo foi feito a partir da concentração inicial de carbofurano de 165 mg/L, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,014 \text{ mol/L}$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ e $\text{pH} = 3$. A Tabela 10 apresenta os subprodutos de degradação, juntamente com razão massa/carga e o tempo de retenção dos compostos. Os compostos químicos detectados B, C e D, também foram encontrados nos trabalhos de Lopez-Alvarez *et al.* (2011), Yang *et al.* (2013) e Fenoll *et al.* (2013).

Tabela 10: Subprodutos de degradação do carbofurano.

Composto	Estrutura	Razão massa/carga (m/z)	Tempo de retenção (min)
Carbofurano (A)		222,1106	6,2
7-fenolcarbofurano (B)		165,0910	6,0
3-hidroxicarbofurano (C)		139,1152	6,0
3-ceto-7-fenolcarbofurano (D)		181,0859	4,5
Ác. 3-hidroxibenzoico (E)		139,0389	3,8

A Figura 25 mostra uma proposta da sequência reacional para a mineralização do carbofurano a partir dos compostos intermediários detectados. Foram sugeridas duas possibilidades de ataque do radical hidroxila, inicialmente, que pode ocorrer na ligação C-O entre o grupo carbamato e o anel aromático, já que devido a eletronegatividade do oxigênio, carbono fica com uma carga parcialmente positiva. Com isso, há a formação do 7-fenolcarbofurano (B) e do ácido metilcarbâmico, que por ser altamente instável, é rapidamente transformado em metilamina e dióxido de carbono. Outra possibilidade é o processo de hidroxilação na posição 3 do anel heterocíclico, pois é a posição mais ativa

para ocorrer a reação de substituição, formando o 3-hidroxicarbofurano (C).

O composto 3-ceto-7-fenolcarbofurano (D) pode-se formar de duas maneiras: através do ataque do radical hidroxila na posição 7 da molécula, que se encontra o anel heterocíclico, do composto (C), ou pela quebra da ligação C-O entre o grupo carbamato e o anel aromático do composto (B) e posterior hidroxilação na posição 7 do composto, que se encontra no anel heterogêneo (Wang and Lemley, 2003; Lopez-Alvarez *et al.*, 2011; Fenoll *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2013; Dhanasekara *et al.*, 2015).

O carbono 2 é o que se apresenta mais susceptível ao ataque do radical hidroxila por possuir uma carga parcial positiva, devido a eletronegatividade do oxigênio. Com isso, ocorre a quebra da ligação C-O na posição 2 e, conseqüentemente, a ruptura do anel heterocíclico, formando o ácido 3-hidroxi-benzóico (E), que ainda não tinha sido identificado em outros estudos relativos à degradação do carbofurano, mas foi descoberto nesta pesquisa. Com a seqüência de ataques e, conseqüentemente, quebra do anel aromático, ocorre a mineralização do carbofurano em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Ainda de acordo com Dhanasekara *et al.* (2015), a partir da quebra do ácido carbâmico e da metil amina, podem ser formados os íons NH_4^+ , NO_3^- e NO_2 .

Com isso, verificou-se a eficiência do processo de oxidação eletroquímica na degradação do carbofurano comercial. Os subprodutos identificados e a rota de degradação são resultados das condições experimentais que foram estudadas e, posteriormente, definidas. Apesar da complexidade da molécula em estudo e dos mecanismos que envolvem o processo de degradação de compostos orgânicos, o desenvolvimento deste trabalho foi relevante cientificamente.

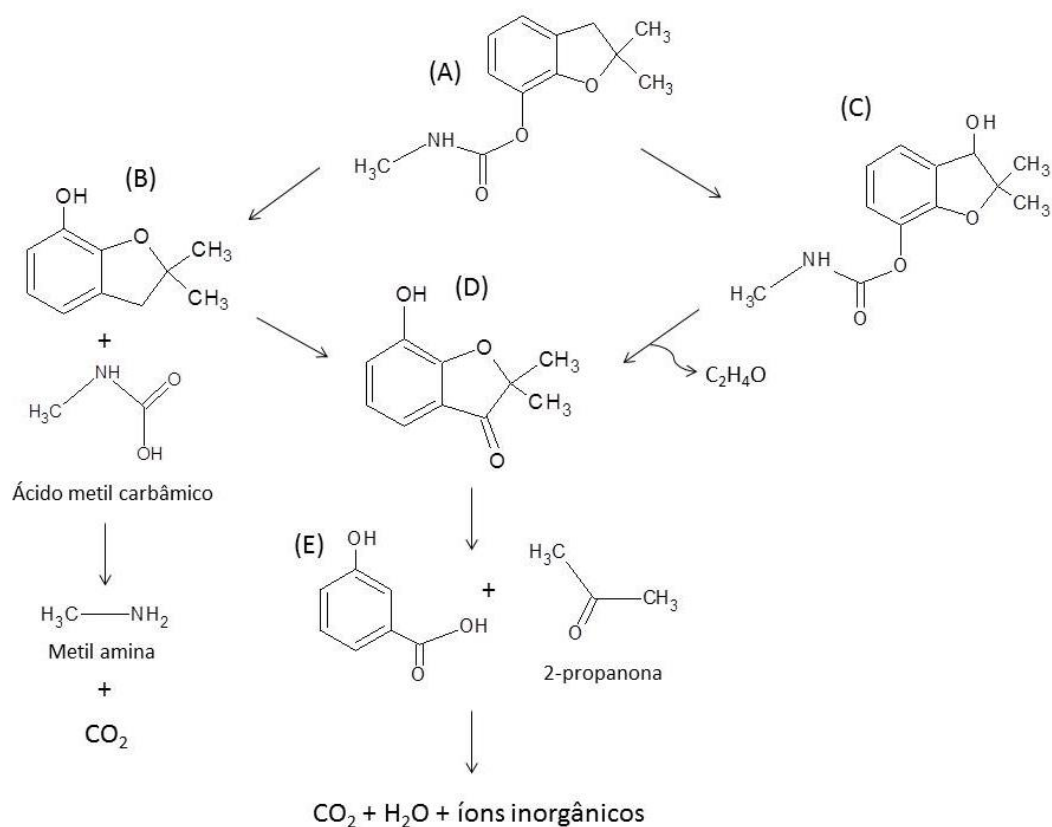


Figura 25: Proposta da rota de degradação do carbofurano comercial.

Em novembro de 2015 foi apresentado um trabalho na forma de pôster no III Encontro sobre Aplicações Ambientais dos Processos Oxidativos Avançados e II Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados. A partir do resumo foi feito o convite para publicação deste estudo numa revista científica. Com isso, foi redigido um artigo científico intitulado “Carbofuran mineralization by electrochemical oxidation: a study of degradation kinetics” (em anexo) que foi submetido à revista “Environmental Science and Pollution Research”. Tal revista apresenta fator de impacto 2,828 e tem nível de classificação pela CAPES A2.

Capítulo 6

6. CONCLUSÃO

O uso de defensivos agrícolas é frequente na agricultura brasileira. Porém, o nível de toxicidade desses compostos é alta e, com isso, eles são altamente prejudiciais ao meio ambiente e a saúde humana. Por apresentarem alta solubilidade em água e por serem pulverizados nas plantações, esses compostos são facilmente encontrados em águas de rios e em efluentes também. Diante da necessidade de utilizar processos que sejam capazes de quebrar essas moléculas orgânicas, este trabalho apresentou a proposta da degradação do carbofurano, inseticida, através da oxidação anódica.

Inicialmente foi verificada a influência na degradação do carbofurano através dos ânodos ADE e DDB, já que eles possuem mecanismos de oxidação diferentes. Depois dos experimentos iniciais, foi constatado que o eletrodo DDB maior redução de COT. Em seguida, foram analisados dois os eletrólitos suporte, Na_2SO_4 e NaCl , e a ação do Na_2SO_4 teve maior eficiência na redução da carga orgânica, devido a formação de um composto oxidante, o peroxidissulfato, que apresenta alto potencial de oxidação.

Depois de fixados o eletrodo de trabalho (DDB) e o eletrólito suporte (Na_2SO_4), foram avaliados os parâmetros: concentração de Na_2SO_4 , temperatura, densidade de corrente e pH. Com os resultados de redução de COT foram determinadas os seguintes valores: $T = 35\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,014\text{ mol/L}$, $j = 10\text{ mA/cm}^2$ e $\text{pH} = 3$. Nesta condição, obteve-se 87,88% de remoção de COT e 93,2% de degradação do carbofurano.

Na condição fixada, foi feita a cinética de degradação do carbofurano utilizando um modelo de pseudo-primeira ordem. A partir do gráfico e com a equação da curva exponencial obteve-se o valor da constante de velocidade, k , igual a $0,022\text{ min}^{-1}$ e tempo de meia vida, $t_{1/2}$, igual a 31,5 min. Foram detectados quatro subprodutos de degradação do carbofurano, sendo que o ácido 3-hidroxibenzóico foi identificado pela primeira vez neste estudo, e, com isso, foi sugerida a rota de degradação para oxidação eletroquímica. O processo de oxidação eletroquímica mostrou-se eficiente na degradação do carbofurano no estudo desenvolvido.

Como sugestão para trabalhos futuros, podem-se aplicar outros processos

eletroquímicos oxidativos avançados tais como, eletroFenton, fotoeletroFenton, dentre outros, a fim de atingir a mineralização do carbofurano. Além disso, fazer um estudo mais detalhado a cerca dos mecanismos de reação da degradação do carbofurano e dos íons formados.

Capítulo 7

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRASCO, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA; Dossiê Abrasco: Um Alerta Sobre os Impactos dos Agrotóxicos na Saúde / Organização de Fernando Ferreira Carneiro, Lia Giraldo da Silva Augusto, Raquel Maria Rigotto, Karen Friedrich e André Campos Búrigo. - Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015.
- AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V.; NETO, A. A.; ARANHA, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. *Química Nova*, v. 27, p. 813-817, 2004.
- ANVISA, AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA; Cartilha sobre Agrotóxicos Séries Trilhas do Campo, 2011. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/9e0b790048bc49b0a4f2af9a6e94f0d0/Cartilha.pdf?MOD=AJPERES>. Acessado em: 25/06/2015.
- BARROS, G. S. C.; SILVA, A. F.; FACHINELLO, A. L.; CASTRO, N. R.; GILIO, L.; Relatório PibAgro Brasil. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada, 2015.
- BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L.; REAL, F. J.; Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. B89, p. 51–65, 2002.
- BORSOI, A.; SANTOS, P. R. R.; TAFFAREL, L. E.; GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; Agrotóxicos: histórico, atualidades e meio ambiente. *Acta Iguazu*, v. 3, p. 86-100, 2014.
- BRASIL. Lei nº 7802, de 11 de Julho de 1989. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7802.htm. Acessado em: 02/06/2015.
- BRILLAS, E.; SIRÈS, 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.
- BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S.; SKOUMAL, M.; ARIAS, C.; Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, v. 79, p. 605–612, 2010.
- BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 166–167, p. 603–643, 2015.
- BRITTO, F. B.; VASCO, A., N.; PEREIRA, A. P. S.; JUNIOR, A. V. M.; NOGUEIRA, L. C.; Herbicidas no alto Rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. *Revista Ciência Agronômica*, v. 43, n. 2, p. 390-398, 2012.

- CAVALCANTI, E.B.; GARCIA-SEGURA, S.; CENTELLAS, F.; BRILLAS, E. Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: degradation kinetics and oxidation products. *Water Research*, v. 47, p.1803–1815, 2013.
- ČESEN, M.; KOSJEK, T.; LAIMOU-GERANIOU, M.; KOMPARE, B.; ŠIROK, B.; LAMBROPOLOU, D.; HEATH, E. Occurrence of cyclophosphamide and ifosfamide in aqueous environment and their removal by biological and abiotic wastewater treatment processes. *Science of the Total Environment*, v. 527–528, p. 465–473, 2015.
- CHEMSPIDER, Search and share chemistry. Disponível em: <http://www.chemicalize.org/structure/#!mol=CC1%28Cc2cccc%28c2O1%29O%2FC%28%3DN%2FC%29%2FO%29C&source=fp>. Acessado em 02/03/2015.
- CHEN, T. S.; CHEN, P. H.; HUANG, K. L. Electrochemical degradation of N,N-diethyl-m-toluamide on a boron-doped diamond electrode. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, p. 2615-2621, 2014.
- COMNINELLIS, C.; Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim.Acta*, v. 39, p. 1857–1862, 1994.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução n° 357, de 18 de março de 2005. Brasília, DF, 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acessado em 17/06/2015.
- COSTA, C. R.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G.; OLIVI, P.; Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA[®] electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 616–627, 2008.
- DAVID, C.; ARIVAZHAGAN, M.; TUVAKARA, F.; Decolorization of distillery spent wash effluent by electro oxidation (EC and EF) and Fenton processes: A comparative study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.04.038>, 2015.
- DBIRA, S.; BENSALAH, N.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A.; BEDOUI, A.; The electrolytic treatment of synthetic urine using DSA electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 744, p. 62–68, 2015.
- DHANASEKARA, S. A. K. M.; ATTANAYAKE, A. N. B.; HERATH, A. C. Partial degradation of carbofuran by natural pyrite. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, v. 4, p. 51–57, 2015.
- FENOLL, J.; HELLÍN, P.; FLORES, P.; MARTÍNEZ, C. M.; NAVARRO, S.; Degradation intermediates and reaction pathway of carbofuran in leaching water using TiO₂ and ZnO as photocatalyst under natural sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 251, p. 33–40, 2013.
- FOGLER, H. S.; Elementos de engenharia das reações químicas. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

- GARCIA, O.; ISARAIN-CHÁVEZ, E.; EL-GHENYMY, A.; BRILLAS, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M.; Degradation of 2,4-D herbicide in a recirculation flow plant with a Pt/air-diffusion and a BDD/BDD cell by electrochemical oxidation and electro-Fenton process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 728, p. 1–9, 2014.
- GARCIA-SEGURA, S.; CAVALCANTI, E.B.; BRILLAS, E. (2014a) Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solar photoelectro-Fenton. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 588–598, 2014a.
- GARCIA-SEGURA, S.; KELLER, J.; BRILLAS, E.; RADJENOVIC, J.; Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 283, p. 551–557, 2015.
- GARZA-CAMPOS, B.R.; GUZMÁN-MAR, J.L.; REYES, L.H., Coupling of solar photoelectro-Fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine. *Chemosphere*, v. 97, p.26–33, 2014.
- GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H.; Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering*, v. 9, p. 335-352, 1987.
- GUENFOUD, F.; MOKHTARI, M.; AKROUT, H.; Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters. *Diamond & Related Materials*, v. 46, p. 8–14, 2014.
- HAYAT, H.; MAHMOOD, Q.; PERVEZ, A.; BHATTI, Z. A.; BAIG, S. A. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 154, p. 149–153, 2015.
- HE, Y.; HUANG, W.; CHEN, R.; ZHANG, W.; LIN, H. Enhanced electrochemical oxidation of organic pollutants by boron-doped diamond based on porous titanium. *Separation and Purification Technology*, v. 149, p. 124–131, 2015.
- HUA, I.; PFALZER-THOMPSON, U.; Ultrasonic irradiation of carbofuran: decomposition kinetics and reactor characterization. *Water Research*, v. 35, p. 1445-1452, 2001.
- IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – Relatório de Comercialização de Agrotóxicos e Afins no Brasil 2013. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp?c=772&z=p&o=8&i=P>. Acessado em: 26/01/2016.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Tecnologia e Estatística: Levantamento Sistemático da Produção Agrícola 2015. Disponível em: [ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_\[mensal\]/Fasciculo/lspa_201504.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201504.pdf). Acessado em 16/06/2015.
- KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C.; The importance of electrode material in environmental electrochemistry Formation and reactivity of free hydroxyl

radicals on boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 2018–2023, 2009.

KATSUMATA, H.; MATSUBA, K.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K.; YOBIKO, Y.; Degradation of carbofuran in aqueous solution by Fe(III) aquacomplexes as effective photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 170, p. 239–245, 2005.

KRAFT, A.; STADELMANN, M.; BLASCHKE, M.; Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, v. B103, p. 247–261, 2003.

KRISHNAKUMAR, B.; SWAMINATHAN, M.; Influence of operational parameters on photocatalytic degradation of a genotoxic azo dye Acid Violet 7 in aqueous ZnO suspensions. *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, v. 81, p. 739-744, 2011.

LOFRANO, G.; MERICİ, S.; ZENGİN, G. M.; ORHON, D. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. *Science of the Total Environment*, v. 461–462, p. 265–281, 2013.

LOPEZ-ALVAREZ, B.; TORRES-PALMA, R. A.; PEÑUELA, G.; Solar photocatalytic treatment of carbofuran at lab and pilot scale: Effect of classical parameters, evaluation of the toxicity and analysis of organic by-products. *Journal of Hazardous Materials*, v. 191, p. 196–203, 2011.

LU, L.; MA, Y.; KUMAR, M.; LIN, J.; Photochemical degradation of carbofuran and elucidation of removal mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 166, p. 150–156, 2011.

LÜTKE EVERSLOH, C.; SCHULZ, M.; WAGNER, M.; TERNES, T. A. Electrochemical oxidation of tramadol in low-salinity reverse osmosis concentrates using boron-doped diamond anodes. *Water Research*, v. 72, p. 293–304, 2015.

MAHALAKSHMI, M.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V.; Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides. *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, p. 240–245, 2007.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E.; Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 87, p. 105–145, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for the Wastewater Treatment: Direct and Indirect Processes. *Chemical Society Reviews*, v. 35, p. 1324-1340, 2006.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; DOS SANTOS, E. V.; DE ARAÚJO, D. M.; PINIZZA, M. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluente. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 674, p. 103–107, 2012.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, Portaria 2914, de 12 de dezembro de 2011. Brasília, DF, 2011. Disponível em: http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acessado em: 19/06/2015.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Disponível em: <http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>. Acessado em: 10/06/2015.

NOUGADÈRE, A.; RENINGER, J. C.; VOLATIER, J. L.; LEBLANC, J. C. Chronic dietary risk characterization for pesticide residues: A ranking and scoring method integrating agricultural uses and food contamination data. *Food and Chemical Toxicology*, v. 49, p. 1484–1510, 2011.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Revista Virtual de Química*, v. 5, p. 516-537, 2013.

PALMA-GOYES, R. E.; GUZMÁN-DUQUE, F. L.; PEÑUELA, G.; GONZÁLEZ, I.; NAVA, J. L.; TORRES-PALMA, R. A. Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products, *Chemosphere*, v. 81, p. 26–32, 2010.

SAMET, Y.; AGENGUI, L.; ABDELHÉDI, R. Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes. *Chemical Engineering Journal*, v. 161, p. 167–172, 2010.

SILLANPÄÄ, M.; PULKKA, S.; MARTIKAINEN, M.; BHATNAGAR, A. Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water – A Review. *Separation and Purification Technology*, v. 132, p. 252-271, 2014.

SOUZA, F. L.; AQUINO, J. M.; MIWA, D. W.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J.; Photo-assisted electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on DSA1 electrode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, p. 811–818, 2014.

SOUZA, F. L.; TEODORO, T. Q.; VASCONCELOS, V. M.; MIGLIORINI, F. L.; LIMA GOMES, P. C. F.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R.; HAIDUKE, R. L. A.; LANZA, M. R. V. Electrochemical oxidation of imazapyr with BDD electrode in titanium substrate. *Chemosphere*, v. 117, p. 596–603, 2014.

STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; DIONÍSIO, D.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J.; Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode. *Electrochimica Acta*, v. 117, p. 127–133, 2014.

STETER, J. R.; KOSSUGA, M. H.; MOTHEO, A. J. Mechanistic proposal for the electrochemical and sonoelectrochemical oxidation of thiram on a boron-doped diamond anode. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 28, p. 21–30, 2016.

THIAM, A.; SIRÉS, I.; GARRIDO, J.A.; Decolorization and mineralization of Allura Red AC aqueous solutions by electrochemical advanced oxidation processes. *Journal Hazard Mater*, v. 290, p. 34–42, 2015.

- WANG, Q.; LEMLEY, A.T. Competitive degradation and detoxification of carbamate insecticides by membrane anodic Fenton treatment. *Journal Agric Food Chem*, v. 51:53, p. 82–90, 2003.
- YANG, H.; ZHOU, S.; LIU, H.; YAN, W.; YANG, L.; YI, B.; Photocatalytic degradation of carbofuran in TiO₂ aqueous solution: Kinetics using design of experiments and mechanism by HPLC/MS/MS. *Journal of Environmental Sciences*, v. 25(8), p. 1680–1686, 2013.
- YING-SHIH, M.; CHI-FANGA, S.; JIH-GAW, L.; Degradation of carbofuran in aqueous solution by ultrasound and Fenton processes: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, p. 320–325, 2010.
- ZHOU, M.; LIU, L.; JIAO, Y.; WANG, Q.; TAN, Q.; Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes. *Desalination*, v. 277, p. 201–206, 2011.

ANEXO

Environmental Science and Pollution Research

Carbofuran mineralization by electrochemical oxidation: a study of degradation kinetics

Authors: Marília Santos Andrade, Clara Dourado Fernandes, Maria Nogueira Marques, Gabriel Francisco da Silva, Odelsia Leonor Sanchez de Alsina, Eliane Bezerra Cavalcanti

Abstract: The primary function of the pesticide carbofuran is to control agricultural pests. It exhibits high toxicity and solubility and can be found in fluvial and residual waters. Agrotoxins are difficult-to-degrade organic compounds and conventional treatments cannot completely remove them. As an alternative, advanced oxidative processes (AOP) have been used to treat water contaminated with persistent organic pollutants (POP). The main characteristic is the production of a strong oxidant, the hydroxyl radical (OH^\bullet), to achieve mineralization of the toxic compound. Thus, carbofuran degradation was studied using electrochemical oxidation. After the anode and support electrolyte were selected, reaction parameters were analyzed in order to determine the best conditions among those proposed: concentration of the support electrolyte, pH, temperature and current density. To that end, total organic carbon (TOC) analysis was used initially. The study of mineralization kinetics and determination of sub-products were conducted by high-performance liquid chromatography (HPLC).

Keywords: Residual waters, Water treatment, Advanced Oxidative Processes, Electrochemical oxidation, Carbofuran.

Introduction

Brazil has been the largest consumer of agrotoxins since 2008, due to the increase in agricultural productivity. Pesticides are toxic products that are extremely harmful to human health, and can cause hormonal and neurological dysfunction in exposed individuals. Their application to crops is generally via pulverization and, once in the atmosphere, they can be carried long distances, contaminating the air, soil and waters of rivers and lakes (Malpass et al. 2006; Pereira et al. 2012).

Conventional treatments of residual waters are unable to remove these persistent organic compounds (Yang et al. 2013). Advanced oxidative processes (AOP), however, involve a series of methods that generate a strong oxidant, the hydroxyl radical (OH^\bullet), capable of promoting water purification (Glaze et al. 1987; Krishnakumar and Swaminathan 2011). Electrochemical oxidation is the most traditional AOP method, whereby the hydroxyl radical is electrochemically generated on the surface of an anode. Thus, the decontamination of a waste occurs by the direct reaction of the pollutant with the hydroxyl radical on the surface of the electrode, according to Equation 1 (Brillas et al. 2010; He et al. 2015).



The hydroxyl radical can be generated on the surface of two types of anodes. The electrodes formed with Pt, IrO_2 and RuO_2 , for instance, are examples of active anodes, in which active oxygen is chemically adsorbed on the surface of the electrode (MO), resulting in poor contamination. The electrodes formed by PbO_2 , SnO_2 , boron doped Diamond (BDD), for example, are called nonactive anodes, since they exhibit an inert surface on which hydroxyl radicals are physically adsorbed, thereby facilitating the mineralization reaction (Cavalcanti et al. 2013; Brillas and Martínez-Huitle 2015).

Carbofuran, a pesticide belonging to the nematicide group, displays high solubility in water. In the human body, carbofuran acts directly on the nervous system and deregulates functions of the endocrin system (Hua and Pfalzer-Thompson 2001; Mahalakshmi et al. 2007; Lopez-Alvarez et al. 2011; Fenoll et al. 2013; Yang et al. 2013). Degradation of carbofuran has been studied using Ultrasound, Fenton and Ultrasound/Fenton processes in which degradation reached 100% in less than 5 minutes, due to the synergic effect of connected processes (Ma et al. 2010). Photo-Fenton is another process applied in

carbofuran degradation, where 100% degradation was also reached in only 50 minutes of reaction (Katsumata et al. 2005).

The aim of this study was to analyze a number of experimental conditions in the carbofuran mineralization reaction using electrochemical oxidation. Two types of working electrodes were used, the dimensionally stable anode (DSA) and the boron doped diamond (BDD), and their mineralization efficiencies were compared by TOC analysis. Parameters such as temperature, pH, current density, concentration and type of support electrolyte were studied. Moreover, reaction kinetics was conducted by analyzing carbofuran concentration by high-performance liquid chromatography (HPLC) and a possible degradation route was proposed.

Materials and methods

Chemical reagents

The commercial carbofuran Furadan 350 SC (FMC) was used in the degradation study by electrochemical oxidation. The support electrolytes Na₂SO₄ and NaCl were acquired from Synth, in addition to the reagents NaOH, H₂SO₄ and HCl to adjust pH. For the calibration curve in HPLC, 99.9% pure standard carbofuran from Sigma-Aldrich was used.

Experimental procedure of the mineralization reaction

The carbofuran solution was prepared with an initial theoretical concentration of 136 mg.L⁻¹ and initial theoretical TOC of 100 mg.L⁻¹. The experiments were carried out in a perfectly mixed reactor, with temperature controlled by a Nova Ética – 521/2D thermostatic bath. Current densities were applied by a BIOLOGIC - VMP3 potentiostat-galvanostat for 180 minutes. Two different electrodes were used as anodes: a plate with 14.76 cm² of the DSA[®] expanded anode (DeNora, Brazil) consisting of Ti/Ru_{0.36}Ti_{0.64}O₂ and a plate with 10.5 cm² of Si/BDD (El-Tech, Denmark). A perforated 316[®] stainless steel plate was used.

Chemical analyses

TOC analyses were performed using a Shimadzu TOC-LCSN analyzer, with an oven temperature of 953K. With TOC variation values the percentage of TOC removed was calculated in accordance with equation 2 (Brillas and Martínez-Huitle 2015).

$$TOC\ removal\ (\%) = \frac{\Delta TOC}{TOC_0} \times 100 \quad (2)$$

Determination of carbofuran concentration and identification of reaction sub-products were analyzed by high-performance liquid chromatography (Shimadzu – UFLC 20 A) coupled to a time-of-flight mass spectrometer (Bruker – MicrOTOF II) in positive ion mode. To that end, 0.5 mL of aliquots were collected and diluted in a 5 mL balloon with Milli-Q water. Collection times were: 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, and 180 min. A C18 column with acetonitrile:water mobile phase in gradient mode was used at the following schedule: 0.00 – 0.50min (2:98), 0.50 – 2.00min change (2:98) up to (40:60), from 2.00 – 19.00min maintain at (40:60), 19.00 – 19.50min change (40:60) up to (2:98) and 19.50 – 20.00 (2:98). The flow rate was 0.3 mL.min⁻¹, the oven temperature was fixed at 313K and run time was 20 min.

Characterization of the working electrode

Characterization of the BDD electrode was performed by cyclic voltammetry (VC) using the BIOLOGIC - VMP3 potentiostat-galvanostat. First, a voltammogram was measured in an Na₂SO₄ (0.014 M) solution and then in a solution containing carbofuran at a concentration of 136 mg.L⁻¹ and the support electrolyte Na₂SO₄ (0.014 M). The potential interval was between -1.7 and 2.2V vs. Ag/AgCl and the scan rate was 50 mV.s⁻¹.

Results

Comparison between the mineralization efficiencies of working electrodes and support electrolytes

Conama Framework Resolution 357/2005 stipulates that the maximum concentration of total dissolved solids must be 500 mg.L⁻¹. Based on this value, the molar concentrations of two support electrolytes (NaCl and Na₂SO₄) were calculated as a starting point for the study. For comparison purposes two types of anodes were studied: DSA[®] and BDD. Figure 1 shows a comparison of mineralization efficiencies between these two anodes, and the two support electrolytes (NaCl and Na₂SO₄).

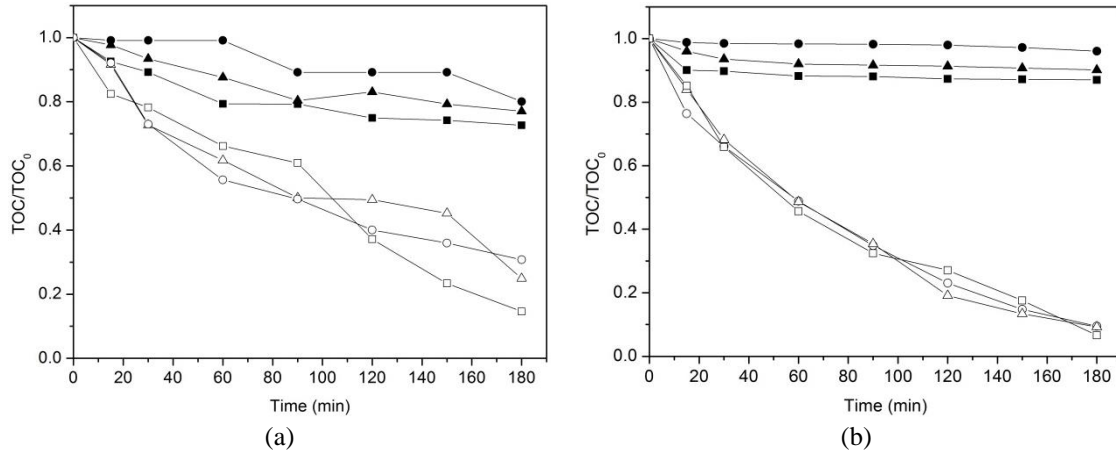


Fig. 1: Comparison of mineralization efficiency in the DSA[®] and BDD electrodes, respectively: (a) NaCl (●,○) 0.0085 M, (▲,Δ) 0.0095 M, (■,□) 0.0105 M; (b) Na₂SO₄ (●,○) 0.0035 M, (▲,Δ) 0.0045 M, (■,□) 0.0055 M. Operating conditions: $j = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\text{pH} = 3$, $T = 298\text{K}$.

Fig. 1 (a) shows a TOC decrease of only 20%, using the DSA[®] anode with NaCl, in contrast to the value of 80% TOC removal with the BDD anode. Since DSA[®] is considered an active anode, active oxygen is chemically adsorbed on the surface of the electrode, decreasing its oxidative power (Dbira et al. 2015; Solano et al. 2015). In a chloride medium, the organic compounds are subject to competitive action from both the $\text{M}(\text{OH}^\bullet)$ and active chloride species present in the medium, according to Eq. (3), (4) and (5) (Thiam et al. 2015):



The mineralization efficiency of carbofuran with the Na₂SO₄ support electrolyte (Fig. 1 (b)) was also better with the BDD anode, obtaining approximately a 90% reduction of TOC. The large amount of reactive OH^\bullet generated on the surface of the BDD electrode enhances its oxidation capacity, and the nonactive anodes exhibited high O₂ superpotentials, which favors electrochemical incineration (García-Segura et al. 2014; Brillas and Martínez-Huitle 2015). Furthermore, Na₂SO₄ showed better carbofuran mineralization compared to NaCl, due to the generation of peroxydisulfate from the sulfate ions present in the medium (Eq. 6). This is a strong oxidizing agent capable of degrading organic materials (Martínez-Huitle et al. 2012).



Study of operating parameters

Given that Na_2SO_4 performed best, it was selected as the support electrolyte to continue carbifuran degradation studies. The concentration of Na_2SO_4 was fixed at 0.0035 M for the comparative study between three temperatures: 298K, 308K and 318K. The Fig. 2 (a) shows the TOC variation curve as a function of time, which obtained a reduction of 90.54% at 298K, 94.12% at 308K and 94.67% at 318K. There was no difference in mineralization efficiency between the last two temperatures.

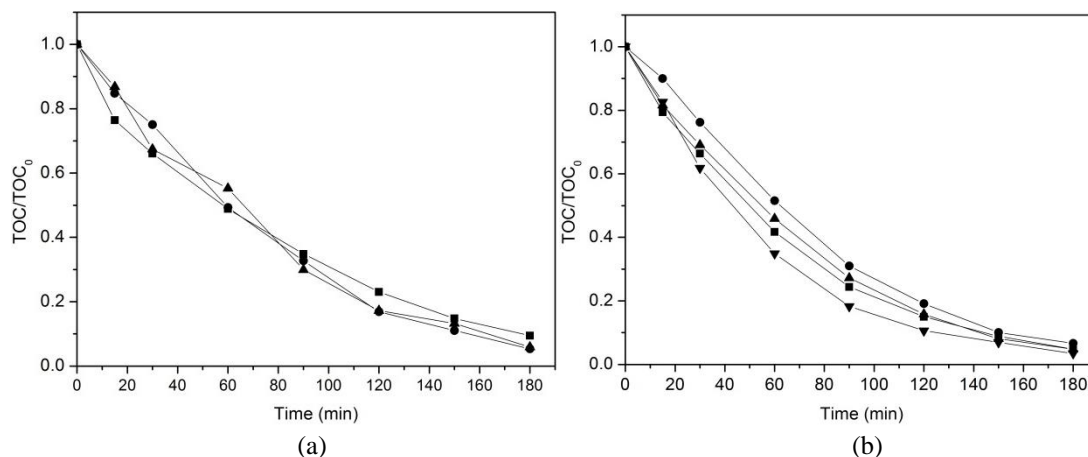


Fig. 2: Comparison of the mineralization efficiency with the BDD working electrode: (a) at different temperatures: (■) 298K, (▲) 308K and (●) 318K; (b) at different concentrations of Na_2SO_4 : (●) 0.007 M, (▲) 0.014 M, (■) 0.025 M, (▼) 0.05 M. Operating conditions: $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.0035 \text{ M}$, $j = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\text{pH} = 3$, BDD.

Excess salt in the solution increases treatment costs due to the need to remove it in order to meet Conama Resolution 357/2005 standards. Given the limitation of the electrochemical process as a result of the solution's conductivity, four concentrations of Na_2SO_4 were studied (Fig. 2 (b)) to determine the minimum concentration of the support electrolyte (Na_2SO_4), which can be used without losing process efficiency. The results of TOC variation as a function of Na_2SO_4 concentration by reaction time were 93.36% for 0.007 M, 95.19% for 0.014 M, 96.57% for 0.025 M and 95.17% for 0.05 M. Although there was no difference in percent TOC removal, this study proposes using the lowest possible value of Na_2SO_4 without compromising process efficiency. The lowest concentration of Na_2SO_4 that did not exhibit a limitation in conductivity was 0.014 M.

Fig. 3 shows the efficiency curve of the mineralization process as a function of the density of the current applied. The study was conducted with densities of 10, 20 and 30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, obtaining TOC reduction values of 87.88%, 93.36% and 98%, respectively. The results show that the increase in current density causes a rise in mineralization of the organic compound, due to the larger amount of reactive $\text{M}(\bullet\text{OH})$ in the solution (Cavalcanti et al. 2013). Given the proposal of the present study to fix the parameters at minimum operating conditions without losing carbifuran degradation/mineralization efficiency, a current density of 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ was selected to provide continuity to the study.

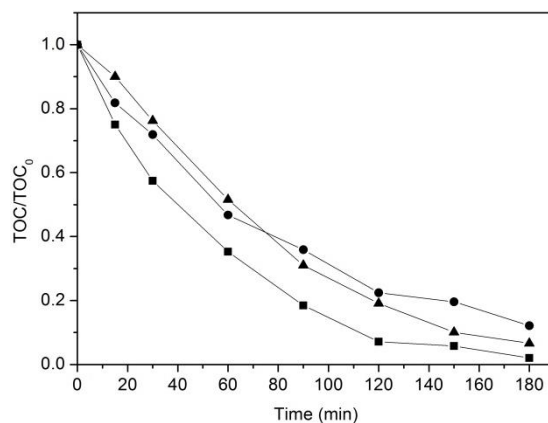


Fig. 3: Comparison of mineralization efficiency with the BDD working electrode: (●) 10 mA.cm⁻², (▲) 20 mA.cm⁻², (■) 30 mA.cm⁻². Operating conditions: [Na₂SO₄] = 0.014 M, pH = 3, T = 308K, BDD.

Cyclic Voltammetry

Characterization of the DDB working electrode was performed initially only with the solution of support electrolyte Na₂SO₄ (0.014 M) and then with the solution containing Na₂SO₄ and carbofuran (6x10⁻⁴ M). Fig. 4 presents the cyclic voltammogram of BDD. Voltammogram 2 shows an oxidation peak located approximately at 1.25 V, which can be attributed to oxidation of the carbofuran molecule, based on analysis in the literature (Steter et al. 2014).

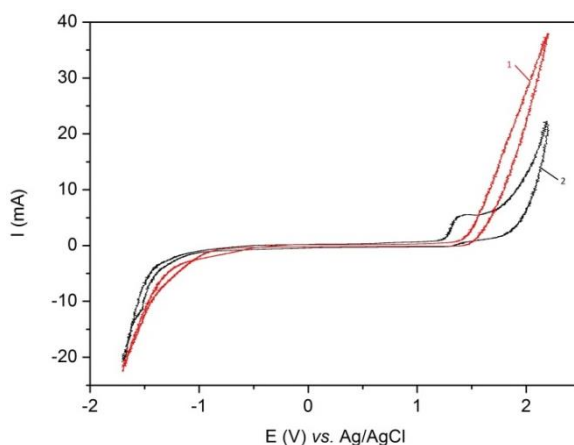


Fig. 4: Cyclic voltammogram of the DDB electrode: (1) electrolyte solution with Na₂SO₄ (0.014 M) and (2) electrolyte solution containing Na₂SO₄ (0.014 M) and carbofuran (6x10⁻⁴ M). Experimental conditions: potential interval between -1.7 and 2.2 V and scan rate of 50 mV.s⁻¹.

Degradation kinetics and subproduct determination

The study of reaction kinetics and analyses of degradation subproducts were conducted based on initial carbofuran concentration of 165 mg.L⁻¹, [Na₂SO₄] = 0.014 M and pH = 3. Decay of carbofuran concentration was studied using a pseudo first order reaction, Eq. (7). Integrating Eq. (7) and rearranging the parameters, we have Eq. (8).

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A \quad (7)$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \exp(-kt) \quad (8)$$

In electrolysis experiments using low concentrations of the support electrolyte, it is expected that the reaction kinetics is first order (Lütke Eversloh et al. 2015). Fig. 5 (a) shows the decay of the carbofuran concentration as a function of electrolysis time. The curve in Fig. 5 (b) shows the exponential decay with equation $C/C_0 = e^{-0.022 t}$ ($k = 0.022 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.9925$ and $t_{1/2} = 31.5 \text{ min}$).

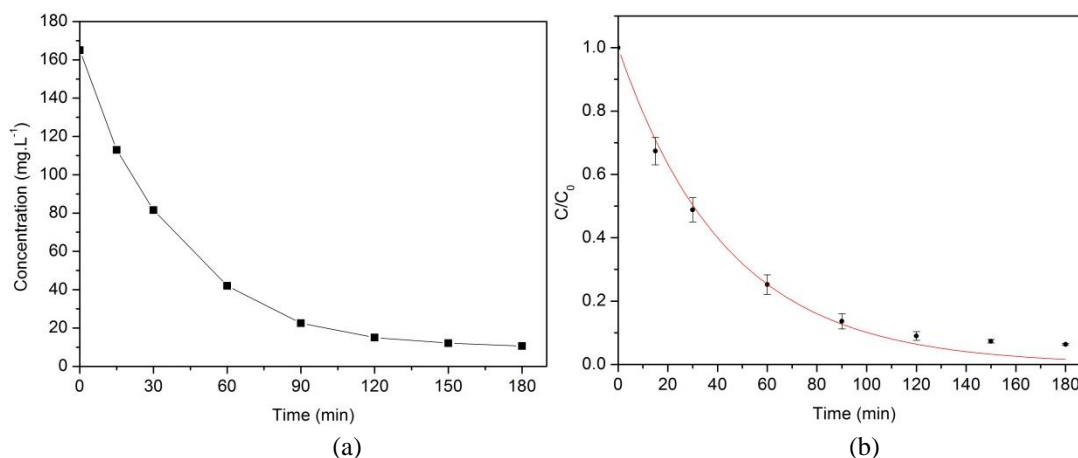


Fig. 5: Kinetics of carbofuran degradation by electrochemical oxidation: (a) decay of carbofuran concentration by electrolysis time and (b) kinetics of carbofuran concentration assuming a pseudo first-order reaction. Operating conditions: $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.014 \text{ M}$, $j = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$, $T = 308\text{K}$, $\text{pH} = 3$, BDD.

Table 1 shows a comparison between the results of this study and those of Ma et al. (2010) and Lu et al. (2011). The experimental conditions of Ma et al. (2010) using the Fenton process were: $[\text{carbofuran}] = 200 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $T = 298\text{K}$, in which the velocity constant of the Fenton reaction was lower than that of the electrochemical oxidation. Lu et al. (2011) used $[\text{carbofuran}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 35 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $T = 298\text{K}$ and despite not having the velocity constant values of the reaction, the removal percentage of both the carbofuran and TOC concentration was lower than in this study.

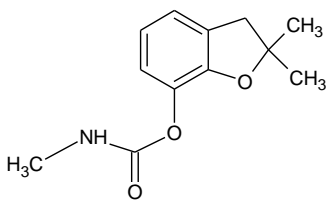
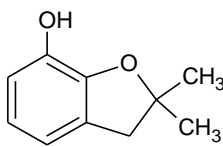
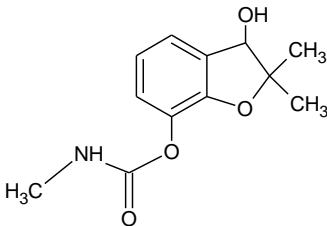
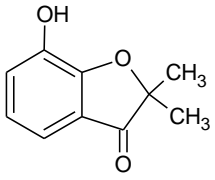
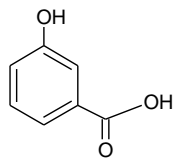
Table 1: Kinetics of carbofuran degradation and comparison with the literature.

Carbofuran removal (%)	TOC removal (%)	K (min^{-1})	R ²	Reaction time (min)	Reference
93.2	87.88	0.022	0.9925	180	This study
15	6	0.0049	0.984	30	(Ma et al. 2010)
18	5	-	-	120	(Lu et al. 2011)

The sub-products generated by carbofuran degradation were determined by qualitative analysis and liquid chromatography using an HPLC/MSTOF. Table 2 shows the degradation sub-products, mass/load ratio and compound retention time. The chemical compounds detected (A, B, C and D) were also found by Lopez-Alvarez et al. (2011), Yang et al. (2013) and Fenoll et al. (2013).

Table 2: Sub-products of carbofuran degradation

Compound	Structure	Mass/load ratio (m/z)	Retention time (min)
----------	-----------	-----------------------	----------------------

Carbofuran (A)		222.1106	6,2
7-carbofuran phenol (B)		165.0910	6.0
3-hydroxycarbofuran (C)		139.1152	6.0
3-keto-7-carbofuran phenol (D)		181.0859	4.5
3-hydroxybenzoic acid (E)		139.0389	3.8

The Fig. 6 shows the reaction sequence for total carbofuran degradation from the intermediate compounds detected. It is suggested that the first hydroxyl radical attack occurs in the C-O link of the carbamate group, forming 7-carbofuran phenol (B) and methylcarbamic acid. Since the latter is highly unstable, it is rapidly transformed into methylamine and carbon dioxide. Another possibility is the hydroxylation process at position 3 of cyclohexane, given that it is the most active position for a substitution reaction to occur, forming 3-hydroxycarbofuran (C). With successive attacks of the OH^\bullet radical on compounds (B) and (C), 3-keto-7-carbofuran phenol can be formed (D) (Wang and Lemley 2003; Lopez-Alvarez et al. 2011; Fenoll et al. 2013; Yang et al. 2013; Dhanasekara et al. 2015).

With the rupture of the C-O link and, in turn, of cyclohexane, 3-hydroxybenzoic acid (E) is formed, a finding that had not been previously reported in other studies on carbofuran degradation. After the sequence of attacks and consequent rupture of the molecules formed, carbofuran mineralization occurs in carbon dioxide, water and inorganic ions.

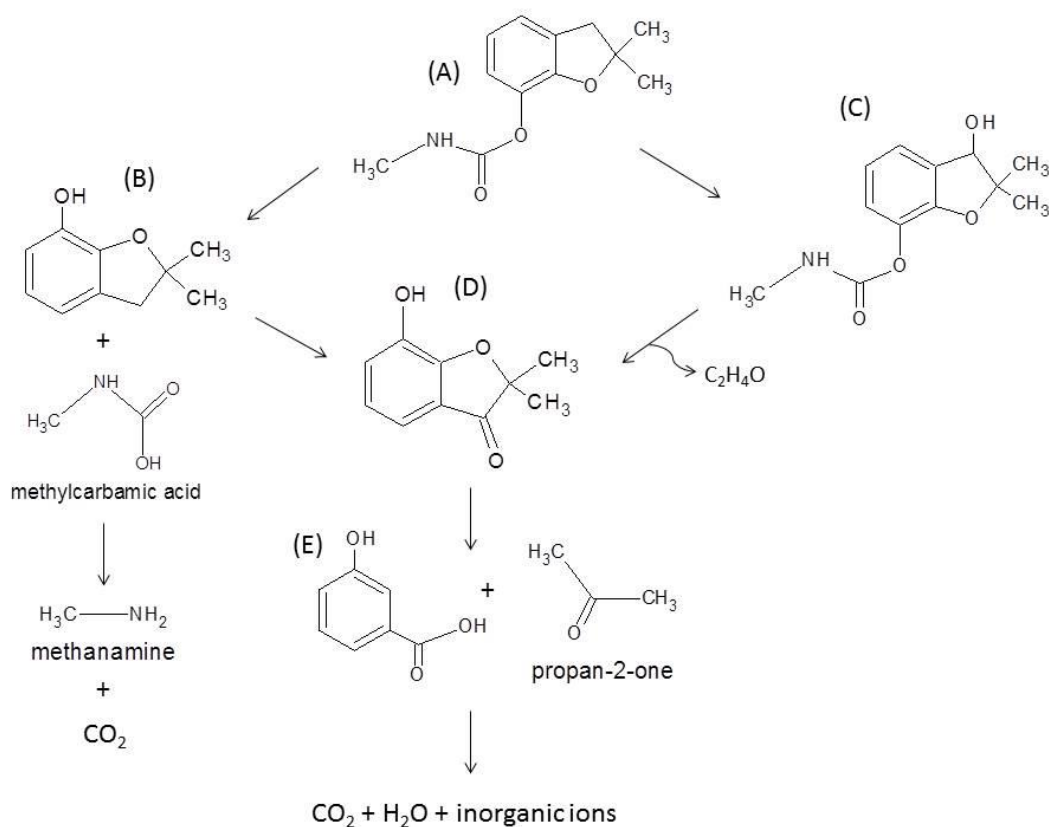


Fig. 6: Carbofuran degradation route

Conclusion

Carbofuran degradation through electrochemical oxidation was studied by varying a number of parameters such as support electrolyte, working electrode, support electrolyte concentration, current density and pH of the solution. Among the values studied, it was found that to meet the minimum working limits without compromising process efficiency, the DBB anode with a concentration of 0.014 M Na₂SO₄, in pH = 3, temperature of 35°C and current density, *j*, of 10mA.cm⁻², was in line with the proposal. Under this condition, 87.88% TOC removal and 93.2% carbofuran degradation were obtained. The kinetics of carbofuran degradation was pseudo first-order with a velocity constant value (*k*) of 0.022 min⁻¹ and half life of 31.5 min. Four carbofuran degradation sub-products were detected, and 3-hydroxybenzoic acid was identified for the first time in this study. As a result, the degradation route for electrochemical oxidation was suggested. The electrochemical oxidation process proved to be efficient in degrading carbofuran using mild operating conditions.

References

- Brillas E, Garcia-Segura S, Skoumal M, Arias C (2010) Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere* 79:605–612. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.03.004
- Brillas E, Martínez-Huitle CA (2015) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl Catal B Environ* 166-167:603–643. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.11.016
- Cavalcanti EB, Garcia-Segura S, Centellas F, Brillas E (2013) Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: degradation kinetics and oxidation products. *Water Res* 47:1803–15. doi: 10.1016/j.watres.2013.01.002

- Dbira S, Bensalah N, Cañizares P, et al (2015) The electrolytic treatment of synthetic urine using DSA electrodes. *J Electroanal Chem* 744:62–68. doi: 10.1016/j.jelechem.2015.02.026
- Dhanasekara SAKM, Attanayake ANB, Herath AC, et al (2015) Partial degradation of carbofuran by natural pyrite. *Environ Nanotechnology, Monit Manag* 4:51–57. doi: 10.1016/j.enmm.2015.07.002
- Fenoll J, Hellín P, Flores P, et al (2013) Degradation intermediates and reaction pathway of carbofuran in leaching water using TiO₂ and ZnO as photocatalyst under natural sunlight. *J Photochem Photobiol A Chem* 251:33–40. doi: 10.1016/j.jphotochem.2012.10.012
- Garcia-Segura S, Keller J, Brillas E, Radjenovic J (2014) Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment. *J Hazard Mater* 283C:551–557. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.10.003
- Glaze WH, Kang J, Douglas H (1987) Ozone : Science & Engineering : The Journal of the International Ozone Association The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone , Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. 335–352. doi: 10.1080/01919518708552148
- He Y, Huang W, Chen R, et al (2015) Enhanced electrochemical oxidation of organic pollutants by boron-doped diamond based on porous titanium. *Sep Purif Technol* 149:124–131. doi: 10.1016/j.seppur.2015.05.008
- Hua I, Pfalzer-Thompson U (2001) Ultrasonic irradiation of carbofuran: decomposition kinetics and reactor characterization. *Water Res* 35:1445–52. doi: 10.1016/s0043-1354(00)00398-5
- Katsumata H, Matsuba K, Kaneco S, et al (2005) Degradation of carbofuran in aqueous solution by Fe(III) aquacomplexes as effective photocatalysts. *J Photochem Photobiol A Chem* 170:239–245. doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.09.002
- Krishnakumar B, Swaminathan M (2011) Influence of operational parameters on photocatalytic degradation of a genotoxic azo dye Acid Violet 7 in aqueous ZnO suspensions. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 81:739–744. doi: 10.1016/j.saa.2011.07.019
- Lopez-Alvarez B, Torres-Palma R a., Peñuela G (2011) Solar photocatalytic treatment of carbofuran at lab and pilot scale: Effect of classical parameters, evaluation of the toxicity and analysis of organic by-products. *J Hazard Mater* 191:196–203. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.060
- Lu L-A, Ma Y-S, Kumar M, Lin J-G (2011) Photochemical degradation of carbofuran and elucidation of removal mechanism. *Chem Eng J* 166:150–156. doi: 10.1016/j.cej.2010.10.045
- Lütke Eversloh C, Schulz M, Wagner M, Ternes T a. (2015) Electrochemical oxidation of tramadol in low-salinity reverse osmosis concentrates using boron-doped diamond anodes. *Water Res* 72:293–304. doi: 10.1016/j.watres.2014.12.021
- Ma Y-S, Sung C-F, Lin J-G (2010) Degradation of carbofuran in aqueous solution by ultrasound and Fenton processes: Effect of system parameters and kinetic study. *J Hazard Mater* 178:320–5. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.081
- Mahalakshmi M, Arabindoo B, Palanichamy M, Murugesan V (2007) Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides. *J Hazard Mater* 143:240–5. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.008
- Malpass GRP, Miwa DW, Machado S a S, et al (2006) Oxidation of the pesticide atrazine at DSA electrodes. *J Hazard Mater* 137:565–72. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.045
- Martínez-Huitle C a., Dos Santos EV, De Araújo DM, Panizza M (2012) Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. *J Electroanal Chem* 674:103–107. doi: 10.1016/j.jelechem.2012.02.005
- Pereira GF, Rocha-Filho RC, Bocchi N, Biaggio SR (2012) Electrochemical degradation of bisphenol A

- using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. *Chem Eng J* 198-199:282–288. doi: 10.1016/j.cej.2012.05.057
- Solano AMS, Martínez-Huitle CA, Garcia-Segura S, et al (2015) Application of electrochemical advanced oxidation processes with a boron-doped diamond anode to degrade acidic solutions of Reactive Blue 15 (Turquoise Blue) dye. *Electrochim Acta*. doi: 10.1016/j.electacta.2015.08.052
- Steter JR, Rocha RS, Dionísio D, et al (2014) Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode. *Electrochim Acta* 117:127–133. doi: 10.1016/j.electacta.2013.11.118
- Thiam A, Sirés I, Garrido JA, et al (2015) Decolorization and mineralization of Allura Red AC aqueous solutions by electrochemical advanced oxidation processes. *J Hazard Mater* 290:34–42. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.050
- Wang Q, Lemley AT (2003) Competitive degradation and detoxification of carbamate insecticides by membrane anodic Fenton treatment. *J Agric Food Chem* 51:5382–90. doi: 10.1021/jf034311f
- Yang H, Zhou S, Liu H, et al (2013) Photocatalytic degradation of carbofuran in TiO₂ aqueous solution: Kinetics using design of experiments and mechanism by HPLC/MS/MS. *J Environ Sci (China)* 25:1680–1686. doi: 10.1016/S1001-0742(12)60217-4