

Identificação dos produtos de degradação eletroquímica do pesticida Tebuconazol empregando CLAE-EM/EM

Francisco de A. A. Figueredo-Sobrinho^{1*} (IC), Francisco Willian de S. Lucas² (PG), Taicia P. Fill³ (PG), Edson Rodrigues-Filho³ (PQ), Lúcia H. Mascaro² (PQ), Paulo Naftali da S. Casciano¹ (PQ), Pedro de Lima-Neto¹ (PQ), Adriana N. Correia¹ (PQ)

¹GELCORR, DQAFQ-UFC, Fortaleza-CE; ²LIEC e ³LaBioMMi, DQ-UFSCar, São Carlos-SP. *faafsobrinho@gmail.com
Palavras Chave: Eletrodegradação, Tebuconazol, ADE, CLAE-EM/EM

Introdução

Os impactos ambientais causados pelos agrotóxicos e a criação de normas ambientais mais rígidas tem estimulado o desenvolvimento de novos métodos de descontaminação de águas residuais. Dentre esses, destaca-se a degradação eletroquímica, como método seguro, limpo, versátil e com bom custo-benefício, quando comparado aos métodos físico-químicos e de oxidação química. Nesse método, utiliza-se ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), com destaque para PbO₂, que tem as propriedades eletrocatalíticas melhoradas com a inserção de íons dopantes como Bi (III)¹. Tebuconazol (TBC) é um fungicida que tem uso permitido pela ANVISA em 42 culturas². Dada a sua toxicidade, faz-se necessário identificar o grau de toxicidade dos seus produtos de degradação, para, assim, avaliar a eficiência do processo. Portanto, esse trabalho teve como objetivo caracterizar os produtos de degradação eletroquímica do TBC sobre Ti/SnO₂-Sb₂O₅/PbO₂-Bi e propor mecanismo de oxidação, identificando-os por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrômetro de massa de alta resolução (CLAE-EM/EM), avaliando comparativamente a toxicidade dos produtos formados em relação ao TBC.

Resultados e Discussão

Obteve-se Ti/SnO₂-Sb₂O₅/PbO₂-Bi a partir da variação do método descrito por Yuan e Liu³. Caracterizou-se os revestimentos por MEV, EDX e DRX, respectivamente, observando morfologia globular e homogênea, teor de Bi incorporado de 8% e formação de β-PbO₂ dopado com bismuto. Experimentos de voltametria cíclica comprovaram que TBC não apresentou atividade sobre PbO₂-Bi, sugerindo que a eletrodegradação foi indireta, de modo predominante.

Os experimentos de eletrodegradação foram conduzidos a partir de TBC 12,5 mg L⁻¹ em NaClO₄ 0,01 mol L⁻¹ em banho termostático (27 °C). Foram realizadas eletrólises com duração de duas horas em 20, 30, 40 e 50 mA cm⁻². Análises por espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) e de carbono orgânico total (COT) revelaram que a 40 mA cm⁻² houve maior degradação de TBC, com 68 % de remoção. Empregou-se CLAE-EM/EM para caracterizar os produtos de degradação nessa

densidade de corrente e, consequentemente, identificar os produtos de oxidação do TBC.

As análises de CLAE foram realizadas utilizando coluna composta por fase estacionária fenil-hexil (Phenomenex, 250 x 4,6 mm, 5 μm). As amostras foram eluídas em pouco mais de 30 min sob fluxo de 0,7 mL min⁻¹ de fase móvel composta por acetonitrila e água com proporção de 50 a 90 %. Os resultados obtidos por CLAE-EM/EM evidenciaram formação de produtos de hidroxilação (TBC mono- e di-hidroxilado), remoção do cloro do anel fenílico (dois produtos) e quebra oxidativa do anel clorofenílico (três produtos), como pode ser visualizado na Figura 1.

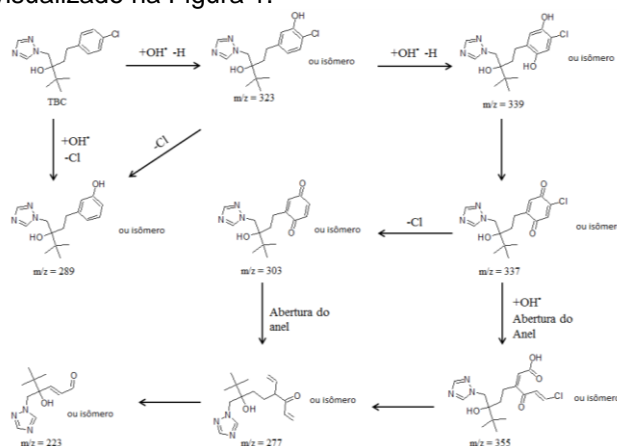


Figura 1. Proposição de eletrodegradação do TBC.

Após essa quebra oxidativa, esses dois produtos seriam oxidados a moléculas menores (m/z <150) e estas seriam mineralizadas, levando à formação de CO₂, NO₃⁻ e H₂O.

Conclusões

Pode-se inferir que a degradação eletroquímica do TBC sobre Ti/SnO₂-Sb₂O₅/PbO₂-Bi, aparentemente, produz compostos menos tóxicos, de acordo com análises espectrofotométricas e cromatográficas.

Agradecimentos

UFC, CNPq, FINEP, FAPESP (Proc. 2012/10947-2), CAPES/Funcap (Proc. 23038.007973/2012-90) e Laboratório de Biogeoquímica Ambiental-UFSCar.

¹ Panizza, M.; Cerisola, G. *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 6541.

² ANVISA. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br>. Acessado em 24/01/2014

³ Liu, Y.; Liu H. *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 5077.