

Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

Programa de Pós-graduação em Química

Análise dos processos de eletro-oxidação simples e foto-assistido usando ânodo de mistura de óxidos metálicos comercial em meio alcoólico e atrazina como composto modelo

William Santacruz Parra

São Carlos
2022

William Santacruz Parra

Análise dos processos de eletro-oxidação simples e foto-assistido usando ânodo de mistura de óxidos metálicos comercial em meio alcoólico e atrazina como composto modelo

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

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos
2022

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:

Data:

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

Santacruz Parra, William

Análise dos processos de eletro-oxidação simples e foto-assistido usando ânodo de mistura de óxidos metálicos comercial em meio alcoólico e atrazina como composto modelo / William Santacruz Parra. — São Carlos, 2022.

97 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2022.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

1. Eletroquímica. I. Título.

Wilneide do C. Marchi Maiorano - CRB: 3978/8



“Dedico este trabajo a mis padres William y Martha, que a pesar de la distancia siempre estuvieron presentes para guiarme, apoyarme y darme las fuerzas necesarias para continuar a lo largo de mi vida. A mi hermano Ricardo por su apoyo y por llenar mi vida de amor y alegría, y a toda mi familia por enseñarme a no temer a las adversidades y nunca desistir de mis sueños”

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e a minha família por sempre me dar a força necessária para superar os obstáculos e dificuldades que se apresentaram ao longo desse tempo.

Ao Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo por aceitar me orientar ao longo desse projeto, por toda a ajuda, confiança e apoio que me deu sempre que precisei. Também por todos os ensinamentos que ajudaram no meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Aos meus colegas do Laboratório de Eletroquímica Interfacial pela ajuda e apoio durante este tempo.

Aos meus amigos por me darem todo o suporte que precisei, pelos conselhos, carinho e por compartilharem todos os momentos dessa jornada juntos.

Ao programa de Pós-Graduação e seus funcionários e funcionárias por sua disposição por ajudar em todo momento.

Aos professores, técnicos e funcionários que colaboraram na utilização de equipamentos, através de discussões científicas, com palavras de apoio ou de qualquer outra forma durante este tempo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro concedido para a realização desta pesquisa.

E a todas as pessoas que me ajudaram direta ou indiretamente durante o desenvolvimento deste projeto.

*“Sólo aquellos que se arriesgan a ir demasiado lejos, logran descubrir
hasta dónde pueden llegar”*

- T. S. Eliot

SANTACRUZ, William. Análise dos processos de eletro-oxidação simples e foto-assistido usando ânodo de mistura de óxidos metálicos comercial em meio alcoólico e atrazina como composto modelo. Dissertação (Mestrado em Química, Área: Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

RESUMO

A contaminação da água tem sido alvo de inúmeros estudos devido a sua escassez, agravada pela má gestão dos recursos hídricos. Um dos poluentes que tem recebido mais atenção é a atrazina, um herbicida empregado amplamente na agricultura. Com isso, estudos de novas tecnologias para o tratamento de efluentes como os processos eletroquímicos, têm se tornado importantes métodos alternativos aos convencionais. Entretanto, considerando as baixas concentrações (alta diluição) desses poluentes em água, um problema inerente é a baixa eficácia desses métodos alternativos e, conseqüentemente, o alto consumo energético. A atrazina apresenta baixa solubilidade em água, sendo encontrada no meio ambiente em baixas concentrações, o que é uma das limitações para a aplicação do processo eletroquímico direto. Dessa forma, técnicas de pré-concentração vêm sendo desenvolvidas com o intuito de contornar essas limitações, como por exemplo a adsorção. No entanto, um solvente adequado para a dessorção do contaminante deve ser considerado para a possibilidade da aplicação da tecnologia eletroquímica. Por isso, nesse trabalho foi analisada a degradação de atrazina no meio de metanol na presença de diferentes proporções de água (0%, 5% e 10%) utilizando um ânodo de mistura de óxidos metálicos comercial e cloreto de sódio como eletrólito suporte. Os resultados obtidos mostraram uma remoção de até 99,8% de atrazina após 1h de eletrólise. A variação da densidade de corrente durante a eletrólise demonstrou que a atrazina é removida mais rapidamente em correntes altas. O pH inicial da solução influencia o processo devido à formação de diferentes espécies de cloro ativo. A detecção dos radicais formados ajudou a entender melhor o processo e as espécies geradas durante a eletro-oxidação no meio de metanol. Por outra parte, o acoplamento da foto-assistência com a eletro-oxidação apresentou uma sinergia entre os dois processos, melhorando consideravelmente a eficiência de degradação da atrazina e demonstrando que a implementação de metanol como meio é um método promissor para degradar poluentes em efluentes.

Palavras-chave: eletro-oxidação; metanol; radicais livres; foto-assistência; degradação

ABSTRACT

Water contamination has been extensively studied due to its scarcity, aggravated by poor management of water resources. One of the pollutants that has received the most attention is atrazine, a herbicide widely used in agriculture. Therefore, studies of new technologies for the treatment of effluents as electrochemical processes, have become important alternative methods to the conventional ones. However, considering the low concentrations (high dilution) of these pollutants in water, an inherent problem is the low effectiveness of these alternative methods and, consequently, the high energy consumption. Therefore, a new adsorption pre-concentration methodology that can be integrated into the degradation process is being implemented to avoid the limitations of direct electrochemical treatment. Atrazine is a poorly soluble in water, which, when non-aqueous solvents are used, facilitates desorption in a small volume for electrochemical treatment. In this work, atrazine was degraded in methanol media in the presence of different proportions of water (0%, 5% and 10%) using a commercial mixed metal oxide anode and sodium chloride as supporting electrolyte. The results obtained showed atrazine removals up to 99.8% after 1h of electrolysis. The variation of the current density during electrolysis demonstrated that atrazine is removed more quickly at high currents. The initial pH of the solution influences the process due to the formation of different species of active chlorine. The detection of the radicals produced helped to better understand the process and the species generated during the electro-oxidation in the methanol medium. On the other hand, the coupling of photo-assistance with electro-oxidation showed a synergy between these processes, improving considerably the efficiency of atrazine degradation and demonstrating that the implementation of methanol as a medium is a promising method to degrade pollutants in effluents.

Keywords: electrooxidation; methanol; free radicals; photo-assistance; degradation

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estrutura química da molécula de atrazina.	3
Figura 2. Principais produtos de degradação química da atrazina	6
Figura 3. Esquema geral da oxidação direta e indireta de poluentes.	13
Figura 4. Célula eletroquímica: (1) suporte de aço inoxidável, (2) suporte de Teflon®, (3) isolante de Viton®, (4) ânodo ADE, (5) Espaçador de Teflon® e (6) cátodo.	28
Figura 5. Montagem experimental utilizada na degradação da ATZ.	28
Figura 6. Montagem experimental utilizada na degradação foto-assistida da ATZ.	29
Figura 7. Decréscimo da concentração de atrazina durante a eletro-oxidação em meio de metanol, sem presença de água (■), com 5% de água (●) e com 10% de água (▲). ([Atz] = 50 mg L ⁻¹ , [NaCl] = 0,04 mol L ⁻¹ , j: 10 mA cm ⁻²).	34
Figura 8. Decréscimo da concentração de atrazina durante a eletro-oxidação em meio de metanol, aplicando uma densidade de corrente de 5 mA cm ⁻² (▲), 10 mA cm ⁻² (●) e 20 mA cm ⁻² (■). ([Atz] = 50 mg L ⁻¹ , [NaCl] = 0,04 mol L ⁻¹ , Proporção de solvente = 90% metanol e 10% de água).	37
Figura 9. Distribuição relativa das espécies de cloro ativo em função do pH.	40
Figura 10. Decréscimo da concentração de atrazina durante a eletro-oxidação em meio de metanol, com valores de pH ≈3 (▲), ≈7 (●) e ≈9 (■) ([Atz] = 50 mg L ⁻¹ , [NaCl] = 0,04 mol L ⁻¹ , j: 10 mA cm ⁻²).	40
Figura 11. Decréscimo da concentração de atrazina durante a eletro-oxidação em meio de metanol e água (90:10), com valores de pH de ≈3 (▲), ≈7 (●) e ≈9 (■) ([Atz] = 50 mg L ⁻¹ , [NaCl] = 0,04 mol L ⁻¹ , j: 10 mA cm ⁻²).	41
Figura 12. Reação entre o spin trap DMPO e 4-POBN com diferentes espécies radicais formadas durante a eletrólise em meio de metanol.	42
Figura 13. Espectro de EPR para eletrólises em solução de a) metanol e b) metanol com 10% de água. ([NaCl] = 0,04 mol L ⁻¹ , j: 10 mA cm ⁻²). Anodo: ADE-Cl ₂ , spin trap: DMPO 120 mM, tempo de eletrólise: 5 min. (Adutos: DMPO-CH ₂ OH (●); DMPO-OH (■); DMPO-CH ₂ CHO (▲)).	43
Figura 14. Desdobramento hiperfino dos adutos DMPO-CH ₂ OH e DMPO-OH pela interação com o átomo de nitrogênio e hidrogênio com suas respectivas contantes. ([NaCl]= 0,04 mol L ⁻¹ , j: 10 mA cm ⁻²). Ânodo: ADE-Cl ₂ , spin trap: DMPO 120 mM, tempo de eletrólise: 5 min.	44

- Figura 15.** Espectro de EPR para eletrólises em solução de a) metanol e b) metanol com 10% de água. ($[\text{NaCl}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $j: 10 \text{ mA cm}^{-2}$). Anodo: ADE- Cl_2 , spin trap: 4-POBN 100mM, tempo de eletrólise: 5 min. Adutos: POBN- OCH_3 (◆); POBN-OH (■). 46
- Figura 16.** Decréscimo da concentração de atrazina durante a eletro-oxidação (■) e fotólise (●) em meio de metanol. ($[\text{Atz}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $P_{\text{lâmpada}} = 250 \text{ W}$ ou $j: 10 \text{ mA cm}^{-2}$). 48
- Figura 17.** Remoção de atrazina durante a eletro-oxidação (■), fotólise (●) e eletro-oxidação foto-assistida (●) em meio de metanol. ($[\text{Atz}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $P_{\text{lâmpada}} = 250 \text{ W}$, $j: 10 \text{ mA cm}^{-2}$). 50
- Figura 18.** Decréscimo da concentração de atrazina durante a eletro-oxidação (■) e fotólise (●) em meio de metanol com 10% de água ($[\text{Atz}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $P_{\text{lâmpada}} = 250 \text{ W}$ ou $j: 10 \text{ mA cm}^{-2}$). 52
- Figura 19.** Remoção de atrazina durante a eletro-oxidação (■), fotólise (●) e eletro-oxidação foto-assistida (●) em meio de metanol. ($[\text{Atz}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $P_{\text{lâmpada}} = 250 \text{ W}$, $j: 10 \text{ mA cm}^{-2}$). 53
- Figura 20.** Tempos de retenção nos cromatogramas de subprodutos empregando diferentes proporções de solvente, sem presença de água (■), com 5% de água (●) e com 10% de água (▲). ($[\text{Atz}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $j: 10 \text{ mA cm}^{-2}$, tempo de eletrólise: 60 min, tempo de retenção da atrazina em $t = 6,6 \text{ min}$). 56
- Figura 21.** Cromatogramas dos subprodutos da ATZ ao longo da eletrólise em meio de metanol ($j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Atz}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, tempo de retenção da atrazina em $t = 6,6 \text{ min}$) 57
- Figura 22.** Cromatogramas dos subprodutos da ATZ ao longo da eletrólise em meio de metanol com 5% de água ($j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Atz}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, tempo de retenção da atrazina em $t = 6,6 \text{ min}$) 57
- Figura 23.** Cromatogramas dos subprodutos da ATZ ao longo da eletrólise em meio de metanol com 10% de água ($j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Atz}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, tempo de retenção da atrazina em $t = 6,6 \text{ min}$) 58
- Figura 24.** Cromatogramas após 2h de degradação de ATZ em meio de metanol mediante eletro-oxidação, fotólise e eletro-oxidação foto-assistida. ($[\text{Atz}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $P_{\text{lâmpada}} = 250 \text{ W}$, $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$). 60
- Figura 25.** Cromatogramas após 2h de degradação de ATZ em meio de metanol mediante eletro-oxidação, irradiação UV e eletro-oxidação foto-assistida. ($[\text{Atz}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $P_{\text{lâmpada}} = 250 \text{ W}$, $j: 10 \text{ mA cm}^{-2}$). 60
- Figura 26.** Estrutura dos subprodutos identificados por LC-MS durante a degradação de ATZ em meio de metanol. 63

Figura 27. Mecanismo de degradação proposto para a ATZ durante a eletro-oxidação em meio de metanol (Intermediários em vermelho).

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1. Os ingredientes ativos mais comercializados no Brasil no 2020.	4
Tabela 2. Alguns produtos comercializados no Brasil e sua classificação.	4
Tabela 3. Estudos sobre degradação de atrazina mediante processos eletroquímicos ao longo dos últimos anos.	8
Tabela 4. Principais vantagens dos tratamentos eletroquímicos.	10
Tabela 5. Degradação eletroquímica de poluentes usando óxidos metálicos.	12
Tabela 6. Sistema típicos de Processos Oxidativos Avançados.	17
Tabela 7. Pesquisas envolvendo a dessorção de carvões ativados.	22
Tabela 8. Principais tecnologias de membrana e suas características.	23
Tabela 9. Porcentagens de remoção de atrazina durante a primeira hora de eletrólise.	38
Tabela 10. Constantes de acoplamento hiperfino para os adutos obtidos de DMPO e 4-POBN.	46
Tabela 11. Consumo energético (CE) obtido para cada processo.	55
Tabela 12. Subprodutos detectados por LC-MS durante a degradação de ATZ em metanol.	62
Tabela 13. Valores m/z dos subprodutos obtidos majoritariamente.	62

LISTA DE ABREVIATURAS

ACN	Acetonitrila
ADE	Ânodo Dimensionalmente Estável
AOX's	Compostos orgânicos halogenados absorvíveis
ATZ	Atrazina
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DDB	Diamante Dopado com Boro
DEA	Desetilatrazina
DIA	Desisopropilatrazina
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EO	Eletro-oxidação
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
HA	Hidroxiatrazina
MOM	Mistura de óxido metálico
PE	Poluente emergente
POA's	Processos Oxidativos Avançados
THF	Tetrahidrofurano
UV-vis	Espectroscopia no ultravioleta-visível

SUMÁRIO

	Pág.
1. Introdução	1
1.1. Poluentes emergentes	1
1.2. Herbicidas triazínicos	2
1.2.1. Atrazina	3
1.2.1.1. Toxicidade e legislação	3
1.2.1.2. Transformações da atrazina	5
1.3. Tratamentos de água	6
1.3.1. Biológicos	7
1.3.2. Processos eletroquímicos	7
1.3.2.1. Eletro-oxidação	12
1.3.2.2. Eletro-oxidação foto-assistida	13
1.3.2.3. Processos oxidativos avançados (POA)	16
1.3.2.4. Processos eletroquímicos em meio não aquoso ou misturas de meio não-aquoso/aquoso	18
1.4. Tratamentos combinados	20
1.5. Justificativa	24
1.6. Objetivos	24
1.6.1. Geral	24
1.6.2. Específicos	25
2. Materiais e métodos	26
2.1. Reagentes e soluções	27
2.2. Reator eletroquímico	27
2.3. Degradações de atrazina	27
2.4. Monitoramento da concentração da ATZ	29

2.4.1.	Espectroscopia Ultravioleta-visível (UV-vis)	29
2.4.2.	Cromatografia Líquida de alta eficiência (CLAE)	29
2.5.	Monitoramento dos radicais livres	30
2.6.	Detecção dos subprodutos de degradação	31
3.	Resultados e discussão	32
3.1.	Eletro-oxidação da atrazina	33
3.1.1.	Eletro-oxidação da atrazina em solvente orgânico	33
3.1.2.	Efeito da densidade de corrente aplicada	37
3.1.3.	Efeito do pH inicial da solução	39
3.1.4.	Radicais formados	41
3.2.	Eletro-oxidação foto-assistida da atrazina	46
3.2.1.	Metanol	47
3.2.2.	Metanol com 10% de água	51
3.2.3.	Consumo energético	54
3.3.	Subprodutos e mecanismo de degradação	55
3.3.1.	Metanol com 0%, 5% e 10% de água.	55
3.3.2.	Degradação eletroquímica simples e foto-assistida	59
3.3.3.	Detecção de subprodutos e mecanismo de degradação	61
4.	Conclusões	66
5.	Referências bibliográficas	68

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. Capítulo 1 - Introdução

A água é um recurso natural essencial, usado como meio de vida de várias espécies vegetais e animais ou mesmo como fator de produção de vários bens de consumo final e intermediário. Atualmente, a necessidade de água torna os recursos hídricos imprescindíveis, tanto para a sobrevivência dos seres vivos, como também para o desenvolvimento de diversas atividades econômicas (CELEGHIN e BRACELLE, 2019; FERNANDES, 2002; FERNÁNDEZ, 2012; KARPIŃSKA e KOTOWSKA, 2019).

A conservação ambiental, o manejo dos recursos naturais e o desenvolvimento sustentável são uma preocupação social, devido à correlação que existe entre a produção industrial crescente com o aumento de agentes poluidores. Desta forma, é necessário o desenvolvimento de métodos de remediação com geração mínima de resíduos ou que possam ser reaproveitados (SUBBA e VENKATARANGAIAH, 2014).

1.1. Poluentes emergentes

Contaminantes ou poluentes emergentes (PE's) são substâncias potencialmente tóxicas das quais os efeitos ou a presença no ambiente são ainda pouco conhecidos. Por esse motivo, os PE's não estão incluídos em programas de monitoramento de rotina pelos órgãos de proteção ambiental e saúde, nem inseridos em normativas ou legislações de controle ambiental. Estas substâncias têm sido introduzidas no ambiente em larga escala e, devido às suas propriedades físico-químicas, podem gerar um impacto no equilíbrio ambiental, determinado por fatores físicos, químicos, biológicos e sociais (COSTA *et al.*, 2013).

A poluição das águas tem sido alvo de estudo por pesquisadores devido à sua escassez agravada pela má gestão dos recursos hídricos. Uma variedade de produtos e compostos químicos terminam em corpos hídricos que constituem as fontes de abastecimento de água. Esses compostos são originários da fabricação de medicamentos para uso humano e veterinário, cosméticos, herbicidas, fungicidas, inseticidas, surfactantes, entre muitos outros. Alguns desses compostos passaram a ser identificados como interferentes endócrinos, definidos como substâncias ou mistura de substâncias exógenas que alteram as funções do sistema endócrino,

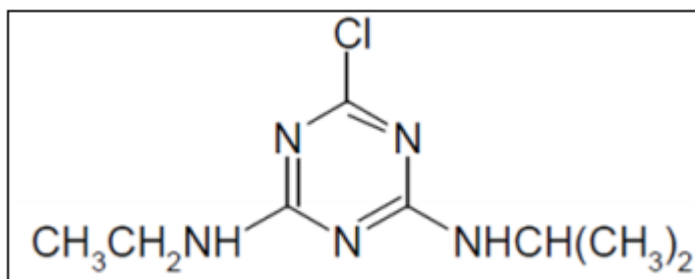
causando, conseqüentemente, efeitos adversos sobre a saúde de organismos sadios (BILA e DEZOTTI, 2003; CALIJURI e FERNANDES, 2012; GOMES, 2003; MENDES, 2002; MONTAGNER *et al.*, 2017; VIEIRA, 2011).

1.2. Herbicidas triazínicos

Com o rápido desenvolvimento da agricultura, a aplicação de herbicidas para o controle do crescimento de espécies invasoras e fo-lhas largas tem recebido muita mais atenção. Os herbicidas são substâncias que têm como função destruir, reduzir ou prevenir o aparecimento de plantas indesejáveis. No Brasil, os herbicidas são utilizados largamente nas plantações de soja, milho, cana de açúcar, café, arroz, feijão, algodão e trigo (RUCHIGA, 2009; CHEN *et al.*, 2021).

Os herbicidas triazínicos estão divididos em quatro subgrupos: o principal é o grupo das cloroatrazinas que apresentam um átomo de cloro ligado na posição 1 do anel e que incluem a atrazina, simazina, propazina e cianazina; também estão as metiltiotriazinas que apresenta um grupo -SCH₃ ao invés do átomo de cloro, as metoxitriazinas cuja característica é a presença do grupo metoxi -OCH₃ e as triazinas assimétricas onde os nitrogênios do anel não estão distribuídos simetricamente. Os herbicidas deste grupo são conhecidos e bastante importantes por conseguirem um efeito residual pré-emergencial para o controle de plantas daninhas. O mecanismo de ação deste grupo de herbicidas, consiste no bloqueio do processo fotossintético da planta a ser controlada, interferindo no fluxo fisiológico normal de elétrons do fotossistema II para o fotossistema I nos cloroplastos. Além da inibição da fotossíntese, resultando na produção de radicais livres que atuam desencadeando a peroxidação de lipídios de membrana. Ocorrendo como consequência clorose e necrose de tecido (OLIVEIRA, 2015).

Figura 1. Estrutura química da molécula de atrazina.



Fonte: OLIVEIRA, 2015

1.2.1. Atrazina

Dentre as cloroatrazinas mais utilizados se encontra a atrazina, a qual está na lista de poluentes químicos que precisam ser monitorados devido à sua toxicidade e persistência no meio ambiente, sendo um dos pesticidas que apresentam risco significativo ao ambiente aquático. Na Alemanha seu uso está proibido desde 1991, porém, nos Estados Unidos, Brasil e Argentina, é um dos herbicidas mais utilizados em plantações de grãos.

A molécula de atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) contém um anel aromático simétrico constituído por três átomos de carbono e três átomos de nitrogênio em posições alternadas (**Fig. 1**). As propriedades da atrazina resultam em moderada mobilidade e elevada persistência, contribuindo para a acumulação a níveis contaminantes tanto na superfície como em profundidade nos solos e potencialmente atingindo águas superficiais e subterrâneas (VIEIRA, 2011; OLIVEIRA, 2015).

1.2.1.1. Toxicidade e legislação

Pelo constante incremento das atividades agrícolas devido ao aumento na demanda pela produção de alimentos, o uso de compostos como a atrazina, para o controle de espécies invasoras vem aumentando ano a ano. No início de 2019, existiam cerca de 13.300 registros de agrotóxicos no Brasil. Dentre os dez ingredientes ativos mais utilizados no Brasil, três são proibidos na União Europeia (atrazina, acefato e paraquete), mas são de uso autorizado nos Estados Unidos, Japão, China e nos demais países do Mercosul (FRACALOSSO, 2019).

Segundo Anvisa, em 2017 existiam 517 ingredientes ativos cujo uso era autorizado e 97 que tinham sido banidos no Brasil. Nesse ano, a quantidade total de

Tabela 1. Os ingredientes ativos mais comercializados no Brasil no 2020

<i>Unidade de medida: toneladas de IA</i>		
Ingrediente Ativo	Vendas (ton. IA)	Ranking
Glifosato e seus sais	246.017,51	1º
2,4-D	57.597,57	2º
Mancozebe	50.526,87	3º
Atrazina	33.321,11	4º
Acefato	29.982,50	5º
Clorotalonil	24.191,03	6º
Malationa	15.702,11	7º
Enxofre	11.390,90	8º
Imidacloprido	9.401,65	9º
Clorpirifós	8.864,88	10º

Fonte: IBAMA, 2021

Tabela 2. Alguns produtos comercializados no Brasil e sua classificação

Nome comercial	Classificação toxicológica	Classificação de risco ambiental
Atrazina Nortox 500 SC®	Medianamente tóxico	Produto muito perigoso ao meio ambiente
Proof®	Pouco tóxico	Produto muito perigoso ao meio ambiente
Atrazina Atanor 50 SC®	Medianamente tóxico	Produto perigoso ao meio ambiente

Fonte: FRACALLOSSI, 2019

pesticidas usados foi de 540 mil toneladas, das quais 25 mil toneladas são da atrazina. No relatório de 2021 da comercialização de agrotóxicos do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), foi apontado que a atrazina foi o quarto agrotóxico mais vendido no Brasil em 2020 (**Tabela 1**) (ANVISA, 2017; FRACALLOSSI, 2019; IBAMA, 2021).

Na **Tabela 2** são apresentados alguns produtos comercializados no Brasil que tem a atrazina como princípio ativo. O amplo uso deles indica a necessidade de se ter as precauções ambientais adequadas.

No Brasil, a Portaria nº GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021 do Ministério da Saúde, sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano, estabelece os seguintes valores máximos permitidos $2 \mu\text{g L}^{-1}$ para a atrazina e de $120 \mu\text{g L}^{-1}$ para a hidroxí-atrazina (MINISTERIO DE SAÚDE, 2021). Em relação aos padrões para águas subterrâneas, a Resolução nº 396/2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece que os limites máximos são $2 \mu\text{g L}^{-1}$, $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas com uso preponderante para consumo humano, dessedentação de animais e irrigação, respectivamente (BRASIL, 2008). A Resolução nº 357/2005 do CONAMA estabelece que, para águas doces, os valores máximos para a concentração da atrazina de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2005).

1.2.1.2. Transformações da atrazina

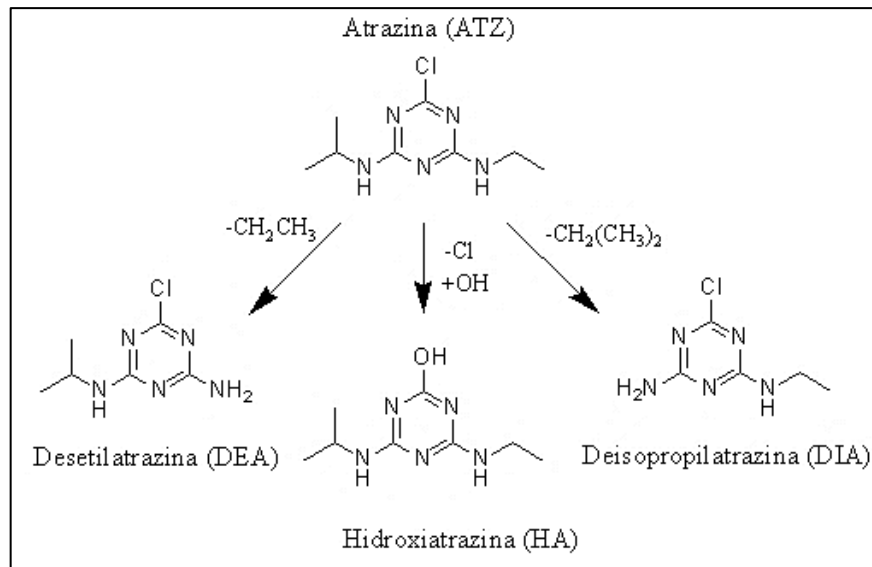
A atrazina pode sofrer quebra da molécula gerando um ou mais compostos menores. Esses produtos secundários podem apresentar características físico-químicas distintas dos produtos principais. As transformações podem se efetuar a partir de degradação biológica e/ou química (OLIVEIRA, 2015).

A radiação solar pode iniciar rotas de transformação dos contaminantes presentes no solo e na água através de processos diretos ou indiretos. Esse processo é conhecido como fotólise, no qual a fotólise direta consiste na absorção da luz pela molécula alvo, que provoca quebra de ligações, iniciando o processo de degradação. No caso da atrazina, o processo direto é difícil de acontecer porque as triazinas absorvem fracamente a luz que vem da radiação solar (comprimentos de onda maiores que 290 nm). Caso ocorra, usualmente resulta em descloração e hidroxilação, gerando como principal produto a hidroxiatrazina (HA) (OLIVEIRA, 2015).

Na fotólise indireta, uma molécula diferente do contaminante absorve a luz solar e se torna excitada, podendo transferir energia diretamente à atrazina. A transferência de elétrons, hidrogênio ou a formação de oxidantes são processos que podem ocasionar a transformação da atrazina, usualmente em taxas mais rápidas do que na fotólise direta (OLIVEIRA, 2015).

Na hidrólise química da atrazina, a degradação ocorre pela descloração da molécula e substituição por uma hidroxila, originando hidroxiatrazina (HA). Existe também a possibilidade de uma N-desalquilação, que pode dar origem à desetilatraxina (DEA) e desisopropilatraxina (DIA) (**Fig. 2**) (OLIVEIRA, 2015).

Figura 2. Principais produtos de degradação química da atrazina.



A ação de microorganismos é uma das tecnologias que podem ser utilizadas para a remoção de contaminantes orgânicos, apresenta vantagens como baixos requisitos energéticos, satisfatória eficiência na remoção de DBO, redução de custos de implantação e operação, no entanto, também existem várias desvantagens como a dependência de condições como a temperatura e incidência solar, exige grandes áreas de trabalho e em efluentes diluídos podem não produzir os compostos desejados representando uma limitação no processo. A transformação da atrazina, resulta principalmente da atuação de microorganismos. Especialmente de bactérias, capazes de degradar a atrazina parcial ou completamente como fonte de nitrogênio principalmente (ou como fonte de carbono, energia). Os seguintes micro-organismos vêm sendo identificados: *Arthrobacter* sp., *Agrobacterium* sp., *Nocardioides* sp., *Pseudomonas* sp (OLIVEIRA, 2015).

1.3. Tratamentos de água

A preocupação ambiental levou a procedimentos obrigatórios para o tratamento de águas residuais. Para isso têm sido utilizados diferentes tipos de métodos, tanto químicos como biológicos. A descontaminação da água pode ser promovida por técnicas de remediação que usualmente são de alto custo. Existem tecnologias avançadas para reduzir ou destruir resíduos perigosos que são opções para as tecnologias convencionais de descontaminação (TUSET, 2019).

1.3.1. Biológicos

O tratamento biológico das águas é realizado através de uma série de processos que utilizam microrganismos (principalmente bactérias) para realizar a remoção de componentes solúveis em água. Esses processos aproveitam a capacidade dos microrganismos de assimilar a matéria orgânica e nutrientes (nitrogênio e fósforo) dissolvidos em águas residuárias para seu próprio crescimento. Quando se reproduzem, formam uns flocos macroscópicos com suficiente massa para serem removidos por decantação. No metabolismo celular, o aceitador final de elétrons nos processos de oxidação da matéria orgânica desempenha um papel fundamental (TUSET, 2019). Existem:

Sistemas aeróbios: Onde o oxigênio é o receptor final de elétrons preferido por qualquer célula.

Sistemas anaeróbios: Neste caso o receptor final de elétrons é a própria matéria orgânica que age como fonte de carbono. Como resultado desse metabolismo, a maioria do carbono é usado para a formação de subprodutos do crescimento (CO_2 e metano), enquanto a fração de carbono usada para a síntese celular é baixa.

Sistemas anóxicos: São chamados assim aos sistemas nos quais o aceitador final de elétrons não é oxigênio ou matéria orgânica. Em condições anóxicas os receptores finais de elétrons são geralmente nitratos, sulfatos, etc.

1.3.2. Processos eletroquímicos

A eletroquímica pode oferecer opções viáveis para remediar problemas ambientais, especialmente no tratamento de efluentes aquosos. Neste processo, o elétron é principal responsável pela oxidação dos poluentes, evitando o uso de outros compostos químicos que podem ser tóxicos ou perigosos.

Ao longo dos anos, a remoção da atrazina tem sido estudada por métodos eletroquímicos devido a seu impacto ambiental. A maioria dos estudos foram conduzidos em meio aquoso (**Tabela 3**). Entretanto, no presente estudo, pelo procedimento prévio de dessorção com solvente não aquoso é interessante verificar como é levada a cabo a degradação em meio não aquoso. Existem poucos estudos de atrazina em meio não aquoso, que serão mencionados posteriormente.

Tabela 3. Estudos sobre degradação de atrazina mediante processos eletroquímicos ao longo dos últimos anos

AUTORIA	ANO	BREVE DESCRIÇÃO
MALPASS <i>et al.</i>	2006	Apresentaram o estudo da degradação eletroquímica da atrazina em ânodos ADE e o efeito de diferentes eletrólitos-suporte na eficiência da oxidação.
MALPASS <i>et al.</i>	2007	Mediante um eletrodo ADE, estudaram a oxidação eletroquímica foto-assistida de atrazina. Evidenciando a eficiência da remoção da atrazina com esse método.
BORRAS <i>et al.</i>	2010	Degradaram atrazina por processos de oxidação eletroquímica avançada (POEA's), por oxidação anódica, eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton empregando um ânodo DDB.
MALPASS <i>et al.</i>	2010a	Estudaram a degradação da atrazina usando métodos eletroquímicos foto-assistidos em um ânodo ADE, obtendo remoção completa da atrazina em baixas densidades de corrente com o método combinado.
MALPASS <i>et al.</i>	2010b	Avaliaram a degradação da atrazina empregando eletrodos contendo SnO ₂ e mudando a composição nominal deles.
ZAVISKA <i>et al.</i>	2011	Foram empregados ânodos circulares de Ti/IrO ₂ e Ti/SnO ₂ para o estudo da degradação de atrazina em meio aquoso, conseguindo uma remoção de 95% para o ânodo de Ti/IrO ₂ .
VIEIRA	2011	Estudou a degradação de atrazina por ozonização e UV/H ₂ O ₂ , obtendo uma porcentagem de remoção superior ao 95%.
MALPASS <i>et al.</i>	2012a	Compararam a eletro-oxidação de atrazina e ácido cianúrico em eletrodos de DDB e ADE. Demonstrando que o material do eletrodo e o eletrólito suporte têm uma forte influência na taxa de remoção de atrazina.
MALPASS <i>et al.</i>	2012b	Avaliaram a diminuição da toxicidade da atrazina durante a degradação foto-eletroquímica com NaCl, logrando diminuir a toxicidade usando a degradação foto-assistida.
GUAN <i>et al.</i>	2013	Fizeram a degradação da atrazina por oxidação de peroximonossulfato catalisada por ferrita de cobre magnética. Onde as espécies encarregadas de degradar a atrazina foram os radicais hidroxila e radical sulfato.

CHENG <i>et al.</i>	2016	Estudaram a remediação de solo contaminado por atrazina com um processo tipo Fenton catalisado com aço, removendo 93,7% de atrazina do solo contaminado.
KONG <i>et al.</i>	2016	Avaliaram a eficiência, fatores de influência e produtos na degradação da atrazina por UV/cloro. Obtendo uma sinergia entre os métodos, conseguindo uma degradação mais eficiente.
KOMTCHOU <i>et al.</i>	2017	Estudaram a degradação de atrazina e subprodutos pelos processos POEA's com formação simultânea de peróxido de hidrogênio.
KHANDARKHAEVA <i>et al.</i>	2017	Foi estudada a oxidação de s-triazinas por um processo Fenton intensificado por energia solar envolvendo persulfato e íon ferroso. Lograram fazer uma completa degradação de atrazina, onde os encarregados disso foram os radicais hidroxila e radicais sulfato.
AQUINO <i>et al.</i>	2017	Usaram um eletrodo de tipo ADE para fazer a degradação eletroquímica foto-assistida de um efluente contendo atrazina, simazina, hidroxitriazina e propazina.
SAYLOR <i>et al.</i>	2018	Estudaram a remoção de atrazina através de eletrólise e a ozonização simultâneas, comparadas com os processos aplicados separadamente. Usando um ânodo de DDB.
WU <i>et al.</i>	2018	Investigaram as eficiências e os mecanismos de degradação da atrazina usando o processo de ferrato e peroximonossulfato. Concluindo que o radical sulfato foi o radical reativo dominante responsável pela degradação da atrazina.
FURTADO <i>et al.</i>	2019	Estudaram a degradação eletroquímica de alacloro e atrazina, individualmente e a mistura deles usando um eletrodo ADE. Demonstraram que foram removidos eficientemente os poluentes do efluente, e que os subprodutos formados não são contaminantes.
McBEATH; GRAHAM	2021	Desenvolveram um processo simultâneo de oxidação eletroquímica e eletrossíntese de ferrato para a degradação de atrazina, concluindo que teve uma redução significativa na atrazina após 120 minutos.
CHEN <i>et al.</i>	2021	Prepararam um eletrodo de Ti/PbO ₂ recoberto com Cobalto Co e Samário Sm, aplicado na remoção de atrazina em água residual. Conseguiram remover 92,6% da atrazina com esse eletrodo, sendo mais eficaz que eletrodos de Ti/PbO ₂ , Ti/PbO ₂ -Co, Ti/PbO ₂ -Sm.

Tabela 4. Principais vantagens dos tratamentos eletroquímicos.

Vantagens	Descrição
Versatilidade	Pode ser aplicado a diferentes tipos de meios (concentrados ou diluídos) e poluentes (gasosos, líquidos e sólidos). Os tratamentos eletroquímicos podem ser adaptados para o tratamento de pequenas quantidades até grandes volumes.
Eficiência energética	Os eletrodos e as células podem ser projetados para minimizar as perdas de potência devido à queda ôhmica, distribuição irregular de corrente e da presença de reações paralelas.
Facilidade de automatização	As variáveis como a diferença de potencial entre eletrodos e a corrente aplicada à célula são facilmente ajustáveis.
Relação custo/benefício	A construção de células e reatores eletroquímicos são feitas com materiais eficientes e de baixo custo, e é possível otimizar os processos para conseguir um baixo consumo energético.

Fonte: DE SOUZA, 2013

Em comparação com os outros processos químicos convencionais, os processos eletroquímicos apresentam uma grande vantagem. A produção de resíduos é minimizada devido aos processos de oxidação e redução acontecerem sem a necessidade de reagentes perigosos, e as condições de temperatura e pressão não são muito elevadas. Além disso, tem-se maior facilidade para controlar e automatizar o sistema através da densidade de corrente e da diferença de potencial entre os eletrodos, as quais são variáveis facilmente mesuráveis, o que permite fazer um monitoramento adequado ao processo. A **Tabela 4** mostra as principais vantagens dos tratamentos eletroquímicos de efluentes (DE SOUZA, 2013).

Embora as vantagens apresentadas pelos processos eletroquímicos no tratamento de efluentes sejam muito grandes, existem algumas limitações. A transferência de carga é um processo heterogêneo que ocorre na superfície dos eletrodos, o que implica que o processo eletroquímico se vê afetado tanto pelas limitações na transferência da espécie a oxidar/reduzir na superfície do eletrodo, como pelas características e propriedades que tem o material eletródico. Para diminuir essas limitações têm sido usados desenhos fluidodinâmicos otimizados, melhorando a transferência das espécies entre o eletrodo e o seio da solução. Para o caso das propriedades e características do eletrodo, têm-se desenvolvido vários eletrodos

modificados segundo a necessidade que apresenta para a degradação de cada poluente; têm-se sintetizado diferentes materiais feitos de carbono, polímeros, óxidos metálicos, etc. para seu emprego como eletrodos no tratamento eletroquímico (DE SOUZA, 2013).

Um exemplo deles são os ânodos de mistura de óxidos metálicos que têm sido estudados e desenvolvidos desde 1969. São construídos empregando um metal (geralmente titânio) como suporte, sobre o qual é depositada uma capa de mistura de óxidos de metais eletrocataliticamente ativos, como RuO_2 , IrO_2 e Co_3O_4 , e um ou mais óxidos semicondutores, empregados para melhorar a estabilidade e seletividade, como TiO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 (DE SOUZA, 2013; ARDIZZONE e TRASATTI, 1996).

RuO_2 e IrO_2 são eletrocatalisadores ativos que apresentam uma boa seletividade para a reação de desprendimento de cloro, sendo o RuO_2 mais ativo que IrO_2 . Porém, IrO_2 é anódicamente mais estável que RuO_2 . O RuO_2 é insolúvel até certo valor de potencial, no entanto, pode ser dissolvido se óxidos de alta valência como RuO_3 e RuO_4 forem formados. Uma maneira de impedir sua dissolução, é mesclar com IrO_2 , pois ele faz com que a formação de RuO_3 e RuO_4 ocorram em valores de potenciais mais positivos. Apesar disso, a presença de IrO_2 diminui a atividade eletrocatalítica do RuO_2 . O TiO_2 é um componente típico dos eletrodos de mistura de óxidos metálicos, por oferecer uma melhor adesão dos filmes de óxido metálico (TRASATTI, 1991).

O ânodo de mistura de óxidos metálicos mais comumente utilizado é o de composição $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$, onde o óxido de rutênio é o agente catalítico encarregado de fornecer maior condutividade elétrica e funcionar como eletrocatalisador para a reação de desprendimento de cloro. O titânio fornece estabilidade mecânica (DE SOUZA, 2013; ARDIZZONE e TRASATTI, 1996). Esses eletrodos apresentam vida útil muito longa e não reduzem suas dimensões ao longo do tempo, evitando mudanças drásticas nas condições de reação, são bons condutores, exibem alta atividade catalítica, são dimensionalmente estáveis e contribuem para a economia de energia, eles também exibem vida operacional prolongada de 8 a 9 anos, sem deformação, e sua durabilidade foi estabelecida em muitos campos (BEER, 1980; SUBBA & VENKATARANGAIAH, 2014.; MALPASS & MOTHEO, 2021). Várias misturas de óxidos metálicos foram empregadas para promoção de estabilidade e atividade catalítica específica (**Tabela 5**).

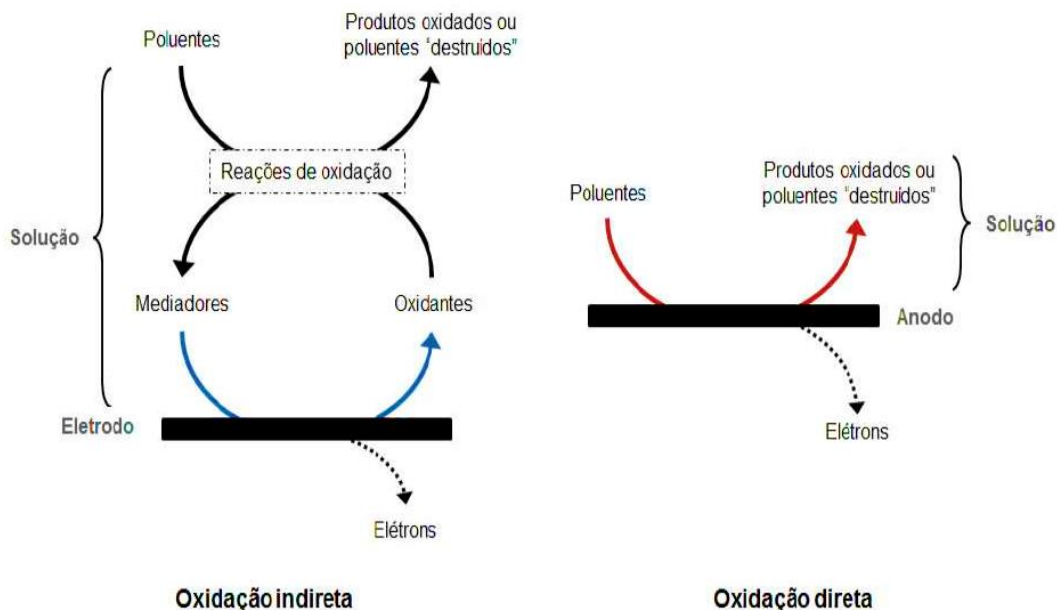
Tabela 5. Degradação eletroquímica de poluentes usando óxidos metálicos

Eletrodo de óxido de metal modificado	Poluente	Referência
Ti / Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	Mordant Blue 13	(KENOVA <i>et al.</i> , 2018)
	Atrazina	(MALPASS <i>et al.</i> , 2006; 2010b)
	Azul 19, Vermelho 195 e Amarelo 145	(SANTOS <i>et al.</i> , 2020)
Ti / SnO ₂ -RuO ₂	Efluente de ácido gálico	(ZHANG <i>et al.</i> , 2019)
Ti / IrO ₂ -RuO ₂ -TiO ₂	Tiocianato	(TURAM <i>et al.</i> , 2020)
Ti/SnO ₂ -Sb-Mn	Orange II	(YAO <i>et al.</i> , 2013)
Ti /RuO ₂	Amoxicilina	(KAUR <i>et al.</i> , 2019)
	Ofloxacina	
Ti /IrO ₂	Imidacloprida	(ORIOLO <i>et al.</i> , 2019)
Ti /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /Nb ₂ O ₅ -PbO ₂	Fenol	(YANG <i>et al.</i> , 2009)
Ti /SnO ₂ -Sb/PbO ₂ -Ce	Sulfametoxazol	(LIN <i>et al.</i> , 2013)

1.3.2.1. Eletro-oxidação

Na oxidação anódica a destruição do poluente ocorre pela transferência de elétrons na superfície do eletrodo, onde os radicais hidroxilas podem ser produzidos por processo direto ou indireto (**Fig. 3**). No processo de oxidação direta, primeiro é adsorvido o poluente na superfície do ânodo e depois destruído pela reação de transferência de elétron. Os óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos sólidos fornecem superfícies ativas para a adsorção do poluente. No caso da oxidação indireta, são gerados eletroquimicamente fortes oxidantes, tais como, hipoclorito, cloro, O₃, H₂O₂, que são os encarregados de destruir o poluente na solução. Estes compostos oxidantes são gerados *in situ* e utilizados imediatamente (KEMIA, 2021).

Figura 3. Esquema geral da oxidação direta e indireta de poluentes.



Fonte: KEMIA, 2021

Também é possível produzir radicais hidroxila diretamente no eletrodo, através da água adsorvida na superfície do eletrodo. Outro fator importante para o sucesso na degradação de compostos orgânicos é a presença do oxigênio, devido a possibilidade de geração do íon radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$) (KEMIA, 2021).

O $O_2^{\cdot-}$ é um agente oxidante que possui várias aplicações em potencial. Diferentes solventes apróticos foram utilizados como meios convencionais de geração de $O_2^{\cdot-}$, tais como dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), acetonitrila (ACN), carbonato de propileno, piridina, cloreto de metileno, e acetona. No entanto, embora $O_2^{\cdot-}$ seja uma espécie de vida longa em meios apróticos, os solventes usados não são bons para o meio ambiente. Portanto, até o momento, não há aplicações industriais para $O_2^{\cdot-}$ devido às restrições do uso de solventes apróticos por baixos pontos de ebulição e efeitos ecológicos negativos (KEMIA, 2021).

1.3.2.2. Eletro-oxidação foto-assistida

Uma das metodologias amplamente utilizadas para degradar substâncias orgânicas recalcitrantes, é a irradiação ultravioleta (UV) que, dentro das suas vantagens, está sua alta eficiência e a baixa produção de subprodutos (BECK *et al.*, 2017). A implementação de radiação UV combinada a outros processos tem sido utilizada como uma estratégia para aumentar a eficiência na remoção de contaminantes orgânicos recalcitrantes presentes em efluentes (DE LA CRUZ *et al.*,

2012; FANG *et al.*, 2014; XIANG *et al.*, 2016). Essa tecnologia é responsável por uma maior geração de espécies oxidantes, como por exemplo o radical hidroxila, que tem um potencial de oxidação muito alto (2,80 eV) ou espécies reativas de cloro como Cl• (**Equações 1-4**), causando uma sinergia entre o tratamento UV e os processos eletroquímicos (COLINA-MARQUEZ *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2018; SOLTERMANN *et al.*, 2009).



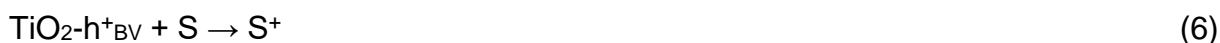
A implementação dos eletrodos de mistura de óxidos metálicos durante a fotólise é ainda mais interessante, já que os óxidos metálicos pelos quais estão formados, possuem atividade fotocatalítica, sendo comumente usados para fazer degradações com ajuda de radiação UV (DE SOUZA, 2013).

A degradação eletroquímica foto-assistida é um método de tratamento promissor para poluentes orgânicos (GARCÍA-ESPINOZA *et al.*, 2021). Tem sido demonstrado que quando o método eletroquímico é usado simultaneamente com radiação UV em qualquer processo de oxidação, a eficiência da degradação aumenta. Isso pode ser evidenciado quando Hussain *et al.* (2017) estudaram a degradação eletroquímica foto-assistida de sulfametoxazol (SMX) e identificaram que o uso da foto-assistência no processo eletroquímico envolveu reações simultâneas, como substituições de anel aromático e hidroxilação, modificando o mecanismo de degradação e aumentando as taxas de remoção. Os resultados indicam que a degradação eletroquímica foto-assistida é mais eficiente do que os processos constituintes individuais.

Há outras pesquisas implementando métodos eletroquímicos foto-assistidos como o trabalho de Zhu *et al.* (2018), os quais analisaram a combinação de eletrólise e fotólise UV para degradar o beta-bloqueador atenolol (ATL) empregando um eletrodo de Ti/ IrO₂ –Ta₂O₅. Pereira *et al.* (2019) fizeram o tratamento de águas residuais reais de laticínios por eletrólise e eletrólise foto-assistida na presença de cloretos. Dionísio *et al.* (2020) estudaram a eletro-oxidação de metilparabeno

utilizando um ADE através de um processo de eletrólise simples e eletrólise simultânea com irradiação UV, concluindo que a irradiação da luz UV na solução melhorou o processo de mineralização. Assim como esses, cada vez existem mais pesquisas demonstrando a importância que está tomando a eletro-oxidação assistida por fotólise UV.

O mecanismo básico na fotocatalise heterogênea é causada pela irradiação com algum tipo de energia, como a luz UV, promovendo um elétron desde a banda de valência (BV), para a banda de condução (BC), criando um par h^+/e^- (lacuna e elétron) que, por sua vez, podem formar um sítio oxidante ou de redução como mostrado nas **Equações 5-7** (DIVYAPRIYA *et al.*, 2021; VALLADARES, 1995).



Os mesmos podem ser capturados por outros reagentes que estão adsorvidos na superfície do eletrodo que atua como um foto-catalisador, assim, algumas reações podem ocorrer. Por exemplo, a lacuna pode ser preenchida pela adsorção de uma molécula contaminante, ou mesmo de solvente, direta ou indiretamente (DIVYAPRIYA *et al.*, 2021; VALLADARES, 1995).

Valladares (1995) também notou que a fotocatalise heterogênea usando TiO_2 em meio não aquoso, evidencia uma foto-excitação do catalisador sólido, resultando na transferência eletrônica interfacial. Dessa forma, a maior parte dos compostos orgânicos são principalmente oxidados pela foto-oxidação direta das partículas. Por essa razão, a eficiência nesse processo de oxidação fotocatalítica deve ser feita através do aumento da taxa de transferência eletrônica na superfície do eletrodo causadas pelas espécies foto-geradas, e diminuindo a recombinação deles.

Sabe-se que o TiO_2 existe comumente nas formas rutila e anatase, mas também pode existir na forma brookite, essas formas alotrópicas apresentam energias de gap de 3,0 eV e 3,2 eV (correspondente a λ de 420 nm e de 385 nm) para as formas de rutila e anatase, respectivamente. Em TiO_2 , a forma anatase é mais fotoativa que a forma rutila, no entanto, precisa de maior energia para ser excitado devido à presença de grupos peróxido estáveis na superfície, também as

reações de transferência de elétrons favorecidas pela localização da BC e ao tempo de vida do estado excitado que é maior que do TiO₂ rutila (DE SOUZA, 2013).

Com base nisso, é possível destacar a fotocatalise heterogênea como um método promissor para o tratamento de contaminantes em efluentes, no entanto, existem algumas limitações quando é aplicado isoladamente, pois apresenta uma mineralização lenta e algumas vezes eficiências baixas, por esse motivo a combinação com outros processos torna-se muito interessante. No acoplamento da eletroquímica com a radiação UV, através da retirada de elétrons da superfície do catalisador para outro sistema, a recombinação entre os portadores de carga é evitada (DIVYAPRIYA *et al.*, 2021; VALLADARES, 1995).

1.3.2.3. Processos oxidativos avançados (POA)

Os processos oxidativos avançados (POA) são processos que envolvem a geração de radicais hidroxila (*OH), o qual possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes eficientemente. Existem diferentes tipos de tratamentos homogêneos e heterogêneos (**Tabela 6**), os quais têm obtido grande atenção devido ao aumento da complexidade e dificuldade no tratamento de águas residuais (FIOREZE *et al.*, 2014; LOMÁN, 2005).

O radical hidroxila reage rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos de diferentes formas, como por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando assim início a uma série de reações de degradação, que podem resultar na total mineralização com a formação de CO₂ e H₂O.

Sistema UV/H₂O₂: Baseia-se na geração do radical hidroxila utilizando peróxido de hidrogênio. Esse radical pode ser eficientemente gerado a partir de sistemas que envolvem também radiação ultravioleta UV (**Eq. 8**) (BRITO e SILVA, 2012; FIOREZE *et al.*, 2014).



Reação Fenton e foto-Fenton: Consiste na reação redox de decomposição do H₂O₂ catalisada por Fe²⁺ (**Eq. 9**), que leva à geração de um radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio presente no meio.

Tabela 6. Sistema típicos de Processos Oxidativos Avançados

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O₃/UV	Fotocatálise Heterogênea
	H₂O₂/UV	
	O₃/H₂O₂/UV	TiO₂/O₂/UV
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	O₃/•OH	O₃/ catalisador
	O₃/H₂O₂	
	Reativo de Fenton	

Fonte: SOUZA, 2010



Os íons Fe^{3+} sofrem fotólise (**Eq. 10**), pela ação de radiação UV/visível, reduzindo-se ao número de oxidação inicial, os quais reagem novamente com o H_2O_2 , promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila (BRITO e SILVA, 2012; DE ASSIS *et al.*, 2007; RODRIGUES, 2011).



Fotocatálise heterogênea: Uma espécie semicondutora (comumente dióxido de titânio) é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna (h^+) gerada na BV, são criados sítios redutores e oxidantes, que são capazes de catalisar reações químicas e gerar radicais hidroxila (**Equações 11-12**) (FIOREZE *et al.*, 2014).



Sistemas fundamentados em Ozônio (O₃): O ozônio pode reagir através de mecanismo direto (reação eletrofílica ou cicloadição), ou mecanismo indireto (através do radical hidroxila formado a partir da decomposição do ozônio).

Eletro-oxidação: É gerado o radical hidroxila mediante oxidação anódica para a

remoção de poluentes orgânicos de águas residuárias. Na eletro-oxidação há dois mecanismos responsáveis pela degradação eletroquímica da matéria orgânica: (CONG *et al.*, 2016; FERREIRA, 2011).

1. Oxidação anódica direta: Os poluentes são adsorvidos na superfície do ânodo e destruídos pela transferência de elétrons na reação anódica.
2. Oxidação indireta: Através de eletro-geração de oxidantes, tais como cloro, hipoclorito, radicais, ozônio e peróxido de hidrogênio.

1.3.2.4. Processos eletroquímicos em meio não aquoso

Os estudos eletroquímicos empregando solventes não aquosos e misturas de solventes não aquoso/aquoso têm sido estudados desde há muito tempo. Nélieu *et al.* estudaram em 1996 a ozonização de atrazina empregando metanol e misturas de metanol e água como solvente; demonstraram a influência da quantidade de metanol que favorece as reações diretas, fazendo uma comparação com processos induzidos por radicais hidroxila. Encontraram também subprodutos diferentes ao mencionados na literatura, cuja geração é dependente da proporção de metanol na solução (NÉLIEU *et al.*, 1996).

Em 2013, empregando um ânodo de DDB, Saravanan *et al.* investigaram a metoxilação anódica de 2-oxazolidinona em meio não aquoso e mistura de meio aquoso/não aquoso. Para tal, os autores usaram metanol como solvente e misturas com ácido sulfúrico e realizaram estudos voltamétricos monitorando a formação de 4-metoxi-2-oxazolidinona. Nesse estudo foi observado que a formação de radicais metoxi ajudou para uma efetiva metoxilação regiosseletiva (SARAVANAN *et al.*, 2013).

Estudos mais recentes também foram feitos empregando solventes não aquosos como álcoois e misturas deles com diferentes proporções com água. Em 2019 e 2020 Muñoz-Morales *et al.* implementaram primeiro um método baseado na adsorção de poluentes orgânicos utilizando carvão ativado, dessorvendo o poluente com soluções de metanol para sua posterior eletrólise. Obtiveram uma completa remoção do poluente alvo, empregando essa técnica de adsorção/dessorção (com meio não aquoso) e eletrólise, requerendo menor carga elétrica do que quando é tratado o resíduo aquoso bruto. Após essa pesquisa, eles aprimoraram os parâmetros de eletrólise para a remoção desses poluentes orgânicos como dois diferentes eletrólitos

suporte usando um eletrodo DDB e comparando-o com as eficiências em meio aquoso. Removeram eficientemente os poluentes mediante a oxidação anódica, usando metanol como meio (MUÑOZ-MORALES *et al.*, 2019 e 2020).

De Mello *et al.* estudaram a eletro-oxidação da tetraciclina em meio de metanol com dois diferentes eletrodos. Compararam a eficiência de degradação de um eletrodo ADE e um eletrodo DDB na presença de íons cloreto na solução. Concluíram que as espécies oxidantes produzidas durante a eletrólise controlam o mecanismo de degradação da molécula, e obtiveram remoção de entre 61% até 100% (DE MELLO *et al.*, 2021).

Embora os álcoois sejam um dos solventes não aquosos mais empregados, também existem estudos com outros solventes orgânicos como dimetilformamida (DMF), acetonitrila (ACN), tetrahidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO), etc. A eletro-oxidação do fenol foi estudada por Kiss *et al.* (2019) em eletrodo de platina em cinco solventes não aquosos apróticos (Acetona, DMF, ACN, THF e DMSO) com voltametria de pulso cíclica e normal. Os resultados mostraram que o dimetilsulfóxido pode ser um excelente meio/solvente para a eletrólise de fenóis e outros compostos orgânicos.

Kısakürek *et al.* (1991) conseguiram a polimerização do complexo bis (2-bromo-4,6-diclorofenoxo) bis (piridina) cobre (II) por meio de eletro-oxidação em meio de dimetilformamida. Com esse método empregado, obtiveram polímeros rígidos de baixa massa molar. Chan *et al.* (2013) examinaram o comportamento eletroquímico do bisfenol A usando voltametria cíclica, eletrólise em massa e oxidação química em solventes orgânicos apróticos. Fizeram testes em solventes como acetonitrila, diclorometano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido e uma mistura de acetonitrila:água (80:20). Concluíram que o processo de oxidação química é favoravelmente influenciado quando existe presença de água no meio não aquoso.

Outro método eletroquímico estudado em meio não aquoso é a eletro-redução. Farzinnejad *et al.* (2005) estudaram o comportamento eletroquímico de derivados triazínicos em meio de dimetilformamida, mediante sua eletro-redução com técnicas como voltametria de pulso diferencial, voltametria cíclica, cronoamperometria e coulombimetria. Outra pesquisa mostra a redução eletroquímica da perinaftenona investigada por Wain *et al.* (2006) em eletrodos sólidos em meio não aquoso e

parcialmente aquoso. Realizaram estudos em meio de etanol com presença de água e em acetonitrila, demonstrando que a redução produz o ânion radical nos dois meios empregados.

Chanique *et al.* (2013) estudaram a redução eletroquímica da micotoxina patulina empregando acetonitrila como solvente, assim como para o composto 5-hidroximetilfurfural usando eletrodos de carbono vítreo, em presença e ausência de diferentes quantidades de ácido trifluoroacético. Os autores encontraram diferenças no mecanismo de reação da patulina em meio aquoso e não aquoso.

1.4. Tratamentos combinados

Os estudos de novas tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes têm sido intensificados em função do crescimento da preocupação pública com relação a saúde e aos efeitos ambientais. O volume de água ainda representa um problema importante que pede uma solução. Ao lidar com grandes quantidades de águas residuais, o tamanho dos equipamentos e instalações aumenta junto com o consumo de energia e a geração de resíduos. Além disso, a formação de reações laterais e limitações de transferência de massa são quase impossíveis de evitar. Para minimizar essas limitações, uma alternativa interessante é o desenvolvimento de estratégias de concentração, que podem ser integradas ao processo de degradação. Os processos combinados podem ser usados de maneira complementar, de tal forma que possam suprir deficiências apresentadas pelos processos aplicados isoladamente (RASCHITOR *et al.*, 2019).

Os tratamentos em duas etapas, nos quais inicialmente se envolvem processos de adsorção como estratégia para pré concentrar o contaminante, têm ganhado destaque devido a eficiência do processo e sua simplicidade, envolvendo baixos custos. Posteriormente, utilizando um solvente adequado para a dessorção, uma solução altamente concentrada é obtida e pode ser tratada utilizando técnicas eletroquímicas (ARIAS *et al.*, 2022; DE MELLO *et al.*, 2022a e 2022b; MUÑOZ-MORALES *et al.*, 2019 e 2020).

Pré-concentração com carvão ativado: As unidades de carvão ativado são sistemas utilizados em tratamento avançado de água, principalmente para remover material orgânico e inorgânico (compostos estáveis e de difícil degradação) e organismos

patogênicos, contidos em águas superficiais ou subterrâneas (HESPANHOL, 2015).

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual é explorada a habilidade de certos sólidos em concentrar em sua superfície substâncias existentes em soluções. Desse modo, ocorre a separação das substâncias indesejáveis dos demais componentes das soluções através de mecanismos chamados de adsorção química e adsorção física de acordo com a natureza das interações produzidas entre o material adsorvido e a superfície do adsorvente (TIEMI, 2010). Um aspecto importante do carvão ativo é sua utilização em vários ciclos, para isso são utilizados diferentes métodos para recurar o carvão, entre os mais destacados estão:

Regeneração térmica: Baseia-se na incineração de certos compostos orgânicos. Apesar de ser a tecnologia de regeneração mais utilizada, impossibilita o reuso do carvão ativado contaminado, também pode gerar compostos que apresentam maior toxicidade que o composto original e tem uma demanda considerável de energia, considerando que a temperatura deve ser mantida a um valor acima de 800 °C.

Regeneração química: Pode ser efetuada por dessorção dos compostos adsorvidos pelo uso de solventes específicos ou por decomposição de espécies adsorvidas utilizando agentes químicos oxidantes. A extração por solventes requer uma purificação adicional do solvente, na qual os compostos adsorvidos e extraídos devem ser removidos para a recuperação do solvente. A eficiência da regeneração depende da solubilidade dos compostos adsorvidos e do efeito da pressão na estrutura do carvão.

Regeneração biológica: É um processo lento que requer espécies adsorvidas facilmente biodegradáveis, o que raramente ocorre em poluentes de um efluente real.

Dessorção do poluente: Muitos pesquisadores têm trabalhado com processos de adsorção/dessorção em carvão ativado, por exemplo, Campos (2012) estudou a adsorção de fenol em carvão ativado e sua dessorção utilizando H₂O a 80 °C, NaOH 0,1 mol L⁻¹, Álcool Etilíco PA 95%, diluído a 70% e Álcool Etilíco Comercial 92,8° INPM; Campos *et al.* (2009) determinaram a capacidade de retenção de chumbo (II) presente em meio aquoso com carvão ativado brasileiro, empregando uma solução de HCl 1 mol L⁻¹ para a dessorção (CAMPOS *et al.*, 2009; CAMPOS, 2012).

Carvalho *et al.* (2014) avaliaram a capacidade de adsorção e dessorção do

Tabela 7. Pesquisas envolvendo a dessorção de carvões ativados

Adsorbato	Regenerante/Regeneração	Referência
Paracetamol e ácido clorofíbrico	Térmica (400 e 600 °C)	(MARQUES <i>et al.</i> , 2017)
Enxofre e Nitrogênio	Acetona, etanol, benzeno e tolueno	(SCHIMITT <i>et al.</i> , 2017)
Efluente farmacêutico	Solução aquosa	(KYZAS e DELIYANNI, 2015)
Ácido salicílico e Ibuprofeno	Metanol	(ESSANDOH <i>et al.</i> , 2015)
Diclofenaco	Solução aquosa	(ANTUNES <i>et al.</i> , 2012)
Corantes Basic Blue 3G e Remazol Blue	Solução aquosa	(KYZAS <i>et al.</i> , 2012)
Corante Black 5	Água deionizada e fosfato de sódio	(IP <i>et al.</i> , 2009)

corante azul Reativo BF-5G em carvão ativado de osso e analisaram o comportamento desse adsorvente em ciclos de adsorção e dessorção em batela, utilizando como agentes regenerantes na dessorção álcool etílico e o álcool isopropílico. Muñoz *et al.* (2020) usaram metanol como solvente na dessorção do carvão ativado, adotando um processo combinado de adsorção-dessorção-eletrólise com carvão ativado granulado para o tratamento de águas residuais, com baixa concentração de compostos organoclorados. Algumas outras pesquisas estão mencionadas na **Tabela 7**.

Além da adsorção/dessorção com carvão ativado, outros métodos importantes para fazer a pré-concentração de poluentes são:

Eletrocoagulação: Consiste na dissolução de ânodos de alumínio ou ferro, gerando assim espécies e hidróxidos coagulantes ativos que podem desestabilizar aos poluentes, facilitando sua posterior remoção pelos processos convencionais de separação.

A eletrocoagulação é uma operação simples, confiável e econômica que tem sido aplicada de forma eficiente na remoção de poluentes de águas residuais industriais e para a produção de água potável. Porém, a eletrocoagulação tem desvantagens, por exemplo, é necessário repor os eletrodos de sacrifício, os lodos

Tabela 8. Principais tecnologias de membrana e suas características

Processo	Força motriz	Permeado	Constituintes Removidos
Microfiltração	Diferença de pressão hidrostática e vácuo	Água + Sólidos dissolvidos	Turbidez, cistos de protozoário, algumas bactérias e vírus
Ultrafiltração	Diferença de pressão hidrostática	Água + moléculas pequenas	Macromoléculas, coloides, proteínas, bactérias e vírus
Nanofiltração	Diferença de pressão hidrostática	Água + moléculas pequenas + íons	Moléculas pequenas, dureza, vírus
Osmose reversa	Diferença de pressão hidrostática	Água + moléculas pequenas + íons	Cor, dureza, sulfato, nitrato, sódio e outros íons
Diálise	Diferença de concentração	Água + moléculas pequenas	Macromoléculas, coloides, algumas bactérias e proteínas
Eletrodiálise	Diferença de potencial elétrico	Água + íons	Sais ionizados

Fonte: CUNHA, 2014

contêm altas concentrações de ferro e alumínio, dependendo do material do eletrodo utilizado, pode ser um tratamento caro pelo custo energético, o óxido formado no ânodo pode, em muitos casos, formar uma camada que impede a passagem da corrente elétrica, diminuindo assim a eficiência do processo (ARANGO, 2011).

Membranas: São filmes muito finos semipermeáveis que retêm seletivamente alguns constituintes de uma solução e permite a passagem de outros (**Tabela 8**). A parcela que passa pela membrana é denominada permeado, enquanto a parcela que fica retida é denominada concentrado, enriquecida por contaminantes. Para que ocorra transporte de substâncias através da membrana é necessário o estabelecimento de uma força motriz, como um gradiente de pressão, concentração, potencial elétrico ou potencial químico (CUNHA, 2014).

1.5. Justificativa

Devido à ampla utilização de herbicidas nas plantações dos principais produtos produzidos no Brasil, torna-se imprescindível desenvolver métodos para minimizar a contaminação de fontes de água por esses produtos. Os métodos relatados na literatura mostram várias alternativas para esse problema, buscando a melhoria dos processos, diminuição do consumo energético e implementação de materiais de baixo custo.

A baixa concentração desses contaminantes em água é um problema que está sendo superado mediante a implementação de uma etapa previa de adsorção/dessorção com um tratamento eletroquímico, mostrando-se interessante para o tratamento de grandes volumes efluentes com alta diluição de poluentes. O processo de dessorção é imprescindível para conseguir uma solução concentrada, por isso, o solvente escolhido para esse processo deve apresentar uma alta eficiência também no processo eletroquímico, o metanol, mostrou-se promissor devido a sua eficiência tanto no processo de adsorção/dessorção como na degradação dos contaminantes, e que desde um ponto de vista ambiental, esse solvente pode ser recuperado após tratamento para ser reutilizado em mais processos de preconcentração e degradação.

Os processos eletroquímicos possuem vantagens, tais como, versatilidade para tratar quantidades diversas de águas contaminadas, com eficiência energética, baixo custo de implementação, entre outras. Assim, é esperado que a associação das duas técnicas eleve a eficiência do processo para o tratamento de grandes volumes de águas contaminadas, com o aumento de sua aplicabilidade. O uso da foto-assistência ajudará a aumentar a eficiência do processo eletroquímico, devido à sinergia que apresentam as reações fotocatalíticas e eletroquímicas.

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo geral

O objetivo deste projeto foi analisar o tratamento de efluentes para a remoção de atrazina de um meio alcoólico, por processo eletroquímico simples e foto-assistido com o uso de um ânodo comercial constituído de uma mistura de óxidos metálicos.

1.6.2. Objetivos específicos

- Utilizando soluções de atrazina em meio de metanol, avaliar a influência da porcentagem de água no meio, da densidade de corrente, e do pH inicial da solução no processo de eletrólise;
- Detectar as espécies radicalares formadas durante a eletro-oxidação em meio de metanol e determinar os produtos de degradação para propor um mecanismo de degradação;
- Repetir os experimentos eletroquímicos com foto-assistência com o intuito de comparar a eficiência dos dois processos e averiguar alterações mecanísticas.

Capítulo 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2. Capítulo 2 – Materiais e métodos

2.1. Reagentes e soluções

Atrazina (Atrazine Pestanaltm, Analytical Standart) foi fornecido pela Sigma-Aldrich. Metanol (99,9% - HoneyWell) foi usado como solvente. Acetonitrila grau HPLC (99,98% - J. T. Baker) foi usada como fase móvel no HPLC. NaCl como eletrólito suporte. DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide) e POBN (α -4-pyridyl(1-oxide)-N-tert-butyl nitron) fornecidos por Sigma-Aldrich, foram usados como *spin traps* nas análises de EPR. Água deionizada (Millipore Milli-Q, resistividade $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) foi usada quando necessário. Todos os reagentes químicos foram utilizados como recebidos, sem purificação adicional.

2.2. Reator eletroquímico

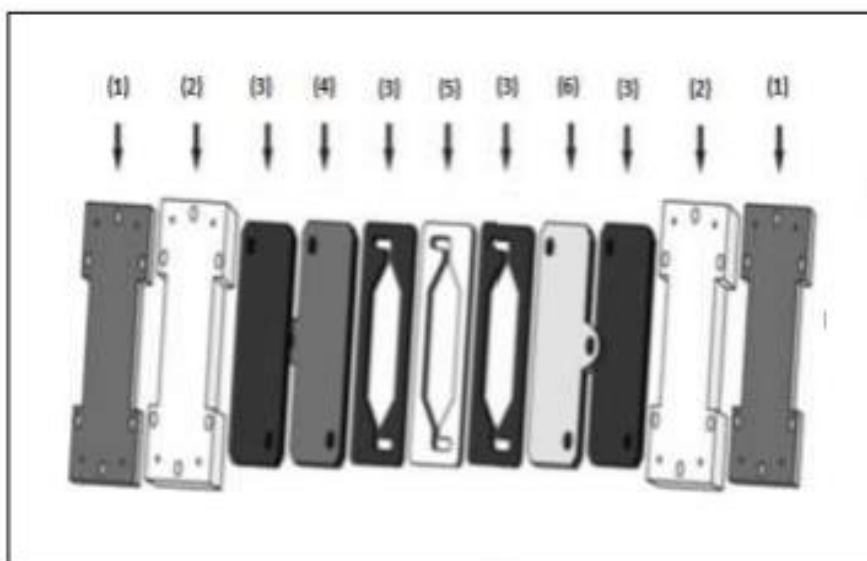
Os experimentos foram conduzidos em célula eletroquímica de compartimento único do tipo filtro-prensa, o eletrodo de trabalho utilizado nas eletrólises foi um ânodo de mistura de óxidos metálicos fornecido pela De Nora do Brasil Ltda., de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, cuja área geométrica exposta foi de aproximadamente $14,81 \text{ cm}^2$. Também foi utilizado como contra-eletrodo uma placa de aço inoxidável (**Fig. 4**).

2.3. Degradações de atrazina

Utilizou-se eletro-oxidação simples e foto-assistida para realizar a degradação do poluente, onde é aplicada uma corrente elétrica ao sistema através de dois eletrodos, e simultaneamente irradiando a solução e o ADE através de uma janela de quartzo com uma lâmpada UV de mercúrio de alta pressão. Permitindo a eletro-geração de espécies com alta capacidade oxidante.

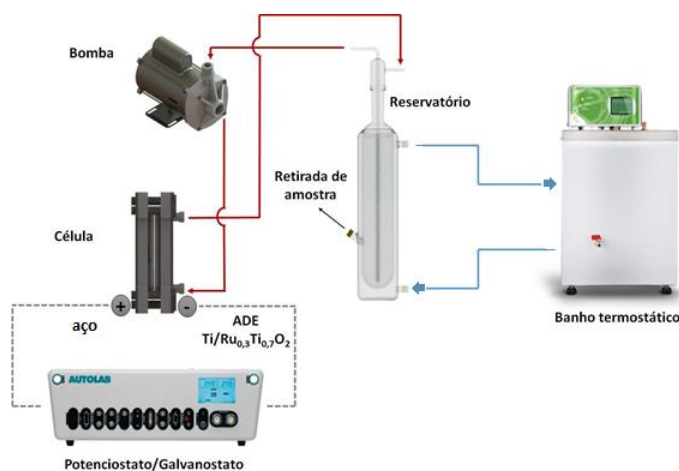
Para a eletro-oxidação de atrazina em metanol, utilizou-se NaCl como eletrólito-suporte em uma concentração de $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. O volume de cada solução foi 150 mL . Antes do uso, foi realizada uma polarização do ânodo por 20 min em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 40 mA cm^{-2} para remoção de impurezas. Durante a eletrólise foram retiradas entre 9 e 12 alíquotas de 1 mL para realização de análises cromatográficas e de UV-Vis.

Figura 4. Célula eletroquímica: (1) suporte de aço inoxidável, (2) suporte de Teflon®, (3) isolante de Viton®, (4) ânodo ADE, (5) Espaçador de Teflon® e (6) cátodo.



Fonte: Adaptado de DE SOUZA, 2013

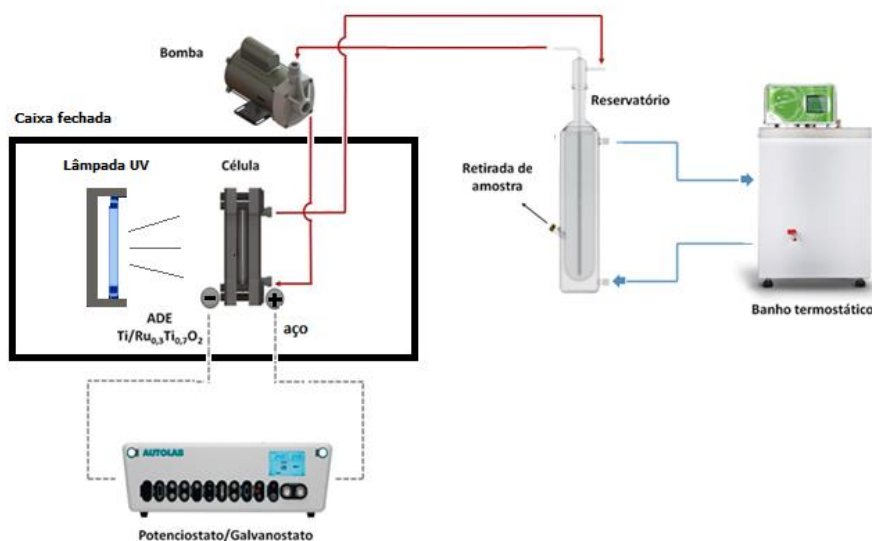
Figura 5. Montagem experimental utilizada na degradação da ATZ.



Fonte: Adaptada de BARBOSA, 2016

Os experimentos de eletro-oxidação foram realizados em uma célula com ânodo ADE e cátodo de aço inoxidável, ambos com área de $14,81 \text{ cm}^2$, separados por espaçadores isolantes Viton® e Teflon®. O tratamento de 150 mL de cada solução foi realizado em regime de fluxo utilizando reservatório encamisado e bomba peristáltica (Solab – model SL-64) e vazão de 700 mL min^{-1} . A temperatura do reservatório foi mantida em $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em banho termostático. A densidade de corrente aplicada foi de entre $5 - 20 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 2 horas fornecida por um potenciostato / galvanostato (Autolab) (Fig. 5).

Figura 6. Montagem experimental utilizada na degradação foto-assistida da ATZ



Fonte: Adaptada de BARBOSA, 2016

Para a degradação da ATZ por eletro-oxidação foto-assistida, foi usado o mesmo sistema mencionado no parágrafo anterior, utilizando uma caixa fechada para evitar o contato com a radiação UV. Foi utilizado um reator que apresentava uma janela de quartzo para permitir a passagem da radiação UV até a solução e o eletrodo ADE (**Fig. 6**). A radiação UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) foi fornecida por uma lâmpada Philips de mercúrio de alta pressão de 250 W, com uma taxa de fluência de $0,417 \text{ W cm}^{-2}$.

2.4. Monitoramento da concentração da ATZ

Para o monitoramento da concentração da ATZ durante as degradações foram empregadas duas técnicas: Espectroscopia UV-vis e Cromatografia líquida de alta eficiência.

2.4.1. Espectroscopia Ultravioleta-visível (UV-vis)

Foi analisada uma solução de 50 mg L^{-1} de atrazina no espectrofotômetro MultiSpec-1501 da Shimadzu, usando uma cubeta de quartzo com um caminho óptico de 1 cm com o fim de selecionar o comprimento de onda para monitorar a concentração da atrazina por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), mediante a adição de 0,2 mL de cada amostra e 1,8 mL de metanol na cubeta.

2.4.2. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A concentração de atrazina foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência. Baseia-se na separação de compostos químicos segundo sua polaridade, por meio de uma fase estacionária constituída de partículas sólidas empacotadas em uma coluna, a qual é atravessada por uma 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.

Foi feita uma curva de calibração da atrazina no intervalo de concentrações de 1 a 50 mg L⁻¹ através de CLAE, utilizando um equipamento da Shimadzu modelo LC-10ADVP, com detector UV-Vis ($\lambda = 221$ nm) Shimadzu SPD-10AVP. Uma coluna de fase reversa Agilent Zorbax® SB-C18 (250 mm x 4,6 mm, tamanho da partícula de 5,0 μ m, tamanho do poro de 80 Å), volume de injeção de 40 μ L, a fase móvel estava constituída por uma mistura de acetonitrila e água (50:50, em volume), temperatura de 40°C e vazão de 1,0 mL min⁻¹.

2.5. Monitoramento dos radicais livres

A detecção dos radicais livres formados durante a eletrolise em meio de metanol foi feita por espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR). Esta técnica detecta espécies contendo elétrons desemparelhados (espécies paramagnéticas), por meio da aplicação de um campo magnético externo, produzindo uma diferença de energia entre as orientações paralela (de menor energia) e antiparalela (de maior energia). Essas análises foram feitas para determinar as espécies radicais formadas durante a eletro-oxidação em meio de metanol.

Foram feitas eletrólises usando 120 mmol L⁻¹ de DMPO e 100 mmol L⁻¹ de 4-POBN como spin traps, misturados separadamente em soluções de 0,8 mL de metanol contendo 0,04 mol L⁻¹ de NaCl. Foi seguido o mesmo protocolo para eletrólises em meio de metanol com 10% de água (0,7 mL de metanol e 0,1 mL de água). Após eletrólises, foram retiradas as amostras utilizando um capilar (d = 0,75 mm) e medidas no espectrômetro Bruker EMX de EPR a temperatura ambiente (25 °C), operando na banda X, com campo central de 3480 G, frequência de 9,81 GHz, potência de 6,3 mW, modulação de frequência de 100 kHz e modulação de amplitude de 1 G.

2.6. Detecção dos subprodutos de degradação

A formação de subprodutos de degradação foi avaliada utilizando cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC-MS). Consiste na combinação da técnica de separação CLAE com os recursos de análise de espectrometria de massa. Enquanto a cromatografia líquida separa misturas com vários componentes, a espectrometria de massa fornece a identidade estrutural dos componentes individuais com alta especificidade molecular e sensibilidade de detecção. Essa técnica permite a identificação de cada um dos subprodutos obtidos durante a eletrólise.

O espectrômetro de massas foi parametrizado usando uma tensão de eletrospray de 4,0 kV, temperatura do aquecedor de 200 °C, uma vazão de gás de bainha de 45, a vazão do gás auxiliar de 15, uma temperatura do capilar de 350 °C e o nível de radiofrequência (S-Lens) em 69,4%.

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. Capítulo 3 - Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para a degradação da ATZ em meio de metanol, e com pequenas proporções de água. Otimizando alguns parâmetros do processo. Além disso, são mostrados os radicais formados durante a oxidação em metanol, e o mecanismo de degradação é proposto.

3.1. Eletro-oxidação da atrazina

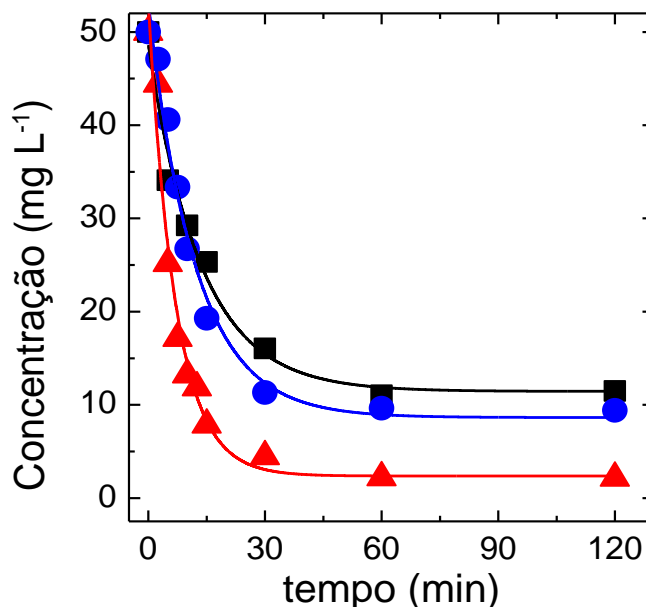
Inicialmente, o espectro de UV-vis da atrazina foi obtido para determinar o comprimento de onda de máxima absorção de 221 nm, valor esse que foi utilizado no detector da CLAE. Pela cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foi possível separar os picos dos diferentes subprodutos formados e o da atrazina. Foi feita uma curva de calibração em meio de metanol para o monitoramento da concentração através da relação linear entre a área pico no cromatograma e a concentração do poluente em cada caso.

Após a degradação, cada uma das amostras foi analisada por CLAE, obtendo assim um valor de área para cada uma delas. Através da equação da reta obtida na curva de calibração foi determinada a concentração de atrazina em cada um dos tempos em que foi tirada cada amostra.

3.1.1. Eletro-oxidação da atrazina em solvente orgânico

Como descrito no capítulo anterior, os estudos foram realizados com 150 mL de solução metanólica de atrazina 50 mg L^{-1} , contendo $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$, vazão de 700 mL min^{-1} e densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} . Na **Figura 7** é apresentada a variação da concentração de atrazina na eletro-oxidação em função do tempo. Pode-se observar que nos três casos existe um decréscimo rápido na concentração de atrazina, o que indica uma cinética de oxidação muito rápida, como sugerido por Muñoz-Morales *et al.* (2019), onde propõem que a oxidação realizada no meio de metanol é muito mais agressiva, pois, uma vez que a oxidação do poluente se inicia, ela prossegue de uma forma muito rápida. Depois deste decréscimo, a cinética de oxidação mudou, e a concentração de atrazina continuou diminuindo mais lentamente devido à diminuição de espécies oxidativas no meio. As constantes cinéticas obtidas foram de $0,0354$; $0,0670$ e $0,1262 \text{ min}^{-1}$ para 100% metanol, 95% metanol + 5% água e 90% metanol + 10% de água, respectivamente.

Figura 7. Decréscimo da concentração de atrazina durante a eletro-oxidação em meio de metanol, sem presença de água (■), com 5% de água (●) e com 10% de água (▲). ([Atz]= 50 mg L⁻¹, [NaCl]= 0,04 mol L⁻¹, j: 10 mA cm⁻²).



Pode-se atribuir o decréscimo da concentração da atrazina a dois tipos de oxidação, a direta, na qual a atrazina é oxidada na superfície do eletrodo pela transferência eletrônica com o ânodo, mas é provável que a superfície do ânodo sofresse gradualmente uma passivação devido à adsorção de moléculas orgânicas. Os ADEs se destacam pela formação das espécies de cloro ativo e sua capacidade de gerar radicais hidroxila durante a eletrólise adsorvidos a superfície do ânodo. A oxidação mediante ADE é levada a cabo pelas espécies eletro-geradas como: “oxigênio ativo” fisissorvido ou quimissorvido (oxigênio na rede de um ânodo de óxido metálico MMO) (MARTINEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).

O ADE foi classificado como um tipo de eletrodo ativo, o qual interage fortemente com o radical hidroxila quimissorvido e, então, um óxido superior ou superóxido (MO_{x+1}) pode ser formado como mostrado nas **Equações 13-14**:



O par redox MO_{x+1}/MO_x atua como um mediador na oxidação de orgânicos (**Eq. 15**), que compete com a reação lateral da evolução do oxigênio por meio da decomposição química das espécies de óxidos superiores (**Eq. 16**). No entanto, o

aporte de radicais hidroxila quimissorvidos capazes de oxidar a atrazina, é muito pouco, e a oxidação da molécula é levada a cabo principalmente pelas espécies eletro-geradas na solução.

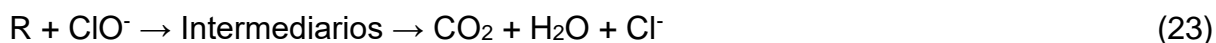


O radical hidroxila fisissorvido sobre a superfície do eletrodo, é capaz de oxidar os compostos orgânicos, competindo também com a reação de evolução de oxigênio (**Equações 17-19**). A geração desse radical hidroxila fisissorvido é devida a interação fraca entre ele e a superfície do ânodo, pelo qual permite a reação direta de orgânicos com $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$ para gerar produtos de reação oxidados (MARTINEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; SUBBA e VENKATARANGAIAH, 2014; BADDOUH *et al.*, 2018):



Porém, como a interação entre os radicais hidroxila e o ânodo do tipo ADE é forte, ele não apresenta radicais hidroxila fisissorvidos, por isso eles não seriam os principais responsáveis pela oxidação da atrazina.

Por outro lado, eletrodos ADE em meio de cloreto são capazes de gerar espécies de cloro ativo (Cl_2 , HClO e ClO^-), responsáveis da oxidação indireta mesmo usando metanol como solvente (MELLO *et al.*, 2021). Essas espécies ativas de cloro geradas durante a eletrólise, são capazes de oxidar a atrazina com eficiência. Tais espécies, são formadas durante a eletrólise dos íons cloreto presentes no eletrólito-suporte, estes últimos sofrem oxidação e podem reagir de diferentes formas na solução (**Equações 20-23**) (SUBBA e VENKATARANGAIAH, 2014).



É possível formar radicais hipoclorito adsorvidos ($\bullet\text{OCl}$) a partir dos íons cloreto. Esses radicais podem interagir com o oxigênio para formar óxidos de maior estado de

oxidação. Paralelamente, há reações competitivas como a formação de oxigênio e cloro de acordo as **Equações 24-26** (APARECIDA, 2010).

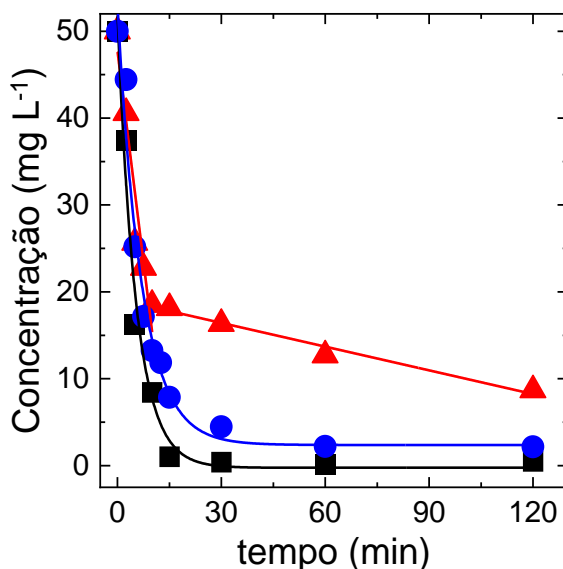


Também é possível gerar espécies oxidantes mediante a eletrólise quando é usado como solvente 100% de metanol. É preciso ressaltar que a oxidação mediada por radicais hidroxila não é a mais significativa para explicar a remoção dos orgânicos, pois em meio de metanol puro, essas espécies não são produzidas em grandes quantidades (MUÑOZ-MORALES, 2019). Alguns estudos propõem que a oxidação do metanol pode gerar radicais metóxi, os quais podem promover a oxidação da atrazina, os autores sugerem o seguinte mecanismo de reação: Iniciando com a oxidação do metanol adsorvido na superfície do eletrodo, gerando o radical metóxi adsorvido, esse radical permite a formação de metóxido de titânio, que seria o responsável de promover a oxidação do poluente (MELLO *et al.*, 2021).

A geração desse radical metóxi em ânodos de mistura de óxidos metálicos não tem sido estudada até a atualidade, tendo unicamente um artigo sugerindo o possível mecanismo de formação, mas sem comprovar a existência deles. Existem vários estudos sobre a formação de radicais metóxi em eletrossíntese orgânica, através da metoxilação anódica de compostos orgânicos (DOLSON e SWENTON, 1980; FARDEL *et al.*, 2006; YUAN *et al.*, 2020; ZOLLINGER *et al.*, 2004a; ZOLLINGER *et al.*, 2004b).

Em 2012, Sumi *et al.* demonstraram a existência de espécies radicais metoxi que são formados durante a oxidação anódica em metanol para a produção eficaz da licarina A, usaram eletrodos de DDB, carbono vítreo e platina para a eletrólise. Obtiveram melhores resultados quando foi usado o eletrodo de DDB e empregaram espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para comprovar a formação dos radicais metoxi. Saravanan *et al.* investigaram em 2013 a adição regioseletiva de grupos metil na 2-oxazolidinona através de oxidação anódica em um eletrodo de DDB em meio de metanol e ácido sulfúrico, evidenciaram também a presença de radicais metoxi mediante espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.

Figura 8. Decréscimo da concentração de atrazina durante a eletro-oxidação em meio de metanol, aplicando uma densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} (\blacktriangle), 10 mA cm^{-2} (\bullet) e 20 mA cm^{-2} (\blacksquare). ($[\text{Atz}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, Proporção de solvente = 90% metanol e 10% de água).



Foi possível degradar um poluente como a atrazina (com baixa solubilidade em água) em meio de metanol obtendo eficiência de 77% de remoção do poluente após 2 h de eletrólise. Contudo, ao adicionar água em solução a eficiência aumentou consideravelmente, já que, a formação de espécies oxidantes em solução foi favorecida. Quando o meio apresentava 5 e 10% de água, a atrazina foi removida em um 89,5% e 95,7%, respectivamente, depois de 2 horas de eletrólise.

3.1.2. Efeito da densidade de corrente aplicada

No intuito de avaliar o efeito da densidade de corrente (j), foram realizadas eletrólises em meio de metanol (90%) e água (10%), aplicando 5, 10 e 20 mA cm^{-2} . Na **Figura 8** pode ser observada a rápida diminuição da concentração de atrazina nos diferentes valores de densidade de corrente. É evidente que quando é empregada uma corrente maior, a atrazina é removida mais rapidamente, mas o consumo energético também é maior. Após 120 minutos de eletrólise, obteve-se remoção de atrazina de 76,6, 95,6 e 99,8% para 5, 10 e 20 mA cm^{-2} , respectivamente. A eficiência de degradação não aumentou significativamente para densidade de corrente maior que 10 mA cm^{-2} , sendo que a 20 mA cm^{-2} a reação colateral de desprendimento de oxigênio foi favorecida (BADDOUH *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2021).

Tabela 9. Porcentagens de remoção de atrazina durante a primeira hora de eletrólise.

<i>Tempo de eletrólise (min)</i>	<i>% remoção ATZ (5 mA cm⁻²)</i>	<i>% remoção ATZ (10 mA cm⁻²)</i>	<i>% remoção ATZ (20 mA cm⁻²)</i>
5	54,4	49,8	67,4
10	62,9	67,1	83,1
15	63,7	89,9	97,9
30	67,4	91,1	99,2
60	74,6	95,6	99,8

A concentração de atrazina tem um decréscimo mais acentuado entre os primeiros 15-30 minutos do experimento, depois esse tempo de eletrólise o decréscimo da atrazina foi sendo cada vez mais lento, possivelmente devido à passivação do eletrodo por adsorção de moléculas orgânicas na superfície do eletrodo (MARTINEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009). Observa-se, na **Tabela 9** os valores de remoção de atrazina durante a primeira hora de eletrólise, que é onde tem um decréscimo mais acentuado na concentração do poluente. Pode se observar que para as densidades de corrente de 10 e 20 mA cm⁻² após a primeira hora, a diminuição da concentração da atrazina é muito mais rápida em comparação com 5 mA cm⁻².

Quando a corrente fornecida é baixa, o sistema opera sob controle de transporte de massa, onde o fator limitante é o transporte da molécula a ser oxidada até a superfície do eletrodo, e por isso tem uma diminuição mais gradual da concentração durante a eletrólise com 5 mA cm⁻² (DE SOUZA, 2013).

Para correntes muito altas, ocorre o aumento da geração de espécies oxidantes de forma rápida, e por isso, um maior número de moléculas orgânicas (subprodutos) são geradas. Essas moléculas podem ficar adsorvidas na superfície do eletrodo, dificultando o transporte de massa do seio da solução até a superfície do eletrodo, diminuindo a taxa de remoção de atrazina. Outra possível razão poderia ser que à medida que a densidade de corrente aumenta, existe uma maior competição entre a formação de Cl₂ e O₂. Algumas pesquisas sugerem que um aumento na densidade de corrente favorece a evolução de cloro (TRANSATTI, 1994). No entanto, nos eletrodos

ADE, a área superficial interna é grande, e portanto, seria difícil a difusão de íons Cl^- desde o seio da solução até a toda a superfície do eletrodo. O que favorece a evolução de O_2 nas áreas de difícil alcance do eletrodo, diminuindo a eficiência na geração do Cl_2 (MALPASS *et al.*, 2006).

3.1.3. Efeito do pH inicial da solução

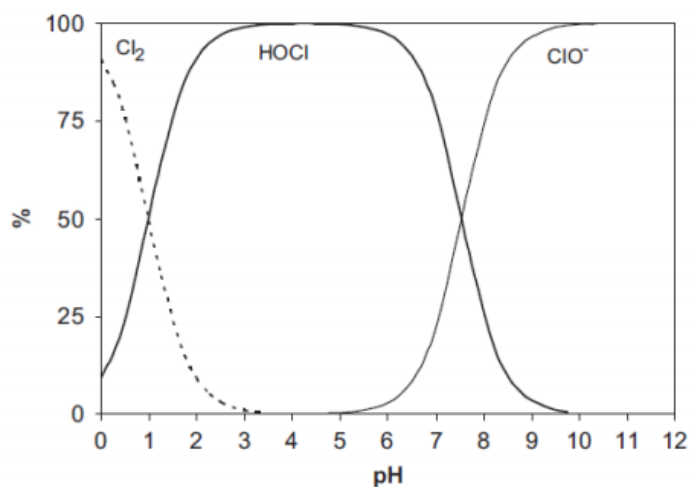
O pH é um fator importante no tratamento de águas residuárias quando é empregada a oxidação anódica. Existem diversos resultados sobre os efeitos do pH na eletrólise, os quais dependem da molécula orgânica alvo e o material eletrodico. Assim, foram realizadas degradações em diferentes valores de pH (3, 7 e 9) aplicando uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} durante 2 horas, empregando NaCl ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. Para a mudança do pH foram adicionadas entre 5-15 gotas de HCl (1 mol L^{-1}) e NaOH (1 mol L^{-1}) na solução inicial antes da eletrólise, a medição do pH foi feita qualitativamente mediante fita indicadora de pH. Depois da eletro-oxidação, as amostras foram analisadas mediante CLAE.

Sabe-se que em certos valores de pH da solução, a formação de algumas espécies de cloro ativo é favorecida durante a eletrólise (**Fig. 9**). Conseqüentemente, observou-se um aumento significativo da remoção da atrazina quando o pH da solução era ácido ($\text{pH} \approx 3$), devido a que espécies como HClO são as predominantes em pH ácido, e apresentam um poder oxidante maior em comparação com ClO^- (Potencial de oxidação: $\text{HClO} = 1,49 \text{ V}$; $\text{ClO}^- = 0,90 \text{ V}$), melhorando a eficiência da degradação (DE SOUZA, 2013; BARBOSA, 2016).

Na **Figura 10** observa-se o decréscimo da concentração da atrazina em função do tempo de eletrólise. Quando foi utilizado como solvente 100% de metanol, observou-se em pH ácido, taxas de remoção muito grandes e em um curto período de tempo. Isto como consequência da oxidação da atrazina no seio da solução, mediada pelas espécies eletro-geradas mencionadas anteriormente que apresentam um alto poder oxidante, pelo qual, em pH alcalino obteve-se uma menor remoção a comparação a pH neutro (DE SOUZA, 2013).

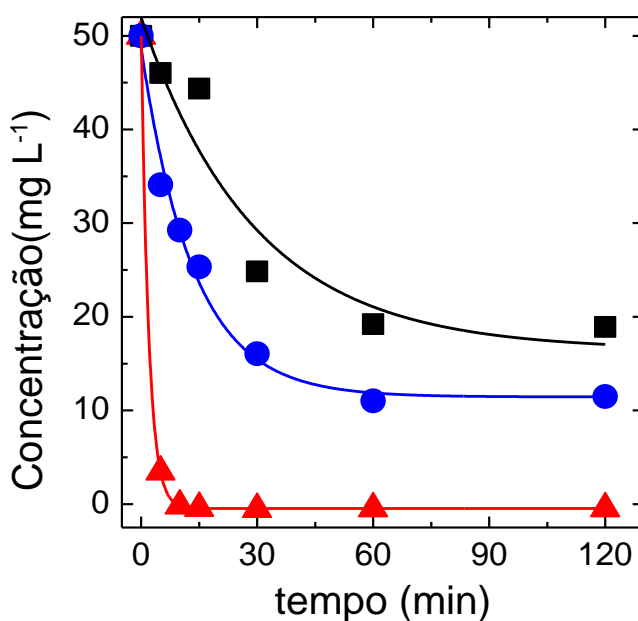
Segundo Prasad e Srivastava, quando aumenta o pH da solução, a eletro-oxidação pode levar à formação de íons clorato (ClO_3^-) e perclorato (ClO_4^-) a partir do ácido hipocloroso (HClO), diminuindo a concentração de HClO na solução e conseqüentemente levando a uma baixa taxa de remoção do composto orgânico.

Figura 9. Distribuição relativa das espécies de cloro ativo em função do pH.



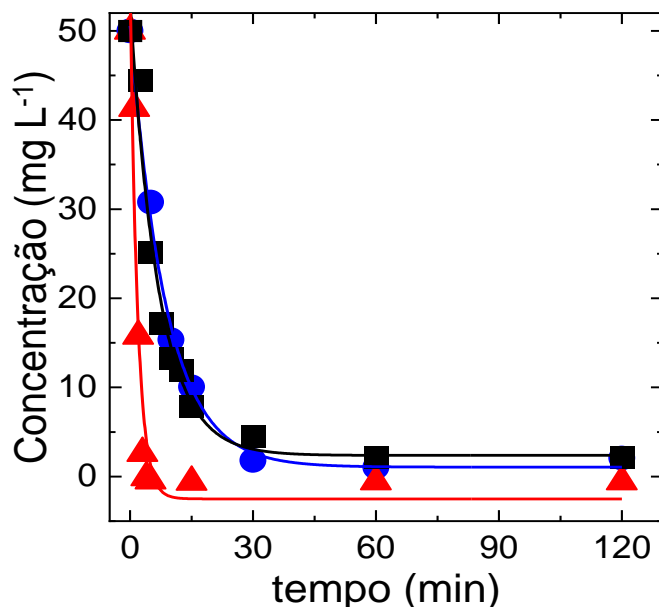
Fonte: BARBOSA, 2016

Figura 10. Decréscimo da concentração de atrazina durante a eletro-oxidação em meio de metanol, com valores de pH ≈ 3 (\blacktriangle), ≈ 7 (\bullet) e ≈ 9 (\blacksquare) ($[Atz]= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[NaCl]= 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $j: 10 \text{ mA cm}^{-2}$).



Particularmente, os ADE's são susceptíveis à formação das espécies ClO_3^- e ClO_4^- durante a eletrólise, no entanto, em quantidades pequenas devido a competição entre as reações de evolução de oxigênio e oxidação de cloro. Assim, a baixa eficiência de degradação em meio alcalino é devido à prevalência dos íons hipoclorito (ClO^-) como observado na **Figura 9**, os quais tem baixo potencial de oxidação em comparação com as espécies presentes em meio ácido (POLCARO, 2009; PRASAD E SRIVASTAVA, 2009).

Figura 11. Decréscimo da concentração de atrazina durante a eletro-oxidação em meio de metanol e água (90:10), com valores de pH de ≈ 3 (\blacktriangle), ≈ 7 (\bullet) e ≈ 9 (\blacksquare) ($[Atz]= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}]= 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $j: 10 \text{ mA cm}^{-2}$).



Para as degradações usando uma solução de metanol contendo 10% de água, encontrou-se uma tendência muito semelhante à de Saylor *et al.* (2008), obtendo degradações com quase os mesmos valores de remoção para pH ≈ 7 e ≈ 9 , e uma degradação muito mais rápida no pH ≈ 3 (**Fig. 11**).

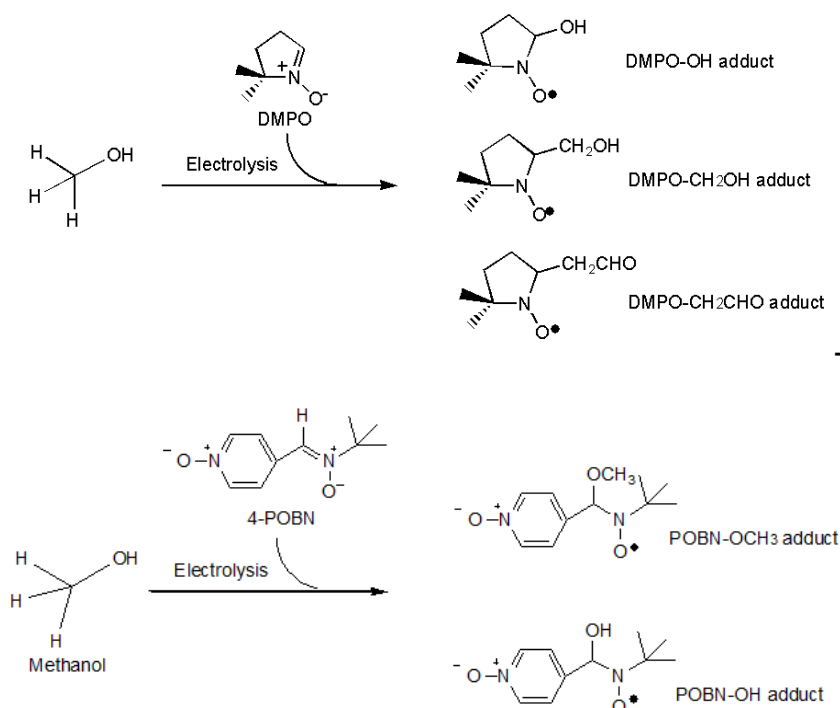
Esse comportamento pode ser devido a que os íons ClO^- formados em meio alcalino, podem ser reduzidos (**Eq. 27**), gerando íons cloreto que são fonte para formar outras espécies com maior poder oxidativos, melhorando a porcentagem de remoção.



3.1.4. Radicais formados

O monitoramento dos radicais livres formados durante a eletrólise em meio de metanol foi feito através de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. Existem vários estudos sobre a formação de radicais metoxi em eletrossíntese orgânica mediante oxidação anódica em meio de metanol, usando eletrodos de diamante dopado com boro (DDB), carbono vítreo e platina (DOLSON e SWENTON, 1981; FARDEL *et al.*, 2006; YUAN *et al.*, 2020; ZOLLINGER *et al.*, 2004a, 2004b). A

Figura 12. Reação entre o *spin trap* DMPO e 4-POBN com diferentes espécies radicais formadas durante a eletrólise em meio de metanol.

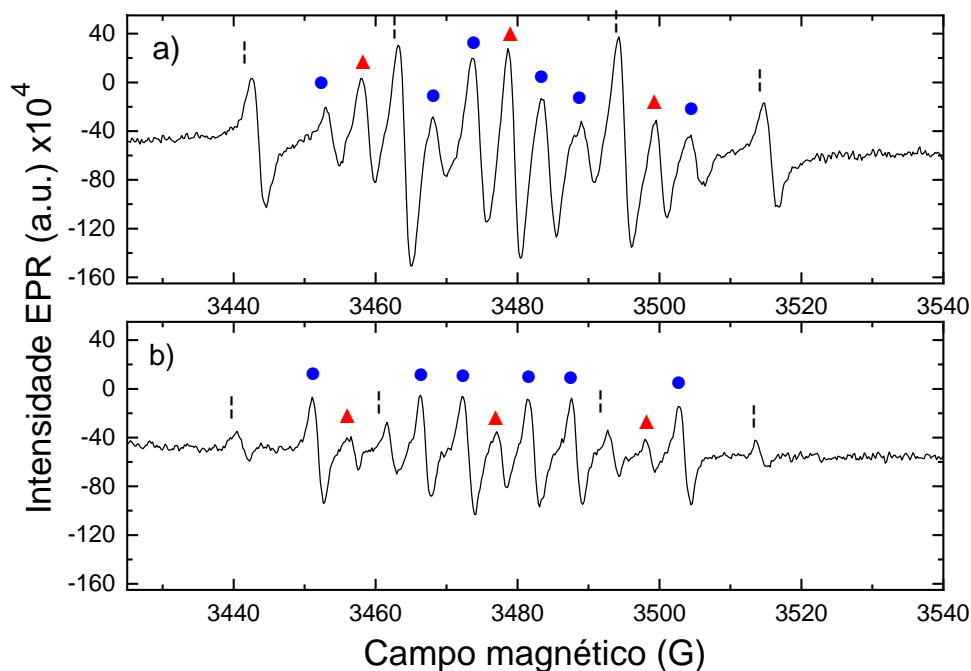


detecção dos radicais livres formados utilizando um anodo ADE-Cl₂ durante a eletrolise em meio de metanol, ajudará a entender melhor o mecanismo de oxidação da ATZ.

Devido ao tempo de vida curto dos radicais livres, é necessário o uso de compostos que capturem essas espécies e apresentem um maior tempo de vida para conseguir ser detectados por espectroscopia paramagnética eletrônica. Esses compostos são conhecidos como “*spin traps*”, que formam adutos estáveis que permitem a detecção mediante EPR. Alguns exemplos são o DMPO (2,2-dimethyl-1-oxido-3,4-dihydropyrrol-1-ium) ou 4-POBN (N-tert-butyl-1-(1-oxidopyridin-1-ium-4-yl) methanimine oxide) (**Fig. 12**).

Na **Figura 13**, encontra-se o espectro de EPR obtido durante a eletrólise em meio de a) metanol, e b) metanol com 10% de água usando DMPO como *spin trap*. Foram detectados alguns adutos de radicais livres como o hidroximetil, hidroxila e acetila, confirmados mediante a comparação com os dados obtidos na literatura (SARAVANAN, 2013; SUMI *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2020).

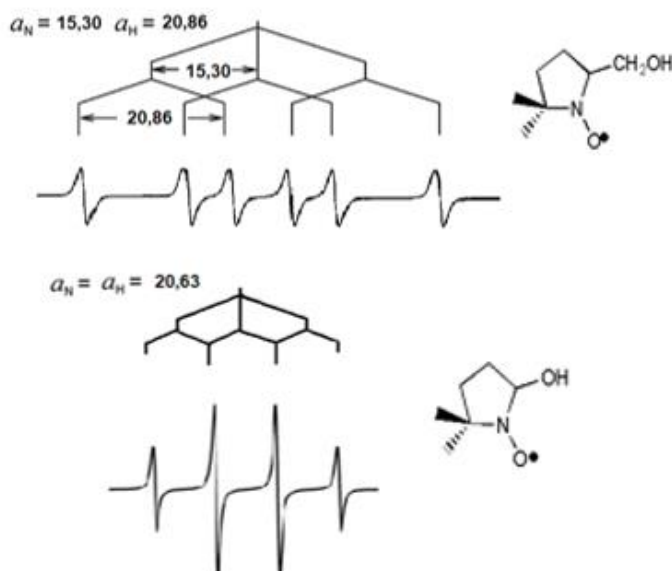
Figura 13. Espectro de EPR para eletrólises em solução de a) metanol e b) metanol com 10% de água. ([NaCl]= 0,04 mol L⁻¹, j: 10 mA cm⁻²). Anodo: ADE-Cl₂, spin trap: DMPO 120 mM, tempo de eletrólise: 5 min. (Adutos: DMPO-CH₂OH (●); DMPO-OH (■); DMPO-CH₂CHO (▲)).



No espectro de EPR na **Figura 13a** pode ser observado um duplo tripleto correspondente ao radical hidroximetil ($\bullet\text{CH}_2\text{OH}$), com constantes de acoplamento hiperfino de $A_N = 15,30$ G e $A_H = 20,86$ G, por outra parte, também foram detectados os sinais característicos da radical hidroxila, que apresenta constantes de valores iguais $A_N = A_H = 20,63$ G, e com uma proporção de 1:2:2:1 (**Fig. 14**). Todos esses valores concordam com os reportados na literatura (BOSNJAKOVIC e SCHILICK, 2006; DVORANOVA *et al.*, 2014; FAN *et al.*, 2018; GANIYU e GAMAL, 2020; LEHMAN *et al.*, 2016).

Pode ser observada uma clara assimetria no espectro de EPR na Figura 13a em comparação com a Figura 13b. Esse fenômeno é mencionado por Dvoranova et al. (2014), explicando que é devido a presença de várias espécies radicais que são isômeros, tais como $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ e $\text{CH}_3\text{O}\bullet$, que apresentam diferentes tempos de vida meia, gerando uma distorção nos sinais do espectro. No entanto, é possível que a formação do radical hidroximetil seja favorecida por cima dos radicais metoxi, e por isso os sinais desse último não são claramente observado no espectro de EPR, já

Figura 14. Desdobramento hiperfino dos adutos DMPO-CH₂OH e DMPO-OH pela interação com o átomo de nitrogênio e hidrogênio com suas respectivas contantes. ([NaCl]= 0,04 mol L⁻¹, j: 10 mA cm⁻²). Ânodo: ADE-Cl₂, spin trap: DMPO 120 mM, tempo de eletrólise: 5 min.



que tem uma intensidade baixa (CULCASI et al., 2006). Esses radicais são formados a partir da oxidação do metanol promovida pelos radicais hidroxila como observado nas Equações 28 e 29.



Além da formação desses radicais, o metanol também pode ser oxidado a etileno glicol, que por sua vez, pode ser oxidado e formar $\bullet\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ como mencionado por Burchill e Perron em 1971, que ao sofrer um rearranjo intramolecular, forma o radical acetila $\bullet\text{CH}_2\text{CHO}$, que ao reagir com o spin trap, forma o aduto DMPO-CH₂CHO responsável pelos outros três sinais observados nos espectros da **Figura 13** (FLORIN *et al.*, 1968; OYAMA, 1965; SILAEV, 2020).

A **Figura 13b**, apresenta os mesmos sinais correspondentes aos radicais mencionados anteriormente em meio de metanol, com valores próximos das constantes de acoplamento hiperfino. A adição de 10% de água no meio, promoveu a formação do radical hidroximetil, aumentando a intensidade dos sinais e gerando um espectro mais simétrico (DVORANOVÁ *et al.*, 2014).

A presença de água no meio, pode promover a abstração de um átomo de hidrogênio do carbono via radical hidroxila, como reportado por Culcasi *et al.*, convertendo os radicais metoxi em hidroximetil (**Eq. 30**), variando a proporção desses radicais no meio, e como consequência, obtendo uma maior simetria no espectro.



Por outra parte, de acordo Marselli (2004), a energia de dissociação de ligação (BDE) em metanol é de 96,12 Kcal mol⁻¹ para C-H e 105,24 Kcal mol⁻¹ para O-H. Após a formação dos radicais hidroximetil, a energia de ligação de O-H diminui para 30 Kcal mol⁻¹, o que permite uma possível ruptura e formação de radicais CH₂O[•] (**Eq. 31**), que também pode ser formada a partir do radical metoxi (**Eq. 32**), e poderia ajudar na oxidação da ATZ (BROSS *et al.*, 2019).



Também foi utilizado 4-POBN como spin trap durante eletrólise em meio de metanol. Na ausência de água, os valores de acoplamento hiperfino com o núcleo de hidrogênio são menores a comparação de quando na presença de água, assim como observado com DMPO. A Figura 15a, mostra três sinais característicos atribuídos ao aduto POBN-OH com valores AN= 13,8 G. O valor de AH é muito pequeno (0,2 G), pelo qual não é perceptível no espectro devido a superposição dos picos, onde é majoritariamente observada a interação com o núcleo de nitrogênio (DVORANOVA *et al.*, 2014; POU *et al.*, 1994).

Quando houve adição de água no meio foi observada a presença do radical metoxi através do aduto POBN-OCH₃ com constantes de acoplamento de AN = 14,47 G e AH = 2,29 G (Fig. 15b), assim como observado anteriormente com o aduto POBN-OH. A partir da literatura, foram encontrados valores muito próximos dos obtidos experimentalmente (aproximadamente AN = 14,5 G and AH = 2,2 G), comprovando a presença desse radical no meio, que são gerados pela oxidação do metanol na superfície do anodo durante a eletrólise (POU *et al.*, 1994; QIAN e BUETTNER, 1999; QUIAN *et al.*, 2005).

Figura 15. Espectro de EPR para eletrólises em solução de a) metanol e b) metanol com 10% de água. ($[\text{NaCl}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $j: 10 \text{ mA cm}^{-2}$). Anodo: ADE- Cl_2 , spin trap: 4-POBN 100mM, tempo de eletrólise: 5 min. Adutos: POBN- OCH_3 (◆); POBN-OH (■).

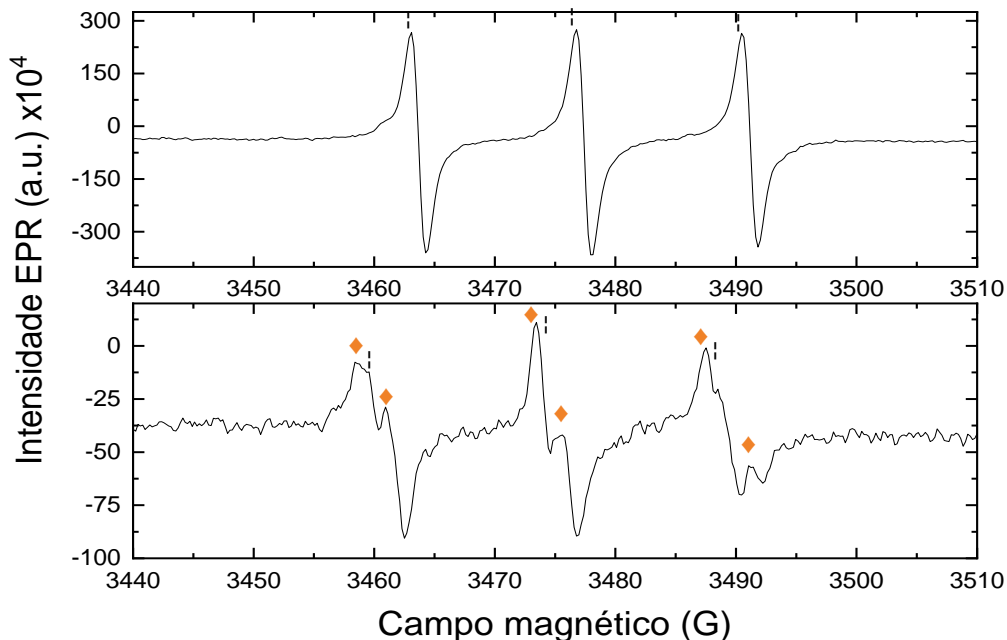


Tabela 10. Constantes de acoplamento hiperfino para os adutos obtidos de DMPO e 4-POBN.

Spin trap	Radical	MeOH + NaCl		MeOH + H ₂ O + NaCl	
		A _N (G)	A _H (G)	A _N (G)	A _H (G)
DMPO	•CH ₂ OH	15,30	20,86	15,30	21,25
	•OH	20,63	20,63	21,01	21,01
	•CH ₂ CHO	20,73	-	21,02	-
POBN	•OCH ₃	-	-	14,47	2,29
	•OH	13,78	0,2	14,66	1,69

A **Figura 15b** também apresenta o aduto POBN-OH que está sobreposto com os outros sinais, sendo que todos os valores das constantes estão apresentados na **Tabela 10** (DVORANOVA *et al.*, 2014; POU *et al.*, 1994).

3.2. Eletro-oxidação foto-assistida da atrazina

O acoplamento da fotólise com processos eletroquímicos pode ser uma tecnologia útil para o tratamento de efluentes, e ainda mais quando são usados eletrocatalisadores como os óxidos de metais mistos (MMO) que apresentam TiO₂

como um dos seus componentes. Os métodos foto-eletroquímicos aparecem como uma opção promissora entre os processos oxidativos avançados, devido a que apresentam uma maior eficiência de tratamento, como consequência da sinergia entre as reações fotoquímicas e eletrolíticas. O acoplamento entre esses dois processos além de apresentar efeitos sinérgicos, minimiza algumas desvantagens dos processos quando aplicados isoladamente (DIVYAPRIYA *et al.*, 2021; MARTINEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).

Por essa razão, com o intuito de verificar a influência que apresenta a fotólise no processo eletroquímico, foram feitas degradações eletroquímicas e simultaneamente irradiando a solução e o anodo com luz UV, em soluções de metanol sem presença de água e com 10% de água no meio.

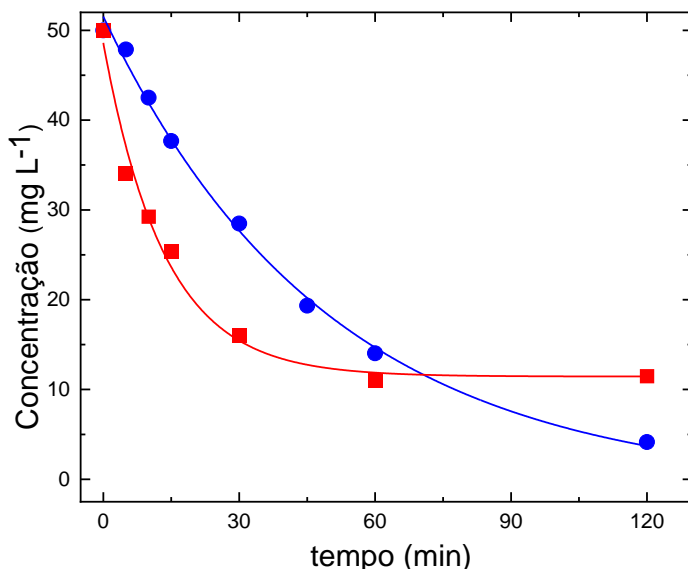
3.2.1. Metanol

As degradações em meio de metanol usando de eletro-oxidação e fotocátalise aplicadas por separado são apresentadas na **Figura 16**. Obteve-se remoções de 77% mediante eletrólise e de 91,7% por irradiação UV para 2h de experimento. Essa mesma tendência foi obtida por Sartaj *et al.* em 2020, onde degradaram alguns corantes em meio aquoso mediante fotocátalise e eletro-oxidação. O processo fotocatalítico foi mais lento, porém, alcançou remoções maiores que o processo eletroquímico. O processo de fotocátalise teve uma remoção maior que a eletro-oxidação, devido a que as espécies radicais formadas no meio pela irradiação UV (**Equações 33-35**), apresentam um poder de oxidação maior que as espécies formadas no processo eletroquímico simples (AQUINO *et al.*, 2017; DE SOUZA, 2013).



No processo de fotocátalise, a radiação UV pode promover a oxidação direta da ATZ com o contato direto da luz induzida (**Eq. 34**), um anion superóxido pode ser formado também como uma reação paralela entre os elétrons eletroexcitados e o oxigênio presente em solução. As lacunas formadas na superfície do eletrodo durante a fotólise em meio de metanol, podem reagir com o meio e produzir espécies radicais alcoxi (**Eq. 36**), que podem também ser responsáveis pela oxidação do contaminante.

Figura 16. Decréscimo da concentração de atrazina durante a eletro-oxidação (■) e fotólise (●) em meio de metanol. ([Atz]= 50 mg L⁻¹, [NaCl]= 0,04 mol L⁻¹, P_{lâmpada}= 250 W ou j: 10 mA cm⁻²).

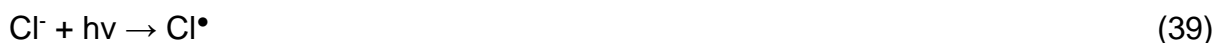


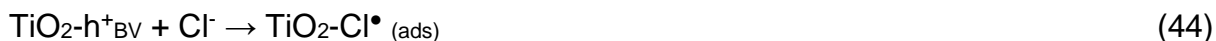
Ditos radicais podem ser formados a partir dos radicais hidroxila adsorvidos na superfície do ânodo (**Eqs. 37-38**) (ANTOLINI, 2018; DVORANOVÁ *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 1985; MIGITA *et al.*, 1989; SHKROB *et al.*, 2012).



Adicionalmente, substâncias fotoativas podem sofrer clivagem no seio da solução, aumentando a eficiência de oxidação e possibilitando também, a geração de espécies como radicais cloro altamente oxidantes, formados inclusive a partir de alguns compostos organoclorados na solução, sofrendo uma ruptura na ligação cloro-carbono (DIVYAPRIYA *et al.*, 2021; GARCÍA-ESPINOZA *et al.*, 2021).

Os íons cloreto apresentam foto-sensibilização como reportado na literatura, observando uma remoção significativa devido à presença de NaCl durante fotólise, formando diferentes espécies reativas de cloro como mostrado nas **Equações 39-44**, capazes de oxidar compostos orgânicos (CARBONERAS *et al.*, 2019; DE SOUZA, 2013; HURWITZ *et al.*, 2014).





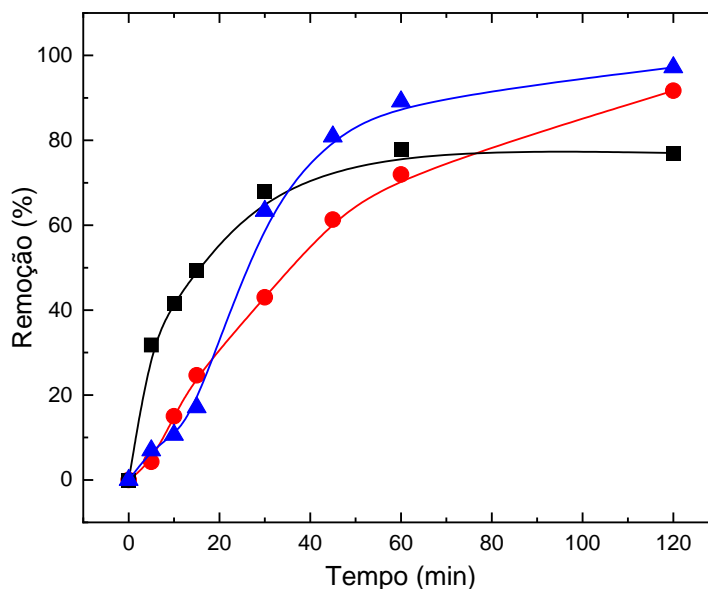
Nesse caso, o radical cloro pode formar $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ que reage com a ATZ por meio de abstração de hidrogênio, oxidação por transferência eletrônica ou adição a ligações insaturadas, por outra parte, também pode se transformar em produtos mais estáveis como Cl_2 e HClO através de reações de desproporção (AQUINO et al, 2017; DE SOUZA, 2013).

Foi possível ver que o processo de eletro-oxidação apresenta uma constante de pseudo-primeira ordem maior ($0,0354 \text{ min}^{-1}$) que a degradação usando fotólise ($0,0217 \text{ min}^{-1}$), possivelmente devido a que, embora durante a fotólise sejam formadas espécies oxidativas, várias delas podem se recombinar (como h^+/e^-) (Eqs. 45-46) e formar espécies com menor poder oxidante, esse comportamento também foi reportado por Carboneras *et al.* em 2019, obtendo constantes cinéticas menores para a fotólise e maiores para o processo eletroquímico. Além disso, a formação de algumas espécies por fotólise dependem do transporte de massa para oxidar a ATZ, pois os íons cloreto são inicialmente oxidados na superfície do ânodo formando cloro, que difunde até o seio da solução para sofrer a clivagem homolítica por causa da irradiação UV e assim reagir com o contaminante, provocando um decaimento mais lento da concentração de ATZ (DE SOUZA, 2013; DOS SANTOS e SCIALDONE, 2018; NIU *et al.*, 2021).



Para avaliar a sinergia que apresentam esses dois processos, foram feitas degradações utilizando fotólise e eletrólise simultaneamente. Na **Figura 17** podemos observar a porcentagem de remoção que apresentam os processos quando foram aplicados isoladamente e ao mesmo tempo em meio de metanol.

Figura 17. Remoção de atrazina durante a eletro-oxidação (■), fotólise (●) e eletro-oxidação foto-assistida (▲) em meio de metanol. ($[Atz]= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[NaCl]= 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $P_{\text{lâmpada}} = 250 \text{ W}$, $j: 10 \text{ mA cm}^{-2}$).

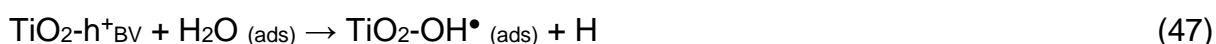


Observou-se um aumento significativo na porcentagem de remoção da ATZ quando foram utilizados os dois processos acoplados, obtendo uma remoção de 97,2% após 2h de eletrólise, observando também um incremento na constante de degradação ($0,0389 \text{ min}^{-1}$). Essa melhora é devido a que quando é aplicada a radiação UV simultaneamente com o processo eletroquímico, as espécies eletro-geradas mencionadas anteriormente como Cl_2 e HClO , podem sofrer uma reação de clivagem homolítica, gerando espécies altamente reativas capazes de oxidar as moléculas orgânicas como a ATZ. Essa melhora na eficiência provocada pela foto-assistência em processos eletroquímicos já foi reportada na literatura em meio aquoso, por exemplo Niu *et al.* em 2021 removeram seletivamente ATZ utilizando foto-ânodos de TiO_2 , acoplando fotólise em um processo eletroquímico. Zhu *et al.* em 2018 também evidenciaram uma melhoria na remoção de atenolol quando foi acoplada fotólise com oxidação eletroquímica utilizando eletrodos de mistura de óxidos metálicos.

Por outra parte, o processo de eletrólise evita a recombinação de espécies altamente oxidantes geradas durante a fotólise através da constante transferência de elétrons da superfície do eletrodo para espécies no meio reacional (AQUINO et al, 2017; DE SOUZA, 2013; VALLADARES,1995), favorecendo a geração de uma maior quantidade de lacunas e radicais hidroxila, e inibindo a recombinação diminuem a eficiência de degradação (DOS SANTOS e SCIALDONE, 2018).

3.2.2. Metanol com 10% de água

Como mencionado anteriormente, a implementação da eletrólise durante a fotólise, evita a recombinação entre o elétron na banda de condução e a lacuna na banda de valência, mas também pode reagir no caso com espécies como oxigênio, íons hidroxila ou moléculas de água adsorvidas na superfície (**Equações 47-50**). Algumas dessas espécies, são favorecidas com a presença de água no meio e apresentam um alto poder oxidante, obtendo assim remoções maiores quando foi utilizado metanol com 10% de água (DE SOUZA, 2013).



A implementação de água também promove a formação de espécies altamente oxidativas como o ácido hipocloroso (**Equações 51-59**), que pode sofrer uma ruptura mediante fotólise no seio da solução e formar espécies como o radical hidroxila ou radical cloro. A partir da água adsorvida na superfície do eletrodo, também é possível formar radicais hidroxila a partir da lacuna gerada durante a fotólise (h^+_{BV}) (**Eq. 47**), essas espécies são responsáveis por uma grande porcentagem de remoção do contaminante, causando uma melhora significativa na eficiência de degradação (AQUINO et al, 2017; DOS SANTOS e SCIALDONE, 2018).

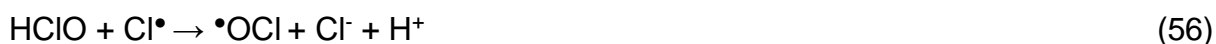
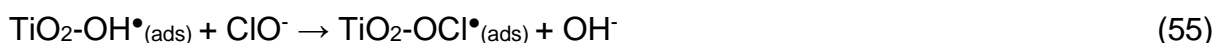
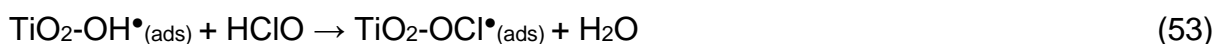
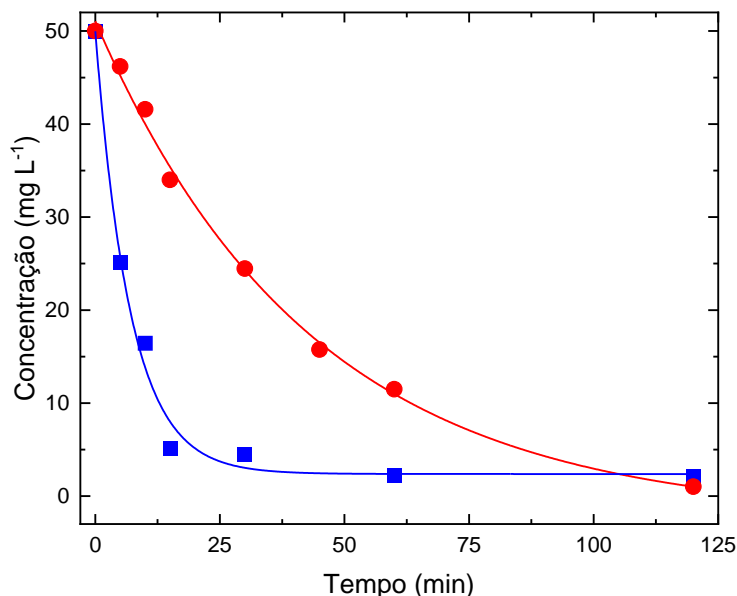


Figura 18. Decréscimo da concentração de atrazina durante a eletro-oxidação (■) e fotólise (●) em meio de metanol com 10% de água ($[Atz]= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[NaCl]= 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $P_{\text{lâmpada}}= 250 \text{ W}$ ou $j: 10 \text{ mA cm}^{-2}$).

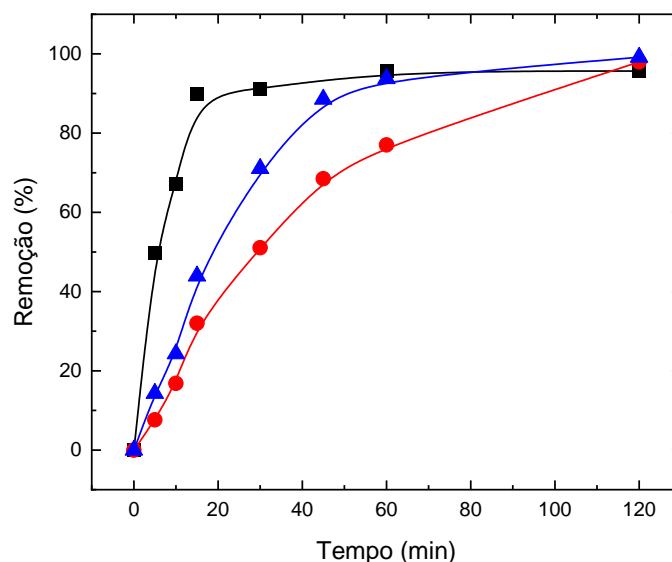


Na **Figura 18** podemos ver que após duas horas de degradação, obteve-se remoções muito próximas para o processo de eletrólise e de fotólise, 95,7% e 97,9% respectivamente, a única diferença foi a cinética de decaimento ($0,1262$ e $0,0253 \text{ min}^{-1}$) já que o processo eletroquímico teve uma diminuição muito mais rápida durante os primeiros 30 min, onde é oxidada a maior parte da ATZ. Em contrapartida, a degradação mediante fotólise mostrou um decaimento da concentração de ATZ muito mais lento, no entanto, alcançando valores de remoção similares depois de 2h de experimento.

Seguindo o mesmo comportamento observado em meio de metanol puro, a implementação da foto-assistência durante o tratamento eletroquímico melhorou a porcentagem de remoção da ATZ na solução, como consequência da oxidação promovida por espécies geradas já mencionadas durante a fotólise, e também pela oxidação direta do contaminante no seio da solução. Goulart *et al.* em 2021 também observou esse comportamento utilizando um eletrodo de mistura de óxidos metálicos, que apresentou uma boa estabilidade sob irradiação de luz e uma alta fotoatividade na foto-eletrocatalise, obtendo um efeito sinérgico e uma alta taxa de remoção de um antibiótico quando combinados os processos de eletrólise e fotólise.

Na **Figura 19**, podemos ver a porcentagem de remoção para cada processo em função do tempo de experimento. Após duas horas de degradação utilizando a eletro-

Figura 19. Remoção de atrazina durante a eletro-oxidação (■), fotólise (●) e eletro-oxidação foto-assistida (▲) em meio de metanol. ($[Atz]= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[NaCl]= 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $P_{\text{lâmpada}} = 250 \text{ W}$, $j: 10 \text{ mA cm}^{-2}$).



oxidação e a fotólise simultaneamente, foi obtida uma remoção de 99,2% e uma constante cinética de decaimento de $0,0388\% \text{ min}^{-1}$. É notável que exibem os mesmos comportamentos cinéticos aos reportados em meio de metanol puro, mas desta vez, conseguindo resultados muito próximos após duas horas de eletrólise. Isto pode ser devido a que a presença de água no meio, favoreceu principalmente a oxidação indireta da ATZ no seio da solução, por espécies como o ácido hipocloroso e outras espécies altamente oxidativas, responsáveis pela degradação do contaminante.

Esse comportamento também foi evidenciado por Frontistis *et al.* em 2011 onde demonstraram que a aplicação do tratamento eletroquímico foto-assistido aumentou a eficiência de 24% a 97%, concluindo que esses métodos podem ser complementares para melhorar o processo. A melhora na degradação de contaminantes também foi relatada por Hurwitz *et al.* em 2014, degradando fenol por oxidação eletroquímica foto-assistida, obtendo uma alta taxa de remoção quando foram acoplados esses processos usando ânodos de DDB e ADE-Cl₂. Assim como esses, existem diversos estudos sobre a degradação de contaminantes mediante eletro-oxidação foto-assistida, no entanto, todas foram feitas em meio aquoso (BARBARI *et al.*, 2018; DIONÍSIO *et al.*, 2020; HUSSAIN *et al.*, 2017; MALPASS *et al.*, 2009; PEREIRA *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2019; ZHU *et al.*, 2018).

3.2.3. Consumo energético

Foi calculado o consumo energético para cada processo com o intuito de avaliar qual deles é economicamente mais viável. Para o processo de eletro-oxidação e fotocátalise, foram utilizadas as **Equações 60 e 61**, respectivamente, onde i é a corrente aplicada (A), t é o tempo de eletrolise ou tempo de irradiação (h), V é o volume da solução (m^3), E é o potencial de célula durante a eletrólise, e W é a potência da lâmpada UV usada durante a fotólise (THIAM *et al.*, 2015).

$$W \text{ eletrólise (kWhm}^{-3} \%^{-1}) = \frac{i \text{ (A)} * t \text{ (h)} * E \text{ (V)}}{1000 * V \text{ (m}^{-3}) * \text{Remoção de ATZ (\%)}} \quad (60)$$

$$W \text{ fotólise (kWhm}^{-3} \%^{-1}) = \frac{w \text{ lâmpada (kW)} * t \text{ (h)}}{1000 * V \text{ (m}^{-3}) * \text{Remoção de ATZ (\%)}} \quad (61)$$

Para ter um melhor ponto de comparação, a porcentagem de remoção foi adicionada as equações, indicando assim, a energia necessária a ser aplicada durante uma hora de tratamento para remover 1% (em massa) de contaminante de 1 L de solução (DIONISIO *et al.*, 2020). Quando aplicado o processo eletroquímico foto- assistido, o consumo energético será igual à soma dos processos isolados, segundo a **Equação 62** (DE SOUZA, 2013):

$$W \text{ (EO+UV) (kWhm}^{-3} \%^{-1}) = \frac{[i \text{ (A)} * E \text{ (V)} + w \text{ lâmpada (W)}] * t \text{ (h)}}{1000 * V \text{ (m}^{-3}) * \text{Remoção de ATZ (\%)}} \quad (62)$$

Na **Tabela 11**, estão resumidos os valores do consumo energético para cada processo. Devido a que corrente aplicada no processo eletroquímico é muito baixa, o consumo energético em função da remoção é muito menor quando comparado com a fotólise, onde foi utilizada uma fonte de irradiação de 250 W, aumentando o consumo energético significativamente. Essa diferença no consumo energético foi evidenciada também por Hurwitz *et al.* em 2014, obtendo um consumo menor para a eletro-oxidação (HURWITZ *et al.*, 2014).

Quando foram aplicados os processos simultaneamente, podemos ver que o consumo energético foi muito menor que durante a fotólise, indicando uma maior eficiência na corrente que é destinada à degradação do poluente e não em reações paralelas que não estão relacionadas com a remoção da ATZ, este mesmo comportamento também foi reportado por Malpass *et al.* em 2007 durante a degradação de ATZ usando um anodo ADE-Cl₂ em meio aquoso. Zhu *et al.* em

Tabela 11. Consumo energético (CE) obtido para cada processo.

	Eletrólise		Fotólise		Eletrólise + fotólise	
	MeOH	MeOH + 10% H ₂ O	MeOH	MeOH + 10% H ₂ O	MeOH	MeOH + 10% H ₂ O
Tempo de eletrólise (min)	EC (kW h m ⁻³ % ⁻¹)		EC (kW h m ⁻³ % ⁻¹)		EC (kW h m ⁻³ % ⁻¹)	
5	0,016	0,010	32,648	18,241	4,380	9,737
10	0,024	0,015	18,536	16,495	6,720	11,473
15	0,030	0,017	16,901	13,018	8,476	9,514
30	0,044	0,033	19,370	16,315	12,313	11,767
60	0,076	0,063	23,164	21,641	21,452	17,837
120	0,154	0,125	36,351	34,023	43,429	33,735

2018 também obtiveram um valor menor de consumo energético para o processo de eletro-oxidação foto-assistido, quando comparado com os processos por separado.

Por outra parte, embora o processo eletroquímico tenha um consumo energético muito pequeno, em meio de metanol não apresenta porcentagens de remoção muito grandes como os obtidos durante o tratamento com foto-assistência, pelo qual, para alcançar remoções similares nesses processos, teria que aumentar a corrente aplicada durante a eletrólise, incrementando o consumo energético significativamente.

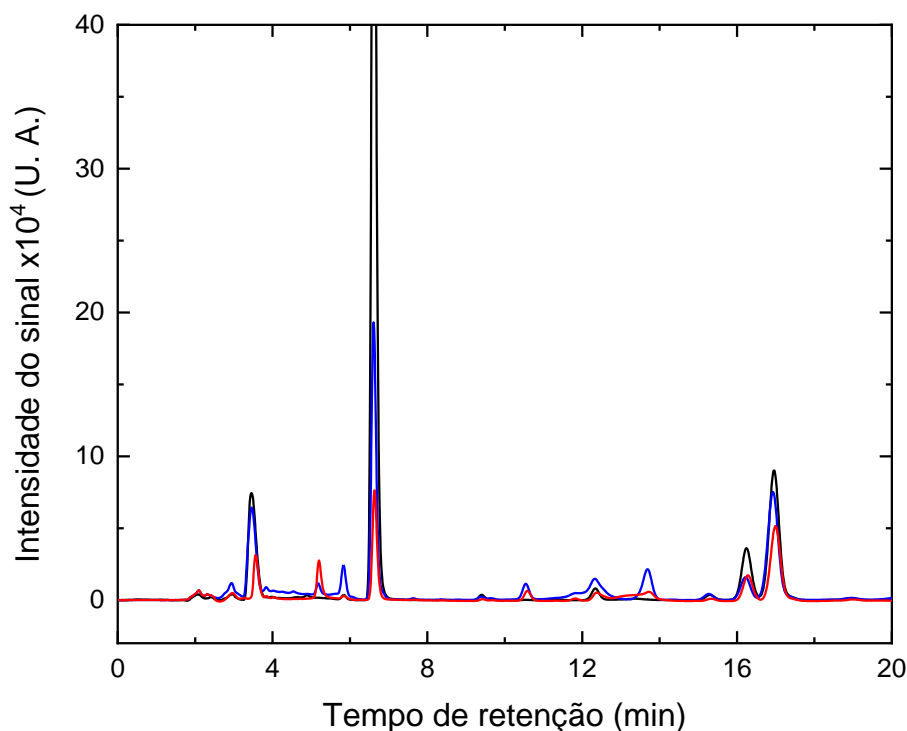
Com isso tudo, é possível observar que em termos de consumo energético e eficiência de degradação, quando é implementado o acoplamento da fotólise e eletrólise, existe uma sinergia que permite obter valores de remoção maiores e um consumo energético viável.

3.3. Subprodutos e mecanismo de degradação

3.3.1. Metanol com 0%, 5% e 10% de água.

Após a completa degradação da atrazina, nos cromatogramas pode-se observar que existe a formação de diferentes subprodutos, tanto em meio de metanol e com pequenas porcentagens de água. É possível observar na **Figura 20** que existem

Figura 20. Tempos de retenção nos cromatogramas de subprodutos empregando diferentes proporções de solvente, sem presença de água (—), com 5% de água (—) e com 10% de água (—). ([Atz]= 50 mg L⁻¹, [NaCl]= 0,04 mol L⁻¹, j: 10 mA cm⁻², tempo de eletrólise: 60 min, tempo de retenção da atrazina em t=6,6 min.



diferenças na geração de produtos quando as proporções de água no meio são modificadas. Quando foi utilizado o metanol com 10% de água, alguns dos subprodutos formados com 0 e 5% de água não foram detectados, ou em quantidades depreciables. Pode-se verificar que quando a porcentagem de água foi 5% de água, a geração de subprodutos foi maior que com metanol puro, apresentando mais sinais em alguns tempos de retenção, mas também, foi evidenciada uma diminuição na intensidade do sinal dos subprodutos formados em meio de metanol puro.

Por outra parte, na degradação em meio de metanol com 10% de água, observou-se uma grande diminuição na intensidade dos subprodutos formados anteriormente. Assim, foi possível inferir que as espécies oxidativas geradas a partir da implementação de 10% de água, não só ajudam a oxidar a ATZ mas também ajudam a oxidar ou mesmo evitar a geração de alguns subprodutos.

Figura 21. Cromatogramas dos subprodutos da ATZ ao longo da eletrólise em meio de metanol ($j=10 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Atz}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, tempo de retenção da atrazina em $t=6,6 \text{ min}$)

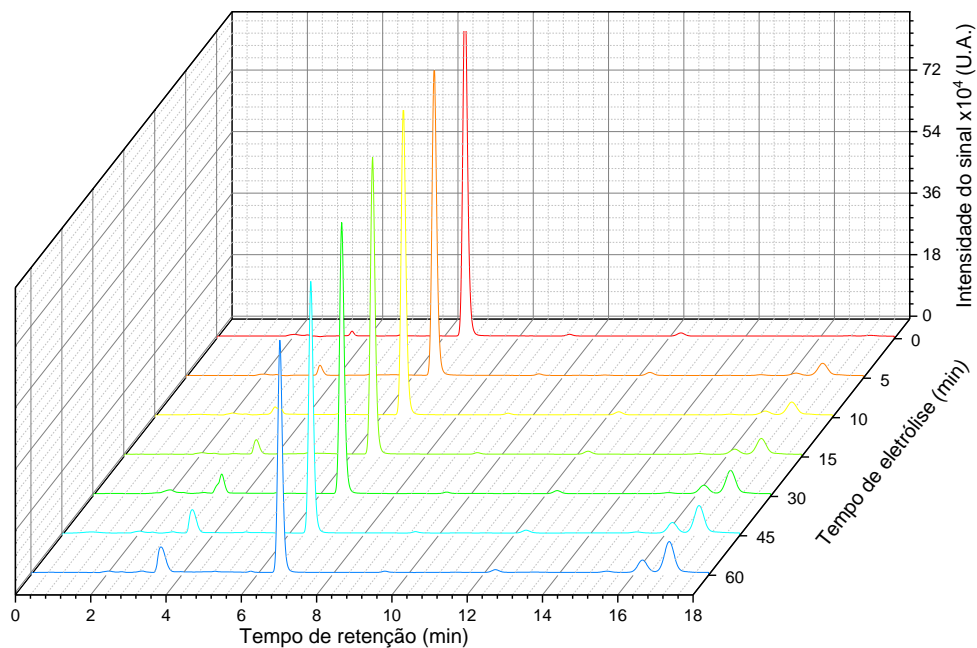


Figura 22. Cromatogramas dos subprodutos da ATZ ao longo da eletrólise em meio de metanol com 5% de água ($j=10 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Atz}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, tempo de retenção da atrazina em $t=6,6 \text{ min}$)

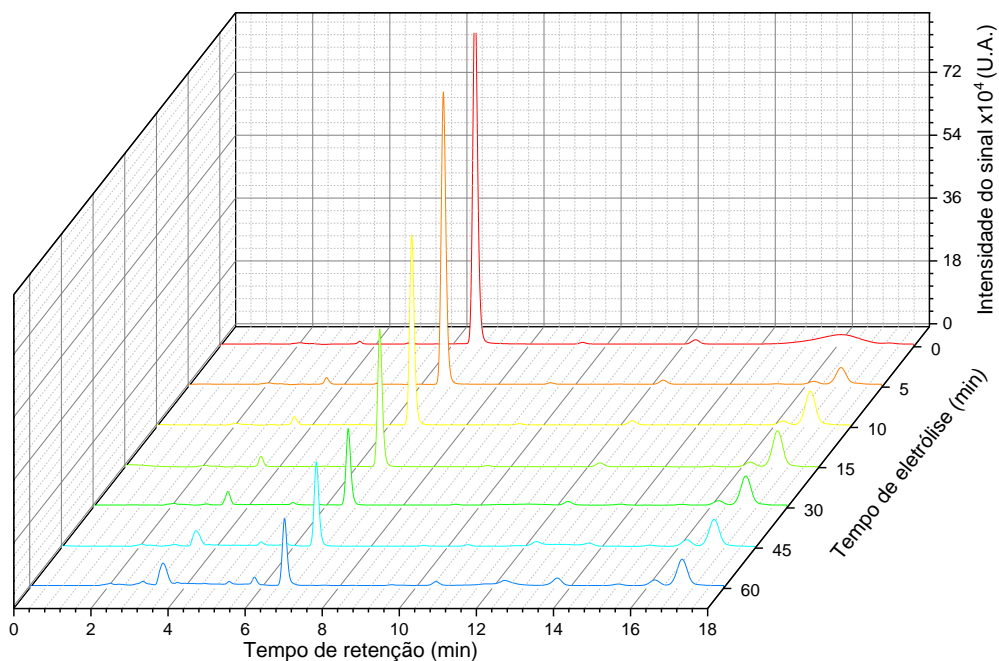
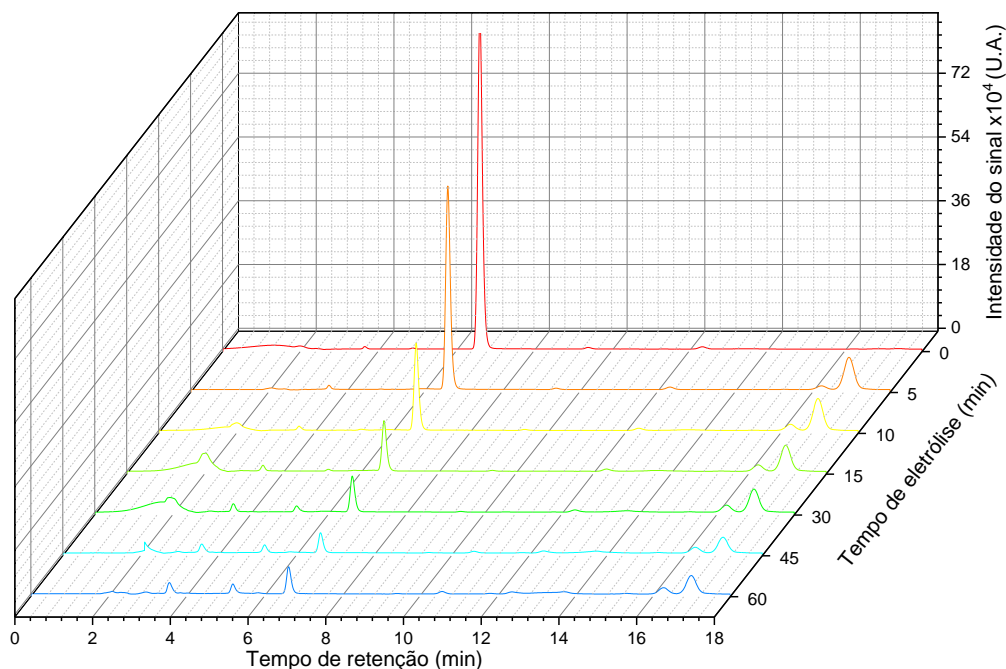


Figura 23. Cromatogramas dos subprodutos da ATZ ao longo da eletrólise em meio de metanol com 10% de água ($j=10 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{Atz}]= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{NaCl}]= 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, tempo de retenção da atrazina em $t=6,6 \text{ min}$)



Na **Figura 21**, é possível observar a evolução de alguns sinais de subprodutos gerados à medida que a eletrólise ocorre no meio de metanol puro. Existe a geração de alguns subprodutos da degradação de atrazina, principalmente em $t= 3,5 \text{ min}$, $t= 16,3 \text{ min}$ e $t= 16,9 \text{ min}$, observou-se que a intensidade dos sinais ao longo da eletrólise vai aumentando. No entanto, a partir das proporções do sinal quando comparado com a ATZ, a formação destes é muito baixa.

Com a implementação de 5% de água no meio de metanol, observou-se a geração de mais subprodutos (**Fig. 22**), isto sugere que as espécies cuja formação é favorecida com a adição da água, reagem de diversas maneiras com a ATZ, e como consequência, foram observadas uma maior quantidade de subprodutos no final da degradação.

No meio de metanol com 10% de água, depois de 1 hora de eletrólise, foram observados os mesmos subprodutos formados em metanol puro, com exceção de um subproduto que ocorre a $t = 5,2 \text{ min}$. Neste caso, foi encontrada menor quantidade de subprodutos do que quando foi usado 5% de água, sugerindo que conforme aumenta a porcentagem de água no meio, ocorre maior formação de espécies oxidantes. Essas

por sua vez, também oxidam os subprodutos, como ocorre com o intermediário formado em $t = 2$ min, o qual foi formado após 10 min de eletrolise, mas que, ao longo do experimento também foi degradado, desaparecendo completamente após 1 hora de eletrólise como observado na **Figura 23**.

3.3.2. Degradação eletroquímica simples e foto-assistida

Por outra parte, foram identificados também os subprodutos gerados durante a degradação foto-assistida. Na **Figura 24** podemos ver os cromatogramas após 1h de experimento da degradação da ATZ em meio de metanol através de eletro-oxidação, fotólise e fotoeletrocatalise. Podem ser observadas com clareza algumas diferenças significativas na formação dos subprodutos nos diferentes processos.

Evidenciou-se diferentes subprodutos dependendo do processo utilizado para degradar a atrazina. O uso de irradiação UV evitou a formação de alguns subprodutos que são formados mediante o método eletroquímico, por exemplo em $t = 16,3$ e $16,8$ min. No entanto, favoreceu a geração de outros compostos que apresentam tempos de retenção curtos, em $t = 1,9$ e $5,3$ min. Quando foi implementada a eletro-oxidação foto-assistida, foram observados todos sinais obtidos nos dois processos aplicados por separados, e aparecendo mais um sinal em $t = 9,8$ min. Estas diferenças se devem à formação de diferentes espécies oxidativas, que reagem de formas diferentes com a molécula da ATZ, favorecendo a geração de alguns subprodutos, dependendo da capacidade oxidativa dos radicais formados.

Quando foi adicionada 10% de água no meio, foi observado um comportamento parecido, onde para os casos de oxidação eletroquímica e fotólise por separados, os mesmos subprodutos foram detectados, com a diferença que apresentavam uma intensidade menor, como mostrado na **Figura 25**.

Em contrapartida, quando foi implementada a eletro-oxidação foto-assistida em metanol contendo 10% de água, evidenciou-se uma diferença maior, onde a formação de subprodutos é muito baixa, desaparecendo muitos dos sinais que foram observados em meio de metanol puro. Isto quer dizer que o uso de radiação UV quando o meio apresenta uma pequena porcentagem de água, ajudou também na degradação de alguns subprodutos formados.

Uma grande preocupação quando se trabalha eletro-oxidação em meio de

Figura 24. Cromatogramas após 2h de degradação de ATZ em meio de metanol mediante eletro-oxidação, fotólise e eletro-oxidação foto-assistida. ($[Atz]= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[NaCl]= 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $P_{\text{lâmpada}}= 250 \text{ W}$, $j= 10 \text{ mA cm}^{-2}$).

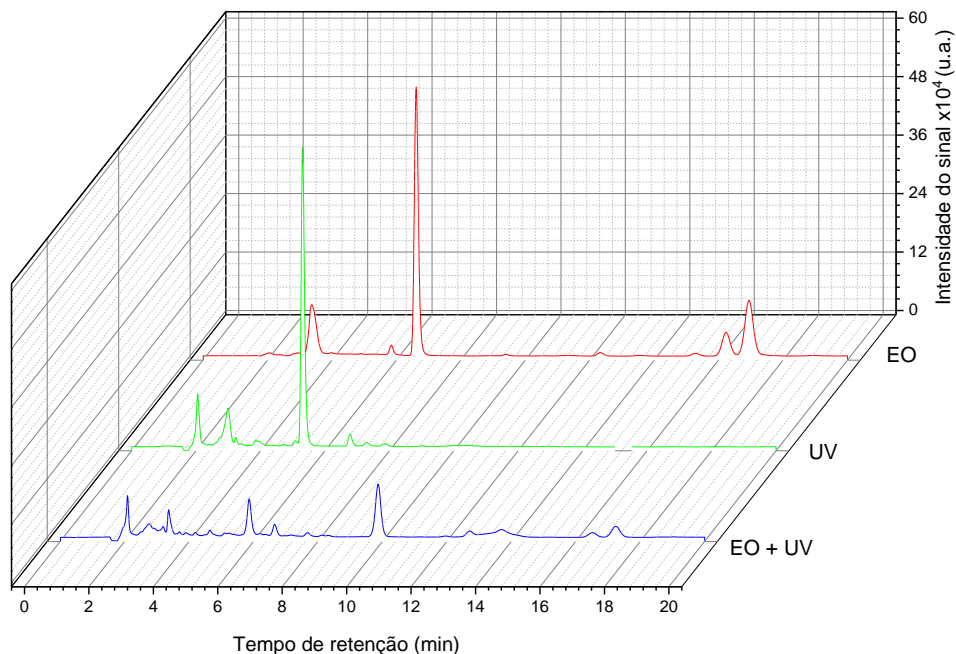
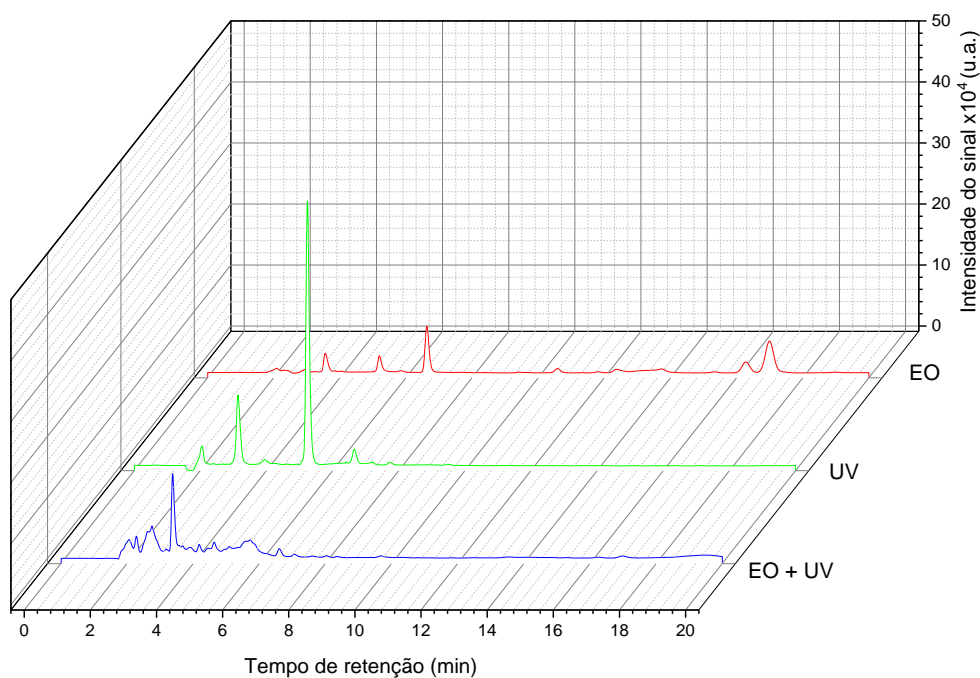


Figura 25. Cromatogramas após 2h de degradação de ATZ em meio de metanol mediante eletro-oxidação, irradiação UV e eletro-oxidação foto-assistida. ($[Atz]= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[NaCl]= 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $P_{\text{lâmpada}} = 250 \text{ W}$, $j: 10 \text{ mA cm}^{-2}$).



cloreto é a formação de compostos organoclorados que são tóxicos e muitas vezes mais perigosos que o contaminante original. Quando é implementado o processo de eletro-oxidação foto-assistida, a presença desses compostos é muito menor quando comparado com oxidação eletroquímica simples, como demonstrado por Aparecida em 2010 (KARLSSON e OBERG, 2003). Esse comportamento é devido a que a radiação UV promove a ruptura da ligação carbono-cloro do anel triazínico, evitando a formação desses compostos. Malpass *et al.* (2012b) fizeram ensaios de toxicidade depois de um processo de oxidação eletroquímica com foto-assistência da ATZ usando um eletrodo ADE em meio de cloreto, concluindo que a fotólise evitou a formação desses compostos e como consequência, uma nula toxicidade foi relatada. Dessa mesma maneira, Catanho *et al.* (2006) observaram que a produção de intermediários aromáticos e alifáticos foi reduzida para o processo eletroquímico foto-assistido (CATANHO *et al.*, 2006; HUSSAIN *et al.*, 2017).

3.3.3. Detecção de subprodutos e mecanismo de degradação

Para determinar quais foram os subprodutos formados durante a degradação da ATZ em meio de metanol, foram feitas análises de LC-MS (**Fig. 26**). Com essa técnica, foram obtidos os valores de m/z de cada um dos subprodutos detectados no cromatograma. A partir disso, e das espécies que são formadas durante a eletro-oxidação em meio de metanol, um possível mecanismo de degradação foi proposto (**Fig. 27**). Foram identificados dez diferentes subprodutos na degradação de ATZ em meio de metanol e com pequenas porcentagens de água (**Tabela 12**).

Alguns destes compostos foram sugeridos baseados nos radicais detectados através de EPR e as espécies oxidativas formadas no meio. Foram propostos 4 subprodutos que não têm sido reportados anteriormente como II, IX, X and XI. Os outros subprodutos foram já mencionados na literatura (III, IV, V, VI, VII e VIII), detectados durante degradações de ATZ em meio aquoso (AQUINO *et al.*, 2017; BORRAS *et al.*, 2010; FURTADO *et al.*, 2019; MCBEATH e GRAHAM, 2021; SAYLOR *et al.*, 2018; SAYLOR e KUPFERLE, 2019; YANG *et al.*, 2020). Destes 10 subprodutos, somente alguns deles são majoritariamente formados (**Tabela 13**) e observados nos cromatogramas, o resto foi detectado, porém, em intensidades muito baixas e desprezíveis.

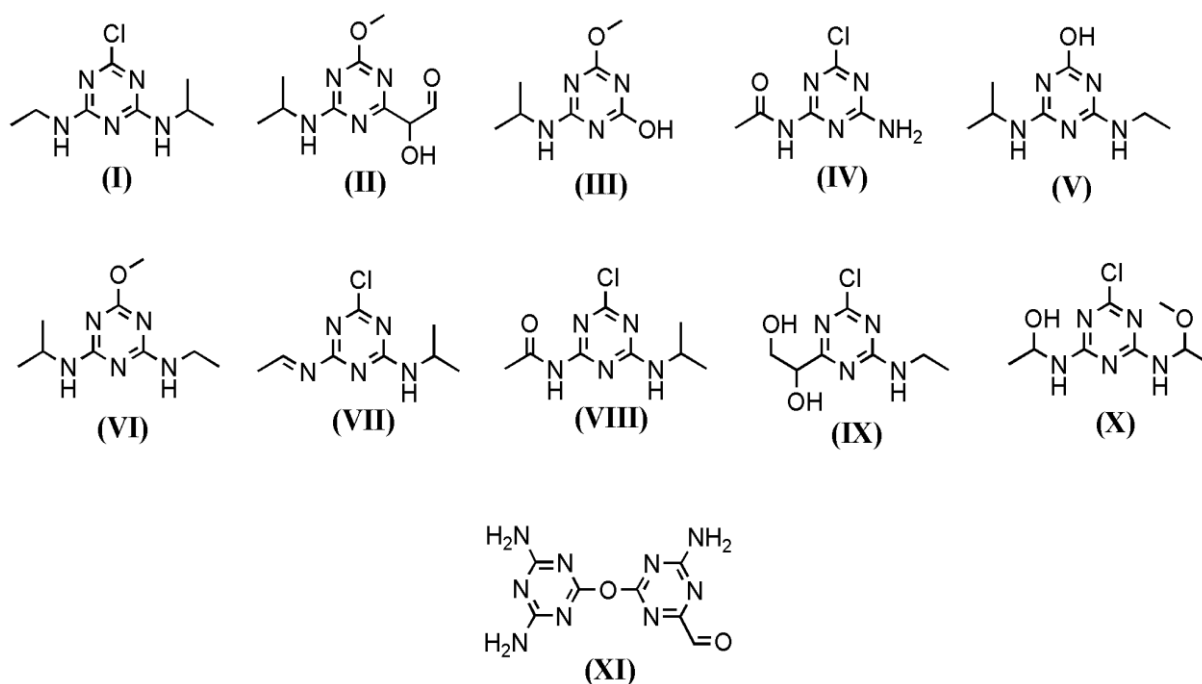
Tabela 12. Subprodutos detectados por LC-MS durante a degradação de ATZ em metanol

Composto	m/z	Fórmula	Nome
I	216	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina
II	227	C ₉ H ₁₄ N ₄ O ₃	4-(glicolaldeído)-6-isopropilamino-2-metoxi-s-triazina
III	185	C ₇ H ₁₂ N ₄ O ₂	6-hidroxi-4-isopropilamino-2-metoxi-s-triazina
IV	188	C ₅ H ₆ ClN ₅ O	4-acetamido-6-amino-2-cloro-s-triazina
V	198	C ₈ H ₁₅ N ₅ O	4-etilamino-2-hidroxi-6-isopropilamino-s-triazina
VI	212	C ₉ H ₁₇ N ₅ O	6-etilamino-2-metoxi-4-isopropilamino-s-triazina
VII	214	C ₈ H ₁₂ ClN ₅	2-cloro-4-etilimino-6-isopropilamino-s-triazina
VIII	230	C ₈ H ₁₂ ClN ₅ O	4-acetamido-2-cloro-6-isopropilamino-s-triazina
IX	219	C ₇ H ₁₁ ClN ₄ O ₂	2-cloro-4-(1,2-etanodiol)-6-etilamino-s-triazina
X	248	C ₈ H ₁₄ ClN ₅ O ₂	4-(1-aminoetanol)-2-cloro-6-(1-etoxietilamina)-s-triazina
XI	250	C ₇ H ₇ N ₉ O ₂	2-amino-4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-ol)-6-formil-s-triazina

Tabela 13. Valores m/z dos subprodutos obtidos majoritariamente

	Subprodutos MeOH (m/z)				
EO	-	185	214	-	250
UV	227	185	198	-	-
EO + UV	227	185	214	248	250
	Subprodutos MeOH + 10% água (m/z)				
EO	-	198	212	-	250
UV	227	198	212	-	-
EO + UV	227	198	214	-	-

Figura 26. Estrutura dos subprodutos identificados por LC-MS durante a degradação de ATZ em meio de metanol.



Com base nos subprodutos formados, o seguinte mecanismo de degradação foi proposto (**Fig. 27**). Inicialmente, a atrazina pode sofrer a abstração de um hidrogênio no carbono alfa do grupo etilamino, que por sua vez, pode formar uma ligação dupla produzindo VII (MEYER *et al.*, 2014; CUI *et al.*, 2002; ACERO *et al.*, 2000). No entanto, essa perda do hidrogênio também pode promover a adição de um grupo hidroxila OH no carbono alfa, que ao ser oxidado poderia formar VIII. Ao se adicionar o grupo hidroxila no carbono alfa do etilamino também pode ocorrer outro processo, a partir da desalquilação de um grupo metil e a adição do radical metoxi formando X, por outra parte, a desaminação do grupo isopropilamino seguida pela adição do radical $\bullet\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ no anel triazínico, pode formar o composto IX. Subsequentemente, IX pode ser oxidado até formar ammelide, enquanto X forma ammeline (CHEN *et al.*, 2021; FLORIN *et al.*, 1968; OYAMA, 1965; SILAEV, 2020; TEXIER *et al.*, 1999).

O composto IV pode ser gerado a partir da desalquilação de VIII, paralelamente, o radical hidroximetil pode se ligar no anél através de uma desaminação, formando um intermediário que reage com a ammeline e forma XI. Esse comportamento de adição entre duas moléculas derivadas de triazinas foi mencionado recentemente por Ma *et al.* em 2021 (CUI *et al.*, 2002; KUNISHIMA *et al.*, 2007; MA *et al.*, 2021).

Por outra parte, a ATZ pode sofrer uma substituição do átomo de cloro pela presença dos radicais hidroxila e metoxi para formar V e VI (CHEN *et al.*, 2021; PAPE e ZABIK, 1970; TEXIER *et al.*, 1999), e o composto V pode ser degradado até formar ammeline. A molécula III pode ser formada pela desaminação do grupo etilamino e a adição de um grupo hidroxila no anél, enquanto o composto II, é formado pela adição e oxidação do radical $\bullet\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ (BEHRENDT *et al.*, 1999; BURCHILL e PERRON, 1971; FERNÁNDEZ-RAMOS *et al.*, 2014; FLORIN *et al.*, 1968; SILAEV, 2020). Esses compostos II e III, podem ser oxidados e formar 4-hidroxi-metoxi-triazina amina e 2,4-dihidroxi-6-metoxi-s-triazina. Finalmente, esses anéis triazinicos pequenos são abertos e oxidados em moléculas mais pequenas como CO_2 e NH_4 (BORRAS *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2021; FERNÁNDEZ-RAMOS *et al.*, 2014).

Capítulo 4

CONCLUSÕES

4. Capítulo 4 - Conclusões

A degradação eletroquímica da atrazina foi levada a cabo de forma eficiente empregando um eletrodo de tipo ADE em meio de metanol e com pequenas proporções de água, atingindo porcentagem de remoção de 77% até 95,7% após 2 h de eletrólise, devendo essa eficiência à formação de radicais altamente oxidantes, dentre as quais, as provenientes do eletrólito suporte.

A variação de densidade de corrente não fez muita diferença após 2 horas de eletrólise, com taxas de remoção entre 95 e 100%. Porém, se evidenciou uma mudança na cinética de oxidação depois dos primeiros 15 minutos de eletrólise, apresentando um decréscimo na concentração muito lento para correntes baixas e muito rápido para correntes maiores.

Ao avaliar o efeito do pH na degradação, foi observado que, em pH ácidos, a formação do ácido hipocloroso é favorecida, melhorando as taxas de remoção devido a seu alto potencial de oxidação. Por outro lado, em meio alcalino, a eficiência de oxidação do poluente foi reduzida de forma significativa devido ao aumento de íons hipoclorito em solução, cujo potencial de oxidação é mais baixo quando comparado com o ácido hipocloroso.

A detecção dos radicais formados durante a eletro-oxidação em meio de metanol demonstrou que existem espécies como radicais metoxi e hidroxila capazes de degradar a ATZ eficientemente. A descoberta dos radicais formados no meio ajudou a entender melhor o processo eletroquímico e com base nisso, propor os subprodutos formados e o mecanismo de degradação da ATZ.

A implementação da foto-assistência durante o processo de eletro-oxidação é uma tecnologia eficaz para o tratamento da ATZ, melhorando consideravelmente as porcentagens de remoção, degradando entre 97,2% e 99,2% de ATZ no meio. Esse acoplamento, também ajudou na redução da produção de alguns subprodutos e o consumo energético foi muito menor em função da quantidade de ATZ removida.

Neste trabalho foi demonstrado que a degradação eletroquímica de atrazina em meio de metanol é promissora e pode ser realizada, principalmente, após processos de adsorção/dessorção.

Referências bibliográficas

- ACERO, J.; STEMMLER, K.; VON GUNTEN, U. Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and oh radicals: a predictive tool for drinking water treatment. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v. 34, p. 591-597, 2000.
- AENDA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS DEFENSIVOS GENÉRICOS. **Produtos registrados no Brasil**, 2019. Disponível em: https://www.aenda.org.br/noticia_imprensa/mercado-brasileiro-de-defensivos-agricolas-no-ano-de-2019/. Acesso em: 15 jul. 2022.
- ANTOLINI, E. Photo-assisted methanol oxidation on Pt-TiO₂ catalysts for direct methanol fuel cells: A short review. **Appl. Catal. B-environ.**, Amsterdam, v. 237, p. 491–503, 2018.
- ANTUNES, M.; ESTEVES, V. I.; GUÉGAN, R.; CRESPO, J. S.; FERNANDES, A. N.; GIVANELA, G. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by isabel grape bagasse. **Chem. Eng. J.**, Lausanne, v. 192, p. 114–121, 2012.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Listas de ingredientes ativos com uso autorizado e banidos no Brasil**, 2017. Disponível em: <http://antigo.anvisa.gov.br/> Listas de ingredientes ativos com uso autorizado e banidos no Brasil. Acesso em: 10 jun. 2022.
- APARECIDA, P. **Tratamento eletroquímico e eletroquímico foto assistido na degradação de efluentes da indústria têxtil**. 2010. Tese (Mestrado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- AQUINO, J.; MIWA, D.; RODRIGO, M.; MOTHEO, A. J. Treatment of actual effluents produced in the manufacturing of atrazine by a photo-electrolytic process. **Chemosphere**, Oxford, v.172, p. 185-192, 2017.
- ARANGO, A. Uso de electrocoagulación para la remoción de tartrazina en soluciones acuosas. **Rev. P+L**, Caldas, v. 6, n. 2, p. 1-9, 2011.
- ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Interfacial properties of oxide with technological impact in electrochemistry. **Adv. Colloid Interface Sci.**, Amsterdam, v. 64, p. 173-251, 1996.
- ARIAS, A. N.; DE MELLO, R.; LOBATO, J.; MOTHEO, A. J.; RODRIGO, M. A. Electrolytic removal of volatile organic compounds: keys to understand the process. **J. Electroanal. Chem.**, Lausanne, v. 912, p. 116259, 2022.
- BADDOUH, A.; GARCIA, G.; RGUITI, M.; IBRAHIMI, B.; BAZZI, L.; HILALI, M.; BOLDRIN, M. A. Electrochemical decolorization of Rhodamine B dye: Influence of anode material, chloride concentration and current density. **J. Environ. Chem. Eng.**, Oxford, v. 6, p. 2041-2047, 2018.

BARBARI, K.; DELIMI, R.; BENREDJEM, Z.; SAAIDIA, S.; DJEMEL, A.; CHOUCANE, T.; OTURAN, N.; OTURAN, M. Photocatalytically-assisted electrooxidation of herbicide fenuron using a new bifunctional electrode PbO₂/SnO₂-b₂O₃/Ti//Ti/TiO₂. **Chemosphere**, Oxford, v. 203, p. 1-10, 2018.

BARBOSA, A. M. **Estudo da degradação do dietil ftalato por processo eletroquímico com ânodo dimensionalmente estável em sistemas aquosos**. 2016. Tese (Mestrado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

BECK, S. E.; RYU, H.; BOCZEK, L. A.; CASHDOLLAR, J. L.; JEANIS, K. M.; ROSENBLUM, J. S.; LAWAL, O. R.; LINDEN, K. G. Evaluating UV-C led disinfection performance and investigating potential dual-wavelength synergy. **Water Res.**, Oxford, v. 109, p. 207–216, 2017.

BEER, H. B. The invention and industrial development of metal anodes. **J. Electrochem. Soc.**, Pennington, v. 127, n. 8, p. 303–307, 1980.

BEHRENDT, H.; ALTSCHUH, J.; SIXT, S.; GASTEIGER, J.; HOLLERING, R.; KOSTKA, T. A unified approach to exposure assessment by computer models for degradation reactions and soil accumulation: The triazine herbicide example. **Chemosphere**, Oxford, v. 38, n. 8, p. 1811-1823, 1999.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BORRAS, N.; OLIVER, R.; ARIAS, C.; BRILLAS E. Degradation of atrazine by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. **J. Phys. Chem. A**, Washington, v. 114, n. 24, p. 6613–6621, 2010.

BOSNJAKOVIC, A.; SCHLICK, S. Spin trapping by 5, 5-dimethylpyrroline-n-oxide in fenton media in the presence of nafion perfluorinated membranes: limitations and potential. **J. Phys. Chem. B**, Washington, v. 110, p. 10720-10728, 2006.

BRASIL. Ministério de Saúde. Sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Portaria nº GM/MS Nº 888, 4 maio 2021. Ed. 85, seção 1, p. 127. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html. Acesso em: 16 jun. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357/2005**. Brasília, 2005. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_con_ama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcd_a_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf. Acesso em: 13 abr. 2021

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 396/2008**. Brasília, DF, 2008. Disponível em:

<http://portalpnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLU%C3%87%C3%83O%20CONAMA%20n%C2%BA%20396.pdf>. Acesso em: 13 abr. 2021

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. Processos oxidativos avançados e sua aplicação ambiental. **Rev. Eletrônica de Eng. Civil** – REEC, Goiás, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

BROSS, D.; YU, H. G.; HARDING, L.; RUSCIC, B. Active thermochemical tables: the partition function of hydroxymethyl (CH₂OH) revisited. **J. Phys. Chem. A**, Washington, v. 123, p. 4212–4231, 2019.

BURCHILL, C. E.; PERRON, K. M. Radiation-induced rearrangement of ethylene glycol in aqueous solution. **Can. J. Chem.**, Ottawa, v. 49, p. 2382-2389, 1971.

CALIJURI, M.; FERNANDES, D. G. **Engenharia Ambiental**: Conceitos, tecnologia e gestão. São Paulo: LTC, 2012. cap. 20, p. 501-537,

CAMPOS, C.; CAMARGO, F.; CARVALHO, W. Remoção de chumbo (II) em sistemas contínuos por carvão ativado com vapor. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 9, p. 2318-2322, 2009.

CAMPOS, E. C. **Adsorção de fenol via carvão ativado tendo como estudo de caso o efluente da refinaria Gabriel Passos**. 2012. Tese (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

CARBONERAS, M.; RODRIGO, M. A.; CANIZARES, P.; VILLASEÑOR, J.; FERNANDEZ-MORALES, F. J. Electro-irradiated technologies for clopyralid removal from soil washing effluente. **Sep. Purif. Technol.**, Amsterdam, v. 227, p. 115728, 2019.

CARVALHO, D. S.; CIONEK, C. A.; BARROS, M. A.; ARROYO, P. A. Estudo da adsorção e dessorção do corante azul reativo BF-5G em carvão ativado de osso. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014 Florianópolis. **Anais**. Florianópolis: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2014.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA® electrodes. **Appl. Catal. B-Environ.**, Amsterdam, v. 62, n. 3–4, p. 193-200, 2006.

CELEGHIN, R. O.; BRACELLE, V. **Sustentabilidade**: vida na água. Universidade Católica de São Paulo, 2019.

CHANIQUE, G. D.; ARÉVALO, A. H.; ZON, M. A.; FERNÁNDEZ, H. Electrochemical reduction of patulin and 5-hydroxymethylfurfural in both neutral and acid non-aqueous media. Their electroanalytical determination in apple juices. **Talanta**, Amsterdam, v. 111, p. 85-92, 2013.

CHEN, S.; HE, P.; WANG, X.; XIAO, F.; ZHOU, P.; HE, Q.; JIA, L.; DONG, F.; ZHANG, H.; JIA, B.; LIU, H.; TANG, B. Co/Sm-modified Ti/PbO₂ anode for atrazine degradation: Effective electrocatalytic performance and degradation mechanism. **Chemosphere**, Oxford, v. 268, p. 128799, 2021.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y.; WAN, J.; GONG, X.; ZHU, Y. Degradation of atrazine by a novel fenton-like process and assessment the influence on the treated soil. **J. Hazard. Mater.**, Amsterdam, v. 312, p. 184-191, 2016.

COLINA-MARQUEZ, J.; MACHUCA-MARTINEZ, F.; LI PUMA, G. Photocatalytic mineralization of commercial herbicides in a pilot- scale solar CPC reactor: photoreactor modeling and reaction kinetics constants independent of radiation field. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v. 43, n. 23, p. 8953–8960, 2009.

CONG, V. H.; SAKAKIBARA, Y.; KOMORI, M.; KISHIMOTO, N.; WATANABE, T.; MISHIMA, I.; IHARA, I.; TANAKA, T.; YOSHIDA, Y.; OZAKI, H. Recent developments in electrochemical technology for water and wastewater treatments. **Water and Environ. Technol.**, Tokyo, v. 14, p. 25-36, 2016.

COSTA, J.; SIMÕES, E.; BERETTA, M. **Contaminantes emergentes** – Desafios e perspectivas. Escola Nacional da saúde pública. Departamento de Engenharia Ambiental da Escola Politécnica da UFBA, Salvador 2013.

CUI, H.; HWANG, H.; ZENG, K.; GLOVER, H.; YU, H.; LIU, Y. Riboflavin-photosensitized degradation of atrazine in a freshwater environment. **Chemosphere**, Oxford, v. 47, p. 991–999, 2002.

CUNHA, G. D. S. **Tratamento de efluentes da indústria petrolífera por eletroflotação/electro-oxidação**. 2014, p. 87, Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de matérias) - Instituto Alberto Luiz Coimbra, Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, 2014.

DE ASSIS, G. M.; EVANGELISTA, A. A.; GONÇALVES, G.; DO NASCIMENTO, D.; NOVAIS, A. L.; CHIAVONE, O. **Uso do processo foto-fenton no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo**. 2007. Tese (Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

DE LA CRUZ, N.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; DE ALENCASTRO, L. F.; PULGARIN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Res.**, Oxford, v. 46, n. 6, p. 1947–1957, 2012.

DE MELLO, R.; ARIAS, A.; MOTHEO, A. J.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Production of value-added substances from the electrochemical oxidation of volatile organic compounds in methanol medium. **Chem. Eng. J.**, Lausanne, v. 440, p. 135803, 2022a.

DE MELLO, R.; MOTHEO, A. J.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Combination of granular activated carbon adsorption and electrochemical oxidation processes in methanol medium for benzene removal. **Electrochim. Acta**, Oxford, v. 425, p. 140681, 2022b.

DE SOUZA, F. **Processos eletro-oxidativos na degradação de dimetilftalato**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

DIONISIO, D.; SANTOS, L.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Electro-oxidation of methyl paraben on DSA®-Cl₂: UV irradiation, mechanistic aspects and energy consumption. **Electrochim. Acta**, Oxford, v. 338, p. 135901, 2020.

DIVYAPRIYA, G.; SINGH, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SCARIA, J.; KARIM, A.; NIDHEESH, P. V. Treatment of real wastewater by photoelectrochemical methods: an overview. **Chemosphere**, Oxford, v. 276, p. 130188, 2021.

DOLSON, M.; SWENTON, J. Product and mechanistic studies of the anodic oxidation of methoxylated naphthalenes. the EECrCp mechanism. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 103, p. 2361-2371, 1981.

DOS SANTOS, E.; SCIALDONE, O. Photo-electrochemical technologies for removing organic compounds in wastewater. *In*: **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**. Amsterdam: Elsevier, 2018. cap. 10, p. 240-261.

DVORANOVÁ, D.; BARBIERIKOVÁ, Z.; BREZOVÁ, V. Radical intermediates in photoinduced reactions on TiO₂ (an epr spin trapping study). **Molecules**, Basel, v. 19, p. 17279-17304, 2014.

ESSANDOH, M.; KUNWAR, B.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D.; MLSNA, T. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. **Chem. Eng. J.**, Lausanne, v. 265, p. 219-227, 2015.

FAN, Y.; BAO, J.; SHI, L.; LI, S.; LU, Y.; LIU, H.; WANG, H.; ZHONG, L.; SUN, Y. Photocatalytic coupling of methanol and formaldehyde into ethylene glycol with high atomic efficiency. **Catal. Lett.**, New York, v. 148, p. 2274–2282, 2018.

FANG, J. Y.; FU, Y.; SHANG, C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v. 48, n. 3, p. 1859–1868, 2014.

FARDEL, R.; GRIESBACH, U.; PUTTER, H.; COMNINELLIS, C. Electrosynthesis of trimethylorthoformate on BDD electrodes. **J. Appl. Electrochem.**, Dordrecht, v. 36, p. 249-253, 2006.

FARZINNEJAD, N.; MIRAN, A. A.; FOTOUHI, L.; TORKESTANI, K.; GHADIRIAN, H. A. Electrochemical behavior of some triazine derivatives at glassy carbon electrode in non-aqueous media. **J. Electroanal. Chem.**, Lausanne, v. 580, n. 2, p. 245-254, 2005.

FERNANDES, M. **Preservação de nascentes**. Emater-MG, v. 12, 2002. Disponível em:

<https://www.emater.mg.gov.br/doc/intranet/upload/LivrariaVirtual/folderprote%C3%A7%C3%A3orecomposi%C3%A7%C3%A3onascentes.pdf>. Acesso em: 5 maio 2022

FERNÁNDEZ, A. El agua: un recurso esencial. **Quím. Viva**, Buenos Aires, v. 11, n. 3, p. 147-170, 2012.

FERNÁNDEZ-RAMOS, C.; FERRER, I.; MAUCH, K.; SATINSKY, D.; THURMAN, E. M. Identification of prometon, deisopropylprometon, and hydroxyprometon in

groundwater by high resolution liquid chromatography/mass spectrometry. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v. 497–498, p. 459–466, 2014.

FERREIRA, J. A. **Tratamento de efluentes da indústria farmacêutica por processos avançados de oxidação**. 2011. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Bragança, 2011.

FIOREZE, M.; PEREIRA, E.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Rev. Electr. em Gestão, Educ. e Tecn. Amb.**, Santa Maria, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FLORIN, R.; SICILIO, F.; WALL, L. Electron spin resonance spectra of polymer radicals in aqueous solution. **J. Res. Natl. Bur. Stand.**, Gaithersburg, v. 72a, n. 1, p. 49-73, 1968.

FRACALOSSO, R. **Agrotóxicos no Brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória**. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2019. Disponível em: https://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/TDs/td_2506.pdf. Acesso em: 20 jun. 2022.

FRONTISTIS, Z.; DASKALAKI, V.; KATSAOUNIS, A.; POULIOS, I.; ANTZAVINOS, D. Electrochemical enhancement of solar photocatalysis: degradation of endocrine disruptor bisphenol-A on Ti/TiO₂ films. **Water Res.**, Oxford, v. 45, p. 2996–3004, 2011.

FURTADO, R.; AZEVEDO, E.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of aqueous alachlor and atrazine: products identification, lipophilicity, and ecotoxicity. **Eclética Quím.**, São Paulo, v. 44, p. 12-25, 2019.

GANIYU, S.; GAMAL, M. Insight into in-situ radical and non-radical oxidative degradation of organic compounds in complex real matrix during electro-oxidation with boron doped diamond electrode: a case study of oil sands process water treatment. **Appl. Catal. B-environ.**, Amsterdam, v. 279, p. 119366, 2020.

GARCÍA-ESPINOZA, J.; ROBLES, I.; DURÁN-MORENO, A.; GODÍNEZ, L. Photo-assisted electrochemical advanced oxidation processes for the disinfection of aqueous solutions: A review. **Chemosphere**, Oxford, v. 274, p. 129957, 2021.

GOMES, R. L.; Determination of endocrine disrupters in sewage treatment and receiving waters. **Trac-Trends Anal. Chem.**, Oxford, v. 22, n. 10, p. 597-707, 2003.

GOULART, L.; MORATALLA, A.; LANZA, M.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Photoelectrocatalytic treatment of levofloxacin using Ti/MMO/ZnO electrode. **Chemosphere**, Oxford, v. 284, p. 131303, 2021.

GUAN, Y.; MA, J.; REN, Y.; LIU, Y.; XIAO, J.; LIN, L.; ZHANG, C. Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals. **Water Res.**, Oxford, v. 47, n. 14, p. 5431-5438, 2013.

HESPANHOL, I. Reúso potável direto e o desafio dos poluentes emergentes. **Revista USP**, São Paulo, n. 106, p. 79-94, 2015.

HURWITZ, G.; PORNWONGTHONG, P.; MAHENDRA, S.; HOEK, E. Degradation of phenol by synergistic chlorine-enhanced photo-assisted electrochemical oxidation. **Chem. Eng. J.**, Lausanne, v. 240, p. 235–243, 2014.

HUSSAIN, S.; STETER, J. R.; GUL, S.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of sulfamethoxazole using a Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anode: mechanistic and kinetic features of the process. **J. Environ. Manage.**, London, v. 201, p. 153-162, 2017.

IBAMA. Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins. Conforme art. 41 do **Decreto n° 4.074/2002**, 2021. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>. Acesso em: 2 jul. 2022.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area. **J. Colloid. Interface Sci.**, San Diego, v. 337, n. 1, p. 32–38, 2009.

KARLSSON, S. A.; OBERG, G. UV-light induced mineralization of organic matter bound chlorine in lake bjan, sweden-a laboratory study. **Chemosphere**, Oxford, v. 52, n. 2, p. 463-469, 2003.

KARPIŃSKA, J.; KOTOWSKA, U. Removal of organic pollution in the water environment. **Water**, Basel, v. 11, p. 1-7, 2019.

KAUR, R.; KUSHWAHA, J.; SINGH, N. Electro-oxidation of ofloxacin antibiotic by dimensionally stable Ti/RuO₂ anode: evaluation and mechanistic approach. **Chemosphere**, Oxford, v.193, p. 685-694, 2018.

KAUR, R.; KUSHWAHA, J.; SINGH, N. Electro-oxidation of amoxicillin trihydrate in continuous reactor by Ti/RuO₂ anode. **Sci. Total. Environ.**, Amsterdam, v. 677, p. 84-97, 2019.

KEMIA. **Tratamento de efluentes**, 2021. Disponível em: <http://www.kemia.com.br/tecnologias/eletro-oxidacao>. Acesso em: 18 mar. 2021.

KENOVA, T.; KORNIENKO, G.; GOLUBTSOVA, O.; KORNIENKO, V.; MAKSIMOV, N. Electrochemical degradation of Mordant Blue 13 azo dye using boron-doped diamond and dimensionally stable anodes: influence of experimental parameters and water matrix. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, Heidelberg, v. 25, p. 30425–30440, 2018.

KHANDARKHAEVA, M.; BATOEVA, A.; ASEEV, D.; SIZYKH, M.; TSYDENOVA, O. Oxidation of atrazine in aqueous media by solar-enhanced fenton-like process involving persulfate and ferrous ion. **Ecotox. Environ. Safe.**, San Diego, v. 137, p. 35-41, 2017.

KISAKÜREK, D.; SEN, S.; ARAS, L.; TÜRKER, L.; TOPPARE, L. Polymerization of bis(2-bromo-4,6-dichlorophenoxy)bis(pyridine) copper (II) complex in DMF by electroinitiation. **Polymer**, Oxford, v. 32, n. 7, p. 1323-1328, 1991.

- KISS, L.; BOSZ, D.; KOVÁCS, F.; LI, H.; NAGY, G.; KUNSÁGI-MÁTÉ, S. Investigation of phenol electrooxidation in aprotic non-aqueous solvents by using cyclic and normal pulse voltammetry. **Polym. Bull.**, New York, v. 76, p. 5849–5864, 2019.
- KOMTCHOU, S.; DIRANY, A.; DROGUI, P.; ROBERT, D.; LAFRANCE, P. Removal of atrazine and its by-products from water using electrochemical advanced oxidation processes. **Water Res.**, Oxford, v. 125, p. 91-103, 2017.
- KONG, X.; JIANG, J.; MA, J.; YANG, Y.; LIU, W.; LIU, Y. Degradation of atrazine by UV/chlorine: efficiency, influencing factors, and products. **Water Res.**, Oxford, v. 90, p. 15-23, 2016.
- KUNISHIMA, M.; YAMAMOTO, K.; HIOKI, K.; KONDO, T.; HASEGAWA, M.; TANI, S. Development of chlorotriazine polymer dehydrocondensing reagents (Poly-Trzs). **Tetrahedron**, Oxford, v. 63, p. 2604–2612, 2007.
- KYZAS, G. Z.; LAZARIDIS, N. K.; MITROPOULOS, A. Ch. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. **Chem. Eng. J.**, Lausanne, v. 189–190, p. 148– 159, 2012.
- KYZAS, G. Z. e DELIYANNI, E. A. Modified activated carbons from potato peels as green environmental-friendly adsorbents for the treatment of pharmaceutical effluents. **Chem. Eng. Res. Des.**, Amsterdam, v. 97, p. 135–144, 2015.
- LEHMAN, S.; MORRIS, A.; MUELLER, P.; SALEM, A.; GRASSIAN, V.; LARSEN, S. Silica nanoparticle-generated ROS as a predictor of cellular toxicity: mechanistic insights and safety by design. **Environ. Sci.-Nano**, Cambridge, v. 3, p. 56-66, 2016.
- LI, M.; HAO, M.; YANG, L.; YAO, H.; BOLTON, J.; BLATCHLEY, E.; QIANG, Z. Trace organic pollutant removal by VUV/UV/chlorine process: feasibility investigation for drinking water treatment on a mini- fluidic VUV/UV photoreaction system and a pilot photoreactor. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v. 52, p. 7426-7433, 2018.
- LIN, H.; NIU, J.; XU, J.; LI, Y.; PAN, Y. Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode: kinetics, reaction pathways, and energy cost evolution. **Electrochim. Acta**, Oxford, v. 97, p. 167–174, 2013.
- LIU, Y.; GRIFFIN, G. L.; CHAN, S.; WACHS, I. Photo-oxidation of methanol using MoO₃/TiO₂; Catalyst structure and reaction selectivity. **J. Catal.**, San Diego, v. 94, p. 108-119, 1985.
- LOMÁN, P. **Análisis comparativa entre diferentes materiales anódicos para la oxidación electroquímica del 2,4-dinitrofenol en medio acuoso ácido**. 2005. Tese (Licenciatura em Química) - Departamento de Química y Biología. Escuela de Ciencias, Universidad de las Américas, Puebla, 2005.
- MA, L.; ZHAI, X.; QIAO, Y.; ZHANG, A.; ZHANG, N.; LIU, J.; YANG, H. Identification of a novel function of a component in the jasmonate signaling pathway for intensive

pesticide degradation in rice and environment through an epigenetic mechanism. **Environ. Pollut.**, Oxford, v. 268, p. 115802, 2021.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; OLIVI, P.; MOTHEO, A. J. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA electrodes. **J. Hazard. Mater.**, Amsterdam, v. 137, 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 Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA electrode. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v. 41, p. 7120-7125, 2007.

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®). **J. Hazard. Mater.**, Amsterdam, v. 167, p. 224–229, 2009.

MALPASS, G. R.; MIWA, D.; GOMES, L.; AZEVEDO, E.; VILELA, W. F.; FUKUNAGA, M. T.; GUIMARAES, J.; BERTAZZOLI, R.; MACHADO, S.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of the commercial herbicide atrazine. **Water Sci. Technol.**, London, v. 62, p. 2729-2736, 2010a.

MALPASS, G.; MIWA, D.; MACHADO, S., MOTHEO, A. J. SnO₂-based materials for pesticide degradation. **J. Hazard. Mater.**, Amsterdam, v. 180, p. 145-151, 2010b.

MALPASS, G.; MIWA, D.; SANTOS, R.; VIEIRA, E.; MOTHEO, A. J. Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl. **Environ. Chem. Lett.**, Heidelberg, v. 10, p. 177-182, 2011.

MALPASS, G.; SALAZAR-BANDA, G.; MIWA, D.; MACHADO, S., MOTHEO, A. J. Comparing atrazine and cyanuric acid electro-oxidation on mixed oxide and boron-doped diamond electrodes. **Environ. Technol.**, Oxford, v. 34, p. 1043-1051, 2013.

MALPASS, G.; MOTHEO, A. J. Recent advances on the use of active anodes in environmental electrochemistry. **Curr. Opin. Electrochem.**, Amsterdam, v. 27, p. 100689, 2021.

MARQUES, S. C. R.; MARCUZZO, J. M.; BALDAN, M. R.; MESTRE, A. S.; CARVALHO, A. P. Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration. **Chem. Eng. J.**, Lausanne, v. 321, p. 233–244, 2017.

MARSELLI, B. **Electrochemical oxygen transfer reaction on synthetic boron-doped diamond thin film electrode**. 2004. Thèse (Docteur ès Sciences) - Institut des sciences et ingénierie chimiques, École Polytechnique Fédérale De Lausanne, Lausanne, 2004.

MARTINEZ-HUITLE, C.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Appl. Catal. B-environ.**, Amsterdam, v. 87, p. 105–145, 2009.

MCBEATH, S. T. & GRAHAM N. J. D. Simultaneous electrochemical oxidation and ferrate generation for the treatment of atrazine: a novel process for water treatment applications. **J. Hazard. Mater.**, Amsterdam, v. 411, p. 125167, 2021.

MELLO, R.; RODRIGO, M.; MOTHEO, A. J. Electro-oxidation of tetracycline in methanol media on DSA®-Cl₂. **Chemosphere**, Oxford, v. 273, p. 129696, 2021.

MENDES, J. The endocrine disruptors: a major medical challenge. **Food Chem. Toxicol.**, Oxford, v. 40, p. 781-788, 2002.

MEYER, A. H.; DYBALA-DEFRATYKA, A.; ALAIMO, P. J.; GERONIMO, I.; SANCHEZ, A. D.; CRAMERD, C. J.; ELSNER, M. Cytochrome P450-catalyzed dealkylation of atrazine by *Rhodococcus sp.* strain NI86/21 involves hydrogen atom transfer rather than single electron transfer. **Dalton Trans.**, Cambridge, v. 43, p. 12175-12186, 2014.

MIGITA, C.; CHAKI, S.; OGURA, K. ESR spectroscopic detection of methoxyl radicals formed in the photochemical gas-phase reaction of methane and water. **J. Phys. Chem.**, Washington, v. 93, p. 6368-6370, 1989.

MONTAGNER, C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MUÑOZ, M.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Improvement of electrochemical oxidation efficiency through combination with adsorption processes. **J. Environ. Manage.**, London, v. 262, p. 110364, 2020.

MUÑOZ-MORALES, M.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Enhanced electrolytic treatment for the removal of clopyralid and lindane, **Chemosphere**, Oxford, v. 234, p. 132–138, 2019.

NÉLIEU, S.; KERHOAS, L.; EINHORN, J. Atrazine degradation by ozonation in the presence of methanol as scavenger. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, Oxford, v. 65, p. 297-311, 1996.

NIU, B.; CAI, J.; SONG, W.; ZHAO, G. Intermediate accumulation and toxicity reduction during the selective photoelectrochemical process of atrazine in complex water bodies. **Water Res.**, Oxford, v. 205, p. 117663, 2021.

OLIVEIRA, G. **Aspectos do comportamento da atrazina no solo e potenciais efeitos ambientais**. 2015. Tese (Graduação em Agronomia) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2015.

ORIOU, R.; BERNÍCOLA, M.; BRILLAS, E.; CABOT, P.; SIRÉS, I. Paired electro-oxidation of insecticide imidacloprid and electrodenitrification in simulated and real water matrices. **Electrochim. Acta**, Oxford, v. 317, p. 753-765, 2019.

OYAMA, M. A Free-radical reaction of primary and secondary alcohols with formaldehyde. **J. Org. Chem.**, Washington, v. 30, n. 7, p. 2429-2432, 1965.

PAPE, B.; ZABIK M. J. Photochemistry of selected 2-chloro- and 2-methylthio-4,6-di-(alkylamino) -s-triazine herbicides. **J. Agr. Food Chem.**, Washington, v. 18, n. 2, p. 202-207, 1970.

PEREIRA, D.; PINTO C.; TONHELA, M.; GRANATO, A.; MOTHEO A. J. ; DE FARIA, A.; FERREIRA, D.; FERNANDES, D.; DE TOLEDO, A.; MALPASS, G. Treatment of real dairy wastewater by electrolysis and photo-assisted electrolysis in presence of chlorides. **Water Sci. Technol.**, London, v. 80, p. 961–969, 2019.

POLCARO, A. M.; VACCA, A.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; RODRIGUEZ, R. J. Electrochemical treatment of waters with BDD anodes: kinetics of the reactions involving chlorides. **J. Appl. Electrochem.**, Dordrecht, v. 39, n. 11, p. 2083-2092, 2009.

POU, S.; RAMOS, C.; GLADWELL, T.; RENKS, E.; CENTRA, M.; YOUNG, D.; COHEN, M.; ROSEN, G. A kinetic approach to the selection of a sensitive spin trapping system for the detection of hydroxyl radical. **Anal. Biochem.**, San Diego, v. 217, p. 76-83, 1994.

PRASAD, R. K. & SRIVASTAVA, S. N. Electrochemical degradation of distillery spent wash using catalytic anode: Factorial desing of experiments. **Chem. Eng. J.**, Lausanne, v. 146, p. 22-29, 2009.

QIAN, S.; BUETTNER, G. Iron and dioxygen chemistry is an important route to initiation of biological free radical oxidations: an electron paramagnetic resonance spin trapping study. **Free Radic. Biol. Med.**, New York, v. 26, n. 11-12, p. 1447–1456, 1999.

QIAN, S.; KADIISKA, M.; GUO, Q.; MASON, E. A novel protocol to identify and quantify all spin-trapped free radicals from in vitro/in vivo interaction of HOS and DMSO: LC/ESR, LC/MS, and dual spin trapping combinations. **Free Radic. Biol. Med.**, New York, v. 38, p. 125–135, 2005.

RASCHITOR, A.; LLANOS, J.; RODRIGO, M. A.; CAÑIZARES, P. Combined electrochemical processes for the efficient degradation of nonpolar organochlorine pesticides. **J. Environ. Manage.**, London, v. 248, p. 109289, 2019.

RODRIGUES, D. **Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial**. 2011. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

RUCHIGA, M. **Desenvolvimento e otimização de metodologia para análise de atrazina e seus produtos de degradação por cromatografia líquida de alta eficiência e eletroforese capilar**. 2009. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2009.

SANTOS, D.; DUARTE, J.; TAVARES, M. G. R.; TAVARES, M. G.; FRIEDRICH, L.; MEILI, L.; PIMENTEL, W.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. Electrochemical degradation and toxicity evaluation of reactive dyes mixture and real textile effluent over DSA (R) electrodes. **Chem. Eng. Process.**, Lausanne, v. 153, 2020.

- SARAVANAN, K.; SELVAMANI, V.; KULANGIAPPAR, K.; VELAYUTHAM, D.; SURYANARAYANAN, V. Regioselective anodic α -methoxylation of 2-oxazolidinone on boron doped diamond in acidic methanol medium. **Electrochem. Commun.**, New York, v. 28, p. 31-33, 2013.
- SARTAJ, S.; ALI, N.; KHAN, A.; MALIK, S.; BILAL, M.; KHAN, M.; ALI, N.; HUSSAIN, S.; KHAN, H.; KHAN, S. Performance evaluation of photolytic and electrochemical oxidation processes for enhanced degradation of food dyes laden wastewater. **Water. Sci. Technol.**, London, v. 81, n. 5, p. 971–984, 2020.
- SAYLOR, G.; ZHAO, C.; KUPFERLE, M. Synergistic enhancement of oxidative degradation of atrazine using combined electrolysis and ozonation. **J. Water Process. Eng.**, Amsterdam, v. 21, p. 154-162, 2018.
- SAYLOR, G.; KUPFERLE, M. The impact of chloride or bromide ions on the advanced oxidation of atrazine by combined electrolysis and ozonation. **J. Environ. Chem. Eng.**, Oxford, v. 7, p. 103105, 2019.
- SCHIMITT, C. C.; CHIARO, CHIARO, S. S. X.; TANOBE, V. O. A.; TAKESHITA, E. V.; YAMMOTO, C. I. Regeneration of activated carbon from babassu coconut refuse, applied as a complementary treatment to conventional refinery hydrotreatment of diesel fuel. **J. Clean Prod.**, Oxford, v. 140, p. 1465-1469, 2017.
- SHKROB, I.; MARIN, T.; HE, H.; ZAPOL, P. Photoredox reactions and the catalytic cycle for carbon dioxide fixation and methanogenesis on metal oxides. **J. Phys. Chem. C**, Washington, v. 116, p. 9450–9460, 2012.
- SILAEV, M. Ethylene glycol: kinetics of the formation from methanol–formaldehyde solutions. **Int. J. Innov. Res. Comput. Sci. Technol.**, Hyderabad, v. 8, n. 1, p. 1-5, 2020.
- SOLTERMANN, F.; CANONICA, S.; VON GUNTEN, U. Trichloramine reactions with nitrogenous and carbonaceous compounds: Kinetics, products and chloroform formation. **Water Res.**, Oxford, v. 71, p. 318–329, 2015.
- SOUZA, B. M. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo**. 2010. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- SUBBA, N.; VENKATARANGAIAH, V. Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, Heidelberg, v. 21, p. 3197-3217, 2014.
- SUMI, T.; SAITOH, T.; NATSUI, K.; YAMAMOTO, T.; ATOBE, M.; EINAGA, Y.; NISHIYAMA, S. Anodic oxidation on a boron-doped diamond electrode mediated by methoxy radicals. **Angew. Chem.-Int. Edit.**, Weinhrim, v. 51, n. 22, p. 5443-5446, 2012.
- TEXIER, L. OUAZZANI, J. DELAIRE, J. GIANNOTTI, C. Study of the mechanisms of the photodegradation of atrazine in the presence of two photocatalysts: TiO₂ and Na₄W₁₀O₃₂. **Tetrahedron**, Oxford, v. 55, p. 3401-3412, 1999.

THIAM, A.; SIRÉS, I. BRILLAS, E. Treatment of a mixture of food color additives (E122, E124 and E129) in different water matrices by UVA and solar photoelectro-Fenton. **Water Res.**, Oxford, v. 81, p. 178-187, 2015.

TIEMI, C. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochim. Acta**, Oxford, v. 36, p. 225-241, 1991.

TRASATTI, S. Transition metal oxides: versatile materials for electrocatalysis. *In*: LIPKOWSKI, J.; ROSS, P.N. (eds.). **The electrochemistry of novel materials**, frontiers of electrochemistry. Weinheim: VCH, 1994, p. 207-295.

TURAM, A.; KEYIKOGLU, E.; KOBYA, M.; KHATAEE, A. Degradation of thiocyanate by electrochemical oxidation process in coke oven wastewater: role of operative parameters and mechanistic study. **Chemosphere**, Oxford, v. 255, p. 127014, 2020.

TUSET, S. **Tratamiento biológico de aguas residuales**. Condorchem Envitech, 2019. Disponível em: <https://condorchem.com/es/blog/tratamiento-biologico-de-aguas-residuales/>. Acesso em: 12 mar. 2021.

VALLADARES, J. **A new photocatalytic reactor for the photodegradation of organic contaminants in water**. 1995. Thesis (Doctor of Philosophy in Chemistry) - University of Western Ontário, Ontário, 1995.

VIEIRA, S. **Degradação da atrazina pelo processo UV/H₂O₂ e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

WAIN, A.; DROUIN, L.; COMPTON, R. Voltammetric reduction of perinaphthenone in aqueous and non-aqueous media: An electrochemical ESR investigation. **J. Electroanal. Chem.**, Lausanne, v. 589, n. 1, p. 128-138, 2006.

WU, S.; LI, H.; LI, X.; HE, H.; YANG, C. Performances and mechanisms of efficient degradation of atrazine using peroxymonosulfate and ferrate as oxidants. **Chem. Eng. J.**, Lausanne, v. 353, p. 533-541, 2018.

WU, W. Y.; HUANG, Z. H.; LIM, T. T. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water. **Appl. Catal. A-gen.**, Amsterdam, v. 480, p. 58-78, 2014.

XIANG, Y.; FANG, J.; SHANG, C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process. **Water Res.**, Oxford, v. 90, p. 301-308, 2016.

YANG, N.; LIU, Y.; ZHU, J.; WANG, Z.; LI, J. Study on the efficacy and mechanism of Fe-TiO₂ visible heterogeneous fenton catalytic degradation of atrazine. **Chemosphere**, Oxford, v. 252, p. 126333, 2020.

- YANG, X.; ZOU, R.; HUO, F.; CAI, D.; XIAO, D. Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb₂O₃-Nb₂O₅/PbO₂ thin film as electrode material for the degradation of phenol. **J. Hazard. Mater.**, Amsterdam, v. 164, p. 367-373, 2009.
- YAO, P.; CHEN, X.; SHEN, Z. A novel combined electrochemical-biological method for non-biodegradable pollutants degradation. **Desalin. Water Treat.**, Hopkinton, v. 52, n. 34-36, p. 1-7, 2013.
- YUAN, G.; ZHANG, J.; ZENG, G.; NIU, X.; WANG, L.; ZHANG, X.; WANG, Q. Electrocatalytic methyl esterification of fatty acid using boron-doped-diamond electrodes. **Algal Res.**, Amsterdam, v. 46, p. 101816, 2020.
- YUN, Y.; YUE, Y.; LI, Y.; WEBSTER, R. Electrochemical/chemical oxidation of bisphenol A in a four-electron/two-proton process in aprotic organic solvents. **Electrochim. Acta**, Oxford, v. 112, p. 287-294, 2013.
- ZAVISKA, F.; DROGUI, P.; BLAIS, J.; 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. **J. Hazard. Mater.**, Amsterdam, v. 185, n. 2-3, p. 1499-1507, 2011.
- ZHANG, Y.; HE, P.; JIA, L.; ZHANG, T.; LIU, H.; WANG, S.; LI, C.; DONG, F.; ZHOU, S. Dimensionally stable Ti/SnO₂-RuO₂ composite electrode based highly efficient electrocatalytic degradation of industrial gallic acid effluent. **Chemosphere**, Oxford, v. 224, p. 707-715, 2019.
- ZHAO, Y.; FAN, Q.; WANG, X.; ZHANG, W.; HU, X.; LIU, C.; LIANG, W. Photoelectrocatalytic degradation of microcystin-LR using a dimensionally stable anode and the assessment of detoxification. **Chem. Eng. J.**, Lausanne, v. 368, p. 968-979, 2019.
- ZHOU, Q.; LUO, Z.; LI, G.; LI, S. EPR detection of key radicals during cooking process of lignin monomer pyrolysis. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, Amsterdam, v. 152, p. 104948, 2020.
- ZHU, S.; DONG, B.; ZHOU, S. Degradation of atenolol with electrochemical oxidation at mixed metal oxide electrodes assisted by UV photolysis. **Clean-Soil Air Water**, Hoboken, v. 46, n. 4, p. 1700077, 2018.
- ZOLLINGER, D.; GRIESBACH, U.; PUTTER, H.; COMNINELLIS, C. Methoxylation of p-tert-butyltoluene on boron-doped diamond electrodes. **Electrochem. Commun.**, New York, v. 6, n. 6, p. 600-604, 2004a.
- ZOLLINGER, D.; GRIESBACH, U.; PUTTER, H.; COMNINELLIS, C. Electrochemical cleavage of 1,2-diphenylethanes at boron-doped diamond electrodes. **Electrochem. Commun.**, New York, v. 6, n. 6, p. 605-608, 2004b.