Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

**Degradação Eletroquímica dos Herbicidas Atrazina e Alaclor Utilizando
Anodo Dimensionalmente Estável Comercial**

Rafaely Ximenes de Sousa

São Carlos – SP
2016

Rafaely Ximenes de Sousa

**Degradação Eletroquímica dos Herbicidas Atrazina e Alaclor Utilizando
Anodo Dimensionalmente Estável Comercial**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Química Orgânica e Biológica

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos – SP

2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: *Rafaely Ximenes de Sousa*

Data: *04.04.2016*

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Sousa, Rafaely Ximenes de

Degradação Eletroquímica dos Herbicidas Atrazina e Alaclor Utilizando Anodo Dimensionalmente Estável Comercial. / Rafaely Ximenes de Sousa. — São Carlos, 2016.

78 f.

Dissertação (Mestrado em Química Orgânica e Biológica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2016.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

1. Herbicidas. 2. Atrazina. 3. Alaclor. 4. Degradação eletroquímica. 5. Ti/RuO₃TiO₂ ADE. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Dedico este trabalho aos meus pais, Telma e Francisco, pelo amor e apoio incondicional.

... ao Sidnei, pelo companheirismo, participação, incentivo e cumplicidade.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por seu amor infinito e incondicional; por me dar forças para prosseguir e não desanimar.

Ao Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo, por ter me dado à oportunidade de ser membro em seu grupo de pesquisa, por sua orientação e amizade durante o mestrado.

Ao Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo por esclarecer minhas dúvidas quanto ao planejamento fatorial.

À Dr^a. Ana Luiza de Toledo Fornazari, que mesmo sem me conhecer, me recebeu tão bem. Muito obrigada pelas discussões, sugestões e por esclarecer minhas dúvidas em um dos momentos mais difíceis dessa caminhada. Não há palavras que possam expressar o tamanho da minha gratidão. Muitíssimo obrigada por sua participação neste trabalho, por sua amizade e seus conselhos.

À Ana Maria Barbosa Medina, por compartilharmos juntas esse momento da descoberta. Pelo aprendizado, risos e também pelos momentos de desespero e ansiedade vividos.

À Marília Evelyn e Marcela Jordan pelas palavras amigas e de incentivo durante esta caminhada. E pelos muitos sorvetes que tomamos juntas, regado de muitas conversas e risos.

Aos membros do Grupo de Eletroquímica Interfacial (*LEqI*) pela ajuda e discussões científicas.

À Lia Gracy, doutoranda do Grupo de Química Analítica Aplicada a Medicamentos e Ecossistemas (IQSC/USP) pela ajuda na extração (SPE) de sal das amostras para as análises de espectrometria de massas.

À Dr^a. Juliana Steter, pela ajuda com a proposta da rota de degradação dos herbicidas estudados nesta pesquisa.

A CAQI/IQSC/USP pelas análises de MEV, EDX e Espectrometria de Massas.

Às minhas amigas de infância, Edilene, Edjane e Edvania, pelo apoio, carinho, por torcerem sempre por mim e por me proporcionarem muitos momentos de alegria durante minha caminhada. Minhas irmãs de coração, amo vocês!

À minha amiga-irmã, Jéssica Delfino Viana, por sua amizade.

Ao meu avô Felinto Ribeiro Neto (*in memoriam*) que, infelizmente, não pôde chegar até o fim desta caminhada comigo. Muito obrigada pelo incentivo aos estudos, pelo apoio quando decidi fazer mestrado e por seu amor.

Às minhas avós Marize Batista e Maria Mercês, por todo amor e carinho dedicado a mim, nesta e em outras etapas da minha vida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Instituto de Química de São Carlos e a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

“Construí amigos, enfrentei derrotas, venci obstáculos, bati na porta da vida e disse-lhe: Não tenho medo de vivê-la!”

Augusto Cury

RESUMO

A presença de defensivos agrícolas no meio ambiente, mesmo que em baixas concentrações (ng L^{-1} / $\mu\text{g L}^{-1}$), representa uma potencial fonte de perturbação endócrina para os seres vivos. Neste cenário, destacam-se os herbicidas alaclor e atrazina, que são amplamente utilizados no combate a ervas daninhas. Entretanto, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) classifica como carcinogênicos, desreguladores endócrinos e seu limite, em água, não pode ultrapassar 2 e 3 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O objetivo deste trabalho foi estudar a degradação eletroquímica do alaclor e atrazina, utilizando uma célula do tipo filtro-prensa, e um ânodo dimensionalmente estável (ADE) de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, pH inicial fixo em 3 e a temperatura em 25 °C, uma vez que, os métodos convencionais de tratamento não são totalmente eficientes na remoção destes compostos orgânicos nos sistemas aquosos. Inicialmente realizou-se apenas a degradação eletroquímica do herbicida alaclor (100 mg L^{-1}) via planejamento fatorial de ponto central do tipo 3^2 , tendo como variáveis, a concentração do eletrólito suporte cloreto de sódio (0,05, 01 e 0,15 g L^{-1}) e a densidade de corrente (10, 30 e 50 mA cm^{-2}), obtendo como melhor resposta, 93,45 % de remoção e 71,6 % de mineralização, ao usar C_{NaCl} de 0,15 g L^{-1} e 50 mA cm^{-2} . Porém, a C_{NaCl} de 0,15 g L^{-1} e densidade de 30 mA cm^{-2} foi escolhida como a melhor condição estudada, em virtude do seu menor valor de consumo energético e por apresentar a taxa de remoção (93,6%) e mineralização (71,24%) próximas ao uso da maior densidade de corrente. Só então, na melhor condição, obtida previamente a partir dos experimentos de degradação do alaclor, que realizou-se a oxidação de 100 mg L^{-1} de atrazina e da mistura dos herbicidas. Também foi observado uma cinética de pseudo primeira ordem na oxidação dos herbicidas, e, além disso, foi realizada a identificação dos intermediários e/ou produtos de degradação do alaclor e atrazina através da técnica de CLAE acoplada a um espectrômetro de massas.

Palavras-chave: Herbicidas; Atrazina; Alaclor; Degradação eletroquímica; $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ADE; LC-MS.

ABSTRACT

The pesticides presence in environment represents a potential endocrine disturbance source of living beings, even in low concentrations (ng L^{-1} / $\mu\text{g L}^{-1}$). The herbicides alachlor and atrazine are important to highlight, these herbicides are widely used to combat weeds. However, the Environmental Protection Agency (EPA) classifies alachlor and atrazine as carcinogens, endocrine disruptors and their limit in water limit should not exceed 2 and 3 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The aim of this work was to study the electrochemical degradation of alachlor and atrazine, using a filter-press cell, and a dimensionally stable anode (DSA) with a nominal composition $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, fixed initial pH of 3 and temperature of 25°C. The conventional treatment methods are not completely effective to remove these organic compounds in aqueous systems. Initially, only an electrochemical degradation of alachlor (100 mg L^{-1}) was made by factorial design center point type 3^2 , considering as variables: the supporting electrolyte sodium chloride concentration (0.05, 0.1 and 0.15 g L^{-1}) and current density (10, 30 and 50 mA cm^{-2}). In this initial degradation was obtained as better result: 93.45% of removal and 71.6% of mineralization of alachlor, using C_{NaCl} of 0.15 g L^{-1} and 50 mA cm^{-2} . However, C_{NaCl} of 0.15 g L^{-1} and a density of 30 mA cm^{-2} was chosen as the best condition studied, in the reason of its lower energy consumption value and presents a removal rate (93.6%) and the mineralization (71.24%) closer to the use of higher current density. The electrolyses of 100 mg L^{-1} of atrazine and the herbicides mixture were performed only in the best condition, previously obtained with alachlor degradation experiments. In addition, a kinetics pseudo first order for both herbicides and their mixture oxidation was observed, and besides, the identification of intermediates and/or degradation products of alachlor and atrazine was performed by liquid chromatography coupled to mass spectrometry (LC-MS).

Keywords: Herbicides; Atrazine; Alachlor; Electrochemical degradation; Herbicides; $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ DSA; LC-MS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fontes de contaminação de recursos hídricos.	5
Figura 2- Mecanismos de interação de pesticidas com o solo.....	8
Figura 3- Rota para a degradação do alaclor via sono- fenton proposta por Wang e Liu (2015) 13	
Figura 4- Rota de degradação do herbicida atrazina, após o tratamento de fotoeletro-Fenton utilizando eletrodo de diamante dopado com boro, proposto por Bòrras et al. (2010)	15
Figura 5- Esquema dos processos de oxidação direta e indireta que ocorrem durante o tratamento eletroquímico: a) oxidação direta; b) oxidação indireta reversível; c) oxidação indireta irreversível (“R” equivale a um composto orgânico e “C” um reagente)	17
Figura 6- Dependência das espécies de cloro (HClO/OCl ⁻) em função do pH da solução	19
Figura 7- Célula eletroquímica em batelada utilizada para as análises de voltametria	26
Figura 8- Esquema da célula em fluxo para degradações eletroquímicas e fotoeletroquímicas: a) célula eletroquímica; b) visão expandida: 1) placa de aço inoxidável, 2) placa teflon [®] , 3) espaçador de viton [®] , 4) contra-eletrodo de titânio, 5) membrana catiônica, 6) eletrodo de trabalho, Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ comercial.....	26
Figura 9- Micrografias do eletrodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ comercial: a) sem uso prévio; b) após o tratamento para limpeza; c) após as eletrólises.	30
Figura 10- Micrografia do eletrodo de composição nominal Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ : a) produção artesanal utilizado por Pelegrini <i>et al.</i> (1999) e b) comercial utilizado por Malpass et al. (2006)..	32
Figura 11- Voltamograma cíclico do eletrodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ comercial: (—) antes e (—) após o tratamento por cronopotenciometria em meio de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹ ...	34
Figura 12- Voltamograma cíclico do eletrodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ comercial em diferentes velocidades de varredura: (—) 10, (—) 20, (—) 30, (—) 40 e (—) 50mV s ⁻¹ em meio de 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	34
Figura 13- Voltamograma cíclico do eletrodo Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ comercial em meio de NaCl (—) 0,05, (—) 0,1 e (—) 0,15 g L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹	36

- Figura 14- Voltamograma cíclico do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial em meio de NaCl (—) 0,05, (—) 0,1 e (—) 0,15 g L^{-1} na presença de 100 mg L^{-1} do herbicida alaclor, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 36
- Figura 15- Voltamograma cíclico do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial em meio de NaCl 0,15 g L^{-1} (—) na ausência e (—) presença de 100 mg L^{-1} do herbicida alaclor, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 37
- Figura 16- Curva analítica do herbicida alaclor ($\lambda = 210 \text{ nm}$) obtida por CLAE no intervalo de concentração de 0,1 a 100 mg L^{-1} 38
- Figura 17- Superfície resposta obtida para a degradação eletroquímica do alaclor após o estudo das variáveis densidade de corrente (10, 30 e 50 mA cm^{-2} , cujos níveis são: -1, 0 e 1) e concentração do eletrólito suporte NaCl (0,5, 0,1 e 0,15 g L^{-1} , cujos níveis são: -1, 0 e 1) com base nos resultados referentes à: a) remoção e b) mineralização 39
- Figura 18- Superfície-resposta mostrando os valores críticos ($j = 44 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{\text{NaCl}} = 0,13 \text{ g L}^{-1}$) para a degradação do alaclor 39
- Figura 19- Gráfico de Pareto obtido para a degradação eletroquímica do alaclor após o estudo das variáveis densidade de corrente (10, 30 e 50 mA cm^{-2}) e concentração do eletrólito suporte NaCl (0,05, 0,1 e 0,15 g L^{-1}) com base nos resultados referentes à: a) (%) Remoção e b) (%) Mineralização. 40
- Figura 20- Monitoramento da concentração de alaclor em diferentes concentrações do eletrólito suporte de NaCl: a) 0,05, b) 0,1 e c) 0,15 g L^{-1} em função do tempo de eletrólise nas diferentes densidades de corrente (●) 10, (●) 30 e (●) 50. $C_{\text{alaclor}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, eletrodo de $\text{Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ comercial, CLAE: coluna SB- C18 da Zorbax, $T_{\text{forno}} = 40^\circ\text{C}$, fase móvel 70:30 (v/v) acetonitrila e água, fluxo em 1 mL min^{-1} e $\lambda = 210 \text{ nm}$ 42
- Figura 21- Monitoramento da concentração de alaclor em diferentes densidades de corrente: a) 10, b) 30 e c) 50 mA cm^{-2} , em função da concentração do eletrólito suporte (●) 0,05, (●) 0,1 e (●) 0,15 g L^{-1} . $C_{\text{alaclor}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial, CLAE: coluna SB- C18 da Zorbax, $T_{\text{forno}} = 40^\circ\text{C}$, fase móvel 70:30 (v/v) acetonitrila e água, fluxo em 1 mL min^{-1} e $\lambda = 210 \text{ nm}$ 43
- Figura 22- Cromatogramas do alaclor obtido nos tempos de (—) 0, (—) 5, (—) 10, (—) 20, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 80, (—) 100 e (—) 120 min durante a eletrólise (ADE $\text{Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$, eletrólito suporte de NaCl 0,15 g L^{-1} , densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} , CLAE: coluna SB- C18 da Zorbax, $T_{\text{forno}} = 40^\circ\text{C}$, fase móvel 70:30 (v/v) acetonitrila e água, fluxo = 1 mL min^{-1} e detector de UV ($\lambda = 210 \text{ nm}$)) 44

Figura 23- Comportamento cinético de pseudo primeira ordem da degradação eletroquímica de 100 mg L ⁻¹ do herbicida alaclor ($j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e 0,05 g L ⁻¹ de NaCl)	44
Figura 24- Dependência da constante de velocidade de pseudo primeira ordem em função da densidade de corrente aplicada nas degradações eletroquímicas do alaclor utilizando o cloreto de sódio como eletrólito suporte nas concentrações de (●) 0,05, (●) 0,1 e (●) 0,15 g L ⁻¹	45
Figura 25- Remoção de COT nas diferentes concentrações de cloreto de sódio (●) 0,05, (●) 0,1 e (●) 0,15 g L ⁻¹ em função da densidade de corrente.	46
Figura 26- Consumo energético para as diferentes densidades de corrente (—) 10, (—) 30 e (—) 50 mA cm ⁻² e concentrações do eletrólito NaCl (0,05, 0,1 e 0,15 g L ⁻¹).	50
Figura 27- Voltamograma cíclico do eletrodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ comercial em meio de NaCl 0,15 g L ⁻¹ (—) na ausência e (—) presença de 200 mg L ⁻¹ da mistura de herbicidas alaclor e atrazina.	50
Figura 28- Voltamograma cíclico do eletrodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ comercial em meio de NaCl 0,15 g L ⁻¹ , (—) na ausência e (—) presença de 100 mg L ⁻¹ do herbicida atrazina.	50
Figura 29- Curva analítica do herbicida atrazina ($\lambda = 210 \text{ nm}$) obtida por CLAE no intervalo de concentração de 0,1 a 100 mg L ⁻¹	51
Figura 30- Curva analítica do herbicida alaclor ($\lambda = 210 \text{ nm}$) obtida por CLAE no intervalo de concentração de 0,1 a 100 mg L ⁻¹	51
Figura 31- Variação da concentração da mistura de herbicidas (●) alaclor e (●) atrazina em meio de 0,15 g L ⁻¹ NaCl e $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ em função do tempo de eletrólise. $C_{\text{alaclor}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{atrazina}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, eletrodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	52
Figura 32- Cromatogramas da mistura de alaclor e atrazina obtido nos tempos de (—) 0, (—) 5, (—) 10, (—) 20, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 80, (—) 100 e (—) 120 min durante a eletrólise (ADE Ti _{0,7} Ru _{0,3} O ₂ , eletrólito suporte de NaCl 0,15 g L ⁻¹ , densidade de corrente de 30 mA cm ⁻² , CLAE: coluna SB- C18 da Zorbax, $T_{\text{forno}} = 40^{\circ}\text{C}$, fase móvel 70:30 (v/v) acetonitrila e água, fluxo = 1 mL min ⁻¹ e detector de UV ($\lambda = 210 \text{ nm}$).	53
Figura 33- Comportamento cinético de pseudo primeira ordem da degradação eletroquímica de 100 mg L ⁻¹ do herbicida alaclor ($j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e 0,15 g L ⁻¹ de NaCl)	53
Figura 34- Comportamento cinético de pseudo primeira ordem da degradação eletroquímica de 100 mg L ⁻¹ do herbicida atrazina ($j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e 0,15 g L ⁻¹ de NaCl)	54

Figura 35- Monitoramento da concentração do herbicida (●) atrazina em meio de 0,15 g L ⁻¹ NaCl e densidade de corrente de 30 mA cm ⁻² em função do tempo de eletrólise. C _{atrazina} = 100 mg L ⁻¹ , eletrodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ comercial. CLAE: coluna SB- C18 da Zorbax, T _{forno} = 40°C, fase móvel 70:30 (v/v) acetonitrila e água, fluxo = 1 mL min ⁻¹ e λ = 210 nm	56
Figura 36- Cromatogramas da atrazina obtido nos tempos de (—) 0, (—) 5, (—) 10, (—) 20, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 80, (—) 100 e (—) 120 min durante a eletrólise (ADE Ti _{0,7} Ru _{0,3} O ₂ , eletrólito suporte de NaCl 0,15 g L ⁻¹ , densidade de corrente de 30 mA cm ⁻² , CLAE: coluna SB- C18 da Zorbax, T _{forno} = 40°C, fase móvel 70:30 (v/v) acetonitrila e água, fluxo = 1 mL min ⁻¹ e detector de UV (λ = 210 nm).....	56
Figura 37- Comportamento cinético de pseudo primeira ordem da degradação eletroquímica de 100 mg L ⁻¹ do herbicida atrazina (j= 30 mA cm ⁻² e 0,15 g L ⁻¹ de NaCl)	57
Figura 38- Espectro de massa do alaclor, (m/z) = 270.	59
Figura 39- Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica do alaclor, referente à (m/z) = 222.	59
Figura 40- Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica do alaclor, referente à (m/z) = 284.	60
Figura 41- Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica do alaclor, referente à (m/z) = 270.	61
Figura 42- Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica do alaclor, referente à (m/z) = 158.	61
Figura 43- Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica do alaclor, referente à (m/z) = 176.	62
Figura 44- Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica do alaclor, referente à (m/z) = 224.	62
Figura 45- Proposta para rota de degradação do herbicida alaclor após tratamento eletroquímico de 2 horas, utilizando-se eletrodo de Ti _{0,7} Ru _{0,3} O ₂ , com densidade de corrente de 30 mA cm ⁻² e eletrólito suporte de NaCl 0,15 g L ⁻¹	63
Figura 46- Espectro de massa da atrazina, (m/z) = 216.	64
Figura 47- Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica da atrazina, referente à (m/z) = 198.....	64

Figura 48- Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica da atrazina, referente à $(m/z) = 171$	66
Figura 49- Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica da atrazina, referente à $(m/z) = 218$	66
Figura 50- Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica da atrazina, referente à $(m/z) = 232$	67
Figura 51- Proposta para rota de degradação do herbicida atrazina após tratamento eletroquímico de 2 horas, utilizando-se eletrodo de $Ti_{0,7}Ru_{0,3}O_2$, com densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} e eletrólito suporte de $NaCl \text{ } 0,15 \text{ g L}^{-1}$	67
Figura 52- Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica da mistura de herbicidas, referente à $(m/z) = 198$	68
Figura 53- Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica da mistura de herbicidas, referente à $(m/z) = 150$	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Algumas substâncias químicas que apresentam ação de interferência endócrina.....	7
Tabela 2- Classificação de alguns pesticidas.....	8
Tabela 3- Valor Máximo Permitido (VMP) em $\mu\text{g L}^{-1}$ para alguns pesticidas em água potável, de acordo a legislação brasileira de potabilidade de água e a EPA.....	10
Tabela 4- Características físico-químicas do herbicida alaclor	11
Tabela 5- Características físico-químicas do herbicida atrazina	14
Tabela 6- Variáveis estudadas e seus respectivos níveis	23
Tabela 7- Ordem aleatória dos experimentos, contendo as variáveis codificadas entre os níveis -1 e 1	23
Tabela 8- Parâmetros utilizados no espectrômetro de massas por <i>electrospray</i> na análise das amostras dos herbicidas (alaclor e atrazina) antes e após o tratamento eletroquímico	30
Tabela 9- Dados da composição nominal e atômica do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial	32
Tabela 10- Razão entre as cargas anódicas e catódicas em função da variação da velocidade de varredura no intervalo potencial de 0,4 a 1,6 V vs. ENH em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	35
Tabela 11- Valores de porcentagem de remoção e mineralização do alaclor obtidos a partir dos experimentos de degradação eletroquímica	40
Tabela 12- Remoção e mineralização da mistura de herbicidas alaclor e atrazina, constante cinética (k) e estimativa do consumo energético (E_{EO}) para o tratamento eletroquímico de 2 horas, $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e eletrólito suporte: NaCl 0,15 g L^{-1}	55
Tabela 13- Remoção e mineralização do herbicida atrazina, constante cinética (k) e estimativa do consumo energético (E_{EO}) para o tratamento eletroquímico de 2 horas, $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e eletrólito suporte: NaCl 0,15 g L^{-1}	58

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ADE- Ânodo Dimensionalmente Estável

CI- Carbono Inorgânico

CLAE- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

COT- Teor de Carbono Orgânico Total

CT- Carbono Total

EDX- Energia Dispersiva de Raios-X

ENH- Eletrodo Normal de Hidrogênio

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry

j- densidade de corrente (mA cm^{-2})

k- Constante cinética

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

pH- Potencial Hidrogeniônico

Q- Carga (C)

UNEP- Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

v- velocidade de varredura

V- Volt (V)

VC- Voltametria Cíclica

W- Watt (W)

SUMÁRIO

PREÂMBULO	1
CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1.1 Aspectos Gerais da Poluição Ambiental	3
1.2 Interferentes Endócrinos	4
1.3 Pesticidas	7
1.3.1 Herbicida Alaclor	9
1.3.2 Atrazina	12
1.4 Tratamento Eletroquímico	15
1.4.1 Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADE)	16
1.5 Técnicas Utilizadas no Processo Eletroquímico	19
1.5.1 Técnicas para Caracterizar o Eletrodo	20
1.5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	20
1.5.1.2 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	20
1.5.1.3 Voltametria Cíclica (VC)	20
1.5.2 Técnicas para Análises dos Compostos Orgânicos	20
1.5.2.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	20
1.5.2.2 Carbono Orgânico Total (COT)	21
1.6 Planejamento Fatorial	21
CAPÍTULO 2: EXPERIMENTAL.....	22
2.1 Reagentes	22
2.2 Equipamentos	22
2.3 Planejamento Fatorial	23

2.4 Caracterização do Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE) - <i>ex situ</i>	24
2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	24
2.4.2 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	25
2.5 Caracterização do Anodo Dimensionalmente Estável (ADE) - <i>in situ</i>	25
2.5.1 Voltametria Cíclica	25
2.6 Reator Eletroquímico Utilizado para os Estudos de Degradação	25
2.7 Carbono Orgânico Total (COT)	27
2.8 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	27
2.9 Extração em Fase Sólida (EFS)	27
2.10 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada ao Detector de Massas (CLAE-EM)	28
 CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
3.1 Caracterização do Anodo Dimensionalmente Estável (ADE) - <i>ex situ</i>	29
3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
3.1.2 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	31
3.2 Caracterização do Anodo Dimensionalmente Estável (ADE) - <i>in situ</i>	32
3.2.1 Caracterização por voltametria cíclica em H ₂ SO ₄	32
3.2.2 Caracterização por voltametria cíclica em eletrólito suporte de NaCl com concentrações de 0,05, 0,1 e 0,15 g L ⁻¹ na ausência e presença do herbicida alaclor	35
3.3 Curva Analítica para o Alaclor	37
3.4 Estudo da Degradação Eletroquímica do Alaclor	39
3.4.1 Estudo da Cinética da Degradação do Alaclor.....	41
3.4.2 Avaliação da Mineralização do Alaclor	46
3.4.3 Determinação do Consumo Energético (kW h m ⁻³).....	47
3.5 Estudo da Degradação Eletroquímica da Mistura de Herbicidas Alaclor e Atrazina	49
3.5.1 Caracterização por voltametria cíclica em eletrólito suporte de NaCl 0,15 g L ⁻¹ ...	49
3.5.2 Monitoramento da Concentração da Mistura de Herbicidas Alaclor e Atrazina	49

3.6 Estudo da Degradação Eletroquímica da Atrazina	55
3.7 Análise dos Subprodutos de Degradação Eletroquímica do Alaclor	57
3.8 Análise dos Subprodutos de Degradação Eletroquímica da Atrazina	63
3.9 Análise dos Subprodutos de Degradação Eletroquímica da Mistura de Herbicidas Alaclor e Atrazina	65
 CAPÍTULO 4: CONCLUSÃO.....	 70
4.1 Sugestões de Trabalhos Futuros.....	72
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 73

PREÂMBULO

A água é o recurso natural mais valioso de qualquer nação, pois ela é responsável por garantir a sobrevivência de seres humanos e animais, e, além disso, seu uso é de fundamental importância nas atividades industriais, agrícolas, domésticas, de geração de energia, dentre outros. No entanto, há diversos problemas relacionados com a quantidade de água doce disponível mundialmente, já que seu percentual é relativamente pequeno, cerca de 0,3%, e também com a qualidade desta água, já que diariamente são lançados nos corpos d'água uma enorme variedade de compostos orgânicos que apresentam baixa biodegradabilidade, provenientes do uso de produtos farmacêuticos e cuidados pessoais, e de pesticidas em atividades agrícolas, por exemplo.

Esses compostos orgânicos persistentes são frequentemente detectados em águas superficiais e subterrâneas em concentrações que vão de ng L^{-1} à $\mu\text{g L}^{-1}$ e representam risco a sobrevivência, pois estas substâncias orgânicas apresentam a capacidade de interferir no sistema endócrino dos seres humanos e animais. É importante destacar, que o sistema endócrino é responsável por regular o organismo e por aspectos decisivos do seu desenvolvimento, que vão desde a diferenciação sexual até a organização cerebral.

Os herbicidas alaclor e atrazina pertencem à classe de poluentes que apresentam persistência no meio ambiente e potencial de desregulação endócrina, além de serem carcinogênicos, não podendo ultrapassar o limite de 2 e 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água, respectivamente, de acordo com os critérios estabelecidos (EPA, 2015).

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes não são eficientes na remoção destes poluentes (MELO *et al.*, 2009) e por esta razão, neste trabalho foi proposto o estudo da

oxidação dos herbicidas alaclor e atrazina utilizando método eletroquímico, o qual pode vir a ser utilizado como tratamento alternativo ou complementar ao tratamento convencional. Nesse estudo foi utilizado um ADE comercial com composição nominal $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ e uma célula do tipo filtro-prensa para a realização das eletrólises.

Assim, este estudo foi constituído das seguintes etapas:

- Caracterização do eletrodo por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), EDX (Energia Dispersiva de Raios-X) e VC (Voltametria Cíclica);
- Avaliação dos efeitos da concentração do eletrólito suporte (NaCl) e da densidade de corrente via planejamento fatorial com ponto central, do tipo 3^2 , sobre a oxidação do herbicida alaclor;
- Na melhor condição de estudo, realização da degradação da mistura de herbicidas alaclor e atrazina e atrazina, isoladamente;
- Determinação da constante cinética das degradações;
- Identificação dos intermediários e/ou produtos de degradação.

Considerando o exposto, a presente dissertação é constituída de 4 capítulos, nos quais são apresentados uma breve revisão bibliográfica sobre o tema desta pesquisa (Capítulo 1), descrição dos procedimentos experimentais utilizados no decorrer do estudo (Capítulo 2), discussão dos resultados obtidos (Capítulo 3) e por fim, a conclusão do trabalho (Capítulo 4), seguida da lista de referências.

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Aspectos Gerais da Poluição Ambiental

A água é um recurso de fundamental importância para garantir a sobrevivência dos seres vivos na Terra, pois suas propriedades controlam as condições climáticas, possibilitando, que nela exista vida e que se desenvolvam todas as atividades consideradas de necessidades básicas para o homem, como por exemplo, atividades agrícolas e de cuidados e higiene pessoal. No entanto, é necessário que o recurso hídrico seja cuidadosamente gerenciado, uma vez que o percentual de água doce disponível mundialmente é relativamente baixo. De acordo com dados da UNEP (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, 2007), cerca de 97,5% da água existente em nosso planeta é água salgada, e está distribuída nos mares e oceanos, ou seja, é imprópria para consumo. Enquanto que a água doce representa apenas 2,5%, sendo que a maior parte encontra-se presa nas geleiras e no subsolo, totalizando 99,7%, e apenas 0,3% desta água encontra-se nos rios e lagos (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2007).

Diversas regiões do mundo sofrem com a falta de acesso à água, por diferentes motivos, dos quais destacam-se: *i)* a irregularidade da distribuição mundial da água, ou seja, alguns países possuem este recurso natural em abundância, como é o caso do Brasil, enquanto países como o Kuwait, Israel, Arábia Saudita, África do Sul, dentre outros, sofrem com a escassez da água, levando a população a viver em condições sub-humanas; *ii)* outro fator, é o aumento na demanda de recursos hídricos ocasionado pelo crescimento populacional e industrial, pois este ritmo acelerado no manuseio da água, dificulta sua renovação pelo ciclo

ecológico e *iii*) a diminuição da qualidade da água, provocada pela contaminação de águas superficiais e subterrâneas (HUSSAIN, 2014).

A literatura destaca que todas as formas de atividades que envolvem o uso de recursos hídricos, como por exemplo, atividades relacionadas ao desenvolvimento de animais e vegetais, domésticas, industriais e de geração de energia, geram resíduos ao final de seus processos, contendo contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos que podem causar alterações significativas aos ecossistemas e quando em contato com o ser humano podem provocar doenças, além do acúmulo de metais tóxicos no organismo (THEODORO, 2010).

A **Figura 1** mostra que são lançados nos corpos hídricos diversas substâncias químicas, como por exemplo, fármacos, defensivos agrícolas, detergentes, corantes etc., sem um conhecimento prévio do impacto ambiental que podem causar a médio e longo prazo. Todavia, muitos desses compostos orgânicos apresentam resistência a biodegradação, contribuindo assim, para sua permanência no meio ambiente por um maior período de tempo. Essas substâncias apresentam alto poder poluente e estão presentes no ambiente em concentrações, na ordem de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$. Estes poluentes são denominados pela literatura como poluentes orgânicos persistentes (POPs) e são considerados uma fonte potencial de interferência endócrina para os seres vivos, em virtude de sua acentuada ação tóxica (BILA, 2003).

1.2 Interferentes Endócrinos

Os interferentes endócrinos (IE) têm despertado o interesse da comunidade científica devido à crescente exposição de seres humanos e animais a essas substâncias químicas encontradas no meio ambiente em concentrações na ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$, que apresentam influência diversa em sistemas endócrinos, e também, aos impactos ambientais provocados pela presença desses compostos (BILA, 2003).

Os IE são definidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1998) como agentes exógenos que interferem na produção, liberação, transporte, metabolismo, ligação ou eliminação dos hormônios naturais responsáveis pela manutenção da homeostase, regulação do desenvolvimento e comportamento. Essas substâncias prejudicam o funcionamento do sistema hormonal através dos seguintes mecanismos: *i*) substituindo hormônios naturais, *ii*) bloqueando a ação hormonal e *iii*) aumentando ou diminuindo os níveis de hormônios naturais (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998).

Figura 1: Fontes de contaminação de recursos hídricos.

Fonte: Imagem da internet. Disponível em: <<http://insaide-view.blogspot.com.br/2011/04/vigilancia-sanitaria-da-agua-de-consumo.html>>. Acesso em 22/10/2015.

Os hormônios são produzidos em nosso organismo por várias glândulas de secreção interna que constituem o sistema endócrino. Em conjunto com o sistema nervoso, os hormônios circulam através da corrente sanguínea, funcionando como meio de transporte de informações de um órgão para o outro (SILVA; LIMA, 2014). Eles atuam como mensageiros químicos, que respondem a comunicação de diferentes tipos de células, as quais identificam os hormônios através de receptores que são estruturas proteicas especializadas em reconhecimento molecular. Logo após a aproximação e interação dos hormônios e receptores ocorre uma série de reações bioquímicas, levando a respostas biológicas (REIS FILHO; ARAÚJO; VIEIRA, 2006). Os hormônios são reguladores fisiológicos, ou seja, aceleram ou diminuem a velocidade de reações e funções biológicas que acontecem mesmo na sua ausência, mas em ritmos diferentes, e essas mudanças são fundamentais para o funcionamento do corpo (REIS FILHO; ARAÚJO; VIEIRA, 2006; REIS FILHO; LUVIZOTTO-SANTOS; VIEIRA, 2007; CANALI; KRUEL, 2001). As substâncias químicas sintéticas hormonalmente ativas, ou seja, os IE atacam os mensageiros químicos ou os substituem. É importante enfatizar que as mensagens hormonais organizam muitos aspectos decisivos do desenvolvimento animal, desde a diferenciação sexual até a organização cerebral. Assim os IE representam risco à sobrevivência de espécies inteiras, inclusive a humana.

As substâncias que podem alterar o sistema endócrino são divididas em duas classes: *i*) os hormônios naturais presentes no corpo humano e nos animais, que incluem estrogênio, progesterona, testosterona e os fitoestrogênios, substâncias contidas em algumas plantas, como nas sementes de soja, e que apresentam uma atividade semelhante aos esteroides hormonais quando ingeridas por um determinado organismo; *ii*) os hormônios sintéticos, que são idênticos aos naturais, fabricados pelo homem cuja finalidade é a utilização como contraceptivos orais e/ou aditivos na alimentação (TORRES, 2009).

De acordo com a literatura um dos exemplos mais plenamente documentados sobre interferência endócrina é o do surgimento de anomalias no sistema reprodutivo de jacarés no lago de Apopka na Flórida, associado a um derramamento da mistura de dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) e o dicloro-difenil-dicloroetileno (DDE) que ocorreu na década de 80 (CRISP; CLEGG; COOPER, 1997). Outro importante acontecimento ocasionado pela exposição aos IEs está associado ao uso de estrogênio sintético, dietilestilbestrol, por mulheres grávidas com o intuito de garantir o crescimento fetal e prevenir abortos. No entanto, descobriu-se que as crianças nascidas dessas mulheres, ao chegar ao período da puberdade, apresentaram uma série de disfunções no sistema reprodutivo, dentre elas, redução na fertilidade, gravidez anormal, desordem no sistema imunológico e surgimento de câncer vaginal (BILA; DEZZOTI, 2007). Vários estudos apontam que as principais consequências da contaminação causada por IEs em seres humanos são alterações comportamentais e neurológicas, puberdade acelerada, abortos espontâneos, diminuição da qualidade do sêmen, dentre outros. Já nos animais destacam-se a feminização dos peixes, diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas, alterações no sistema imunológico de mamíferos, além da indução de bactérias mais resistentes (REIS FILHO; LUVIZOTTO-SANTOS; VIEIRA, 2007).

Um dos grandes problemas enfrentados atualmente está na escolha de um método adequado para identificar e caracterizar uma substância química como IE, por ser muito complicado, pois mesmo em baixas concentrações, estes compostos não seguem uma regra padrão de toxicidade e, além disso, podem seguir diferentes caminhos no corpo humano, produzindo respostas distintas (FERREIRA, 2013). Sendo assim, não há uma lista que contenha todas as substâncias químicas que apresentam ação de IE, no entanto, a **Tabela 1** mostra alguns compostos químicos que já são conhecidos por causarem interferência endócrina no sistema de seres humanos e animais.

Tabela 1- Algumas substâncias químicas que apresentam ação de interferência endócrina

Pesticidas	Ftalatos	Parabenos	Metais tóxicos
Atrazina	Dimetil ftalato (DMP)	Benzilparabeno	Cádmio
Carbofurano	Dietil ftalato (DEP)	Metilparabeno	Mercúrio
Procloraz	Di-n-butil-ftalato (DBP)	Etilparabeno	Chumbo

Fonte: BILA, D.M.; DEZZOTI, M. **Fármacos no meio ambiente**. Química Nova, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

1.3 Pesticidas

A agricultura é responsável por exercer umas das atividades de fundamental importância para garantir a sobrevivência da espécie humana, que é a produção de alimentos. No entanto, com o intuito de acompanhar o crescimento populacional, assegurar a qualidade da safra e enfrentar os problemas relacionados às poucas áreas agrícolas produtivas se intensificou o uso de agrotóxicos, também denominados defensivos agrícolas e/ou pesticidas.

Os pesticidas são definidos pela EPA (2015) como produtos químicos cuja finalidade é prevenir, destruir ou controlar pragas, sendo que estas pragas podem ser insetos, ratos e outros animais, ervas daninhas, fungos, ou micro-organismos, como por exemplo, bactérias e vírus. Estes pesticidas podem interferir no processo reprodutivo ou fotossintético do organismo alvo, promovendo seu controle e/ou extermínio. Na **Tabela 2** estão listadas algumas classes de pesticidas e os organismos que estes são responsáveis por atacar.

Embora o uso de pesticidas tenha permitido combater distintas pragas e consequentemente aumentar a produtividade nas áreas agrícolas melhorando as perspectivas deste setor, este uso também trouxe malefícios, como a contaminação local e de áreas adjacentes à sua aplicação. Isso porque, quando estes produtos entram em contato com o solo podem sofrer diferentes processos, tais como: adsorção, volatilização, lixiviação, absorção por plantas, escoamento superficial e até mesmo degradação, conforme mostra a **Figura 2**. Porém, vale ressaltar, que estes processos são influenciados principalmente pelas propriedades físico-químicas de cada composto, condições climáticas e microbiológicas do solo (MASXWELL, 2015).

Figura 2- Mecanismos de interação de pesticidas com o solo.

Fonte: MAXWELL. **Revisão bibliográfica sobre pesticidas**. 2015. PUC-Rio. Disponível em: http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/15130/15130_3.PDF. Acesso em 03/11/2015

Tabela 2- Classificação de alguns pesticidas

Tipo de Pesticida	Organismo Vulnerável
Acaricida	Ácaros
Algicida	Algas
Antimicrobiano	Micro-organismos
Fungicida	Fungos
<i>Herbicida</i>	<i>Plantas</i>
Inseticida	Insetos
Nematicida	Nematóides
Moluscicida	Caracóis e lesmas
Raticida	Roedores

Fonte: VILARINHO, F. **Pesticidas**. Disponível em: <<http://repositorio.insa.pt/bitstream/10400.18/772/1/Pesticidas%202011.pdf>>. Acesso em: 17/11/2015.

De acordo com a pesquisa realizada por Rigotto, Vasconcelos e Rocha (2014), o Brasil é o maior consumidor de pesticidas da América do Sul e, além disso, ocupa a primeira

posição no ranking mundial de consumidor de agrotóxicos. No Brasil, esses defensivos agrícolas são amplamente utilizados nos cultivos de soja, hortaliças, arroz, algodão, cana-de-açúcar dentre outros. Porém, o uso destes agrotóxicos requer precauções e cuidados, que vão desde o manuseio, produção, estocagem e destino final, pois apresentam riscos ambientais e podem provocar danos à saúde de seres humanos e animais (MAXWEL, 2015).

Dentre os principais sintomas que ocorrem quando o homem entra em contato com estes defensivos agrícolas, podemos destacar: dores de cabeça, fraqueza, mal-estar, dor de estômago e sonolência. Contudo, dependendo do grau de intoxicação, outros sintomas podem ser observados, como distúrbios respiratórios e reprodutivos, como câncer de mama e ovário, ou ainda paralisia e câncer (MAXWELL, 2015).

Segundo a legislação brasileira de potabilidade de água, Portaria MS nº518/2004, das 54 substâncias químicas que representam riscos à saúde humana, 22 são pesticidas. Na **Tabela 3** é apresentada uma lista de alguns destes agrotóxicos, juntamente com o estudo comparativo realizado por Fernandes e Sarcinelli (2009) entre os valores máximos permitidos (VMP) em $\mu\text{g L}^{-1}$ para pesticidas em água potável, segundo dados da portaria de nº 518 e da EPA.

Dentre os pesticidas citados na **Tabela 3**, destacam-se o alaclor (2-cloro-N-(2,6-dietilfenil)-N-(metoximetil) acetamida) e a atrazina (6-cloro-N- etil-N'-(propan-2-il)-1,3,5-triazina-2,4-diamina). Estes herbicidas são frequentemente utilizados na lavoura para combater as gramíneas e ervas daninhas de folhas largas sem afetar a colheita. Atualmente, são comercializados por algumas empresas como a Nortox[®], Monsanto[®] e AdamaBrasil S/A em uma mesma formulação, com concentração na proporção 1:1, pois a mistura destes dois herbicidas potencializa sua ação seletiva (IMA, 2015).

1.3.1 Herbicida Alaclor

O alaclor (**Tabela 4**) está entre os herbicidas mais frequentemente utilizados no controle de ervas daninhas, inibindo precocemente seu desenvolvimento. O composto pertence à classe das cloroacetamidas e é amplamente usado para proteger culturas de milho, soja, arroz, amendoim e algodão, principalmente nos Estados Unidos e na China (SLABA *et al.*, 2015).

O herbicida alaclor pode ser degradado por microorganismos presentes no solo, porém, tanto ele, quanto seu principal metabólito, 2,6- dietilanilina, podem disseminar-se no meio ambiente provocando sérios problemas ecológicos e fisiológicos (CHEN *et al.*, 2011), haja visto, que o alaclor é um composto orgânico persistente, com uma meia-vida de 70 dias no

Tabela 3- Valor Máximo Permitido (VMP) em $\mu\text{g L}^{-1}$ para alguns pesticidas em água potável, de acordo a legislação brasileira de potabilidade de água e a EPA

Pesticida	VMP (Portaria MS nº 518)	VMP (EPA)
Alaclor	20	2
Aldrin/Dieldrin	0,03	-
Atrazina	2	3
Bentazona	300	-
Clordano	0,2	2
DDT	2	-
Endossulfan	20	-
Endrin	0,6	2
Glifosato	500	700
Hexaclorobenzeno	1	1
Metolacoloro	10	-
Metoxicloro	20	40
Molinato	6	-
Pendimetalina	20	-
Pentaclorofenol	9	1
Simazina	2	4
Trifuralina	20	-

Fonte: FERNANDES NETO, M.L.; SARCINELLI, P.N. Pesticides in drink water: a risk assessment approach and contribution to the Brazilian legislation updating process. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 69-78, 2009.

solo e 30 dias em água e, além disso, é classificado pela EPA (2015) como interferente endócrino, extremamente tóxico e carcinogênico (KIDAK; DOGAN, 2015).

Tabela 4- Características físico-químicas do herbicida alaclor

Fórmula Estrutural do Alaclor	Características do Composto
<p>Grupo químico: cloroacetamidas</p> <p>Massa molar: 269,77 g/mol</p> <p>Solubilidade em água: 200 mg L⁻¹ (20°C)</p> <p>Massa específica: 1,13 g mL⁻¹ (25°C)</p> <p>Volatilização: insignificante</p>

Fonte: RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. 6ª ed. Londrina, p. 49-53, 2011.

O herbicida alaclor tem sido frequentemente detectado em amostras de águas superficiais e subterrâneas. No estudo desenvolvido por Sánchez-Camazano, Lorenzo e Sánchez Martín (2005) na região de Castilla, Espanha, por exemplo, foi identificada a presença de alaclor em 98 amostras de água coletadas nesta área, sendo 79 amostras de água subterrânea e 19 de água superficial. O herbicida foi identificado nessas amostras em baixas concentrações, na ordem de µg L⁻¹. Spalding *et al.* (2003) realizou o monitoramento de pesticidas em águas subterrâneas na região de Nebraska nos Estados Unidos, e também detectou a presença de alaclor e de outros agrotóxicos.

Nesse contexto, a busca por novas metodologias capazes de promover a oxidação de poluentes emergentes, como o alaclor, é crescente, em virtude da ineficiência na remoção destes compostos em estações convencionais de tratamento de esgoto (ETE) e de água (ETA). Isto ocorre porque a maioria das estações de tratamento foram projetadas apenas para retirada de poluentes em suspensão, tornando-se ineficiente no tratamento de poluentes mais específicos, como é o caso do herbicida (DORDIO *et al.*, 2011; CARVALHO, BASTO; ALMEIDA, 2012).

Na literatura já há estudos sobre a remoção de alaclor em sistemas aquosos aplicando-se metodologias que podem ser utilizadas como uma alternativa ou complemento ao tratamento convencional. Dentre eles, pode-se citar o trabalho desenvolvido por Pipi *et al.* (2014), que degradou 0,06 mmol L⁻¹ de alaclor em sistemas aquosos por meio da eletro-oxidação, eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton, alcançando a completa remoção do alaclor nos diferentes processos. Segundo o autor, o melhor desempenho foi obtido através do tratamento fotoeletro-Fenton, realizado com eletrodo de diamante dopado com boro na presença de 0,5 mmol L⁻¹ de

ferro, obtendo-se a completa remoção do alaclor em 60 minutos de degradação e uma taxa de 93% de mineralização. Enquanto que a eletroxidação levou 360 minutos para remover completamente o herbicida do meio aquoso e o eletro-Fenton 120 minutos. O percentual de COT obtido nesses processos foram de 78,83% e 83%, respectivamente. Já Bolobajev, Trapido e Goi (2015) realizaram a oxidação de 100 mmol L⁻¹ de alaclor empregando o processo Fenton na presença de um agente redutor, o ácido ascórbico, para reduzir mais rapidamente o Fe³⁺ a Fe²⁺ e aumentar a eficiência do processo, alcançado assim, 53% de remoção de COT durante um tratamento de 120 minutos, em comparação ao processo Fenton, no qual obteve-se 20% de mineralização do alaclor. Slaba *et al.* (2015) também estudaram a degradação do herbicida alaclor, com uma concentração de 50 mg L⁻¹, na presença de fungos filamentosos *Paecilomyces marquandi* sob condições controladas e observaram que o ambiente ácido e a limitação de oxigênio resultaram na deterioração do alaclor. E Souissi *et al.* (2013) realizaram o tratamento por Fotólise de 100 mg L⁻¹ de alaclor e observaram que os produtos da fotodegradação obtidos apresentaram maior toxicidade que o composto original. Os testes de toxicidade foram realizados com crustáceo *Daphnia magna* e alga *Pseudokirchneriella*.

Em estudos recentes, possíveis intermediários e/ou produtos de degradação do alaclor têm sido identificados. Wang e Liu (2015) estudaram a remoção de 50 mg L⁻¹ de alaclor em meio aquoso utilizando a técnica de sono- fenton, empregando 20 kHz de frequência e potência de 100 W, pH 3, temperatura de 20°C e concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂ de 20 mg L⁻¹ e 2 mg min⁻¹, respectivamente. Nestas condições, os autores conseguiram obter em 10 minutos de degradação a completa remoção do composto orgânico, e, além disso, uma rota de degradação foi proposta (**Figura 3**).

Conforme a **Figura 3**, a degradação do alaclor inicia-se pela reação de substituição do cloro por um grupo hidroxila, formando preferencialmente, o composto I. Enquanto que o composto II foi formado pela oxigenação do grupo CH₂. Segundo os autores, o composto III pode ter sido formado a partir da desoxigenação de um grupo acetanilida. Já os subprodutos IV e V foram formados pela perda parcial e total da cadeia lateral (WANG; LIU, 2015).

1.3.2 Atrazina

A atrazina (**Tabela 5**) é um herbicida amplamente utilizado em culturas de milho, cana-de-açúcar e soja para combater o crescimento de ervas daninhas. Este herbicida, pertence ao grupo das triazinas, sendo o mais importante composto químico desta família, além de ser, um dos herbicidas mais utilizados no mundo, em virtude de sua elevada atividade fitotóxica; sua

Figura 3 - Rota para a degradação do alaclor via sono- fenton proposta por Wang e Liu (2015).

Fonte: WANG, C.; LIU, Z. Degradation of alachlor using an enhanced sono-Fenton process with efficient Fenton's reagent dosages. **Journal of Environmental Science and Health**, v.50, p. 504-513, 2015

ação se dá impedindo a fotossíntese das plantas, levando consequentemente, a eliminação da gramínea. Dentre as principais características da atrazina, está o alto poder de lixiviamento, lenta reação de hidrólise, baixa pressão de vapor e solubilidade moderada em água (SANTANA; BONANCÊA; TAKASHIMA, 2003). Porém, é importante destacar que sua solubilidade é praticamente independente do pH da solução, entretanto, aumenta bastante em soluções cujo pH é menor que 2, pois nestas condições a atrazina sofre hidrólise, levando a formação de um dos seus principais metabólitos, a hidroxitrazina, que é um composto relativamente mais solúvel que a atrazina (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999).

Como mencionado anteriormente, quando um pesticida entra em contato com o solo, ele pode sofrer diferentes mecanismos, inclusive, degradação. Nesse contexto, é importante destacar que a atrazina apresenta diversos metabólitos, com diferentes graus de toxicidade, alguns podendo ser mais tóxicos que a própria atrazina.

Tabela 5- Características físico-químicas do herbicida atrazina

Fórmula Estrutural do Atrazina	Características do Composto
Grupo químico: triazinas
	Massa molar: 215, 68 g/mol
	Solubilidade em água: 70 mg L ⁻¹
	Massa específica: 1,187 g mL ⁻¹ (25°C)
	Volatilidade: baixa

Fonte: CHEMICAL BOOK. **Atrazine basic information**. 2008. Disponível em: http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB6349448_EN.htm. Acesso em: 05/11/2015.

O uso intensivo da atrazina nas atividades do setor agrícola, associado a sua persistência no meio ambiente e sua baixa biodegradabilidade, têm contribuído para que o composto exceda seu limite em água e seja frequentemente detectado em águas superficiais e subterrâneas em diversas regiões do mundo. Nos Estados Unidos, por exemplo, 12 amostras de água de diferentes ETA foram coletadas entre o outono de 2003 à primavera de 2004. Nestas amostras foi detectada a presença do herbicida atrazina, em concentrações que variavam entre 77-780 ng L⁻¹. Outros herbicidas da família das triazinas também foram detectados, porém, em menores concentrações (HLADIK; BOUWER; ROBERTS, 2008).

Vale lembrar que, segundo a EPA (2015), este composto é classificado como carcinogênico, interferente endócrino e que seu limite máximo em água destinada ao consumo humano, não deve ultrapassar de 3 µg L⁻¹. Por isso, sua degradação tem sido extensivamente estudada.

Borràs *et al.* (2010) investigaram a degradação de 30 mg L⁻¹ do herbicida atrazina através dos seguintes processos: oxidação eletroquímica, eletro- Fenton e fotoeletro- Fenton, utilizando eletrodo de diamante dopado com boro, alcançando assim, em todos os ensaios, quase a completa mineralização do composto. Além disso, os autores identificaram intermediários aromáticos para a degradação utilizando o processo de fotoeletro- Fenton, e ainda realizaram a proposta da possível rota de degradação para o herbicida atrazina como mostrado na **Figura 4**. Nesta figura é possível observar a formação dos subprodutos aromáticos provenientes das reações de desalquilação, desaminação e hidroxilação da

Figura 4- Rota de degradação do herbicida atrazina, após tratamento de fotoeletro- Fenton utilizando-se eletrodo de diamante dopado com boro, proposto por Borràs *et al.* (2010).

Fonte: BORRÀS, N.; OLIVER, R.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Degradation of Atrazine by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using a Boron-Doped Diamond Anode. **Journal Physics Chemical A**, v. 114, n. 24, 2010.

atrazina. Segundo os pesquisadores, o ácido cianúrico formado durante o processo é o último e o mais persistente subproduto aromático formado durante o processo, pois não pode ser destruído diretamente pela ação do radical hidroxila.

Khan *et al.* (2014) estudaram a oxidação fotoquímica de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina em sistema aquoso, sob radiação UV-254 nm, com ou sem a adição de oxidantes (H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e HSO_5^-). Segundo os autores, o processo mais eficiente, foi o UV/ HSO_5^- , com menor consumo de energia e maior formação de radicais hidroxila, levando a remoção do composto orgânico do meio reacional. Nesse estudo, foi realizada a identificação de subprodutos da atrazina e foi proposta uma possível rota de degradação para o herbicida.

Malpass *et al.* (2007) degradaram por método eletroquímico fotoassistido, 20 mg L^{-1} de atrazina na presença de diferentes eletrólitos-suporte (Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 e NaClO_4) utilizando-se um anodo dimensionalmente estável comercial (ADE $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$) e concluíram que a remoção do herbicida era maior em meio de NaCl em virtude da formação de espécies de cloro ativo que auxiliavam na oxidação do composto.

1.4 Tratamento Eletroquímico

Como mencionado anteriormente, os métodos convencionais de tratamento de efluentes não são eficientes na remoção de poluentes específicos, como os pesticidas, fazendo-se necessário a utilização de novas metodologias que permitam a descontaminação dos sistemas afetados por esses compostos orgânicos que são interferentes endócrinos.

Nesse contexto, destaca-se o método eletroquímico, que tem sido amplamente utilizado no tratamento de efluentes. Neste método, os compostos orgânicos presentes no efluente são oxidados por radicais $\bullet\text{OH}$ formados eletroquimicamente a partir da água que está sendo tratada. Além disso, este processo não forma lodo e não é necessária a adição de reagentes químicos ou micro-organismos para garantir a degradação do substrato de interesse (SILVA, 2015).

As principais vantagens na utilização de processos eletroquímicos são:

- a) Versatilidade: Permite o tratamento de efluentes em diferentes meios aquosos e também a adaptação do espaço físico, haja visto, que esta metodologia permite o tratamento de efluentes em pequena e grande escala.
- b) Facilidade de automação: Permite o controle de parâmetros como potencial (V) e densidade de corrente (mA cm^{-2}).
- c) Relação custo/benefício: O aparato experimental para realizar o tratamento eletroquímico é simples, no entanto, deve-se buscar otimizar as condições de trabalho buscando a melhor eficiência do processo econômica e experimentalmente.

Um esquema dos processos eletroquímicos de oxidação direta e indireta é mostrado na **Figura 5**. A oxidação direta consiste na degradação do composto orgânico na superfície do eletrodo através da troca de elétrons, enquanto que a oxidação indireta é realizada por agentes oxidantes formados eletroquimicamente durante a eletrólise (COMNINELLIS, 1994).

1.4.1 Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADE)

Nas reações de oxidação eletroquímica a escolha do material pelo qual o anodo é constituído é de fundamental importância, haja visto que os mecanismos e produtos das reações anódicas são dependentes da natureza e composição do anodo. Segundo a literatura, o mecanismo de oxidação de anodos metálicos consiste na formação de radicais hidroxila adsorvidos na superfície do anodo através da descarga de H_2O (em meio ácido) ou OH^- (em meio básico), conforme mostra a Equação 1 (SIMOND *et al.*, 1997):

Figura 5- Esquema dos processos de oxidação direta e indireta que ocorrem durante o tratamento eletroquímico: a) oxidação direta; b) oxidação indireta reversível; c) oxidação indireta irreversível (“R” equivale a um composto orgânico e “C” um reagente).

Fonte: Adaptado de GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos**. 2009. 128f. Tese (Doutorado)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Os anodos podem ser classificados como ativos e não ativos. Os anodos ativos favorecem a oxidação parcial e seletiva de compostos orgânicos, em virtude da forte interação entre o óxido e os radicais hidroxila adsorvidos, fazendo com que ocorra a transferência do radical hidroxila para a estrutura do óxido metálico, formando óxidos superiores, conforme mostra a Equação 2. Podem-se citar como exemplos de anodos ativos os ADEs de RuO_2 e IrO_2 .

O par redox MO_x/MO_{x+1} pode atuar como mediador da oxidação seletiva em anodos ativos, de acordo com a Equação 3:

Nos anodos não ativos não ocorre a formação de óxidos superiores e os radicais hidroxila estão fracamente adsorvidos, conhecidos como oxigênio fisicamente adsorvido, e os

íons metálicos oxidados podem provocar a oxidação não seletiva de compostos orgânicos e levar à sua completa mineralização, conforme mostra a Equação 4:

Os anodos dimensionalmente estáveis (ADE) têm sido utilizados com frequência em processos de oxidação eletroquímica. Eles são constituídos de um suporte metálico, geralmente titânio, sobre o qual é depositada por decomposição térmica, uma mistura de óxidos eletrocondutores (TRASATTI, 2000). A adesão da mistura de óxidos ao suporte metálico, ocorre em virtude da formação de uma camada de TiO_2 a partir do titânio metálico, durante a calcinação da mistura precursora (GUOTING *et al.*, 2009). Dentre a mistura de óxidos metálicos industriais, destacam-se o RuO_2 e TiO_2 , onde o rutênio é o agente catalítico e o titânio fornece a estabilidade mecânica.

Na literatura é possível encontrar-se uma diversidade de trabalhos de degradação eletroquímica, nos quais o cloreto de sódio é amplamente utilizado como eletrólito-suporte. Dentre eles, pode-se citar o estudo de degradação do inseticida metil paration, realizado por Vlyssides e colaboradores (2004), que submeteram o composto orgânico a uma eletrólise de 2 horas, aplicando-se uma densidade de corrente de $0,56 \text{ A cm}^{-2}$, mantendo-se constante a temperatura de 45°C e utilizando-se um anodo de Ti/Pt e 20 g L^{-1} de cloreto de sódio como eletrólito suporte. Nestas condições, os pesquisadores conseguiram obter a completa remoção do inseticida do sistema aquoso, porém, não alcançaram sua completa mineralização.

Malpass *et al.* (2009) compararam a degradação eletroquímica e fotoeletroquímica de 20 mg L^{-1} do inseticida carbaril, usando-se um eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial e eletrólito-suporte de NaCl e Na_2SO_4 , e chegaram a conclusão que o melhor processo para oxidar o inseticida é através do método fotoquímico na presença de NaCl , em virtude da formação de espécies eletro-oxidantes na superfície do eletrodo. Os autores conseguiram uma remoção de 88% do inseticida no processo fotoquímico, ao aplicar uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} e de 100% à uma densidade de corrente de 80 mA cm^{-2} .

De acordo com Guoting *et al.* (2009) a utilização de ADE em meios que contenham íons cloretos é bastante eficiente, devido à eletrogeração de espécies de cloro ativo de alto poder oxidante, como mostrado nas Equações 5-9 (RAJKUMAR; KIM, 2006) :

Figura 6- Dependência das espécies de cloro (HClO/OCl⁻) em função do pH da solução.

Fonte: FENG, Y. SMITH, D.W.; BOLTON, J.R. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light. **Journal Environment Engineer Science**, v. 6, p. 277-284, 2007.

A formação destas espécies de cloro ativo são dependentes do pH da solução. Na **Figura 6**, são apresentadas as espécies que são predominantes a uma temperatura de 25°C. É possível notar, que o pH abaixo de 5 favorece o HClO, enquanto que no pH acima de 10 a espécie predominante é OCl⁻ (FENG et al., 2007).

Nesse contexto, a utilização do Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ comercial no estudo de degradação de compostos orgânicos em meio de NaCl mostra-se promissor, uma vez que, as espécies de cloro livre ajudam a potencializar a remoção da substância orgânica.

1.5 Técnicas Utilizadas no Processo Eletroquímico

As técnicas usadas neste estudo foram: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios-X (EDX), voltametria cíclica (VC), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e carbono orgânico total (COT). O MEV, EDX e a VC foram utilizadas para se caracterizar o eletrodo de trabalho, o Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ comercial enquanto que o CLAE

e o COT foram utilizados para se avaliar a oxidação dos compostos orgânicos após o processo eletroquímico.

1.5.1 Técnicas para Caracterizar o Eletrodo

1.5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é utilizado para se determinar a morfologia do eletrodo. Esta técnica consiste na incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra, provocando a emissão de seus elétrons com espalhamento de energia, que são convertidos em sinal elétrico. As imagens formadas apresentam altíssimas ampliações e alta resolução, permitindo a interpretação imediata, em virtude da comparação entre a imagem obtida e as características reais da amostra.

1.5.1.2 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

O EDX é usado para se determinar a composição química da amostra.

Esta técnica promove a excitação dos elétrons presentes na amostra, através da incidência de um feixe de elétrons, fazendo com que alcancem estados energéticos mais elevados. Quando estes elétrons retornam ao estado fundamental, liberam energia na região dos raios-X. Então, o detector instalado na câmara do MEV mede as energias dos elétrons, determinando-se quais elementos químicos estão presentes nas amostras.

1.5.1.3 Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica fornece informações sobre as reações que ocorrem na interface eletrodo|solução, como por exemplo, as transições do par redox no estado sólido do material eletródico, mudanças da área eletroquimicamente ativa, reversibilidade da reação e mecanismo de transferência de elétrons. Essa técnica consiste na aplicação de um intervalo de potenciais no eletrodo de trabalho, onde ocorre mudança no sentido de varredura. A variação da corrente no processo é dependente do potencial aplicado (MABBOTT, 1983).

1.5.2 Técnicas para Análises dos Compostos Orgânicos

1.5.2.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência é um dos métodos analíticos mais utilizados para fins qualitativos e quantitativos. O princípio do CLAE é a separação de compostos químicos, por meio de uma fase estacionária constituída de partículas sólidas empacotadas em uma coluna, a qual é atravessada pela fase móvel. As forças físicas e químicas (interação

dipolo induzido, força de van der Waals, ligações de hidrogênio) que atuam sobre o soluto e as duas fases são responsáveis pela separação individual dos solutos (LANÇAS, 2009).

1.5.2.2 Carbono Orgânico Total (COT)

O COT é uma medida indireta da presença de átomos de carbono em água, sem qualquer informação sobre a natureza e a estrutura da matéria orgânica.

Essa metodologia baseia-se na oxidação quantitativa da matéria orgânica contida na solução e na medição de CO₂ produzido, que é estequiometricamente correlacionada com o COT (VISCO; CAMPANELLA; NOBILI, 2005).

O COT é medido, subtraindo-se o valor de carbono inorgânico (CI) a partir do valor de carbono total (CT) medido, conforme mostra a Equação 10 (VISCO; CAMPANELLA; NOBILI, 2005):

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (10)$$

1.6 Planejamento Fatorial

De acordo com Pereira Filho (2015), o planejamento fatorial tem como função identificar dentre um número elevado de variáveis, aquela ou aquelas que apresentam maior importância ou efeito sobre a resposta em questão. Além disso, permite observar as interações sinérgicas ou antagônicas entre as variáveis; ajuda a prever antecipadamente quantos experimentos deverão ser realizados para alcançar determinado objetivo, e consequentemente, gera menos resíduos químicos, contribuindo assim, com os princípios da química verde.

As combinações utilizadas para realizar as análises experimentais, são dadas por: $N = I^m$, onde, N = número total de combinações; I = número de níveis; m = número de variáveis independentes.

Vale ressaltar, que o número de experimentos varia exponencialmente com o aumento do número de variáveis. Todavia, quando o número de variáveis é elevado (≥ 5) pode-se utilizar o planejamento fatorial fracionário.

As variáveis recebem codificações adotadas convencionalmente em uma escala entre -1 e +1, para representar os níveis baixo e alto. Essa codificação é importante, pois ela atribui a mesma relevância a todas as variáveis, independentemente do seu valor original. Outro importante fator é realizar os experimentos de forma aleatória para minimizar os erros sistemáticos.

CAPÍTULO II

EXPERIMENTAL

Este capítulo fornece informações sobre os reagentes e equipamentos utilizados no decorrer deste trabalho. Além disso, descreve o planejamento fatorial utilizado para realizar os experimentos de degradação eletroquímica e a metodologia aplicada para as análises de caracterização do ADE e dos herbicidas.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica Interfacial (*LEqI*) no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP).

2.1 Reagentes

Acetonitrila (C_2H_3N , 99,9% - Panreac), ácido clorídrico (HCl, 37% - Qhemis), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 96% - Panreac), alaclor ($C_{14}H_{20}ClNO_2$, 99,2% - Sigma Aldrich), atrazina ($C_8H_{14}ClN_5$, 99,1% - Sigma Aldrich), cloreto de sódio (NaCl, 99,8% - Sigma Aldrich), hidróxido de sódio (NaOH, 99,8% - Sigma Aldrich) e água deionizada (sistema Milli-Q[®] Academic Milipore - resistividade nominal 18 m Ω). Todos os reagentes químicos empregados nesse estudo foram utilizados sem purificação prévia.

2.2 Equipamentos

Agitador Magnético (Corning, modelo PC-400); Balança analítica (Denver Instrument, modelo APX-200); Banho Ultratermostato (Nova Ética, modelo 521/D); cromatógrafo a líquido (Shimadzu, modelo LC-10ADVP); analisador de carbono (Shimadzu, modelo TOC-VCPH Total Organic Analyser); pHmetro (Corning, modelo 430) ; Potenciostato/galvanostato (Autolab, modelo PGSTAT128).

Tabela 6 - Variáveis estudadas e seus respectivos níveis

Variáveis	(-1)	0	(1)
$j(\text{mA cm}^{-2})$	10	20	30
$C_{\text{NaCl}}(\text{g L}^{-1})$	0,05	0,1	0,15

Tabela 7 - Ordem aleatória dos experimentos, contendo as variáveis codificadas entre os níveis -1 e 1

Experimentos	$j(\text{mA cm}^{-2})$	$C_{\text{NaCl}}(\text{g L}^{-1})$
8	1	0
1	-1	-1
5	0	0
3	-1	1
10	0	0
2	-1	0
11	0	0
6	0	1
9	1	1
7	1	-1
4	0	-1

2.3 Planejamento Fatorial

Os experimentos de degradação eletroquímica do herbicida alaclor foram realizados com base em um planejamento fatorial com ponto central, do tipo 3^2 , cujo número mínimo de experimentos é 9. As análises no ponto central foram realizadas com duas réplicas, totalizando assim, 11 experimentos.

As variáveis independentes investigadas neste estudo foram a densidade de corrente (mA cm^{-2}) e a concentração do eletrólito suporte cloreto de sódio (NaCl em g L^{-1}), como mostrado na **Tabela 6**.

Com o auxílio do *software* Statistica7[®] foi obtida uma nova tabela contendo os valores dos níveis codificados, adotando-se convencionalmente os números -1, 0 e 1 para os níveis baixo, central e alto, como é possível observar na **Tabela 7**. De acordo com Pereira Filho (2015), essa codificação é importante, pois ela atribui a mesma relevância para todas as variáveis, haja visto, que todas passam a ser descritas em uma única escala entre -1 e 1 independentemente do seu valor original. Os ensaios foram realizados em ordem aleatória, conforme as combinações geradas pelo *software*.

Neste trabalho, foram adotadas como variáveis-resposta a porcentagem de mineralização e remoção do herbicida alaclor. No *software* Statistica7[®] foram gerados as superfícies-resposta e os gráficos de Pareto com o objetivo de se analisar o efeito destes parâmetros reacionais (concentração do eletrólito e densidade de corrente) sobre o processo de degradação eletroquímica do herbicida. No ponto ótimo obtido a partir destes experimentos, estudou-se a degradação eletroquímica da mistura de herbicidas alaclor e atrazina, haja visto, que esta mistura é comercializada com o objetivo de potencializar o efeito do herbicida. Além disso, realizou-se também a degradação da atrazina, cuja finalidade era observar o comportamento isolado deste herbicida.

2.4 Caracterização do Anodo Dimensionalmente Estável (ADE) - *ex situ*

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), foram realizadas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP), com o intuito de observar a morfologia e determinar a composição dos óxidos presentes no recobrimento do anodo dimensionalmente estável (ADE).

2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da superfície do ADE, foi realizada em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, Inglaterra) com detector OXFORD (modelo 7060), operando com feixe de elétrons de 20 kV, corrente de 2,82 A e “I probe” de 200 pA.

2.4.2 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A análise de EDX foi feita em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 300), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm² quadrado, acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, Inglaterra). Utilizou-se padrão de cobalto para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, “dead time” de 30%, corrente de 2,82 A e “I probe” de 2,5 nA.

2.5 Caracterização do Anodo Dimensionalmente Estável (ADE) - *in situ*

2.5.1 Voltametria Cíclica

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados para fornecer informações qualitativas das reações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo|solução.

Os experimentos foram feitos em uma célula eletroquímica com capacidade de 50 mL, conforme mostrado na **Figura 7**, utilizando-se o potenciostato/galvanostato, um anodo dimensionalmente estável (ADE- doado pela empresa De Nora do Brasil) circular com 1 cm² de área geométrica e composição de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ como eletrodo de trabalho, um contra eletrodo de titânio com área de 2 cm², posicionado paralelamente ao ADE e um eletrodo normal de hidrogênio (ENH), que foi usado como eletrodo de referência. As soluções de NaCl, nas seguintes concentrações: 0,05, 0,1 e 0,15 mol L⁻¹, foram utilizadas como eletrólito suporte na ausência e presença do herbicida alaclor com concentração de 100 mg L⁻¹. Os voltamogramas foram registrados em um intervalo de 0,4 a 1,6 V, com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

2.6 Reator Eletroquímico Utilizado para os Estudos de Degradação

As degradações do herbicida alaclor foram realizadas em uma célula de fluxo do tipo filtro-prensa (**Figura 8**) constituída por um anodo dimensionalmente estável (ADE) com 14 cm² de área geométrica e composição de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, um contra eletrodo de titânio com 14 cm², um eletrodo normal de hidrogênio (ENH) como eletrodo de referência e uma membrana catiônica Ionac (MC- 3470) imersa em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ para realizar o contato elétrico entre a célula eletroquímica e o eletrodo de referência. Além disso, utilizou-se uma bomba peristáltica para passar a solução eletrolítica através da célula.

O volume das soluções usadas para o estudo da degradação eletroquímica do herbicida alaclor (100 mg L⁻¹) foi de 200 mL. Alguns parâmetros foram mantidos constantes, tais como:

Figura 7 - Célula eletroquímica em batelada utilizada para as análises de voltametria cíclica.

Fonte: Adaptado de FORNAZARI, A.L.T. **Tratamento eletroquímico de resíduos industriais contendo misturas de fenol e formaldeído**. 2009. 85f. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Figura 8- Esquema da célula em fluxo para degradações eletroquímicas e fotoeletroquímicas: a) célula eletroquímica; b) visão expandida: 1) placa de aço inoxidável, 2) placa de teflon, 3) espaçador de viton®, 4) contra-eletrodo de titânio, 5) membrana catiônica, 6) eletrodo de trabalho, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial.

Fonte: Adaptado de MALPASS, G. R. P.; MIWA, D.W.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A.J. SnO_2 -based materials for pesticide degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 145-151, 2010.

temperatura em 25°C, pH inicial 3 e a vazão de 130 ml min⁻¹. Então, realizou-se o estudo de concentração do eletrólito (NaCl: 0,05, 0,1 e 0,15 g L⁻¹) e densidade de corrente (10,20 e 30 mA cm⁻²).

2.7 Carbono Orgânico Total (COT)

Esta análise tem por objetivo estabelecer o teor conteúdo de matéria orgânica na solução, antes e após o tratamento, monitorando o processo de mineralização do composto orgânico em função do tempo de tratamento.

A porcentagem de mineralização é calculada conforme mostra a equação:

$$(\%) \text{ mineralização} = \frac{COT_t}{COT_0} \times 100 \quad (11)$$

onde: COT₀ e COT_t: corresponde aos valores de COT inicial e final.

O carbono orgânico total foi determinado em um aparelho modelo TOC-VCPH Total Organic Analyser da Shimadzu.

2.8 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) tem o intuito de se determinar a degradação das substâncias orgânicas. As análises foram realizadas em um cromatógrafo a líquido (Shimadzu, modelo LC- 10ADVP) com detector UV (Shimadzu, modelo 10AVP), ligados em série e uma coluna C-18 de fase reversa (Coluna SB- C18 da Zorbax, partículas de 5 µm e dimensões 25 cm x 4,6 mm).

Nas análises cromatográficas do herbicida alaclor, o eluente usado na fase móvel, em modo isocrático, foi acetonitrila e água, na proporção 70:30 (em volume), operando-se com o fluxo de 1 mL min⁻¹, à temperatura de 40°C com detecção em 210 nm. O mesmo método cromatográfico foi utilizado para se determinar a concentração da atrazina e da mistura dos herbicidas alaclor e atrazina durante as eletrólises no ponto ótimo dos experimentos.

2.9 Extração em Fase Sólida (EFS)

A técnica de EFS foi realizada utilizando-se um cartucho Sep-Pak com fase estacionária C₁₈, com capacidade volumétrica de 3 mL. A ativação do cartucho foi feita eluindo-se 5 mL de acetonitrila, seguida de 5 mL de água. Logo após, a amostra contendo o analito (herbicida e/ou herbicidas) foi adicionada. A recuperação das amostras a serem submetidas à análise de CLAE-EM foi feita, utilizando-se 1 mL de acetonitrila.

Tabela 8 - Parâmetros utilizados no espectrômetro de massas por *electrospray* na análise das amostras dos herbicidas (alaclor e atrazina) antes e após o tratamento eletroquímico

Parâmetros	Valor
Voltagem <i>electrospray</i>	3,7 kV no modo positivo
Pressão do gás de nebulização	75 psi
Fluxo do gás auxiliar	20 mL min ⁻¹
Temperatura do aquecedor	500°C
Temperatura do capilar	400°C

2.10 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada ao Detector de Massas (CLAE-EM)

A análise de cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massas foi realizada na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP), com o intuito de se identificar os intermediários e/ou produtos finais da degradação eletroquímica do alaclor e da atrazina. Esta análise foi realizada em um cromatógrafo a líquido (Thermo Scientific Accela 1250 Pump) conectado ao espectrômetro de massas de alta resolução LTQ-Orbitrap Velos (Thermo Fisher Scientific).

Para esta análise, utilizou-se uma coluna cromatográfica C-18 de fase reversa (Coluna SB- C18 da Zorbax, dimensões 25 cm x 4,6 mm). A eluição foi feita em modo isocrático com água Milli-Q (18 mΩ, à 25°C), utilizando-se como eluente na fase móvel acetonitrila e água 70:30 (em volume), sendo que a água foi acidificada com 1% de ácido fórmico. A vazão utilizado foi de 1 mL min⁻¹, o volume de amostra injetado foi de 10 µL, e o tempo total da corrida cromatográfica foi de 10 minutos (**Tabela 8**). A fonte de ionização utilizada no espectrômetro de massas foi o *electrospray* (ESI), operando em modo positivo, para se obter a ionização dos compostos orgânicos a partir do acréscimo de um próton [R-H]⁺. O *software* utilizado para auxiliar na identificação dos intermediários e/ou produtos finais das degradações dos herbicidas foi o Thermo Xcalibur Qual Browser.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos no decorrer desta pesquisa e sua respectiva discussão. A princípio foram realizadas as análises de caracterizações do ADE comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ a fim de se determinar sua morfologia, composição dos óxidos e as reações que ocorrem na interface do eletrodo|solução. A seguir foram determinadas as variáveis (concentração do eletrólito e densidade de corrente) a serem estudadas, via planejamento fatorial, com o intuito de verificar o efeito destes parâmetros sob o sistema de degradação eletroquímica do herbicida alaclor. Após estabelecer o ponto ótimo para os experimentos de degradação do alaclor, foram realizados mais dois ensaios de degradação eletroquímica, um contendo a mistura de herbicidas alaclor e atrazina e outro apenas com a atrazina. Para finalizar este trabalho, realizou-se a identificação dos produtos intermediários e/ou finais dos herbicidas atrazina e alaclor no processo eletroquímico utilizando-se da técnica de CLAE acoplada a espectrometria de massas.

3.1 Caracterização do Anodo Dimensionalmente Estável (ADE) - *ex situ*

3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para se determinar as características morfológicas do anodo dimensionalmente estável (ADE) de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, utilizado como eletrodo de trabalho nesse estudo. As micrografias com ampliação de 5000 vezes foram obtidas de um eletrodo novo, depois do tratamento de limpeza por meio da técnica de cronopotenciometria e após os ensaios de degradação, como é mostrado na **Figura 9**.

Figura 9 - Micrografias do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial: a) sem uso prévio; b) após tratamento para limpeza; c) após as eletrólises.

Nas imagens obtidas (**Figura 9**), é possível perceber que a superfície do ADE apresenta aspecto de “barro- rachado”, contendo várias microfissuras. De acordo com a literatura, isto é ocasionado em virtude de choques térmicos durante a etapa de calcinação do eletrodo e é uma característica típica destes materiais. Além disso, a vantagem de eletrodos que apresentam essa morfologia, em comparação a um eletrodo liso, é a maior área eletroquimicamente ativa, pois a presença dessas rachaduras permite o acesso do eletrólito à parte mais interna do eletrodo (MALPASS, 2004). Na literatura são relatados diversos trabalhos nos quais o eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ foi utilizado em virtude de sua estabilidade mecânica e atividade catalítica. Dentre eles podem-se citar o de Pelegrini *et al.* (1999), no qual é apresentado o desenvolvimento de um anodo dimensionalmente estável de titânio revestido com óxido de rutênio e o de Malpass *et al.* (2006), no qual é apresentado um estudo comparativo entre o uso de um eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ e um ADE de mesma composição produzido artesanalmente no laboratório. Ambos os trabalhos apresentaram avaliações da eficiência do eletrodo através da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos.

Na **Figura 10** é possível observar as micrografias dos eletrodos utilizados pelos autores, concluindo assim que é equivalente ao resultado alcançado nesta pesquisa. Vale ressaltar, que os eletrodos utilizados neste trabalho são comerciais e foram fornecidos pela empresa DeNora Brasil.

3.1.2 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A análise de EDX foi realizada para identificar a composição química dos óxidos presentes na superfície do eletrodo de ADE. Esta análise foi feita em um ADE sem uso prévio, após o condicionamento drástico e ao final dos experimentos de degradação eletroquímica. A **Tabela 9** contém os dados referentes à composição nominal e elementar do eletrodo nos diferentes momentos.

Segundo os dados apresentados, é possível concluir que não houve uma alteração significativa dos óxidos presentes no recobrimento do eletrodo nos diferentes momentos e, que mesmo após vários ensaios de degradação, a porcentagem de rutênio e titânio permaneceu próxima à composição nominal fornecida pela empresa DeNora Brasil, evidenciando assim, a durabilidade destes eletrodos.

Figura 10 - Micrografia do eletrodo de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$: a) produção artesanal utilizado por Pelegrini *et al.* (1999) e b) comercial utilizado por Malpass *et al.* (2006).

Fontes: PELEGRINI *et al.* (1999); MALPASS *et al.* (2006).

Tabela 9 - Dados da composição nominal e atômica do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial

ADE	Ru		Ti	
	(% nominal)	(% elemento)	(% nominal)	(% elemento)
Sem uso prévio	30	32,21	70	67,79
Após cronopotenciometria	30	26,96	70	73,04
Após degradações	30	22,20	70	77,80

3.2 Caracterização do Anodo Dimensionalmente Estável (ADE) - *in situ*

3.2.1 Caracterização por voltametria cíclica em H_2SO_4

A caracterização *in situ* do ADE foi feita por voltametria cíclica em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no intervalo de potencial de 0,4 a 1,6 V, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . A seguir, o eletrodo foi submetido ao tratamento cronopotenciométrico com densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} durante 30 minutos em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A **Figura 11** mostra os voltamogramas cíclicos registrados antes e depois do tratamento por cronopotenciometria. Por

meio da imagem, é possível se observar um aumento na carga voltamétrica referente à reação de desprendimento de oxigênio e da área eletroquimicamente ativa do eletrodo após o tratamento por cronopotenciometria. Segundo Rossi *et al.* (2009), o aumento na corrente da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) após o tratamento indica a hidratação de sítios ativos mais internos e por consequência o aumento da área eletroquimicamente ativa. A cronopotenciometria é utilizada como uma técnica de limpeza e ativação, pois ela impede a adsorção de filmes orgânicos na superfície do eletrodo mantendo o limpo e evitando mudanças na área eletroativa interna. Por essa razão, aconselha-se que esta seja realizado antes das eletrólises.

Segundo Rossi (2009), os voltamogramas obtidos de um ADE $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ apresentam duas regiões distintas referentes às transições do estado de oxidação do rutênio presente no recobrimento do eletrodo. A primeira transição encontra-se no intervalo de potencial entre 0,5 e 1 V (V vs. ENH) e corresponde a transição no Ru (III) /Ru(IV) e a segunda, encontra-se no intervalo de 1,1 a 1,3 V (V vs. ENH) e está associado a transição de Ru(IV) /Ru(V). Além disso, é importante destacar que em potenciais acima de 1,4 V (V vs. ENH) ocorrem as reações de desprendimento de oxigênio (RDO) e que são caracterizadas por aumento da corrente. Os resultados obtidos também estão de acordo com os encontrados por Parra (2013), que utilizou também um eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial.

Na **Figura 12** e **Tabela 10** são apresentados os resultados obtidos para a carga voltamétrica anódica (q_a) e catódica (q_c) em função da variação da velocidade de varredura do sistema. A razão entre q_a/q_c permite determinar se as transições do par redox no estado sólido apresentam uma boa reversibilidade. Ou seja, o resultado obtido para a razão entre as cargas anódica e catódica calculada a partir dos voltamogramas nas diferentes velocidades de varredura (10, 20, 30,40 e 50 mV s^{-1}), indicam que no intervalo de potencial estudado (0,4 a 1,6V), há uma boa transição do par redox. De um modo geral, a literatura descreve que o eletrodo se comporta como um capacitor, podendo ser carregado e descarregado reversivelmente ($q_a/q_c = 1$) sem qualquer grande alteração estrutural (PELEGRINO *et al.*, 2002).

Figura 11- Voltamograma cíclico do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial (—) antes e (—) após o tratamento por cronopotenciometria em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Figura 12 - Voltamograma cíclico do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial em diferentes velocidades de varredura: (—) 10, (—) 20, (—) 30, (—) 40 e (—) 50 mV s^{-1} em meio de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Tabela 10 - Razão entre as cargas anódicas e catódicas em função da variação da velocidade de varredura no intervalo potencial de 0,4 a 1,6 V vs. ENH em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}

v (mV s^{-1})	q_a (C cm^{-2})	q_c (C cm^{-2})	q_a/q_c
10	0,222	0,223	0,99
20	0,129	0,131	0,98
30	0,099	0,100	0,99
40	0,085	0,085	1,00
50	0,064	0,065	0,98

3.2.2 Caracterização por voltametria cíclica em eletrólito suporte de NaCl com concentrações de 0,05, 0,1 e 0,15 g L^{-1} na ausência e presença do herbicida alaclor

As **Figuras 13 e 14** mostram o comportamento voltamétrico do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial em meio de NaCl na ausência e presença do herbicida alaclor. Nos voltamogramas, é possível observar que não houve o surgimento de picos adicionais na varredura anódica ou catódica, tanto nos voltamogramas contendo apenas o NaCl em suas diferentes concentrações, quanto nos perfis voltamétricos de NaCl na presença de alaclor. Os voltamogramas mostram que no intervalo potencial de 0,4 V a 1,2 V não ocorreu alteração significativa da corrente, mas que em potenciais acima de 1,2V ocorreu um rápido aumento da corrente, caracterizando o início da reação de desprendimento de oxigênio. Além disso, é possível observar que a adição do herbicida ao eletrólito suporte influenciou a reação de desprendimento de oxigênio, provocando sua diminuição em comparação ao voltamograma contendo apenas o cloreto de sódio, como pode ser observado na **Figura 15**. A diminuição da corrente anódica após a adição do alaclor é um indicativo de que o herbicida e/ou possíveis subprodutos gerados entre a reação do composto orgânico e do cloro presente no meio reacional adsorveram-se na superfície do eletrodo, levando à obstrução de sítios ativos.

Figura 13 - Voltamograma cíclico do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial em meio de NaCl (—) 0,05, (—) 0,1 e (—) 0,15 g L^{-1} , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 14- Voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial em meio de NaCl (—) 0,05, (—) 0,1 e (—) 0,15 g L^{-1} na presença de 100 mg L^{-1} do herbicida alaclor, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 15- Voltamograma cíclico de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial em meio de NaCl de $0,15 \text{ g L}^{-1}$ na (—) ausência e (—) presença de 100 mg L^{-1} do herbicida alaclor, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

3.3 Curva Analítica para o Alaclor

A curva analítica para o alaclor (**Figura 16**), realizada em 210 nm, foi feita em triplicata no intervalo de concentração de $0,1$ a 100 mg L^{-1} , utilizando-se da técnica de CLAE.

3.4 Estudo da Degradação Eletroquímica do Alaclor

Todos os experimentos de degradação foram realizados mantendo-se constante a temperatura de 25°C , a vazão de 130 mL min^{-1} e o pH inicial em 3. A concentração inicial de alaclor utilizada nos experimentos foi de 100 mg L^{-1} .

Os ensaios de eletrólise do herbicida foram realizados através do planejamento fatorial do tipo 3^2 com ponto central, variando-se a densidade de corrente (10 , 30 e 50 mA cm^{-2}) e concentração do eletrólito suporte ($0,05$, $0,1$ e $0,15 \text{ g L}^{-1}$). Vale ressaltar que todos os experimentos de degradação foram feitos obedecendo às combinações e aleatoriedade gerada pelo *software* Statistica7[®], conforme descrito anteriormente.

Figura 16 - Curva analítica do herbicida alaclor ($\lambda = 210$ nm) obtida por CLAE no intervalo de concentração de 0,1 a 100 mg L⁻¹.

As variáveis-resposta utilizadas para se determinar o ponto ótimo destes experimentos foram a remoção do herbicida, determinada por CLAE, e a mineralização do composto analisada por COT.

A **Tabela 11** mostra os resultados obtidos para as porcentagens de remoção e mineralização do herbicida. Por meio desses resultados foi possível avaliar o efeito das variáveis investigadas e determinar quais eram estatisticamente significativas (95% de confiança).

Na **Figura 17** observam-se as superfícies-resposta geradas pelo planejamento fatorial 3² com ponto central a partir dos resultados obtidos para porcentagem de remoção da concentração e mineralização do composto. Nota-se que, à medida que se aumentou a concentração do eletrólito suporte e a densidade de corrente houve um aumento tanto na remoção quanto na mineralização do composto orgânico. Entretanto, este aumento foi mais evidente para superfície-resposta de mineralização do alaclor. Assim, o ponto ótimo dos experimentos de degradação eletroquímica do herbicida, segundo o *software* Statistica7[®], encontra-se no valor de concentração do eletrólito 0,15 g L⁻¹ e densidade de corrente de 50 mA cm⁻².

Figura 17 - Superfície resposta obtida para a degradação eletroquímica do alaclor após o estudo das variáveis densidade de corrente (10, 30 e 50 mA cm⁻², cujos níveis são: -1, 0 e 1) e concentração do eletrólito suporte NaCl (0,5, 0,1 e 0,15 g L⁻¹, cujos níveis são: -1, 0 e 1) com base nos resultados referentes à: a) remoção e b) mineralização.

Figura 18 - Superfície-resposta mostrando os valores críticos ($j = 44 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{\text{NaCl}} = 0,13 \text{ g L}^{-1}$) para a degradação do alaclor.

A **Figura 18** mostra o gráfico com os valores críticos para os experimentos com o alaclor. Entretanto estes valores não foram utilizados, devido ao maior valor de consumo energético, o qual será discutido mais adiante neste capítulo. O gráfico de Pareto confirmou que as variáveis estudadas, concentração do eletrólito suporte e densidade de corrente, são significativas para o intervalo de 95% de confiança, conforme está apresentado na **Figura 19**.

Figura 19 - Gráfico de Pareto para a degradação eletroquímica do alaclor a partir das variáveis densidade de corrente (10, 30 e 50 mA cm⁻²) e concentração do eletrólito suporte NaCl (0, 05, 0, 1 e 0,15 g L⁻¹) com base nos resultados referentes à: a) remoção e b) mineralização.

Tabela 11 - Valores de porcentagem de remoção e mineralização do alaclor obtidos a partir dos experimentos de degradação eletroquímica

Experimento	j (mA cm ⁻²)	C_{NaCl} (g L ⁻¹)	Remoção (%)	Mineralização (%)
1	10	0, 05	84,89	19, 39
2	10	0,1	87, 96	20, 43
3	10	0,15	89, 48	21, 71
4	30	0, 05	86, 47	45, 22
5	30	0,1	87,39	70, 05
6	30	0,15	93, 06	71, 24
7	50	0, 05	88, 21	67, 54
8	50	0,1	91, 74	70, 4
9	50	0,15	93, 45	71, 6
10	30	0, 1	87, 84	67, 71
11	30	0, 1	86, 93	68, 68
Erro- padrão (%)			0, 225	1, 170

Segundo a literatura, o aumento da concentração de cloreto de sódio leva ao aumento da formação de espécies oxidantes ($\text{Cl}_2/\text{HOCl}/\text{OCl}^-$) e também aumenta a condutividade do meio reacional. Já o uso de densidades de correntes mais elevadas conduz ao aumento da quantidade destas espécies eletroquimicamente geradas a partir do cloro (MALPASS; NEVES; MOTHEO, 2006; FORNAZARI, 2009).

As **Figuras 20 e 21** mostram a variação da concentração de alaclor em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente e concentrações do eletrólito estudadas, segundo os resultados obtidos para as análises de CLAE. É possível notar por meio destes gráficos, que após os 30 minutos de eletrólise, ocorreram apenas, um leve aumento no percentual de remoção do alaclor.

A **Figura 22** exemplifica um conjunto de cromatogramas relativos a remoção da concentração do herbicida alaclor durante 2 h de eletrólise, utilizando-se eletrólito-suporte de $\text{NaCl } 0,15\text{g L}^{-1}$, densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} , $\text{pH} = 3$ e vazão do sistema de 130 mL min^{-1} , ou seja, na melhor condição estudada no decorrer desta pesquisa, que será discutido mais adiante no decorrer deste capítulo. Nos cromatogramas é possível observar o surgimento de picos, que indicam a possível formação de subprodutos de degradação.

3.4.1 Estudo da Cinética da Degradação do Alaclor

Estudos cinéticos foram realizados com intuito de se avaliar a velocidade do consumo de alaclor durante os experimentos para cada densidade de corrente, nas diferentes concentrações do eletrólito suporte. Segundo a literatura Pipi *et al.* (2014), a oxidação do alaclor obedece uma cinética de pseudo primeira ordem, logo, sua velocidade pode ser descrita da seguinte forma:

$$\frac{dC_t}{dt} = -kC_t \quad (12)$$

onde, C_t corresponde à concentração do alaclor (mg L^{-1}) no tempo t (min) e k é a constante de velocidade para oxidação do composto orgânico.

Todas as constantes cinéticas foram determinadas através dos gráficos que relacionavam o $\ln C_t/C_0$ em função do tempo de eletrólise. Os resultados obtidos se ajustaram a cinética de pseudo primeira ordem, conforme mostra o exemplo da **Figura 23**.

Figura 20 - Variação da concentração de alaclor em diferentes concentrações do eletrólito suporte: a) 0,05, b) 0,1 e c) 0,15 g L⁻¹ de NaCl em função do tempo de eletrólise nas densidades de corrente (●) 10, (●) 30 e (●) 50 mA cm⁻². C_{alaclor} = 100 mg L⁻¹, eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ comercial.

Figura 21 - Variação da concentração de alaclor em diferentes densidades de corrente: a) 10, b) 30 e c) 50 mA cm⁻², em função da concentração do eletrólito suporte (●) 0,05, (●) 0,1 e (●) 0,15 g L⁻¹. C_{alaclor} = 100 mg L⁻¹, eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ comercial.

Figura 22 - Cromatogramas nos tempos de (—) 0, (—) 5, (—) 10, (—) 20, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 80, (—) 100 e (—) 120 min durante a eletrólise ($\text{Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ em eletrólito suporte (NaCl $0,15 \text{ g L}^{-1}$ e concentração inicial de alaclor de 100 mg L^{-1}) a densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} . CLAE: coluna SB- C18 da Zorbax, $T_{\text{forno}} = 40^\circ\text{C}$, fase móvel 70:30 (v/v) acetonitrila e água, fluxo = 1 mL min^{-1} e detector de UV ($\lambda = 210 \text{ nm}$).

Figura 23 - Comportamento cinético de pseudo primeira ordem da degradação eletroquímica de 100 mg L^{-1} do herbicida alaclor ($j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e $0,05 \text{ g L}^{-1}$ de NaCl).

Figura 24 – Dependência da constante de velocidade de pseudo primeira ordem em função da densidade de corrente aplicada nas degradações eletroquímicas do alaclor utilizando o cloreto de sódio como eletrólito suporte nas concentrações de (●) 0,05, (●) 0,1 e (●) 0,15 g L⁻¹.

A **Figura 24** mostra o comportamento da constante de velocidade da degradação do alaclor em função da variação da densidade de corrente nas diferentes concentrações de cloreto de sódio estudadas nesta pesquisa. É possível notar que, embora ocorram reações paralelas, como a reação de desprendimento de oxigênio, houve um aumento da constante cinética com o aumento da densidade de corrente.

Dentre os fatores que podem ter favorecido o aumento da constante cinética, podemos citar a hidratação de sítios ativos do eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, a transferência de elétron do composto orgânico para o anodo e a formação de espécies oxidantes de cloro ativo (Cl₂/HOCl/ OCl⁻). Além disso, o aumento nos valores da constante cinética está diretamente relacionado ao aumento da densidade de corrente, pois densidades de corrente mais elevadas induzem ao aumento da formação de espécies oxidantes formadas a partir do cloro. Não apenas isso, mas o aumento da concentração de cloreto de sódio utilizado como eletrólito suporte é diretamente proporcional à formação destas espécies oxidantes formadas eletroquimicamente, favorecendo desta forma o aumento na remoção do composto orgânico estudado (PARRA, 2013).

Figura 25 - Remoção de COT nas diferentes concentrações de cloreto de sódio (●) 0,05, (●) 0,1 e (●) 0,15 g L⁻¹ em função da densidade de corrente.

3.4.2 Avaliação da Mineralização do Alaclor

A **Figura 25** exibe os resultados obtidos para análise de COT em todos os experimentos. Por meio deste gráfico, é possível observar que a porcentagem de mineralização aumentou à medida que se elevou a densidade de corrente. Este comportamento é observado para as diferentes concentrações de eletrólito estudadas (0,05, 0,1 e 0,15 g L⁻¹). Segundo Fornazari (2009), o aumento da densidade de corrente eleva a geração das espécies $MO_{(x+1)}$ e $MO_x(\bullet OH)$ que contribuem para o maior percentual de mineralização da substância orgânica. No entanto, a diferença no percentual de mineralização para as densidades de corrente mais elevada (30 e 50 mA cm⁻²) foram pequenas.

Já para uma mesma densidade de corrente, é possível notar que o aumento da concentração do eletrólito suporte levou a uma maior porcentagem de mineralização. Como mencionado anteriormente, isto ocorre, pois concentrações elevadas de cloreto de sódio produzem maiores quantidades de espécies oxidantes (Cl_2 / $HOCl$ / OCl^-) formadas na reação eletroquímica. Como consequência do acréscimo destas espécies com alto poder oxidante ao

meio reacional, tem-se a diminuição da concentração do composto orgânico presente no sistema e, sucessivamente, o aumento de sua taxa de mineralização.

3.4.3 Determinação do Consumo Energético (kW h m^{-3})

A escolha das metodologias utilizadas para o tratamento de efluentes consiste não apenas em sua eficácia, mas na relação de custo e benefício do ponto de vista tecnológico, econômico e ambiental.

Os processos que empregam o uso de corrente elétrica, como é o caso do método eletroquímico, podem representar um aumento nos custos operacionais. Por isso, a estimativa do consumo energético é de suma importância, pois através dela é possível se avaliar se o processo utilizado é ou não economicamente viável. Além disto, este parâmetro também auxilia na escolha da melhor condição de trabalho, pois eletrólises realizadas a baixas densidades de corrente podem estender-se durante uma maior quantidade de tempo, enquanto que as executadas em densidades mais elevadas podem reduzir o tempo de degradação do composto estudado. Outro fator de suma importância que pode ser avaliado é a comparação entre as diferentes concentrações de cloreto de sódio estudadas. Por estas razões, realizou-se a determinação do consumo energético para todos os experimentos de degradação eletroquímica do alaclor realizados no decorrer desta pesquisa.

O consumo energético das eletrólises pode ser expresso por meio da Energia Elétrica por Ordem ($E_{EO}/ \text{kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$). Segundo a literatura, a Energia Elétrica por Ordem ($E_{EO}/ \text{kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$) é definida como *a energia elétrica em quilowatts por hora (kW h), necessária para degradar um contaminante (C) por ordem de magnitude em 1 m³ (1000 L) de contaminante em água ou ar*, conforme mostra a equação (BOLTON *et al.*, 2001; MALPASS *et al.*, 2008).

$$E_{EO} = \frac{P.t.1000}{V.\log(C_i / C_f)}, \quad (13)$$

onde: P = potência nominal ($i(A) \times E(V)$); t = tempo (h); V = volume (L); C_i e C_f = concentrações iniciais e finais do contaminante.

É importante ressaltar que esta equação é multiplicada por um fator 1.000 para converter o volume em L para m^3 e que esta fórmula só pode ser usada se a reação química do processo obedecer à cinética de primeira ordem. No entanto, a equação foi empregada neste

Figura 26 - Consumo energético para as diferentes densidades de corrente (—) 10, (—) 30 e (—) 50 mA cm⁻² e concentrações do eletrólito NaCl (0,05, 0,1 e 0,15 g L⁻¹).

trabalho, pois a reação de oxidação do herbicida alaclor obedece a cinética de pseudo-primeira ordem.

A **Figura 26** mostra os valores de E_{EO} (kW h m⁻³ ordem⁻¹) obtidos para os experimentos de degradação eletroquímica do composto orgânico. Por meio desses resultados, é possível notar que, para uma densidade de corrente fixa, o aumento da concentração do eletrólito suporte levou a uma diminuição do consumo energético, principalmente, em virtude do menor potencial da célula (HUSSAIN, 2014). Além disso, observa-se que, para uma mesma concentração do eletrólito suporte, há um aumento concomitante do consumo energético com a densidade de corrente, por causa do aumento do potencial operacional da célula. Os comportamentos obtidos na determinação do consumo energético estão de acordo com a literatura (MALPASS *et al.*, 2006; GOMES, 2009).

Com base na superfície-resposta gerada no *software* Statistica7[®] e com os resultados obtidos para consumo energético das eletrólises, realizou-se a escolha da melhor condição de estudo para dar continuidade a esta pesquisa. Embora, as superfícies-resposta referentes aos experimentos de degradação do alaclor, indiquem o uso da densidade de corrente (50 mA cm⁻²

²) e concentração de cloreto de sódio ($0,15 \text{ g L}^{-1}$) mais elevados e o gráfico de valores críticos indicassem o uso da densidade de corrente (44 mA cm^{-2}) e concentração de cloreto de sódio ($0,15 \text{ g L}^{-1}$), é necessário levar em consideração a viabilidade econômica do processo. Sendo assim, os valores mais adequados para prosseguir com os ensaios são o uso da densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} e concentração de NaCl de $0,15 \text{ g L}^{-1}$, pois apresentam elevados percentuais de remoção e mineralização, com valores muito próximos a maior densidade de corrente empregada, porém, com menor consumo energético, sendo assim, a condição mais economicamente viável.

3.5 Estudo da Degradação Eletroquímica da Mistura de Herbicidas Alaclor e Atrazina

O herbicida alaclor têm sido comercializado por algumas empresas, como a Nortox, Monsanto e Adama Brasil S/A, em composição sinérgica com a atrazina, com o intuito de potencializar sua ação seletiva. Geralmente essa mistura é comercializada na proporção de 1:1 dos compostos orgânicos. Por isso, foi estudada a degradação eletroquímica da mistura de herbicidas na mesma proporção encontrada comercialmente na melhor condição de estudo dos experimentos de degradação eletroquímica, previamente estabelecido por meio das eletrólises para o composto alaclor isoladamente. Este estudo adicional tem por o objetivo observar o comportamento da mistura durante a degradação eletroquímica e identificar os produtos intermediários e/ou finais.

3.5.1 Caracterização por voltametria cíclica em eletrólito suporte de NaCl $0,15 \text{ g L}^{-1}$

A **Figura 27** apresenta o voltamograma da mistura de herbicidas alaclor e atrazina, enquanto que a **Figura 28** exibe o comportamento voltamétrico isolado da atrazina, ambos em meio de NaCl $0,15 \text{ g L}^{-1}$. Por meio destas figuras, é observado que o voltamograma contendo apenas cloreto de sódio leva a um aumento da corrente anódica, caracterizada pelas reações de desprendimento de oxigênio e cloro. No entanto, quando adiciona-se a mistura dos compostos orgânicos, ocorre uma diminuição da corrente anódica. Como mencionado anteriormente, isto ocorre por três razões: *i*) adsorção do composto orgânico à superfície do eletrodo, *ii*) obstrução de sítios ativos na área interna do eletrodo e *iii*) diminuição da oxidação indireta.

3.5.2 Monitoramento da Concentração da Mistura de Herbicidas Alaclor e Atrazina

A curva analítica para a mistura de herbicidas ($\lambda = 210 \text{ nm}$) foi obtida em triplicata no intervalo de concentração de $0,1$ a 100 mg L^{-1} , conforme mostram as **Figuras 29 e 30**. Os dois

Figura 27- Voltamograma cíclico do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial em $\text{NaCl } 0,15 \text{ g L}^{-1}$, (—) na ausência e (—) presença de 200 mg L^{-1} da mistura de herbicidas alaclor e atrazina.

Figura 28- Voltamograma cíclico do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial em meio de $\text{NaCl } 0,15 \text{ g L}^{-1}$, (—) na ausência e (—) presença de 100 mg L^{-1} do herbicida atrazina.

Figura 29 - Curva analítica do herbicida atrazina ($\lambda = 210$ nm) obtida por CLAE no intervalo de concentração de 0,1 a 100 mg L⁻¹.

Figura 30 - Curva analítica do herbicida alaclor ($\lambda = 210$ nm) obtida por CLAE no intervalo de concentração de 0,1 a 100 mg L⁻¹.

Figura 31 – Variação da concentração da mistura de herbicidas (●) alaclor e (●) atrazina em meio de $0,15 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$ e $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ em função do tempo de eletrólise. $C_{\text{alaclor}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{atrazina}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

herbicidas foram analisados em uma mesma corrida cromatográfica, apresentando respectivamente $t_R = 3$ para atrazina e $t_R = 5$ para o alaclor.

O estudo da degradação eletroquímica da mistura de herbicidas foi realizado na mesma proporção vendida comercialmente, 1:1 em volume. Assim, para as eletrólises, usaram-se 100 mg L^{-1} de atrazina e 100 mg L^{-1} de alaclor. Os experimentos foram realizados na melhor condição de estudo obtida por meio da degradação do alaclor isoladamente, ou seja, empregando-se $C_{\text{NaCl}} 0,15$ e $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$. A **Figura 31** mostra a variação da concentração da mistura de alaclor e atrazina em função do tempo de eletrólise, segundo os resultados obtidos por CLAE. Já a **Figura 32** mostra a diminuição dos picos referentes a atrazina e ao alaclor, ou seja, a remoção dos compostos orgânicos durante 2 horas de eletrólise. Nesta figura é possível observar a formação de picos que indicam a formação de produtos de degradação.

Nas **Figuras 33 e 34** é possível se observar que na mistura, tanto a atrazina, quanto o alaclor, apresentaram comportamento cinético de pseudo primeira ordem. Vale relembrar, que as constantes cinéticas foram determinadas através dos gráficos que relacionam o $\ln C_t/C_0$ em função do tempo de eletrólise, conforme mostra a Equação 13.

Figura 32 - Cromatogramas da mistura de alaclor e atrazina obtido nos tempos de (—) 0, (—) 5, (—) 10, (—) 20, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 80, (—) 100 e (—) 120 min durante a eletrólise ($\text{Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$, eletrólito suporte: NaCl $0,15 \text{ g L}^{-1}$, $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, CLAE: coluna SB- C18 da Zorbax, $T_{\text{forno}} = 40^\circ\text{C}$, fase móvel 70:30 (v/v) acetonitrila e água, fluxo = 1 mL min^{-1} e detector de UV ($\lambda = 210 \text{ nm}$).

Figura 33 - Comportamento cinético de pseudo primeira ordem da degradação eletroquímica de 100 mg L^{-1} do herbicida alaclor ($j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $0,15 \text{ g L}^{-1}$ de NaCl).

Figura 34 - Comportamento cinético de pseudo primeira ordem da degradação eletroquímica de 100 mg L^{-1} do herbicida atrazina ($j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $0,15 \text{ g L}^{-1}$ de NaCl).

A **Tabela 12** apresenta os resultados obtidos para porcentagem de remoção e mineralização dos compostos orgânicos na mistura de herbicidas, constante cinética e consumo energético para o processo eletroquímico empregado nos experimentos. Por meio destes resultados é possível perceber que tanto a remoção do alaclor, quanto a da atrazina na mistura de herbicidas foram significativas. Na **Figura 31** é possível notar que após 45 minutos de eletrólise tem-se a completa remoção da atrazina no meio reacional. Para degradação do alaclor isoladamente, realizada sob as mesmas condições de eletrólise da mistura de herbicidas, foi obtida uma menor taxa de mineralização, 71,24%, em comparação a oxidação da mistura de herbicidas alaclor e atrazina que foi de 82,81%. Este fator pode estar associado à formação de intermediários e/ou produtos de degradação que foram formados e consumidos durante a eletrólise. Outro fator importante que deve ser ressaltado, é que a constante cinética do alaclor na mistura é maior do que a constante obtida para a degradação eletroquímica do composto isolado ($3,564 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) nas mesmas condições de eletrólise.

Tabela 12 - Remoção e mineralização da mistura de herbicidas alaclor e atrazina, constante cinética (k) e estimativa do consumo energético (E_{EO}) para o tratamento eletroquímico de 2 horas, $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e eletrólito suporte: NaCl $0,15 \text{ g L}^{-1}$

Composto	(%) Remoção	(%) COT	$k \times 10^{-2}(\text{min}^{-1})$	$E_{EO} (\text{kW h m}^{-3} \text{ ord.}^{-1})$
Alaclor	> 99	82,81	10,256	7 076
Atrazina	> 99		7,582	

3.6 Estudo da Degradação Eletroquímica da Atrazina

Na melhor condição estudada, obtida a partir dos experimentos para o alaclor isoladamente, estudou-se também a degradação eletroquímica da atrazina, nas mesmas condições citadas anteriormente (densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} e NaCl $0,15 \text{ g L}^{-1}$). A concentração inicial da atrazina utilizada foi de 100 mg L^{-1} .

Há diversos estudos na literatura sobre a atrazina, inclusive sobre sua oxidação eletroquímica. Zaviska *et al.* (2011), por exemplo, estudaram a degradação eletroquímica de $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina utilizando-se dois diferentes tipos de anodos, um de Ti/IrO₂ e outro Ti/SnO₂. Além disso, os autores estudaram a variação do potencial, o tempo de tratamento e a variação do eletrólito-suporte (NaCl e Na₂SO₄) e concluíram que a melhor condição de seus experimentos consistia em aplicar uma corrente de 1,4 A durante 20 minutos, utilizando-se como eletrólito suporte o NaCl 1 g L^{-1} , usando-se o anodo de Ti/IrO₂, obtendo-se assim, 73% de remoção da atrazina.

O monitoramento da concentração de atrazina pode ser observado na **Figura 35**. De acordo com os resultados adquiridos por CLAE, após os 45 minutos de eletrólise, já se havia obtido a completa remoção da atrazina no meio reacional, segundo o método cromatográfico utilizado para monitorar a concentração do herbicida. O conjunto de cromatogramas referentes à oxidação da atrazina evidenciam o desaparecimento do composto orgânico e mostram o surgimento de picos, aos quais podem ser atribuídos ao surgimento de produtos intermediários e/ou finais da degradação da atrazina, conforme mostra a **Figura 36**.

Figura 35 - Monitoramento da concentração do herbicida (●) atrazina em meio de $0,15 \text{ g L}^{-1}$ NaCl e densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} em função do tempo de eletrólise. $C_{\text{atrazina}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial, CLAE: coluna SB- C18 da Zorbax, $T_{\text{forno}} = 40^\circ\text{C}$, fase móvel 70:30 (v/v) acetonitrila e água, fluxo = 1 mL min^{-1} e $\lambda = 210 \text{ nm}$.

Figura 36 - Cromatogramas da atrazina obtidos em (—) 0, (—) 5, (—) 10, (—) 20, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 80, (—) 100 e (—) 120 min de eletrólise ($\text{Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$, eletrólito suporte: NaCl $0,15 \text{ g L}^{-1}$, $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, CLAE: coluna SB- C18 da Zorbax, $T_{\text{forno}} = 40^\circ\text{C}$, fase móvel 70:30 (v/v) acetonitrila e água, fluxo = 1 mL min^{-1} e detector de UV ($\lambda = 210 \text{ nm}$)).

Figura 37 - Comportamento cinético de pseudo primeira ordem da degradação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ do herbicida atrazina ($j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e 0,15 g L⁻¹ de NaCl).

Os resultados mostram que a oxidação da atrazina obedece a cinética de pseudo primeira ordem, como pode ser visto na **Figura 37**. Vale relembrar que a constante cinética foi obtida por meio da Equação 13, conforme mencionado anteriormente.

Na **Tabela 13** podem ser observados os resultados obtidos para degradação do herbicida atrazina ao aplicar uma densidade de 30 mA cm^{-2} e utilizar o NaCl 0,15 g L⁻¹ como eletrólito. Os resultados indicam que a remoção da atrazina é maior que 99 %, embora não tenha sido alcançada a completa taxa de mineralização, o percentual de remoção de COT foi elevado ($\approx 70\%$). A cinética de degradação da atrazina isoladamente foi maior em comparação com a cinética da atrazina ($7,582 \times 10^{-2}$) obtida na degradação eletroquímica da mistura de herbicidas alaclor e atrazina.

3.7 Análise dos Subprodutos de Degradação Eletroquímica do Alaclor

As análises realizadas para identificação dos intermediários formados da degradação eletroquímica do alaclor foram feitas utilizando-se a técnica de CLAE acoplada à espectrometria de massas. É importante destacar que as alíquotas retiradas durante a degradação foram submetidas à extração em fase sólida (EFS), utilizando-se cartucho Sep-Pak C₁₈, para que então, pudesse ser realizada a análise. As amostras utilizadas para realizar

Tabela 13 - Remoção e mineralização do herbicida atrazina, constante cinética (k) e estimativa do consumo energético (E_{EO}) para o tratamento eletroquímico de 2 horas, $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e eletrólito suporte: NaCl $0,15 \text{ g L}^{-1}$

Composto	(%) Remoção	(%) COT	$k \times 10^{-2}(\text{min}^{-1})$	$E_{EO} (\text{kW h m}^{-3} \text{ ord.}^{-1})$
Atrazina	> 99	70,37	14,519	4 954

esta análise foram obtidas a partir do experimento de oxidação eletroquímica nas seguintes condições: pH 3, $C_{\text{NaCl}} 0,15 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{alaclor}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 25^\circ \text{ C}$ e 2h de eletrólise.

O espectro base ou principal que caracteriza o composto orgânico alaclor, pode ser observado na **Figura 38**. Nesta figura, o alaclor é mostrado em sua forma protonada, ou seja, $[M + H]^+$, com $m/z = 270$. A cisão parcial da ligação entre o grupo $-\text{OCH}_3$ ligado ao N, seguida da desalogenação e consequente hidroxilação, leva a formação do intermediário de $m/z = 222$ (**Figura 39**), cuja fórmula molecular é $\text{C}_{13}\text{NO}_2\text{H}_{20}$. Este composto também foi detectado por Pipi *et al.* (2014), que estudaram a degradação do alaclor por meio dos seguintes processos: oxidação eletroquímica, eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton. Este intermediário, também foi detectado por Wang e Yong (2009), no estudo de sonólise com cavitação hidrodinâmica, para promover a formação de radicais hidroxila e consequente degradação do herbicida alaclor de sistemas aquosos. Além disso, este intermediário já havia sido detectado em amostras de água em Massachusetts (POTTER; CARPENTER, 1995).

A **Figura 40** mostra o espectro do intermediário de $m/z = 284$, cuja fórmula molecular correspondente é $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{Cl}$. Segundo Pipi *et al.* (2014), a formação deste produto é caracterizada por um mecanismo puramente oxidativo, em virtude da ação dos radicais hidroxila. Vale ressaltar que a hidroxilação consiste em introduzir o radical hidroxila no composto orgânico, além de ser um dos primeiros passos para promover sua oxidação. Outra característica é que a adição de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) consegue promover a conversão de compostos lipofílicos em produtos hidrofílicos. Ou seja, no caso do alaclor, este produto de degradação apresenta maior solubilidade que o composto de origem, em virtude da maior quantidade de grupos polares presentes em sua estrutura (KIDAK; DOGAN, 2015). Logo a subsequente desmetilação, seguida da adição de H^+ , conduz a formação de outro produto de

Figura 38: Espectro de massa do alaclor, $(m/z) = 270$.

Figura 39: Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica do alaclor, referente à $(m/z) = 222$.

Figura 40: Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica do alaclor, referente à $(m/z) = 284$.

degradação do alaclor com $m/z = 270$ e fórmula molecular $C_{13}H_{17}O_3NCl$, como pode ser observado na **Figura 41**. Este produto também foi identificado por Pipi *et al.* (2014) e Wang e Youn (2009).

Neste trabalho, também foram identificados intermediários com m/z de 158 (**Figura 42**), cuja fórmula molecular proposta é $C_{11}H_{12}N$; m/z de 176 com fórmula molecular $C_{11}H_{14}ON$ (**Figura 43**) e m/z de 224 (**Figura 44**), cuja fórmula molecular correspondente é $C_{12}H_{15}OCIN$. Segundo a literatura, estes compostos são derivados da quinolina e indolina e são obtidos por meio de uma complexa clivagem de ligações, seguida por ciclização (PIPI *et al.* 2014). Os compostos orgânicos com m/z referentes à 158 e 224 também foram detectados por Qiang *et al.* (2010) em seu estudo de ozonização e O_3/H_2O_2 do alaclor.

As fórmulas moleculares apresentadas são referentes as estruturas dos compostos em sua forma protonada.

Na **Figura 45** é apresentada a uma proposta para rota de degradação do alaclor após a oxidação eletroquímica.

Figura 41: Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica do alaclor, referente à $(m/z) = 270$.

Figura 42: Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica do alaclor, referente à $(m/z) = 158$.

Figura 43: Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica do alaclor, referente à $(m/z) = 176$.

Figura 44: Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica do alaclor, referente à $(m/z) = 224$.

Figura 45: Proposta para rota de degradação do herbicida alaclor após tratamento eletroquímico de 2 horas, utilizando-se eletrodo de $\text{Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$, com densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} e eletrólito suporte de $\text{NaCl } 0,15 \text{ g L}^{-1}$.

3.8 Análise dos Subprodutos de Degradação Eletroquímica da Atrazina

A identificação dos produtos intermediários e/ou finais da degradação eletroquímica da atrazina foi feita utilizando-se a técnica de CLAE acoplada à espectrometria de massas. Assim, como mencionado anteriormente, as alíquotas retiradas durante a degradação foram submetidas a extração em fase sólida, utilizando-se cartucho Sep-Pak C_{18} , para realização desta análise.

As amostras utilizadas para realizar esta análise, foram obtidas a partir do experimento de oxidação eletroquímica nas seguintes condições: $\text{pH } 3$, $\text{C}_{\text{NaCl}} 0,15 \text{ g L}^{-1}$, $\text{C}_{\text{atrazina}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, duração de eletrólise = 2h.

O espectro de base característico da atrazina pode ser observado na **Figura 46**, na forma de seu íon molecular $[\text{M} + \text{H}]^+$, com $m/z = 216$. A descloração da atrazina, seguida por reação de hidroxilação levou a formação do intermediário com $m/z = 198$, cuja fórmula molecular proposta é de $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ClN}_5$, como é possível observar na **Figura 47**. Cheng *et al.* (2009) destaca

Figura 46: Espectro de massa da atrazina, $(m/z) = 216$.

Figura 47: Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica da atrazina, referente à $(m/z) = 198$.

em seu trabalho, que a ligação C-Cl no composto orgânico atrazina, é a que apresenta o maior comprimento de ligação, cerca de 1, 73 Å, em comparação as outras ligações presentes na estrutura, facilitando assim, a clivagem desta ligação. Segundo a literatura, este intermediário é um dos principais produtos de degradação da atrazina (JAVARONI *et al.*, 1998). A subsequente reação de desaminação, com perda total da cadeia lateral (NHCH₂CH₃), e consequente reação de hidroxilação, produz o intermediário de m/z= 171 e fórmula molecular C₆H₁₁N₄O₂, conforme mostra a **Figura 48**. Estes produtos de degradação também foram detectados por Cheng *et al.* (2009) e Khan *et al.* (2014).

Outros dois intermediários foram obtidos por meio da oxidação da atrazina. O primeiro, com m/z= 218 e fórmula molecular proposta de C₇N₅H₁₃ClO (**Figura 49**), é formado pela reação de desmetilação da atrazina, seguida por hidroxilação. Enquanto que o intermediário com m/z= 232 e fórmula molecular C₈H₁₅N₅ClO (**Figura 50**), é formado em virtude da abstração do hidrogênio, seguida pela reação de hidroxilação.

Na **Figura 51** é apresentada uma proposta para rota de degradação da atrazina, após sua oxidação eletroquímica.

3.9 Análise dos Subprodutos de Degradação Eletroquímica da Mistura de Herbicidas Alaclor e Atrazina

A identificação dos produtos intermediários e/ou finais da degradação eletroquímica da mistura de herbicidas foi realizada sob as mesmas condições citadas anteriormente, ou seja, utilizando-se a técnica de CLAE acoplada à espectrometria de massas.

No estudo da degradação da mistura, foi possível detectar dois intermediários, com m/z= 198 e fórmula molecular proposta de C₈H₁₆N₅O (**Figura 52**) e com m/z= 150 e fórmula molecular C₁₀H₁₆N (**Figura 53**). O primeiro intermediário, com m/z 198 corresponde a hidroxi- atrazina. Como mencionado anteriormente, a ligação de maior comprimento presente na estrutura da atrazina é a C-Cl (1, 73 Å), e por esta razão, sua clivagem é favorecida em comparação as outras ligações existentes no composto (CHENG *et al.*, 2009). A literatura destaca que este intermediário é um dos seus principais produtos de degradação (JAVARONI *et al.*, 1998).

Figura 48: Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica da atrazina, referente à $(m/z) = 171$.

Figura 49: Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica da atrazina, referente à $(m/z) = 218$.

Figura 50: Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica da atrazina, referente à $(m/z) = 232$.

Figura 51: Proposta para rota de degradação do herbicida atrazina após tratamento eletroquímico de 2 horas, utilizando-se eletrodo de $\text{Ti}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_2$, com densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} e eletrólito suporte de $\text{NaCl } 0,15 \text{ g L}^{-1}$.

Figura 52: Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica da mistura de herbicidas, referente à $(m/z) = 198$.

Figura 53: Espectro de massa do produto intermediário e/ou final da degradação eletroquímica da mistura de herbicidas, referente à $(m/z) = 150$.

O intermediário com $m/z = 198$ foi identificado nesta pesquisa, no estudo de oxidação do composto atrazina isoladamente, e também por Ji *et al.* (2015), que investigou a remoção do composto em meio aquoso na presença de persulfato.

O outro intermediário identificado neste trabalho foi o de $m/z = 150$, que corresponde ao composto orgânico, 2,6- dietilanilina. De acordo com a literatura, este composto é um dos produtos de degradação do alaclor, formado pela perda total de suas cadeias laterais entre as ligações N-C (CHEN *et al.* 2011). Este intermediário foi identificado apenas na mistura de herbicidas, provavelmente por que a concentração deste subproduto era muito pequena para degradação do alaclor isoladamente, ao ponto de não ser possível detectá-la, ou ainda, porque a presença da atrazina e de seus produtos de degradação interferem na constante cinética do alaclor, favorecendo a formação do 2,6- dietilanilina.

O intermediário com $m/z = 150$ já havia sido detectado no estudo de monitoramento de água em Massachusetts, realizado por Potter e Carpenter (1995). Entretanto, não foi encontrado na literatura nenhum estudo que se referisse a identificação de produtos da degradação da mistura de atrazina e alaclor, para que então pudesse ser realizada a comparação entre os resultados alcançados.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

Este estudo foi realizado utilizando-se apenas um anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ comercial, em todos os experimentos de degradação eletroquímica. Isto foi possível, devido a reativação dos sítios ativos do eletrodo por meio da técnica de cronopotenciometria. O uso exaustivo do eletrodo e a possibilidade de reativação de seus sítios ativos demonstram a durabilidade deste material já disponível comercialmente.

A oxidação dos herbicidas alaclor e atrazina usando $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em meio de NaCl é eficiente com taxa de remoção dos compostos orgânicos superior a 80% em todos os ensaios. Esta eficiência está associada a formação de espécies oxidantes de cloro formadas a partir do cloreto presente no meio reacional, além da geração de radicais hidroxila quimio-adsorvidos na superfície do anodo.

Com a utilização de planejamento fatorial de ponto central na degradação eletroquímica do alaclor, foi determinada a melhor região dos experimentos, cujos parâmetros são: $C_{\text{NaCl}} = 0,15 \text{ g L}^{-1}$ e densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} . Neste ponto foram observados os maiores valores de remoção (93,45%) e mineralização (71,6%). No entanto, levando-se em

consideração as variações das taxas de remoção e mineralização ($< 5\%$) e o consumo energético, foi determinada a melhor condição de operação utilizando-se $C_{\text{NaCl}} = 0,15 \text{ g L}^{-1}$ a densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} .

Em nenhum dos experimentos de degradação eletroquímica foi alcançada a mineralização completa dos compostos orgânicos devido principalmente ao tempo de duração estabelecido de 120 minutos. Este período de realização das eletrólises foi aparentemente insuficiente para a degradação dos subprodutos gerados. Todavia, a completa mineralização poderia ser alcançada com a realização de eletrólises exaustivas.

Na oxidação da mistura obteve-se uma taxa de mineralização de aproximadamente 83%, em relação a do alaclor e da atrazina isoladamente, realizados sob as mesmas condições de eletrólise, que foi de 71,24 e 70,4%, respectivamente. O maior valor percentual de mineralização da mistura em comparação ao alaclor e da atrazina isoladamente, está associado à formação de subprodutos de degradação durante a reação e de seu consequente consumo, como pode ser observado por meio dos cromatogramas.

A identificação dos intermediários formados durante a degradação eletroquímica é importante, pois permite que seja estabelecida uma possível rota de oxidação do composto. Além disso, esta rota permite determinar, com o uso de informações previamente coletadas/tabeladas, a formação de compostos de diferentes ecotoxicidades.

Os produtos de degradação do alaclor e da atrazina já foram identificados anteriormente e relatados na literatura, porém, as eletrólises foram realizadas sob diferentes condições reacionais da utilizada no presente estudo. Como por exemplo, o uso de anodos de DDB geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) fisio-adsorvidos que proporcionam a oxidação de espécies em solução, enquanto o eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, em meio de NaCl , gera espécies oxidantes de cloro, além de radicais hidroxila quimiossorvidos na superfície do eletrodo. Este radical pode assim atuar em moléculas que eventualmente se adsorvam sobre a superfície do eletrodo, bem como, sobre espécies de cloro.

Na mistura foram identificados dois produtos de degradação: *i*) com $m/z = 198$, previamente identificado na degradação isolada da atrazina, sendo este considerado o principal intermediário de sua oxidação; *ii*) com $m/z = 150$ que corresponde ao produto de degradação do alaclor, o qual não foi detectado anteriormente na degradação do composto isoladamente. Esta não detecção pode ser atribuída a duas razões: 1) a baixa concentração

deste intermediário no experimento contendo apenas o alaclor individualmente, ao ponto de não ser possível realizar sua identificação; 2) a ação de interferentes (atrazina e subprodutos) favorecendo a formação deste composto.

Assim, o presente estudo mostra que o processo eletroquímico é efetivo para o tratamento de resíduos de formulações de defensivos agrícolas com as seguintes considerações: *i*) o anodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{TiO}_{0,7}\text{O}_2$ utilizado tem disponibilidade comercial e sua durabilidade, podendo ser ativado periodicamente sem desgaste significativo; *ii*) os componentes das formulações se comportam como interferentes na reação de degradação de cada uma das substâncias individualmente, alterando a cinética de degradação bem como, o tempo necessário para a total degradação e eventual mineralização.

4.1 Sugestões de Trabalhos Futuros:

Devido a importância do método eletroquímico como um tratamento alternativo ou complementar, para promover a oxidação de poluentes persistentes, como os herbicidas alaclor e atrazina, tem-se como proposta futura a avaliação de alguns fatores:

- Realização de ensaios de ecotoxicidade das soluções tratadas, para avaliar se os intermediários gerados durante a degradação apresentam maior ou menor ecotoxicidade em relação ao composto de origem;
- Variação da concentração inicial dos herbicidas;
- Utilização de outros POAs (Processos Oxidativos Avançados) para oxidar os herbicidas, acoplados ou não, ao processo eletroquímico;
- Variação de outros fatores durante os ensaios de degradação, como por exemplo, temperatura, pH, eletrólito-suporte e vazão do sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resíduos de agrotóxicos em alimentos. **Revista Saúde Pública**, v. 40, n. 2, p. 361-363, 2006.

BILA, D.M.; DEZZOTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BILA, D.M.; DEZZOTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BOLOBAJEV, J.; TRAPIDO, M.; GOI, A. Improvement in iron activation ability of alachlor Fenton-like oxidation by ascorbic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 566-574, 2015.

BORRÀS, N.; OLIVER, R.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Degradation of atrazine by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. **Journal Physics Chemical A**, v.114, n. 24, p. 6613- 6621, 2010.

BOLTON, J.R.; BIRCHER, K.G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C.A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar- driven systems. Iupac Technical Report. **Pure Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 627-637, 2001.

CANALI, E.S; KRUEL, L.F.M. Respostas hormonais ao exercício. **Revista Paulista de Educação Física**, v.15, n.2, p.141-153, 2001.

CARVALHO, P.N.; BASTO, M.C.; ALMEIDA, C.M. Potential of phragmites australis for the removal of veterinary pharmaceuticals from aquatic media. **Bioresource Technology**, v. 116, p.497-501, 2012.

CHEN, C-Z.; YAN, C-T.; KUMAR, P.V.; HUANG, J.W.; JEN, J-F. Determination of alachlor and its metabolite 2,6-diethylaniline in microbial culture medium using online microdialysis enriched-sampling coupled to high-performance liquid chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n.15, p. 8078-8085, 2011.

CHENG CHEN; YANG, S.; GUO, Y.; SUN, C.; GU, C.; XU, B. Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: products and pathways. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 675-684, 2009.

CHEMICAL BOOK. **Atrazine basic information**. 2008. Disponível em <http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB6349448_EN.htm>. Acesso em: 05 nov. 2015.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11, p. 1857-1862, 1994.

CRISP, T.M.; CLEGG, E.D.; COOPER, R.L. **Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis**. 1997. Disponível em: < <http://infohouse.p2ric.org/ref/07/06070.pdf> >. Acesso em: 02 nov. 2015.

DORDIO, A.V.; BELO, M.; TEIXEIRA, D.M.; CARVALHO, A.J.P.; DIAS, C.M.B.; PICÓ, Y.; PINTO, A.P. Evaluation of carbamazepine uptake and metabolism by *typha* spp., a plant with potential use in phytotreatment. **Bioresource Technology**, v.102, 7827-7834, 2011.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **EDSTAC conceptual framework**. 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/endo/pubs/edstac/chap3v14.pdf>>. Acesso em: 16 dez. 2015.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **About pesticides**. 2015. Disponível em: < <http://www.epa.gov/pesticides/about/> >. Acesso em: 16 mar. 2015.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Registration eligibility decision (RED) alachlor**. 1998. Disponível em:< <http://www.epa.gov/opp00001/reregistration/REDs/0063.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2015.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Decision documents for atrazine**. 2003. Disponível em:< http://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/atrazine_combined_docs.pdf>. Acesso em: 05 nov. 2015.

FENG, Y. SMITH, D.W.; BOLTON, J.R. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl-) with 254 nm ultraviolet light. **Journal Environment Engineer Science**, v. 6, p. 277-284, 2007.

FERNANDES NETO, M.L.; SARCINELLI, P.N. Pesticides in drink water: a risk assessment approach and contribution to the Brazilian legislation updating process. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n.1, p. 69-78, 2009.

FERREIRA, P.A. Endocrine disruptors in sludge wastewater treatment plants: Environmental complications. **Acta Scientiarum Technology**, v. 35, n. 2, p. 307-316, 2013.

FORNAZARI, A.L.T. **Tratamento eletroquímico de resíduos industriais contendo misturas de fenol e formaldeído**. 2009. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos**. 2009. 128f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GUOTING, I.; JINXIA, Y.; JING, C.; MEIYA, Z.; LINGFENG, Z. Degradation of tetracycline by electrochemical oxidation using dimensionally stable anode. **International Conference on Energy and Environment Technology**, p. 253-256, 2009.

HLADIK, M.L.; BOUWER, E.J.; ROBERTS, A.L. Neutral degradates of chloroacetamide herbicides: Occurrence in drinking water and removal during conventional water treatment. **Water Research**, v. 20, p. 4905-4914, 2008.

HUSSAIN, S. **Comparação entre diferentes processos e degradação do antibiótico sulfametoxazol**. 2014. 159f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

INSTITUTO MINEIRO DE AGROPECUÁRIA (IMA). **Agrotóxicos aptos para a comercialização no Estado de Minas Gerais**. 2015. Disponível em: <file:///C:/Users/RAFAELY%20XIMENES/Downloads/agrotoxicos-aptos-09-03-2015.pdf>. 2015. Acesso em: 16 de mar. 2015.

JAVARONI, R.C.A.; LANDGRAF, M.D.; REZENDE, M.O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solos preparados para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 58-64, 1999.

Jl, Y.; DONG, C.; KONG, D.; LU, J.; ZHOU, Q. Heat- activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 45-54, 2015.

KIDAK, R.; DOGAN, S. Degradation of trace concentrations of alachlor by medium frequency ultrasound. **Chemical Engineering and Processing: process intensification**, v. 89, p. 19-27, 2015.

KHAN, J.A.; HE, X.; SHAH, N.S.; KHAN, H.M.; HAPESHI, E.; FATTA- KASSINOS, D.; DIONYSIOU, D.D. Kinetic and mechanism investigation on the photochemical degradation of atrazine with activated H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$ and HSO_5^- . **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 393-403, 2014.

KRAFT, A.; STADELMANN, M.; BLASCHKE, M. Anodic Oxidation with doped diamond electrodes: A new advanced oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v.103, n. 3, p. 247-261, 2003.

LANÇAS, F.M. **Cromatografia líquida moderna: HPLC|CLAE**. Campinas: Ed. Átomo, 2009. p. 11-14.

MALPASS, G. R. P. **Eletro-oxidação de aldeídos sobre ânodos do tipo dimensionalmente estáveis**. 2004. 151f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

MALPASS, G.R.P.; NEVES, R.S.; MOTHEO, A.J. Comparative study of commercial and laboratory-made $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ DSA[®] electrodes: “In situ” and “ex situ” surface characterization and organic oxidation activity. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 3, p. 936-944, 2006.

MALPASS, G.R.P.; MIWA, D.W.; MACHADO, S.A.S.; OLIVI, P.; MOTHEO, A.J. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA[®] electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n.1, p. 565-572, 2006.

MALPASS, G.R.P.; MIWA, D.W.; MIWA, A.C.P.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A.J. Photo-assisted electrochemical oxidation of atrazine on a commercial $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ DSA electrode. **Environmental Science Technology**, v. 41, p. 7120-7125, 2007.

MALPASS, G.R.P.; MIWA, D.W.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A. J. Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 170-177, 2008.

MALPASS, G.R.P.; MIWA, D.W.; MIWA, A.C.P.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A.J. Study of photo-assisted electrochemical degradation of carbaryl at dimensionally stable anodes (DSA[®]). **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 224-229, 2009.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D.W.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A.J. SnO_2 -based materials for pesticide degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 145-151, 2010.

MABBOTT, G.A. An introduction to cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 697-702, 1983.

MAXWELL. **Revisão bibliográfica sobre pesticidas**. PUC-Rio. 2015. Disponível em: <http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/15130/15130_3.PDF>. Acesso em: 03 nov. 2015.

PARRA, K.N. **Degradação eletroquímica de tetraciclina em meio de urina artificial**. 2014. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

PELEGRINI, R.; ZAMORA, P.P.; ANDRADE, A.R.; REYES, J. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B. Environmental**, v. 22, p. 83-90, 1999.

PELEGRINO, R.R.L.; VICENTIN, L.C.; ANDRADE, A.R.; BERTAZZOLI, R. Thirty minutes laser calcination method for the preparation of DSA type oxide electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 4, n. 2, p. 139-142, 2002.

PEREIRA FILHO, E.R. **Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados**. São Carlos: EdUFSCAR, 2015. p.7- 14. (Série Apontamentos).

PIPI, A.R.F.; ANDRADE, A. R.; BRILLAS, E.; TOUROS, I. Total removal of alachlor from water by electrochemical processes. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 674-683, 2014.

POTTER, T.L.; CARPENTER, T.L. Occurrence of alachlor environmental degradation products in groundwater. **Environmental Science Technology**, v. 29, p. 1557- 1563, 1995.

QIANG, Z.; LIU, C.; DONG, B.; ZHANG, Y. Degradation mechanism of alachlor during direct ozonation and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ advanced oxidation process. **Chemosphere**, v. 78, n. 5, p. 517-526, 2010.

RAJKUMAR, D.; KIM, J.G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electrode-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 2, p. 203-212, 2006.

REIS FILHO, R.W.; ARAÚJO, J.C.; VIEIRA, E.M. Hormônios sexuais estrógenos: Contaminantes bioativos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 817-822, 2006.

REIS FILHO, R.W.R.; LUVIZOTTO-SANTOS, R. VIEIRA, E.M. Poluentes emergentes como desreguladores endócrinos. **Journal of Brazilian Society Ecotoxicology**, v. 2, n. 3, p. 283-288, 2007.

RIGOTTO, R.M; VASCONCELOS, D.P.; ROCHA, M.M. Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública. **Perspectivas**, v. 30, p. 1-3, 2014.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. 6. ed. Londrina: Os autores, p. 49-53, 2011.

ROSSI, A.; ALVES, V. A.; SILVA, L. A.; OLIVEIRA, M. A.; ASSIS, D. O. S.; SANTOS, F. A.; DE MIRANDA, R. R. S. Electrooxidation and inhibition of the antibacterial activity of oxytetracycline hydrochloride using a RuO₂ electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 3, p. 329-337, 2009.

SÁNCHEZ-CAMAZANO.; LORENZO, L.F.; SÁNCHEZ-MARTÍN,M.J. Atrazine and alachlor inputs to surface and ground waters in irrigated corn cultivation areas of Castilla-Leon region, Spain. **Enviromental Monitoring Assessment**, v. 105, p. 11-24, 2005.

SANTANA, H.; BONANCÊA, C.E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: Efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 807-811, 2003.

SILVA, K.G.; LIMA, R.M. **Prevalência da utilização de anabolizantes pelos estudantes de educação física na cidade de Campos dos Goytacazes**. 2007. Disponível em:< <http://essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/vertices/article/viewFile/1809-2667.20070009/43> >. Acesso em: 08 Nov. 2015.

SILVA, P.C.F.; **Tratamento eletrolítico de resíduos líquidos gerados em indústria mecânica fabricante de equipamentos para produção de petróleo**. Universidade Federal Fluminense. 2013. Disponível em:< http://www.aedb.br/seget/arquivos/artigos05/261_Tratamento%20eletrol.pdf>. 2002. Acesso em: 07 nov. 2015.

SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, CH. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 13-14, p. 2009-20012, 1997.

SOUISSI, Y.; BOUCHONNET, S.; BOURCIER, S.; KUSK, K.O.; SABLIER, M.; ANDERSEN, H.R. Identification and ecotoxicity of degradation products of chloroacetamide herbicides from UV-treatment of water. **Science of the Total Environment**, v. 458-460, p. 527-534, 2013.

SLABA, M.; RÓZALSKA, S.; BERNAT, P.; SZEWCZYK, R.; PIATEK, M.A.; DLUGONSKI, J. Efficient alachlor degradation by the filamentous fungus *Paecilomyces marquandi* with simultaneous oxidative stress reduction. **Biosource Technology**, v. 197, p. 404-409, 2015.

SPALDING, R.F.; EXNER, M.E.; SNOW, D.D.; CASSADA, D.A.; BURBACH, M.E. **Herbicides in ground water beneath Nebraska ' s management systems evaluation** Area. University of Nebraska. 2003. Disponível em: < <http://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1010&context=watercenterpubs> >. Acesso em: 04 nov. 2015.

THEODORO, P.S. **Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluentes na indústria galvânica**. 2010. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

TORRES, N.H. **Monitoração de resíduos dos hormônios 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol e estriol em águas de abastecimento urbano da cidade de Piracicaba, SP**. 2009. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química na Agricultura e no Meio Ambiente) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: Understanding the success of DSA[®]. **Electrochemical Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2377-2385, 2000.

UNITED NATIONS ENVIROMENT PROGRAMME (UNEP). **Water**. 2007. Disponível em: < http://www.unep.org/geo/geo4/report/04_water.pdf >. Acesso em: 21 out. 2015.

VILARINHO, F. **Pesticidas**. 2011. Disponível em: < <http://repositorio.insa.pt/bitstream/10400.18/772/1/Pesticidas%202011.pdf> >. Acesso em: 17 nov. 2015.

VISCO, G.; CAMPANELLA, L.; NOBILI, V. Organic carbons and TOC in Waters: An overview of the international norm for its measurements. **Microchemical Journal**, v. 79, n. 1-2, p. 185-191, 2005.

VLyssides, A.; BARAMPOUTI, E. M.; MAI, S.; ARAPOGLOU, D.; KOTRONAROU, A. Degradation of methylparathion in aqueous solution by electrochemical oxidation. **Enviromental Science Technology**, v. 38, n. 22, p. 6125-6131, 2004.

WANG, C.; LIU, Z. Degradation of alachlor using an enhanced sono-Fenton process with efficient Fenton's reagent dosages. **Journal of Environmental Science and Health**, v.50, p. 504-513, 2015.

WANG, X.; YONG, Z. Degradation of alachlor in aqueous solution by using hydrodynamic cavitation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 1, p. 202-207, 2009.

ZAVISKA, F.; DROGUI, P.; BLAIS, J.F.; MERCIER, G.; LAFRANCE, P. Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO(2) and Ti/SnO(2) circular anode electrodes. **Journal Hazardous Materials**, v. 185, n. 2, p. 1499-1507, 2011.