ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR André Augusto Gutierrez Fernandes Beati E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 23/02/2010 Maccos Laza ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Autor: André Augusto Gutierrez Fernandes Beati

Identificação dos Produtos da Degradação Química/Eletroquímica do Herbicida Ametrina

Campinas, 2010

45/2010

Identificação dos Produtos da Degradação Química/Eletroquímica do Herbicida Ametrina

Tese apresentada ao Curso de Doutorado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Curso: Engenharia Mecânica Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Autor: André Augusto Gutierrez Fernandes Beati Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza Co-orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

٦

Beati André Augusto Gutierrez Fernandes	l
B38i Identificação dos produtos da degradação	l
química/eletroquímica do herbicida Ametrina / André	1
Augusto Gutierrez Fernandes BeatiCampinas, SP:	1
[s.n.], 2010.	1
Orientadores: Marcos Roberto de Vasconcelos	l
Lanza, Rodnei Bertazzoli.	l
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de	l
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.	l
, , ,	1
1. Agua oxigenada. 2. Agua - Purificação -	1
Oxidação. 3. Aguas residuais - Tratamento. 4.	1
Agrotóxico. 5. Tratamento de efluentes. I. Lanza,	l
Marcos Roberto de Vasconcelos. II. Bertazzoli,	1
Rodnei. III. Universidade Estadual de Campinas.	1
Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.	l
Título em Inglês: Identification of degradation products of	
chemical/electrochemical herbicide Ametrine	
Palavras-chave em Inglês: Hydrogen peroxide, Water - Purification -	Oxidation.
Wastewater - Treatment, Pesticides, Waste	ewater
treatment	
Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação	
5 5	

Banca examinadora: Raquel Fernandes Pupo Nogueira, Susanne Rath, Christiane de Arruda Rodrigues, Paulo Olivi

Data da defesa: 23/02/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO ACADÊMICO

Identificação dos Produtos de Degradação Química/Eletroquímica do Herbicida Ametrina

router

Autor: André Augusto Gutierrez Fernandes Beati Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza Co-Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza, Presidente Universidade de São Paulo – USP – Instituto Química

Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira Universidade Estadual Paulista - UNESP - Instituto Química

al

Profa. Dra. Susanne Rath Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP - Instituto de Química

aus

Profa. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues Universidade Estadual de São Paulo – UNIFESP

Prof. Dr. Paulo Olivi Universidade de São Paulo – USP – Dep. Eletroquímica

Campinas, 23 de Fevereiro de 2010.

Dedico com muito Amor a minha esposa **Magda Beati** pelo seu amor, paciência e compreensão. Essa mulher a qual me refiro é a luz e meu anjo aqui na Terra. DEUS foi muito bondoso, quando me abençoou com a graça da presença diária de Magda na vida;.....mesmo não sendo um filho perfeito ele me concedeu filhos, **Miguel** e **Ana Carolina** a quem também amo muito.....AGORA ENTENDO, TENHO UMA FAMILIA ! É essa a razão do meu viver!

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a DEUS, que me concedeu saúde e me deu força para mostrarme quão grande é o valor da esperança, por ter me guiado e de mostrado amigos em que eu pude apoiar.

Ao meu pai João Luiz e minha mãe Ana Maria, pelo carinho e educação dada, pela qual levo para minha vida.

Ao professor e amigo Doutor Marcos Lanza "Marcão" pelo aprendizado e por acreditar em mim e mais uma vez orientar-me em um trabalho científico. "*Agradeço a este amigo, e se estou aqui!.....pode ter certeza!...... ele tem uma parcela de culpa grande*".

Ao meu amigo e irmão Robson Rocha, pelo companheirismo, pessoa a quem passei a admirar e respeitar muito. Agradeço com carinho especial a um amigo de todo sempre Helton Salles de Oliveira.

Ao professor Dr. Rodnei Bertazzoli pelos seus ensinamentos, não apenas dentro, mas fora do Laboratório.

A minha Amiga e companheira Juliana Ribeiro Mendonça, por sua paciência, compreensão e companheirismo. Agradeço também, por toda sua ajuda e o auxilio durante toda a minha permanência na FEM-UNICAMP, pois me ajudou em toda parte burocrática nestes anos de pesquisa.

Aos amigos cultivados no carinho dentro do Laboratório LAPEE - USF, pelo auxilio, pelo estimulo e amizade durante todo período de convivência. Agradeço em especial as minhas Regina Célia Alves Fernandes, Ana Paula Azedo e Sá e Vânia Prado, pessoas estas que trabalham diretamente junto a mim, e na qual circunstâncias merecem boas parcelas deste crédito.

Mais uma vez agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, agora, pela bolsa de doutorado concedida e pelo financiamento deste projeto de pesquisa.

A todos os que contribuíram, direta ou indiretamente, para a conclusão deste trabalho.

"Olhar para seu próximo e enxergara a DEUS; é contemplar uma das maiores provas de toda ciência... O AMOR"

Resumo

BEATI, André Augusto Gutierrez Fernandes Beati, Identificação dos Produtos da Degradação Química/Eletroquímica do Herbicida Ametrina, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 117 p. Tese (Doutorado)

Neste trabalho foram estudados a identificação de produtos de degradação da ametrina (AME), agrotóxico utilizado em larga escala na agroindústria canavieira. A melhora no tratamento das condições ambientais é de suma importância para as regiões agrícolas, já que a contaminação do solo e das águas subterrâneas é quase inevitável. Em relação às indústrias que produzem/formulam os agrotóxicos, um tratamento alternativo é interessante, pois os Processos Oxidativos Avançados (POAs), e dentre esses, o emprego da Tecnologia Eletroquímica. Uma vez os parâmetros definidos podem gerar a combustão total da carga orgânica, ou geral produtos de degradação, que podem ser identificados, e assim, entender melhor o processo de degradação da AME. Desta maneira foram realizadas reações de oxidação parcial do herbicida utilizando a adição de H_2O_2 em uma solução contendo 100 mg L⁻¹ de AME e catalisadas com Fe²⁺ em diferentes pH e temperatura. Os produtos foram identificados por um espectrômetro de massa, Ion-Trap com ionização por electrospray (ESI). O produto 4-amino-6-(metilamina)-1,3,5-triazin-2-ol (m/z 141) fora identificado, praticamente em todos os ensaios realizados. A melhor condição experimental para oxidar quimicamente a AME, ocorreu na proporção de 20 % (v/v) de H₂O₂, pH 7 e temperatura de 65 °C. Outra maneira de estudar a degradação da AME foi controlar a geração do H_2O_2 eletrogerado, desta maneira as degradações eletroquímicas do herbicida foram realizadas utilizando 200 mg L^{-1} do principio ativo a partir de uma solução comercial (Herbipak[®]). Eletrólises a potencial constante foram realizadas de -0,7 V $\leq E \leq$ -1,2 V vs Ag/AgCl para geração de H₂O₂, alcançando o máximo da concentração de 508 mg L^{-1} para o potencial de -0.9 V vs. Ag/AgCl. O monitoramento da AME analisadas por CLAE, apresentou uma taxa de decaimento da concentração de 55% via geração de H₂O₂, com redução de 45% do COT quando utilizado a eletrossíntese H₂O₂/Fe²⁺. Estes ensaios de degradação também monitoraram a degradação da AME via CI, identificando a formação de íons NO₃⁻ e NO₂⁻. A identificação da formação dos produtos de degradação da AME foi realizada por CG-EM/EM.

Palavras Chave: Produtos de Degradação, Tratamento Eletroquímico, Ametrina

Abstract

BEATI, André Augusto Gutierrez Fernandes Beati, Identification of Degradation Products of Chemistry/Electrochemistry of Herbicide Ametrine, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 117 p. Tese (Doutorado)

In this study the identification of degradation products ametrina (AME), pesticides used on a large scale in the sugar industry. The improvement in the treatment of environmental conditions is of paramount importance to the agricultural regions, since the contamination of soil and groundwater contamination is almost inevitable. In relation to industries producing/formulate pesticides, an alternative treatment is interesting because the Advanced Oxidation Processes (AOPs), and among these, the use of Electrochemical Technology. Once the parameters set can generate combustion total organic content, or general degradation products, which can be identified, and thus better understand the degradation process of AME. Thus were partial oxidation reactions of the herbicide using the addition of H_2O_2 in a solution containing 100 mg L⁻ ¹ of AME and catalyzed with Fe²⁺ at different pH and temperature. The products were identified by mass spectrometry, Ion-Trap electrospray ionization (ESI.) The product 4-amino-6-(methylamine)-1,3,5-triazine-2-ol (m/z 141) was identified, almost all trials. The best experimental condition to oxidize chemically AME, occurred at a rate of 20% (v/v) H₂O₂, pH 7 and temperature of 65°C. Another way to study the degradation of AME was controlling the generation of electrogenerated H₂O₂, thus the electrochemical degradation of the herbicide were performed using 200 mg L^{-1} of the active principle from a commercial solution (Herbipak[®]). Constant potential electrolyses were performed from -0.7 V $\leq E \leq$ -1.2 V vs. Ag / AgCl for generation of H2O2, reaching the maximum concentration of 508 mg L^{-1} for the potential of -0.9 V vs Ag/AgCl. The monitoring of AME analyzed by HPLC, showed a rate of decay of the concentration of 55% via H₂O₂ generation, with 45% reduction of TOC when used at eletrossíntese H₂O₂/Fe²⁺. These tests also monitored the degradation via AME IC, identifying the formation of NO³⁻ and NO²⁻. The identification of the formation of degradation products was performed by AME CG-MS/MS.

Key Words: Products of Degradation, Eletectrochemical Tratament, Ametrine

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Estrutura Molecular segundo a IUPAC para a Ametrina
Figura 1.2 - Estádios fenológicos da cultura da cana-de-açúcar [25] 10
Figura 1.3 - Localização da Região Metropolitana de Campinas (RCM) e seus 18 municípios [27]
Figura 1.4 – Representação esquemática da estrutura de um eletrodo de difusão gasosa 23
Figura 3.1 - Esquema da célula eletroquímica de bancada: (A) eletrodo de trabalho (EDG ≈ 20 cm ²); (B) eletrodo de referência de Ag/AgCl; (C) contra-eletrodo de platina, (D) Agitador mecânico e (E) Suporte fixador para eletrodo de referência e contra-eletrodo. Eletrólito suporte: 250 mL de H ₂ SO ₄ 0,1 M + K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH=1)
Figura 3.2 - Célula eletroquímica de bancada 40
Figura 3.3 – Imagem Fotográfica: Prensa Hidráulica e Sistema de Aquecimento utilizado na sinterização da massa catalítica para a confecção dos EDGs
Figura 3.4 - Imagem Fotográfica: Ferramenta de Prensagem, base (A), o corpo (B) e o punção (C)
Figura 3.6 - Fluxograma da preparação da massa catalítica
Figura 3.7 – Ilustração demonstrando a configuração do EDG, onde (A e C) são as chapas rígidas de aço inox com espessura de 1,0 mm decapadas com 20% de HCl e em (B) a massa catalítica devidamente prensada
Figura 3.8 – Imagem fotográfica apresentando a configuração do EDG onde (A e C) são as chapas rígidas de aço inox com espessura de 1,0 mm decapadas com 20% de HCl e em (B) a massa catalítica devidamente prensada
Figura 3.9 - Fluxograma da Preparação dos EDG 44
Figura 4.1 – Espectro de Massa de 100 mg L ⁻¹ de Ametrina sem adição de H_2O_2 durante 10 horas de reação em solução aquosa em temperatura de 25 °C, analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI)

Figura 4.2 - Espectro de Massa de 100 mg L^{-1} de Ametrina sem adição de H ₂ O ₂ durante 10
horas de reação em solução aquosa em temperatura de 65 °C, analisado em um espectrômetro
de massa com ionização por eletrospray (ESI) 50
Figura 4.3 – Espectro de Massa de 100 mg L ⁻¹ de Ametrina na proporção de 200 % de H_2O_2
durante 10 horas de reação em solução aquosa em temperatura de 25 °C, analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI)
Figura 4.4 - Espectro de Massa de 100 mg L^{-1} de Ametrina na proporção de 200 % de H ₂ O ₂ durante 10 horas de reação em solução aquosa em temperatura de 65 °C, analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI)
Figura 4.5 – Esquema de Reação utilizando um sistema de Catálise homogêneo através da adição de íons de Fe^{2+} [84]
Figura 4.6 – Espectro de Massa de 100 mg L ⁻¹ de Ametrina em solução aquosa pH 1 em temperatura de 25 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI)
Figura 4.7 – Espectro de Massa de 100 mg L^{-1} de Ametrina na proporção de 20 % de H ₂ O ₂
após 30 minutos de reação em solução aquosa pH 1 em temperatura de 25 °C analisado em
um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI) 57
Figura 4.8 – Espectro de Massa de 100 mg L^{-1} de Ametrina na proporção de 20 % de H_2O_2
após 10 horas de reação em solução aquosa pH 1 em temperatura de 25 °C analisado em um
espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI) 57
Figura 4.9 – Espectro de Massa de 100 mg L^{-1} de Ametrina na proporção de 25 % de H ₂ O ₂ após 15 minutos de reação em solução aquosa pH 1 em temperatura de 65 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI)
Figura 4.10 – Espectro de Massa de 100 mg L^{-1} de Ametrina na proporção de 25 % de H_2O_2 após 45 minutos de reação em solução aquosa pH 1 em temperatura de 65 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI)
Figura 4.11 – Espectro de Massa de 100 mg L^{-1} de Ametrina na proporção de 20 % de H ₂ O ₂ após 60 minutos de reação em solução aquosa pH 3 em temperatura de 65 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE)

Figura 4.12 – Espectro de Massa de 100 mg $L^{\text{-1}}$ de Ametrina na proporção de 20 % de H_2O_2
após 90 minutos de reação em solução aquosa pH 3 em temperatura de 65 $^\circ C$ analisado em
um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE) 61
Figura 4.13 – Espectro de Massa de 100 mg L^{-1} de Ametrina na proporção de 20 % de H_2O_2
após 120 minutos de reação em solução aquosa pH 3 em temperatura de 65 $^{\circ}\mathrm{C}$ analisado em
um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE) 62
Figura 4.14 - Espectro de Massa de 100 mg L^{-1} de Ametrina na proporção de 20 % de H_2O_2
após 15 minutos de reação em solução aquosa pH 7 em temperatura de 65 °C analisado em
um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE) 63
Figura 4.15 – Espectro de Massa de 100 mg L^{-1} de Ametrina na proporção de 20 % de H_2O_2
após 45 minutos de reação em solução aquosa pH 7 em temperatura de 65 °C analisado em
um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE) 64
Figura 4.16 – Espectro de Massa de 100 mg L^{-1} de Ametrina na proporção de 20 % de H_2O_2
após 60 minutos de reação em solução aquosa pH 7 em temperatura de 65 °C analisado em
um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE) 64
Figura 4.17 – Espectro de Massa de 100 mg L^{-1} de Ametrina na proporção de 25 % de H_2O_2
após 15 minutos de reação em solução aquosa pH 7 em temperatura de 65 °C analisado em
um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE) 65
Figura 4.18 – Espectro de Massa de 100 mg L^{-1} de Ametrina na proporção de 25 % de H_2O_2
após 45 minutos de reação em solução aquosa pH 7 em temperatura de 65 °C analisado em
um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE) 66
Figura 4.19 – Espectro de Massa de 100 mg L^{-1} de Ametrina na proporção de 25 % de H_2O_2
após 60 minutos de reação em solução aquosa pH 7 em temperatura de 65 °C analisado em
um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE) 66
Figura 4.20 - Produtos Sugeridos durante a degradação da Ametrina
Figura 4.21 - Voltamograma de eletrodo EDG Printex $6L - 20\%$ de PTFE em meio de H_2SO_4
0,1 M + K_2SO_4 0,1 M com N_2 e com O_2 . Faixa de Potencial determinada: -0,5 V a -1,5 V vs
Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 20 mV s ⁻¹

Figura 4.29 – Decaimento das concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise de 200 mg L⁻¹de AME nos potenciais -0,9 vs Ag/AgCl via geração de H_2O_2 , H_2O_2/Fe^{2+} e

Figura 4.35 – Cromatograma Gasoso da amostra de 5 minutos da Degradação da Ametrina, na eletrólise de 120 minutos a potencial de -0,9 V vs Ag/Ag/Cl via eletrossíntese de H₂O₂, com a

formação de intermediários; nas Condições experimentais: eletrólito de suporte 250 mL de $H_2SO_4 0,1 \text{ mol } L^{-1}/K_2SO_4 0,1 \text{ mol } L^{-1}$, T = 20⁰C, agitação mecânica, fluxo de O₂ (p = 0,2 bar)

Figura 4.39 - Formação dos íons Nitrato e Nitrito durante a degradação de 100 mg L⁻¹ de AME em 120 minutos de eletrólise via o processo conjugado, eletrossíntese de H_2O_2/Fe^{2+} ; nas Condições experimentais: eletrólito de suporte 250 mL de H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20⁰C, FeSO₄ 10 mmol L⁻¹, agitação mecânica e fluxo de O₂ (p = 0,2 bar)...... 101

Figura 4.45 - Rota Global Sugerida para a Degradação da Ametrina via todos os Processos Oxidativos empregados, Químico/Eletroquímico e Analisados por: ESI; CG-EM e CI...... 108

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Propriedades do herbicida Ametrina utilizado no cultivo de cana-de-açúcar [22] 07
Tabela 1.2 - Agrotóxicos recomendados durante o ciclo da cultura da cana-de-açúcar [25] 09
Tabela 1.3 – Produção das principais lavouras em São Paulo e no Brasil [27] 11
Tabela 1.4 – Áreas das principais lavouras na RCM, em São Paulo e no Brasil [27] 13
Tabela 1.5 – Carga absoluta e percentual e características dos ingredientes ativos dos agrotóxicosmais utilizados na RCM, em 1995 [27]14
Tabela 4.1 - Compostos de Degradação da Ametrina 67
Tabela 4.2 - Comparação do consumo de energia total (CE) de cada potencial aplicado para a produção de H ₂ O ₂
Tabela 4.3 – Área do pico e a concentração da Ametrina remanescente no processo de degradação
Tabela 4.4 – Tabela de Comparação entre o Decaimento da AME e de Formação Subproduto (A) a
partir das áreas normalizadas dos picos, onde se comparou os dois sistemas de degradação: com e sem a geração de H_2O_2 com aplicação do potencial de -0,9 vs Ag/AgCl
Tabela 4.5 – Tabela de Produtos de Degradação da AME na eletrólise de 120 minutos a potencial
de -0,9 V vs Ag/Ag/Cl via eletrossíntese de H ₂ O ₂ , Condições experimentais: eletrólito de suporte
250 mL de H ₂ SO ₄ 0,1 M/ K ₂ SO ₄ 0,1 M, t = 20° C, agitação mecânica, fluxo de O ₂ (p = 0,2 Bar)

Lista de Abreviaturas e Siglas

- EDG Eletrodo de Difusão Gasosa
- CLAE Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- CG-EM/EM Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa/Massa
- CI Cromatografia de Íons
- COT Carbono Orgânico Total
- ISE Ionização por ElectroSpray
- p-Pressão (bar)
- T Temperatura
- t- tempo (min ou s)
- A área do eletrodo (m^2)
- A_e área do eletrodo do reator eletroquímico (m²)
- DSA[®] Anodo dimensionalmente estável ("Dimensiolly Stable Anodes")
- EDG Eletrodo de Difusão Gasosa
- E potencial (V)
- F constante de Faraday (96485 C mol⁻¹)
- i corrente elétrica (A)
- POA Processo Oxidativo Avançado
- k constante de velocidade da reação (s^{-1})
- k_{ap} constante de velocidade aparente do processo de oxidação no eletrodo (m.s⁻¹)
- MO_x representação dos óxidos metálicos na superfície do DSA^{\circledast}
- n número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica
- N número de mols da espécie eletroativa envolvidos na reação
- Q carga elétrica (C)
- v velocidade linear do fluxo (m s $^{-1}$)
- V_r volume do reservatório do eletrólito (m³)
- V_i volume interno do reator (m³)
- ϕ vazão (m³ s⁻¹)

Sumário

•

.

.

Introdução1
1.2 Agroindústrias Canavieiras2
1.3 Agrotóxicos4
1.3.1 A Ametrina
1.3.2 A Utilização dos Agrotóxicos na cultura da Cana de Açúcar7
1.3.2.1 Estádios Fenológicos das diferentes culturas com os respectivos agrotóxicos recomendados
1.4 O Impacto Ambiental da Cultura Canavieira11
1.5 Os Processos de Tratamentos de Efluentes Orgânicos15
1.6 Os Processos Eletroquímicos de Tratamento de Efluentes17
1.6.1 Os Processos Oxidativos diretos
1.6.1.1 Os Eletrodos do Tipo DSA [®] 17
1.6.2 A Eletrogeração de Espécies Oxidantes in situ
1.6.2.1 Os Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG)
1.6.2.2 A Redução Catódica do Oxigênio25
1.7 O Processo Eletro-Fenton
1.8 OBJETIVOS
2 Ravisão Bibliográfico 20
2.1 A Cultura da Cana de Acúcar
2.1 A Cultura da Calla de Açucal
2.2 Degradações de Compostos Organicos e Identificação de seus subprodutos
3. Materiais e Métodos
3.1 Estudo da Identificação de Subprodutos por Degradação Química da Ametrina
3.2 Análises Eletroquímicas
3.2.1 Produção Eletroquímica de H_2O_2 in situ
3.2.2 Ensaios de Degradação da Ametrina
3.3 Os Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG)41
3.3.1 Preparação da Massa Catalítica
3.3.2 Preparação dos Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG)

3.4 Análises de Acompanhamento44	
3.4.1 Espectrofotometria no UV/Vis	
3.4.2 Espectrometria por ElectroSpray (ESI)	
3.4.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)45	
3.4.4 Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massas (GC-EM/EM)45	
3.4.5 Cromatografia de Íons (CI)46	
3.4.6 Carbono Orgânico Total (COT)	
4 Resultados e Discussão47	
4.1 Ensaios para Identificação de Subprodutos da Degradação Química da Ametrina47	
4.1.1 Influência da Temperatura48	
4.1.2 Influência do H ₂ O ₂	
4.2.1 Processo Fenton para a Ametrina	
4.1.3 Proposta de uma Rota Degradação da Ametrina via Oxidação Química	
4.2 Ensaios para Identificação de Subprodutos da Degradação Eletroquímica via Eletrossíntese de	•
H ₂ O ₂ <i>in situ</i>	
4.2.1 Produção Eletroquímica de H ₂ O ₂ <i>in situ</i>	
4.2.2 Eletrólises a potenciais constantes	
4.2.3 Degradação Eletroquímica da Ametrina via H ₂ O ₂ Eletrogerado <i>in situ</i>	
4.2.1.1 O Carbono Orgânico Total – COT	
4.2.3.2 A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE	
4.2.3.2 A Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS/MS)90	
4.2.3.3 Cromatografia de Íons (CI)100)
4.2.4 Utilização das Técnicas Analíticas para Elaboração de uma Rota de Degradação Global o	da
Ametrina via as Técnicas Químicas/Eletroquímicas107	7
5. Considerações Finais109)
Referências112	2

.

·

1. INTRODUÇÃO

Historicamente a cana de açúcar é um dos principais produtos agrícolas do Brasil, sendo cultivada desde a época da colonização. Do seu processo de industrialização obtém-se como produtos o açúcar nas suas mais variadas formas e tipos, o álcool (anidro e hidratado), o vinhoto e o bagaço. Devido à grandeza dos números do setor sucroalcooleiro no Brasil, não se pode tratar a cana-de-açúcar, apenas como mais um produto, mas sim como o principal tipo de biomassa energética, base para todo o agronegócio sucroalcooleiro, representado por 350 indústrias de açúcar e álcool e 1.000.000 empregos diretos e indiretos em todo o Brasil. Segundo publicado pela ÚNICA (2010), a safra 2009/2010, mostram um crescimento de 7,32% da moagem de cana-de-açúcar em relação à safra 2008/2009, com 541,94 milhões de toneladas computadas entre o início da safra 2009/10 e 31 de março de 2010 e do total de cana processada na safra 2009/2010, 42,59% foi destinada à produção de açúcar e 57,41% para o etanol. Desta forma, a produção acumulada de açúcar ficou em 28,64 milhões de toneladas, um crescimento de 7,07% em relação à safra 2008/2009. A produção de etanol, por sua vez, totalizou 23,69 bilhões de litros, sendo 6,20 bilhões de etanol anidro e 17,49 bilhões de etanol hidratado [1-3].

O inicio do avanço tecnológico do cultivo agro-açucareiro no Brasil, veio com o fim do "Ciclo do Café", encerrado com a Crise de 1929, reforçou a retomada do cultivo da cana para a produção de açúcar para os mercados internos, que se formava à custa de um incipiente processo de industrialização. Os Estados de São Paulo e Rio de Janeiro entraram na disputa pelo mercado interno e começaram a abastecer o sul do país, fazendo com que atividade açucareira entrasse em declínio no Nordeste. Por causa da crise provocada pela multiplicação de centros produtores e refinarias, em 1933, foi criado no Brasil o Instituto do Açúcar e do Álcool (IAA), cuja principal função era controlar a produção para manter os preços em níveis adequados, ou seja, cada engenho só poderia produzir dentro de uma cota preestabelecida. Com a dispersão do açúcar pelo globo e a ineficácia de medidas que assegurassem uma posição melhor para a produção brasileira, além da crise do petróleo, em 1975 o Brasil começou a investir pesadamente no mercado de álcool combustível através de programas como o Proálcool, que incentivavam a utilização deste composto como combustível automotor. Com isso o plantio e a industrialização da cana-deaçúcar e seus derivados, torno-se um ramo interessante para a agroindústria nacional, devido ao seu grande poder sócio econômico[1-3].

1.2 Agroindústrias Canavieiras

No Brasil, em menos de 1% das terras agricultáveis plantam-se 4,5 milhões de hectares de cana (duas vezes a área do Estado do Piauí), matéria-prima que permite a fabricação de energia natural, limpa e renovável. A cana é, em si mesma, uma usina de enorme eficiência, cada tonelada tem um potencial energético equivalente ao de 1,2 barril de petróleo. O Brasil é o maior produtor do mundo, seguido por Índia e Austrália. Na média, 55% da cana brasileira vira álcool e 45%, açúcar. Planta-se cana, no Brasil, no Centro-Sul e no Norte-Nordeste, o que permite dois períodos de safra. Plantada, a cana demora de ano a ano e meio para ser colhida e processada pela primeira vez. A mesma cana pode ser colhida até cinco vezes, mas a cada ciclo devem ser feitos investimentos significativos para manter a produtividade [2-8].

A cana é a força por trás de 307 "centrais energéticas" existentes no Brasil 128 das quais estão em São Paulo, utilizando cana que cobre 2,35 milhões de hectares de terra. São usinas e destilarias que processam a biomassa proveniente da cana-de-açúcar e que alimentam um círculo virtuoso: produzem açúcar como alimento, energia elétrica vinda da queima do bagaço nas caldeiras, álcool hidratado para movimentar veículos e álcool anidro para melhorar o desempenho energético e ambiental da gasolina. No ano de 1999 a agroindústria canavieira emprega 1 milhão de brasileiros. Mais de 80% da cana colhida é cortada à mão; o corte é precedido da queima da palha da planta, o que torna o trabalho mais seguro e rentável para o trabalhador. Mas a mecanização avança e o Estado de São Paulo, 25% da área plantada está sendo colhida por máquinas. A legislação paulista estipula prazos para que o fogo deixe de ser usado no manejo da cana. A evolução tecnológica é, portanto, gradativa, exigindo o desenvolvimento de políticas realistas de reciclagem e reaproveitamento de mão-de-obra e o monitoramento de impactos ambientais, relacionados com a erosão e a difusão de pragas que acompanham a mecanização [9].

Em 2001 cerca de 3 milhões de veículos que rodam no Brasil eram movidos a álcool hidratado; o anidro é misturado na gasolina na proporção de 24% em toda a frota brasileira de veiculos movidos somente a gasolina, o que representa 17 milhões de veículos. O álcool é também usado de forma intensiva na indústria de bebidas, nos setores químico, farmacêutico e de

limpeza. O Brasil é o maior produtor de açúcar de cana do mundo, com os menores custos de produção, e também o maior exportador do produto. Metade da produção brasileira é destinada ao mercado interno. A metade exportada gerou, em 2001, 2,2 bilhões de dólares para a balança comercial. O Brasil exporta açúcar branco (refinado) e cristal, e há pelo menos cinco anos a Rússia se mantém como a maior importadora do açúcar brasileiro. O Estado de São Paulo é responsável por 60% de todo o açúcar produzido no País e por 70% das exportações nacionais [9-15].

O mercado interno divide-se em doméstico e industrial. No primeiro prevalecem os açúcares cristal e refinado; no industrial, os açúcares demerara e líquido. O consumo brasileiro é de 52 kg per capita, e a média mundial está em torno de 22 kg per capita. Vapor e calor são muito importantes no processo de obtenção de açúcar e de álcool. O vapor, obtido pela queima do bagaço da cana, movimenta turbinas, gerando energia elétrica que torna auto-suficientes unidades industriais e excedentes, vendidos às concessionárias. No Estado de São Paulo, o setor gera para consumo próprio entre 1.200 e 1.500 MW, 40 usinas produzem excedentes de 158 MW. O potencial de geração de energia da agroindústria canavieira está em torno de 12 mil MW – a potência total instalada no Brasil é de 70 mil MW [1-3].

A cana-de-açúcar é uma matéria-prima de grande flexibilidade. Com ela é possível produzir açúcar e álcool de vários tipos; fabricar bebidas como cachaça, rum e vodka e gerar eletricidade a partir do bagaço via alcoolquímica. Da cana se aproveita absolutamente tudo: bagaço, méis, torta e resíduos de colheita. Com 3 kg de açúcar e 17,1 kg de bagaço pode-se obter, por exemplo, 1 kg de plástico biodegradável derivado da cana, utilizando-se como solventes outros subprodutos da usina. Do bagaço, obtêm-se bagaço hidrolisado para alimentação animal, diverso tipos de papéis, fármacos e produtos como o furfurol, de alta reatividade, para a síntese de compostos orgânicos, com grande número de aplicações na indústria química e farmacêutica.

Da cana, além do álcool usado como combustível, bebida, e na indústria química, farmacêutica e de cosméticos, extraem-se, mel, ácido cítrico, ácido lático, glutamato monossódico e desenvolve-se a chamada alcoolquímica – as várias alternativas de transformação oferecidas pelo álcool etílico ou etanol. Do etanol podem ser fabricados polietileno, estireno, cetona, acetaldeído, poliestireno, ácido acético, éter, acetona e muitos outros produtos que são extraidos do petróleo. Seu variado uso inclui a fabricação de fibras sintéticas, pinturas, vernizes,

vasilhames, tubos, solventes, plastificantes, etc. Dos resíduos, utilizam-se a vinhaça e o vinhoto como fertilizantes. Existem ainda outros derivados: dextrana, xantan, sorbitol, glicerol, cera refinada de torta, antifúngicos, etc [17-19].

A cana-de-açúcar gera, portanto, assim como o petróleo, incontável número de produtos, de fermento. Graças ao elevado teor de fibra, que lhe confere independência em relação à energia externa, a cana-de-açúcar apresenta, em termos energéticos, claras vantagens competitivas na comparação com outras matérias-primas.

A produtividade agro-industrial teve nos últimos anos significativa evolução: na região Centro-Sul, que responde por 85% da produção brasileira, a média oscila entre 78 e 80 toneladas por hectare, em ciclo de cinco cortes. Em São Paulo, responsável por 60% da produção nacional, a média está ao redor de 80 a 85 toneladas por hectare, em ciclo de cinco a seis cortes. A qualidade da matéria-prima, em São Paulo e no Centro-Sul, medida pela sacarose que contém, está entre 14 e 15,5% de polissacarideos, o que equivale ao rendimento médio de 140 a 145 kg de açúcares totais por tonelada de cana. Para o álcool, isso significa rendimento entre 80 e 85 litros por tonelada. No entanto, a grande produção dos derivados da cana-de-açucar demanda um aumento constante na área de plantio destinada à essa cultura; e com isso, um aumento no consumo de fertilizantes e defensivos agrícolas [1,9,14].

1.3 Agrotóxicos

Um grande número de substâncias é usado para eliminar formas de vida vegetal ou animal indesejável nas culturas agrícolas, na pecuária, nas casas e jardins, na saúde pública ou no combate de vetores de doenças transmissíveis. Vê-se que o conceito é, pois, bastante amplo e como o uso dessas substâncias é maior no combate às pragas, doenças e ervas daninhas, na agricultura têm sido, assim, denominadas de defensivos agrícolas. Como são substâncias tóxicas, capazes de eliminar formas de vida, recebem, também, o nome de biocidas. Outras denominações têm sido usadas, tais como, pesticidas, por influência da língua inglesa, praguicidas, por influência do idioma espanhol e agrotóxico, introduzida pelas legislações estaduais e federais dos últimos anos [14].

Os agrotóxicos, classificados quanto ao espectro de ação, podem ser de amplo espectro, os quais matam todos os organismos vivos. Neste grupo estão os fumegantes, tais como o brometo de metila, usados para proteger grãos armazenados ou para esterilizar o solo. Geralmente, para situações específicas, prefere-se o uso de agentes de espectro mais estreito, direcionados a um tipo específico de peste. Neste caso, os agrotóxicos podem ser classificados como herbicidas (usados para controlar plantas daninhas); inseticidas (para controlar insetos); fungicidas (para controlar fungos); acaricidas (para controlar ácaros); nematicidas (para controlar nematóides) e, até rodencidas (para controlar roedores) [12,13].

A aplicação de insumos agrícolas nos solos e nas culturas são práticas comuns na agricultura, devido à crescente demanda de alimentos. Os principais objetivos do uso destes insumos são o aumento do suprimento de nutrientes, correção do pH e a proteção das lavouras, dos patogenos e pragas. Essas práticas, quando mal utilizadas, podem causar degradação química, com acúmulo de elementos e/ou de compostos nocivos em níveis indesejáveis. Os pesticidas ainda que empregados de modo correto, podem causar problemas de ordem ecológica ou de saúde pública [14].

Os benefícios dos pesticidas no sentido de garantir a produção de colheitas crescentes a um custo razoável são inquestionáveis. Entretanto, com o aumento do uso desses produtos, aumentam as preocupações com a contaminação de solo e águas superficiais e sub-superficiais, bem como seus efeitos sobre seres humanos e animais.

Os agrotóxicos ou afins, como substâncias químicas que são, podem ter ação fisiológica sobre organismos vivos, e a importância de seu uso deve ser equilibrada pela informação dos efeitos que os mesmos podem causar em pessoas que manipulam os produtos nas fábricas e nos campos, nos consumidores de alimentos, eventualmente contaminados com seus resíduos, nos animais domésticos e silvestres, além de nos organismos aquáticos e no meio ambiente [15,15,20].

A utilização intensiva de pesticidas, com finalidade de melhorar a produtividade agrícola, durante o último século, teve papel fundamental na contaminação ambiental, sobretudo em águas superficiais. Sendo assim, programas de monitoração ambiental foram adotados para controlar os riscos à saúde humana. Diante deste panorama, há necessidade de monitoramento constante dos

5

níveis de concentração em receptáculos ambientais, como águas superficiais. O atendimento desta necessidade tem motivado o desenvolvimento de diferentes métodos analíticos visando à identificação, quantificação e a elucidação do comportamento dos resíduos de herbicidas. Dentre os herbicidas utilizados na cultura canavieira, podem se destacar Ametrina (AME) da classe dos triázinicos.

1.3.1 A Ametrina

As propriedades das s-triazinas foram descobertas em 1952, com estudos realizados para testes desse herbicida no crescimento seletivo de plantas. O modo de formulação desses herbicidas foi determinado por dois fatores: o modo de aplicação e suas propriedades físicoquímicas. Devido à sua alta atividade fitotóxica, quando assimilado pelas raízes das plantas, formulações para aplicações pré-emergentes, principalmente das clorotriazinas, foram de interesse imediato [21].

O Brasil ocupa posição de destaque mundial na venda de pesticidas, sendo que o consumo de herbicidas corresponde a quase metade do volume total de vendas. Dentro desse cenário, a ametrina [2-etilamina-4-isopropilamina-6-metiltio-s-triazina], é um herbicida bastante utilizado, principalmente, no controle de ervas daninhas associadas à diversas culturas, como o da cana-de-açúcar. No mundo, o consumo dos herbicidas triazínicos é estimado em 70.000 t/ano [19].

A ametrina é um herbicida seletivo utilizado no controle de ervas daninhas, principalmente em culturas de cana-de-açúcar, milho e soja. Além das propriedades apresentadas, o herbicida ametrina, é solúveis em alguns solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila, classificados como herbicidas sistêmicos, seletivos e utilizados no controle pré e pós-emergente de ervas de folhas largas. A Figura 1, e a Tabela 1 apresentam, respectivamente, a estrutura química e as propriedades desse composto [10-11].



Figura 1.1 – Estrutura Molecular segundo a IUPAC para a Ametrina

Tabela 1.1 – Propriedades do herbicida Ametrina utilizado no cultivo de cana-de-açúcar [22]

Ingrediente Ativo*	Uso ^a	$T_{1/2}^{\ \ b}$	K _{oc} ^c	W _s ^d	Vp ^e	Class. Toxic. ^f	Dose ^g	N_{f}^{h}
Ametrina	R/O	53,2	3,45	200	3,6.10 ⁻⁴	III (II - IV)	2,225	5

*Nomenclatura de acordo com as regras brasileiras

a – Uso na cultura de cana-de-açúcar (R - Pré-Emergentes; O – Pós-Emergentes)

b – Meia vida no solo, em dias.

c – Coeficiente de absorção normalizado pela força de Carbono orgânico do solo (L Kg⁻¹)

d – Solubilidade em água (mg L^{-1})

e - Pressão de vapor em MPa

f – classe toxicológica (I – Extremamente tóxica, II- altamente tóxica, III – moderadamente tóxica, IV-pouco tóxica) Valores em parêntese representam a amplitude de classes toxicológicas das marcas comerciais empregadas e os valores fora dos parênteses referem-se ao ingrediente ativo.

- g Classe média do ingrediente ativo comumente empregado
- h número de formulação por ingrediente ativo

1.3.2 A Utilização dos Agrotóxicos na cultura da Cana de Açúcar

A utilização de agrotóxicos na agricultura é uma prática necessária no combate de pragas, doenças ou de plantas daninhas para se atingir altos índices de produtividade. A aplicação destes produtos vem crescendo a cada ano desde dos anos 60, em que foi iniciada a revolução verde [23-25].

Alguns destes agrotóxicos apresentam propriedades físico-químicas perigosas, tanto para o meio ambiente quanto para os seres vivos. Muitas vezes isto ocorre devido à falta de estudos sobre o comportamento e destino dos agrotóxicos no ambiente e estudos toxicológicos. Deve se considerar que todo produto desenvolvido para matar fungos, insetos e plantas daninhas, é em principio venenoso e, portanto requerem cuidados no seu manuseio, aplicação e observação dos cuidados para não deixarem resíduos tóxicos.

Os testes e todos os estudos que precedem pleito de registro são desenvolvidos com o objetivo de fornecer informação ás autoridades que concedem em cada país, ou estados, bem como sua forma de uso. Entretanto, à dinâmica destes produtos em cada compartimento da biosfera, é difícil de prever, tendo as limitações físicas dos próprios testes. Assim quando os produtos são utilizados em larga escala, os fatores de multiplicação dos riscos aumenta, e problemas podem ocorrer. Deve-se recordar ainda, que no início do desenvolvimento da "Agricultura Química" os objetivos eram controlar os alvos [24-26].

Posteriormente foram levantados os problemas com a saúde e só recentemente (1978) foi iniciado o movimento com relação ao meio ambiente. Por muitos anos, principalmente nos países desenvolvidos, a informação sobre a distribuição de substâncias químicas no meio ambiente e o seu destino nos diversos compartimentos, foram registros de casos observados. Com esta base de dados, foram criados os modelos para predição de periculosidade e destino.

Antes da preocupação com o meio ambiente, muitos produtos foram utilizados em larga escala, com sérios problemas de meia vida muito longa, os quais se mostraram problemáticos tanto para o homem como para o ambiente, como foi o caso dos compostos organoclorados. No Brasil essa prática ainda é tímida, principalmente pela ausência de um banco de dados que tenha informações sobre os agrotóxicos no ambiente, em seus diversos compartimentos, para que se possam desenvolver os modelos já preconizados ou em última análise a criação de novos.

1.3.2.1 Estádios Fenológicos das diferentes culturas com os respectivos agrotóxicos recomendados

Os sistemas de produção agrícola convencional e plantio direto do algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, citros, milho e soja estudados neste trabalho forneceram os principais pesticidas

utilizados, e através do modelo matemático determinaram quais os compartimentos ambientais preferenciais para se distribuir. Os agrotóxicos (fungicidas, herbicidas, inseticidas e acaricidas) utilizados em cada cultura estão registrados para os sistemas de produções agrícolas anteriormente citados junto ao Ministério da Agricultura. Para cada sistema de produção são avaliados os principais agrotóxicos recomendados e divididos nas seguintes classes: fungicidas, inseticidas, inseticidas e acaricidas.

Na Tabela 1.2 estão descritos os agrotóxicos que se recomenda a aplicação dos produtos fitossanitários, segundo aos diversos estádios fenológicos da cultura de cana-de-açúcar, conforme mostrados na Figura 1.2.

Pré-Plantio	Fungicidas	Inseticidas	Herbicidas	Acaricidas
Tratamento de	Benomyl	Fipronil		
Colmo	Carbendazim	Endosulfan		
	Iprodione	Carbofuran		
Pós-Plantio	Fungicidas	Inseticidas	Herbicidas	Acaricidas
Pré-Germinação			Diuron	
(Estágio 0)			Ametrina	
			Metribuzim	
(Estágio 1 e 2)			Halosulfuron	
			Hexazinone	
			Tebuthiuron	
			Clomazone	
			Ametrina	
			2,4 - D	
			Imazapic	
(Estágio 6)			Fluazifop-p-butil	

Tabela 1.2 - Agrotóxicos recomendados durante o ciclo da cultura da cana-de-açúcar [25]



Figura 1.2 - Estádios fenológicos da cultura da cana-de-açúcar [25]

1.4 O Impacto Ambiental da Cultura Canavieira

O Brasil consome cerca de 1,27 kg de ingrediente ativo de agrotóxico por hectare de áreas tratada, ocupando o oitavo lugar em âmbito mundial, comprometendo ao estado de São Paulo, a unidade da federação que mais consome estes produtos desde 1996 ficando com 28,6 % das vendas efetuadas no país.

O grande consumo de agrotóxico causa ao meio ambiente um sério problema ambiental, devido a sua alta toxidade. Estes insumos têm contribuído muito para aumentar a produtividade agrícola e a qualidade dos produtos, mas uma vez no meio ambiente podem causar diversos danos, entre eles comprometer a qualidade da água potável.

Dentro do Estado de São Paulo, a Região Metropolitana de Campinas (RMC) destaca-se ao contribuir com os dados relacionados na Tabela 1.3, devido à intensa atividade agrícola desenvolvida na maioria dos seus dezoitos municípios conforme mostrado na Figura 1.3, e é plausível ainda a existência de potencial de contaminação de águas devido ao uso de fertilizantes e agrotóxicos.

Lavouras	Produção					
	Brasil (t)	São Paulo (t)	SP/BR (%)			
Algodão	814.188	150.967	18,5			
Amendoim	66.638	49.542	74,3			
Arroz	8.047.638	57.861	0,7			
Banana ¹	293.179	38.579	13,2			
Batata	1.800.239	343.076	19,1			
Café	2.825.645	340.937	12,1			
Cana-de-açúcar	259.804.818	153.768.067	59,2			
Feijão	2.063.120	173.976	8,4			
Laranja ²	78.139.782	66.309.833	84,9			
Mandioca	9.098.871	207.764	2,3			
Milho	25.509.516	2.730.324	10,7			
Soja	21.588.193	850.480	3,9			
Tomate	1.630.773	407.714	25,0			
Trigo	1.433.116	21.295	1,5			
Uva	274.212	154.730	56,4			
Total	413.389.928	225.605.145	54,6			

Tabela 1.3 – Produção das principais lavouras em São Paulo e no Brasil [27]

(1) produção em mil cachos

(2) produção em mil frutos



Figura 1.3 – Localização da Região Metropolitana de Campinas (RCM) e seus 18 municípios [27]

A RMC ocupa 1,34 % da área de São Paulo e representa 2,0 % da área cultivada do mesmo. A maioria dos seus municípios pertence à região de abrangência do EDR (Escritório de Desenvolvimento Regional) de Campinas, que foi a região com o quinto valor da produção agropecuária entre os 20 EDR's do estado, realizado pelo CENSO 1995-1996 [27].

Lavouras	Área (ha)					
	Brasil	São Paulo	SP/BR (%)	RMC	RMC/SP(%)	
Algodão	619.627	91.315	14,7	769,6	0,8	
Amendoim	44.639	28.701	64,3	1,3	0,0	
Arroz	2.976.821	33.243	1,1	401,4	1,2	
Banana	412.428	41.602	10,1	468,2	1,1	
Batata	140.618	17.782	12,6	899,9	5,1	
Café	1.801.346	214.733	11,9	2.644,5	1,2	
Cana-de-açúcar	4.216.329	2.124.499	50,4	50.746,9	2,4	
Feijão	4.084.478	151.107	3,7	1.667,8	1,1	
Laranja	946.783	718.915	75,9	17.216,8	2,4	
Mandioca	1.232.962	19.409	1,6	1245	6,4	
Milho	10.600.942	851.764	8,0	14.714,3	1,7	
Soja	9.488.070	396.615	4,2	496,9	0,1	
Tomate	87.763	22524	25,7	914,1	4,1	
Trigo	893.555	11001	1,2	87,0	0,8	
Uva	21.729	10302	47,4	1.655,3	16,1	
Total	37.568.090	4.733.512	12,6	93.929,0	2,0	

Tabela 1.4 – Áreas das principais lavouras na RCM, em São Paulo e no Brasil [27]

No caso dos agrotóxicos, devido aos interesses comerciais envolvidos e a grande quantidade de fabricantes e marcas no mercado, não existem no Brasil umas séries históricas completas, muitas menos referenciadas [27].

Portanto, para obter uma aproximação, temos de lançar mão de conhecimentos associados ao processo produtivo agropecuário. È o caso de identificar as culturas que mais empregam agrotóxicos na RCM, como forma de identificação indireta das áreas de aplicação de um determinado insumo agrícola. A determinação geográfica das culturas é passível de ser feita inclusive por métodos de sensoriamento remoto, conforme mostrado na Tabela 1.5.

Ingrediente ativo	Carga (kg)	%	Meia-vida (dias)	K _{oc}	GUS	RLPI
Enxofre (F,A)	19.865,8	11,8	-	-	-	-
Cobre Metálico (F)	19.754,1	11,7	-	-	-	-
Mancozeb (F)	19.491,0	11,6	70	>2.000	1,290	286
Glifosato (H)	17.517,2	10,4	47	24.000	-0,636	>2.000
Clorotalonil (F)	8.372,8	5,0	30	1.380	1,271	460
Diuron (H)	6.409,3	3,8	90	480	2,577	53
Metamidofós (I)	5.766,6	3,4	6	5	2,569	8
Ametrina (H)	4.567,1	2,7	60	300	2,708	50
Tebutiuron (H)	3.834,6	2,3	360	80	5,360	2
Paration Metil (I)	3.242,4	1,9	14	5.000	0,345	>2.000
Etefon (RC)	2.896,8	1,7	10	100.000	-1,000	>2.000
Clomazone (H)	2.887,5	1,7	24	300	2,102	125
Óleo Mineral (I, A)	2.876,4	1,7	-	- '	-	· -
Maneb (F)	2.469,5	1,5	70	>2.000	1,290	286
Carbendazin (F)	2.399,5	1,4	270	2.300	1,552	85
Fenibutatina, óxido (A)	2.099,0	1,2	90	2.300	1,247	256
Ziram (F)	2.050,0	1,2	-	370	-	-
Acefato (I, A)	1.964,7	1,2	3	2	1,765	7
EPTC (H)	1.957,0	1,2	6	200	1,322	333
Bromopropilate (A)	1.812,6	1,1	-	4.240	-	-
Subtotal (20 IA)	132.234,0	78,5				
Outras (150 IA)	36,310,5	21,5				
Total	168.544,5	100, 0				

Tabela 1.5 – Carga absoluta e percentual e características dos ingredientes ativos dos agrotóxicos mais utilizados na RCM, em 1995 [27]

Onde: (A) = acaricida; (F) = fungicida; (H) = herbicida; (I) = inseticida; e (RC) = regulador de crescimento

Outra constatação é a presença destacada dos herbicidas entre os agrotóxicos de maior risco. Enquanto seis (30%) dos vinte insumos agrícolas de maior uso presumido eram herbicidas, quando se consideram apenas aqueles classificados como de alto ou médio poder de lixiviação verifica-se que 66,7% destes eram assim classificados. Isso é ainda mais relevante quando se sabe que a tendência da comercialização, no Brasil e no mundo, vem sendo de queda no caso de inseticidas, tem permanecido estável, mas tendendo a queda com relação aos fungicidas e apresenta sinais de crescimento somente no caso dos herbicidas. Para a agricultura canavieira o uso destes herbicidas ultrapassa os 1,45 kg/ha, o que aumenta a probabilidade de contaminação de águas subterrâneas e a necessidade de tratamento do mesmo [27].

1.5 Os Processos de Tratamentos de Efluentes Orgânicos

Nos últimos anos, o fenômeno de poluição ambiental alcançou níveis alarmantes. Este fato permitiu que o tema, além de ser discutido por cientistas e ambientalistas, passasse a ser preocupação de toda a sociedade. O controle exercido sobre as indústrias, principais fontes de poluição mundial, tem incentivado a modificação ou a substituição de processos intrinsecamente poluentes. No Brasil, a regulamentação sobre os padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água é feita pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução CONAMA Nº 357 de 17 de março de 2005 [28].

Em termos gerais, os efluentes aquosos contendo compostos orgânicos podem ser tratados por oxidação química, digestão biológica ou incineração térmica, sendo esta última mais indicada para resíduos sólidos. Pesticidas, solventes orgânicos, olefinas, hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, tensoativos e hidrocarbonetos policlorados são oxidados por hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio ou ozonização para completa mineralização ou, na maioria dos casos, para transformar-se em produtos com maior grau de biodegradabilidade em processos aeróbicos e anaeróbicos [29,30].

Nos processos químicos oxidativos, a ozonização e o uso de peróxido de hidrogênio apresentam a vantagem da não geração de compostos organoclorados como sub-produtos indesejáveis. Nestes dois processos, o radical hidroxila desempenha um papel fundamental, pois o alto potencial de redução do radical hidroxila, E^{o} = 2,8 V, promove o ataque às substâncias orgânicas, subtraindo átomos de hidrogênio e adicionando-se às duplas ligações [31-33].

Na ozonização, o radical hidroxila ($^{\circ}$ OH) é produzido a partir da decomposição do ozônio. Por esta razão, o O₃ é considerado um oxidante enérgico, e esta característica o tornam muito utilizado em processos de degradação de compostos orgânicos, entre eles os organoclorados. Também tem sido empregado diretamente em efluentes da produção de papel para minimizar a forte coloração. Um procedimento para aumentar a produção do radical hidroxila ($^{\circ}$ OH) a partir do ozônio é o emprego da radiação ultravioleta, que vem sendo muito investigado em processos de remediação ambiental. Combinações como O₃/H₂O₂ ou O₃/H₂O₂/UV também aumentam o poder oxidante do ozônio [34-36]. A obtenção do radical hidroxila, a partir do H_2O_2 , também é muito conhecida e vários estudos têm usado esta metodologia na decomposição de vários poluentes orgânicos. Na literatura encontram-se muitos trabalhos que utilizam H_2O_2/UV para tratamento em grande escala. Por exemplo, Hirvonen *et al.* [37], conseguiram tratar os compostos tricloroetileno e tetracloroetileno em meio aquoso. Após 5 minutos de tratamento foi possível observar uma redução de quase 100% dos contaminantes. Uma outra maneira para produzir radicais hidroxilas é a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio com Fe(II), conhecida como "reagente de Fenton". O ferro age como agente redutor, oxidando o peróxido de acordo com a equação: [39-39]

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH$$
(1.1)

Este processo só é efetivo em valores de pH ácidos (entre 2 e 4). Tais limitações de pH dificultam a aplicação da técnica, além de requerer um processo adicional para separar precipitados coloidais de hidróxido férrico como que envolve a sedimentação e filtração. A desvantagem deste tipo de tratamento é a grande quantidade de produtos químicos oxidantes a serem adicionados ao efluente, possibilidade de geração de outros organoclorados, tempo de decomposição muito longo e, em conseqüência, a necessidade de uma grande área física para atender a demanda de tratamento [40].

Nos processos biológicos oxidativos, de digestão biológica, são utilizadas lagoas aeróbias, anaeróbias e de lodos ativados. Estes tratamentos diminuem as demandas químicas e bioquímicas de oxigênio com custos relativamente baixos. Contudo, trata-se de procedimentos que requerem um longo tempo de execução para que o efluente alcance padrões adequados e são ineficientes na remoção da cor. Em alguns casos, ocorre um aumento na intensidade da coloração após o tratamento [41]. O descarte de efluentes com forte coloração interfere na biota aquática e no processo da fotossíntese natural do meio. Além disso, este tipo de tratamento exige uma grande área física para atender a demanda, com o agravante de que a vazão inconstante ou variações bruscas de concentração podem provocar um acidente muito comum que é a morte do substrato bacteriológico. Há ainda uma limitação na aplicação dos processos biológicos de tratamento, como no caso de efluentes advindos da agroindústria contendo compostos recalcitrantes (pesticidas) e da indústria farmacêutica que contenham compostos bactericidas (antibióticos) que exterminam os substratos bacteriológicos, responsáveis pelo processo de digestão. Em casos
como este, a alternativa aos processos oxidativos (químico e biológico) é a redução de volume do efluente e a incineração, elevando o custo final do tratamento [42,43].

1.6 Os Processos Eletroquímicos de Tratamento de Efluentes

Nesse sentido, a tecnologia eletroquímica oferece um meio eficiente de controle da poluição por meio de reações redox, seja através das reações diretas entre as espécies poluentes e as superfícies eletródicas ou do sinergismo desses processos com o poder de espécies oxidantes geradas *in situ*.

No entanto, o desenvolvimento, a construção e a aplicação dos tratamentos eletroquímicos de efluentes em larga escala estão vinculados à aplicação de materiais, para a confecção dos eletrodos, que tenham um bom poder eletrocatalítico conjugado a uma elevada resistência à corrosão. Dentre os materiais anódicos (oxidação direta) disponíveis comercialmente, os eletrodos do tipo DSA[®] são uma opção extremamente interessante a ser considerada neste tipo de aplicação, enquanto que os eletrodos de difusão gasosa (EDG) apresentam um potencial elevado para a produção *in situ* de peróxido de hidrogênio (oxidação indireta), conjugando o potencial do reagente de Fenton.

1.6.1 Os Processos Oxidativos diretos

1.6.1.1 Os Eletrodos do Tipo DSA[®]

Os eletrodos de óxidos de metais nobres suportados em substratos de titânio metálico, conhecidos mundialmente como os Anodos Dimensionalmente Estáveis ("Dimensionally Stable Anodes" - DSA[®]), foram patenteados por Henry Beer em 1965 [44]. Esses eletrodos são preparados a partir da decomposição térmica de precursores contendo os íons de metais nobres desejáveis na composição final do revestimento. As patentes dos eletrodos DSA[®] foram adquiridas pelos irmãos Vittorio e Oronzio De Nora, que reconheceram a importância do invento e investiram na sua industrialização. Em 1968, foram desenvolvidas células eletrolíticas industriais em escala piloto voltadas para a indústria de produção de cloro e soda, utilizando esses eletrodos. Ainda hoje, essa é a principal aplicação dos eletrodos do tipo DSA[®] e onde alcançou um sucesso extraordinário, principalmente pela sua versatilidade [44].

A característica dos eletrodos do tipo DSA[®] é a presença de metais nobres, principalmente Ru e Ir. O motivo pelo qual esses eletrodos foram originalmente concebidos, como metais preciosos suportados na superfície de titânio (Ti) ativado, foram decorrentes da etapa de desenvolvimento e teste dos diferentes métodos de preparação, resultando na produção dos óxidos. Além desses metais, podem ser encontradas combinações de: TiO₂, IrO₂, RuO₂ e Ta₂O₅ [44]. Alguns tipos de DSA[®] podem receber adições de SnO₂, Sb₂O₅ ou PbO₂, em concentrações que podem representar a função de componentes minoritários ou principais [45-47].

Na indústria de álcalis, o principal eletrodo utilizado era constituído de grafite maciço, o que implicava em uma distância intereletrodos (entre catodo e anodo) mínima necessária para a saída dos gases, evitando que estes bloqueassem a superfície de reação. Esses eletrodos de grafite sofriam um desgaste intenso ao serem usados como anodos, além de necessitarem de grandes distâncias anodo/catodo, por serem sólidos, aumentando a queda ôhmica. Na produção de cloro gasoso (Cl₂), essas limitações significavam um alto custo de reposição do material e de energia elétrica, além da operação da manutenção [44].

Com o advento dos eletrodos do tipo DSA[®], que podiam ser confeccionados em diferentes formas (telas, grades e metal expandido), a distância intereletrodos das células eletrolíticas pôde ser diminuída, pois esses eletrodos vazados facilitam a saída dos gases formados no processo, desbloqueando a superfície dos eletrodos e evitando uma supersaturação de gases dissolvidos no eletrólito. Com essas mudanças de projeto, houve uma diminuição na queda ôhmica do sistema, implicando em um menor consumo de energia elétrica por célula. Esta diminuição na diferença de potencial entre eletrodos representa uma grande economia, quando avaliamos a escala industrial desse tipo de indústria. Além disso, a maior estabilidade dos óxidos metálicos proporcionou um aumento na vida útil desses eletrodos, diminuindo os custos de manutenção e de materiais. No caso particular da produção de cloro, a vida útil desses eletrodos pode ser superior a 10 anos. Estes fatos conjugados tornaram os eletrodos do tipo DSA[®] representam um atrativo, no que concerne ao desenvolvimento e na aplicação de outros processos anódicos [44].

A partir da década de 1990, os DSA[®] encontraram nova aplicação em processos de oxidação de substâncias orgânicas em meio aquoso, com aplicação imediata no tratamento de

efluentes industriais [48-50]. Essa tecnologia eletroquímica é uma forma eficiente e versátil de controle da poluição aquosa modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos através de processos onde o único reagente envolvido é o elétron.

Os processos eletroquímicos de oxidação na superfície dos eletrodos do tipo DSA[®] ocorrem através da transferência de átomos de oxigênio das moléculas de água da fase solvente para a espécie a ser oxidada. O processo de transferência anódica de oxigênio pode ser representado pela equação geral [48-49]:

$$\mathbf{R} + \mathbf{x} \mathbf{H}_2 \mathbf{O} \rightarrow \mathbf{R} \mathbf{O}_{\mathbf{x}} + 2\mathbf{x} \mathbf{H}^+ + 2\mathbf{x} \mathbf{e}^-$$
(1.2)

Neste caso, R representa a espécie orgânica eletroativa e RO_x é o produto de reação (espécie oxidada). Em um caso extremo, a espécie R pode ser mineralizada segundo a equação 1.3. Esse processo é conhecido como reação de combustão.

$$R + x H_2O \rightarrow x/2 CO_2 + 2x H^+ + 2x e^-$$
 (1.3)

Nesse mecanismo, para os processos de degradação oxidativa em meio aquoso, a primeira etapa é a descarga da água em sítios ativos do revestimento, com a formação de radicais hidroxila (*OH) que ficam adsorvidos na superfície do eletrodo. No caso dos eletrodos do tipo DSA, o revestimento representado por MO_x forma espécies ativadas (MO_x -O ou MO_{x+1}) a partir da descarga anódica de moléculas de H₂O, segundo a equações 1.4 e 1.5 [48-49]:

$$MO_x + H_2O \rightarrow MO_x(OH) + H^+ + e^-$$
 (1.4)

$$MO_x(OH) \rightarrow MO_{x+1} + H^+ + e^-$$
 (1.5)

A espécie MO_{x+1} , altamente reativa, é responsável pela oxidação da espécie eletroativa (equação 1.6) e pelo desprendimento de oxigênio (equação 1.7), em um processo competitivo, com a regeneração do revestimento, em um processo competitivo como descrito a seguir:

$$MO_{x+1} + R \rightarrow MO_x + RO$$
 (1.6)

$$\mathrm{MO}_{\mathrm{x+1}} \rightarrow \mathrm{MO}_{\mathrm{x}} + \frac{1}{2} \mathrm{O}_{\mathrm{2}} \tag{1.7}$$

No processo de combustão eletroquímica, a espécie orgânica é totalmente mineralizada, segundo a equação 1.8:

$$[MO_{x+1}]_y + R \rightarrow y MO_x + 2y CO_2 + 2y H^+ + 2y e^-$$
(1.8)

Deve-se salientar que neste mecanismo, a etapa na qual ocorre a transferência de cargas é a de ativação da superfície do eletrodo, a partir da reação de descarga da água, e o suprimento das espécies participantes desta fase (H₂O) é praticamente inesgotável, por se tratar de uma reação em meio aquoso.

1.6.2 A Eletrogeração de Espécies Oxidantes in situ

Alguns processos eletroquímicos para o tratamento de efluentes contendo substâncias orgânicas propõem a conjugação dos processos anódicos de oxidação com a produção catódica *in situ* de espécies oxidantes, como o peróxido de hidrogênio. A geração de H_2O_2 *in situ* permite ainda a utilização da reação de Fenton, com a adição de Fe(II) ao meio. Este procedimento é denominado de eletro-fenton [51-56].

No entanto, os reatores eletroquímicos que utilizam eletrodos convencionais apresentam limitações nos processos catódicos de geração de H_2O_2 , e conseqüentemente na aplicação eficiente da oxidação anódica conjugada à produção *in situ* de espécies oxidantes. Essas limitações dos eletrodos convencionais ao processo catódico de geração de peróxido de hidrogênio são devidas ao fato de que este processo envolve a reação de redução de moléculas de oxigênio em meio aquoso. Mais especificamente, a dissolução de O_2 na solução apresenta um limite, devido à solubilidade do mesmo em meio aquoso, o que provoca uma baixa eficiência nos processos de produção de H_2O_2 . Essa solubilidade das moléculas de O_2 na solução impõe ao sistema um controle difusivo, pois as moléculas do gás têm de ser repostas na superfície do eletrodos convencionais pode ser eliminada com o uso de eletrodos de difusão gasosa (EDG). Esses eletrodos do tipo EDG podem ser utilizados para produzir H_2O_2 catodicamente sem a necessidade do O_2 estar dissolvido na solução.

A utilização de eletrodos do EDG em reatores eletroquímicos permite, além da possibilidade de gerar catodicamente espécies altamente oxidantes *in situ* (H₂O₂), diminuir a

diferença de potencial entre placas (catodo/anodo), implicando em uma economia de energia elétrica considerável quando pensamos em uma escala industrial.

Em meio aquoso ácido, a reação de descarga da água ocorre simultaneamente com outros processos catódicos de interesse, gerando hidrogênio gasoso, segundo a equação 1.9:

$$H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^- + H_2(g)$$
 $E^0 = -0.828 V vs$ EPH (1.9)

$$\mathrm{H}^{+} + 2 \, \mathrm{e}^{-} \to \mathrm{H}_{2}(\mathrm{g}) \tag{1.9.1}$$

No caso de um processo eletroquímico no qual apenas as reações anódicas são de interesse, como em casos de eletroxidação de substâncias orgânicas, a reação descrita pela equação 1.9 é praticamente a única a acontecer na região catódica. Neste caso, a utilização de eletrodos de difusão gasosa com O_2 , também denominados de eletrodos despolarizados por O_2 , introduz ao sistema uma nova reação catódica preferencial em relação à reação da descarga da água:

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^ E^0 = 0,40 V vs EPH$$
 (1.10)

Essa troca de reação catódica preferencial, possível apenas com o uso de um eletrodo do tipo EDG como catodo, desloca o potencial de equilíbrio do catodo em aproximadamente 1,2 V na direção anódica de potencial, implicando em uma diminuição da mesma ordem na diferença de potencial entre o catodo e o anodo. Quando consideramos os reatores para uso em escala industrial, com áreas de eletrodos da ordem de alguns m², o consumo de energia elétrica cai consideravelmente, tornando esses processos mais interessantes quanto a sua viabilidade econômica. Como exemplo, um reator operando a 300 A.m⁻² durante 24 horas apresentaria uma economia de energia elétrica de aproximadamente 8,6 kWh.m⁻² de área de eletrodo, com a simples substituição de um catodo convencional por um do tipo EDG [51-56].

Em aplicações do tratamento eletroquímico de efluentes, trabalhos recentes na literatura mostram uma eficiência elevada de alguns processos conjugados de tratamento de soluções contendo substâncias orgânicas que utilizam eletrodos de difusão gasosa como catodos, gerando H_2O_2 *in situ*. Estes processos mostraram-se eficientes na destruição de fenol, algumas anilinas, formaldeído, ácido acético, e alguns azo-corantes. A diferença entre esses processos está na

produção dos eletrodos de difusão gasosa, no que concerne à morfologia e/ou estrutura desses eletrodos e ao tipo de catalisador utilizado [51-53].

1.6.2.1 Os Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG)

Os processos eletroquímicos com evolução de gases são considerados atualmente, no âmbito industrial, como os processos técnicos eletroquímicos mais importantes. Entre esses processos eletroquímicos envolvendo a produção de gases, podemos citar a produção de H_2 e Cl_2 (indústria de cloro e soda), de H_2 e O_2 (eletrólise da água) e O_2 (reação anódica no processo de eletrorefinamento de metais) [51-56].

A geração de energia elétrica a partir de processos eletroquímicos ganhou a atenção industrial devido ao constante aumento do custo dessa energia e da necessidade de produção de energia elétrica em aplicações especiais. A produção industrial de eletrodos para células de combustível, algumas décadas atrás, teve o seu primeiro grande avanço a partir do desenvolvimento das células de combustível para uso no espaço (United Technologies Inc.). Com o desenvolvimento dos eletrodos de difusão gasosa, projetados eletrocataliticamente para produzir energia elétrica a partir da combustão eletroquímica "fria" do H₂, obteve-se uma eficiência energética de 60%, o que foi um sucesso quando comparado ao valor da eficiência teórica (80%) [57-58].

Em muitos aspectos, os eletrodos de difusão gasosa (EDG) são muito similares aos eletrodos convencionais. A estrutura, que atua como um suporte para as reações eletroquímicas, deve favorecer o contato entre os reagentes, facilitar a rápida remoção dos produtos de reação e transportar facilmente a corrente elétrica do/para o eletrodo.

Os eletrodos convencionais são, normalmente, constituídos de uma estrutura metálica revestida com uma camada ativa onde as reações eletroquímicas ocorrem. A existência de um grande número de sítios ativos na superfície do eletrodo favorece o contato entre os reagentes e a troca de elétrons no processo. A eficiência desses eletrodos convencionais é consideravelmente alta quando os reagentes estão em solução (fase homogênea). No entanto, em algumas aplicações particulares, onde um dos reagentes é um gás, os eletrodos convencionais podem apresentar baixas taxas de conversão eletroquímica, e conseqüentemente, baixas eficiências.

Essa baixa eficiência que os eletrodos convencionais apresentam em processos que utilizam gases como reagentes pode ser explicada pela baixa solubilidade dos gases em solução. Os baixos níveis de concentração desses gases promovem severas limitações no processo de transporte de massa do seio da solução até a superfície do eletrodo. Como alternativa, os eletrodos de difusão gasosa (EDG) capturam os gases, necessários para que essas reações eletroquímicas ocorram.

Os eletrodos do tipo EDG apresentam uma estrutura aberta e altamente porosa, com uma variedade muito grande de canais, interligando duas superfícies maiores de forma praticamente direta. Isto faz com que este tipo de eletrodo adsorva e promova um consumo de gás eficiente, a partir de um grande número de cavidades catalíticas que são formadas e distribuídas no interior dessa estrutura porosa. [52-59]. Os eletrodos de difusão gasosa (EDG) atuam como um suporte para as reações eletroquímicas, favorecendo o contato entre os reagentes, facilitando a rápida remoção dos produtos de reação e transportando facilmente a corrente elétrica do/para o eletrodo. Estes eletrodos apresentam uma estrutura aberta e altamente porosa, com uma grande variedade de canais, interligando duas interfaces maiores de forma praticamente direta. O esquema do eletrodo de EDG é mostrado na figura abaixo [53-59].



Figura 1.4 – Representação esquemática da estrutura de um eletrodo de difusão gasosa

Na Figura 1.4 o esquema mostra algumas características da estrutura porosa de um eletrodo de difusão gasosa, verifica-se que um dos grandes desafios à produção desse tipo de eletrodo são os números de canais ativos possíveis (passagem do gás para o meio aquoso), que aumenta a sua eficiência eletrocatalítica, pois esses canais ativos são onde as reações de interesse ocorrem, os demais tipos de canais (estreitos, fechados, abertos e de interligação) podem ser considerados inativos [51-56].

Os eletrodos do tipo EDG são compostos por uma matriz condutora, uma fase hidrófoba e um coletor de corrente elétrica. A construção de um eletrodo de difusão gasosa necessita de uma matriz condutora, geralmente um pigmento grafítico condutor. Esse eletrodo deve permitir um contato íntimo das partículas catalíticas com a solução (parte hidrofílica), enquanto que a parte hidrofóbica impede que a solução escape pelo lado da fase gasosa. No entanto, a variação da matriz condutora/Teflon resulta em uma grande variação de área ativa do eletrodo, consequentemente afetando a sua eficiência para o processo de produção de H_2O_2 , o que demanda um estudo mais aprofundado das condições de preparação dos eletrodos [53-56,60].

A produção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em eletrodos do tipo EDG baseia-se na redução catódica de moléculas de oxigênio. Este tipo de eletrodo não sofre limitações impostas pela concentração do gás no meio aquoso e nem pela difusão das moléculas de O_2 do seio da solução até a superfície do eletrodo, como nos eletrodos convencionas. A tecnologia eletroquímica oferece meios eficientes e versáteis de controle da poluição aquosa, modificando, destruindo ou mineralizando compostos orgânicos através de processos onde os únicos reagentes envolvidos são o O_2/ar comprimido e o elétron. O processo combinado de geração de H_2O_2 *in situ* com os processos de oxidação anódica eficiente na geração de radicais hidroxilas que oxidam os compostos orgânicos contidos nos efluentes aquosos. No entanto, a aplicação deste tipo de tratamento requer o domínio das técnicas de preparação e das condições de utilização dos eletrodos de difusão gasosa, com um conhecimento mais detalhado da estrutura/morfologia desses eletrodos e dos catalisadores utilizados. A partir de diferentes teores de H_2O_2 eletrogerado pode significar a viabilidade ou não, dependendo do tipo de tratamento [51,53,54].

1.6.2.2 A Redução Catódica do Oxigênio

A redução catódica do oxigênio em meios aquosos é considerada complexa, e a temperaturas abaixo de 150 °C, há a formação de H_2O_2 , a partir da quebra indireta da ligação química das moléculas de O_2 . Em soluções ácidas, o processo de redução do oxigênio pode ser representado pelas equações de 1.11 a 1.15,dentro das respectivas etapas (I e II) [61-63]:

Ia
$$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \leftrightarrows 2 H_2 O$$
 $E^0 = 1,229 V$ (1.11)

Ib
$$O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \leftrightarrows H_2O_2$$
 $E^0 = 0,682 V$ (1.12)

IIa
$$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \leftrightarrows H_2O$$
 $E^0 = 1,77 V$ (1.13)

IIb
$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$
 (1.14)

$$M-H_2O_2 \rightarrow H_2O + M-O \tag{1.15}$$

Onde M representa a superfície do eletrodo e M-O representa as espécies quimicamente adsorvidas. Enquanto que em meio alcalino as reações de redução do O₂ são descritas por:

Ia	$O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \leftrightarrows 4 OH^-$	$E_0 = 0,401 V$	(1.16)
Ib	$O_2 + H_2O + 2e^- \implies HO_2^- + OH^-$	E ₀ = -0,076 V	(1.17)
IIa	$HO_2 + H_2O + 2e^{-1} \Rightarrow 3OH^{-1}$	$E_0 = -0,88 V$	(1.18)
IIb	$HO_2^- \rightarrow OH^- + \frac{1}{2} O_2$		(1.19)
	$M-HO_2^- \rightarrow OH^- + M-O$		(1.20)

Nos dois casos, a reação completa de redução de O_2 ocorre com uma transferência de 4e⁻ na etapa I, com a reação incompleta ocorrendo simultaneamente com a transferência de 2e⁻. Essa reação incompleta é a reação de redução de O_2 produzindo H_2O_2 , sem a quebra completa da ligação O-O. O peróxido de hidrogênio produzido (equações 1.12 e 1.17) pode sofrer decomposição eletroquímica, IIa (equações 1.13 e 1.18), ou química, IIb (equações 1.14, 1.15, 1.19 e 1.20) [61-63]. A redução eletroquímica do H_2O_2 (IIa) é um processo irreversível e de difícil ocorrência, devido aos altos potenciais envolvidos. Para acelerar esse processo de redução de H_2O_2 a OH. há a necessidade da presença de catalisadores metálicos, como a platina e a prata. Além disso, a presença desses catalisadores força o processo de decomposição química do H_2O_2 formado, gerando as espécies O_2 e/ou M-O que são passíveis de redução na fase I [61-63].

No entanto, a adição de catalisadores é interessante do ponto de vista da aplicação da reação de redução de O_2 . Nessa aplicação, a redução completa das moléculas de O_2 a OH⁻, envolvendo 4e⁻, significa um aumento na eficiência do consumo do combustível para a geração de energia elétrica.

Para a aplicação desse tipo de eletrodo (EDG) na produção de H_2O_2 , há a necessidade da produção/utilização desses eletrodos sem a adição de catalisadores metálicos, pois esses catalisadores tendem a acelerar a degradação do peróxido formado, diminuindo a eficiência do processo. Dentro deste escopo, o desenvolvimento de eletrodos de difusão gasosa para a produção de H_2O_2 restringe-se aos eletrodos produzidos com compostos de base de carbono, como os pigmentos grafíticos condutivos e carbono vítreo, isentos de metais.

1.7 O Processo Eletro-Fenton

O processo eletro-Fenton, se destaca por atuar em um processo conjugado entre o processo eletroquímico e Fenton, e é baseado em um processo que acelera a formação do radical hidroxila ([•]OH), altamente oxidante. A "reação de Fenton" (Equação 1.22) foi considerada a formadora da espécie mais oxidante neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro [64-67].

$$OH + e + H^+ \rightarrow H_2O$$
 $E^\circ = 2,730 \text{ V} vs \text{ EPH}$ (1.21)

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH$$
 $k_7 = 76 M^{-1} s^{-1}$ (1.22)

Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon Fe(II) como na Equação 1.23:

$$Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$$
 $k_8 = 3.2 \times 108 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (1.23)

É importante salientar que as espécies de ferro em solução aquosa (Fe²⁺, Fe³⁺) existem de formas muito complexa, conhecida como "aquo-complexos"; porém, de uma maneira simplificada pode-se afirmar que os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 catalíticamente a H_2O e O_2 , cujos passos são dependentes do pH como mostrado nas equações a seguir. Estas equações podem também formar os íons ferrosos em radicais. As constantes de velocidade foram determinadas por diferentes autores, conforma mostra Nogueira *et al* (2005) [67]:

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \iff FeOOH^{2+} + H^+$$
 $k_9 = 0,001-0,01 M^{-1}s^{-1}$ (1.24)

$$FeOOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet}$$
 (1.25)

$$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{-}$$
 $k_{10} = 1,3 \times 106 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (1.26)

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$$
 $k_{12} = 1,2 \times 106 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (1.27)

$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O \qquad k_{13} = 2,7 \times 107 M^{-1} s^{-1} \qquad (1.28)$$

Como pode ser visto na Equação 1.28 o H_2O_2 pode também atuar como seqüestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HO₂[•]), o qual apresenta um menor potencial de redução (E_o = 1,42 V versus ENH) que [•]OH, prejudicando, portanto, o processo de degradação. Isto ocorre na presença de excesso de H_2O_2 , pois neste caso, a concentração de Fe²⁺ no meio é baixa em relação à de Fe³⁺, uma vez que a reação entre Fe³⁺ e H_2O_2 (Equação 1.24) é muito mais lenta que a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe²⁺ (Equação 1.22). O efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos foi observado na degradação de herbicidas e efluentes, o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada [68-71].

Somente após quase um século do primeiro trabalho envolvendo a reação de Fenton, esta começou a ser aplicada na oxidação de contaminantes orgânicos presentes em águas, efluentes e solo. Um dos primeiros trabalhos que descreveram a oxidação de compostos orgânicos visando o tratamento de águas por reação de Fenton foi de Barbeni e colaboradores, onde foi estudada a degradação de clorofenóis. A potencialidade do processo para o tratamento de efluentes foi mais tarde enfatizada por Bigda devido à simplicidade de sua aplicação, uma vez que a reação ocorre à

temperatura e pressão ambientes, não requer nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a uma grande variedade de compostos. Além disso, o ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre [70-72].

Desde então, um grande número de trabalhos tem demonstrado a aplicabilidade do sistema H_2O_2 e sais ferrosos para a degradação de diferentes compostos orgânicos. Apesar de tradicionalmente aceito que o radical hidroxila é a espécie que inicia a oxidação de compostos orgânicos na reação de Fenton, alguns estudos têm sugerido outras espécies oxidantes como intermediários de ferro de alta valência como FeO³⁺ (Fe(V)) e o íon ferril, FeO²⁺ (Fe(IV)) [72].

1.8 OBJETIVOS

Tendo observado como os processos oxidativos avançados (POAs) vem auxiliando ambientalmente e academicamente a área de tratamento de água, este trabalho teve como uma das propostas conjugarem os POAs com os processos eletroquímicos, no qual a finalidade é produzir *in situ* agentes oxidantes, como é o caso do H_2O_2 que é eletrogerado através da redução do O_2 utilizando catodos de difusão gasosa (EDG).

O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de degradação da AME via processo químico/eletroquímico, ou seja, a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e eletrossíntese de H_2O_2 . Ambos os processos foram conjugados utilizando catalisadores que favorecessem a formação do radical hidroxila (°OH) como H_2O_2/Fe^{2+} e H_2O_2/O_3 . A fim de identificar os produtos de degradação deste herbicida bastante empregado na agroindústria canavieira como agrotóxico para a cultura de cana-de-açúcar; os processos de degradação da AME foram avaliados pela utilização de técnicas analíticas como CLE, CG-EM/EM, CL-EM/EM, CI e COT.

2. Revisão da Literatura

Nesta seção, será apresentada uma revisão da literatura, onde está dividida em um levantamento de dados sobre o cultivo da cana de açúcar juntamente a produção de álcool e açúcar; e também nos processos de degradação e métodos de identificação de compostos orgânicos biologicamente ativos, destinados ao tratamento de efluentes agrícolas. Esta parte do trabalho contempla; dados e estudos em uma ordem cronológica do tema apresentado nesta tese de doutoramento.

2.1 A Cultura da Cana de Açúcar

De acordo com a alta da cotação internacional dos produtos, o País processará na colheita atual 612,2 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, um volume superior em 7% ao da temporada anterior (2008-2009), conforme dados da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab). A cana moída será 2,67% inferior à calculada pela Conab na previsão divulgada em setembro (629,02 milhões de toneladas). A Conab atribuiu a redução ao excesso de chuvas nas regiões produtoras do centro e no sul do Brasil entre julho e novembro. "Por essas razões, uma grande parte da produção será cortada só na próxima colheita", afirmou um comunicado do organismo, que acrescentou que o excesso de umidade também afetará a quantidade de sacarose da produção. Pelos números da Conab, 54% da cana moída na colheita deste ano (336,2 milhões de toneladas) serão destinadas à produção de etanol e de álcool anidrido, que alcançará 25,8 bilhões de litros. As exportações de açúcar subirão de 20 milhões de toneladas do ano passado para 24 milhões de toneladas neste ano, principalmente em direção à Rússia e à Índia, e o consumo interno subirá para 11 milhões de toneladas. De acordo com a Conab, a área destinada ao cultivo de cana-deaçúcar chegou em 2009 a 7,53 milhões de hectares [73]. Apesar da alta de sete por cento, prevista em relação à safra do outro período (2008), o número é menor que o estimado no levantamento anterior (inicio 2009). Segundo a Conab, este recuo foi atribuído ao excesso de chuvas ocorrido entre os meses de julho e novembro (2008), principalmente na região Centro-Sul do país; mesmo assim, cerca de 55% do total de cana esmagada neste ano deve ser destinado à produção de álcool. O restante deve ir para a produção de açúcar, que deve abastecer um quinto da população mundial [74]. Porém a quantidade destinada à fabricação de açúcar poderá crescer até 17%, e para o etanol o aumento deverá ser de até 7,7%. Assim, o Brasil vai produzir entre 36,42 milhões de toneladas e 37,91 milhões de toneladas de açúcar, e entre 27,78 bilhões de toneladas e 28,60 bilhões de litros de álcool – sendo cerca de 33% do tipo anidro, para ser misturado à gasolina, e 67% hidratado, para ser vendido diretamente nas bombas. "*Hoje, exportamos 70% do açúcar e cerca de 15% de etanol. Com a valorização do dólar, a quebra de safra na Índia e os bons preços internacionais, o açúcar passou a ter remuneração mais atraente do que o combustível*", explicou o diretor de Logística e Gestão Empresarial da Conab, Sílvio Porto. Ele esclareceu que, embora esta safra seja mais açucareira, haverá álcool suficiente para atender os mercados interno e externo [75].

De acordo com a União dos Produtores de Bioenergia – UODP, publicado em janeiro de 2010 [76], o Estado de São Paulo concentra mais da metade do consumo de etanol hidratado do Brasil, de acordo com dados da Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Segundo a ANP, São Paulo é responsável por 53,64% das vendas de etanol feita pelas distribuidoras. O segundo colocado no ranking dos consumidores é ocupado pelo Paraná, com participação de 7,04% do total, seguido de perto por Minas Gerais, com 6,79% das vendas. No acumulado do ano de 2008, o Estado de São Paulo correspondia por 54,56% das vendas de hidratado. A perda de espaço da região paulista durante o ano de 2009 deveu-se ao crescimento do consumo de hidratado em estados onde normalmente o etanol não seria competitivo. Nos três primeiros trimestres de 2009, o etanol foi negociado a preços baixos e permaneceu competitivo em até 22 estados brasileiros. Atualmente, ele continua competitivo em apenas sete estados: Bahia, Goiás, Mato Grosso, Paraná, Pernambuco, São Paulo e Tocantins. Estes sete estados em que o etanol permanece competitivo concentram 74,63% do atual consumo. De acordo com a ANP, os dez principais estados consumidores de hidratado são: São Paulo (participação de 53,64%), Paraná (7,04%), Minas Gerais (6,79%), Goiás (5,38%), Rio de Janeiro (5,27%), Bahia (3,13%), Mato Grosso (2,79%), Santa Catarina (2,52%), Pernambuco (2,30%) e Rio Grande do Sul (1,62%).

2.2 Degradações de Compostos Orgânicos e Identificação de seus subprodutos.

MASCOLO et al. [77] estudou em 1994 reações de oxidação de quatro s-triazinas que contivesse enxofre (prometrina, terbutrina, ametrina e desmetryne). Utilizando o ácido hipocloroso (HCIO) e dióxido de cloro (CIO₂) investigou-se a oxidação dos herbicidas, usando entre 3 e 11 ppm do oxidante. O principal objetivo deste estudo foi a identificação de subprodutos. As reações de oxidação foram monitoradas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), enquanto, a identificação de subprodutos foi inicialmente realizada pela baixa resolução do HPLC, através da espectrometria de massa e confirmado pela medida de massa exata. Sob as condições experimentais (T = 20 °C, pH = 8, tempo de reação = 48 h), os resultados indicam que todas as triazinas investigadas reagiram da mesma forma com cada um oxidante. As reações com HCIO ocorrer muito mais rapidamente do que aqueles com C1O₂ e dão origem a três identificados oxidação subprodutos: o sulfóxido, sulfona como produto de hidrólise. As reações com o C1O₂, em vez, dão origem a uma oxidação único subproduto: o sulfóxido. Com ambos os oxidantes, como esperado, quanto menor a concentração de oxidante mais lenta a taxa de oxidação. Com base nos resultados obtidos, um caminho geral para a oxidação de enxofre contendo s-triazinas, foi proposto.

No ano de 1997, LOPEZ et al. [78] realizou um estudo sobre as estruturas formadas na degradação dos herbicidas ametrina e isoproturon utilizando hipoclorito de sódio e dióxido de cloro em meio aquoso. A reação da ametrina com dióxido de cloro ocorreu mais lentamente do que a reação com o hipoclorito de sódio. Os subprodutos formados foram analisados em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e identificados em LC-MS, com detector de massas. Na reação com hipoclorito de sódio, os subprodutos formados foram: sulfóxido (R-SO-CH₃), sulfona (R-SO₂-CH₃), sulfonato éster (R-O-SO₂-CH₃) e seus produtos de hidrólise (R-OH). Com o reagente dióxido de cloro, o único produto formado foi o derivado sulfóxido (R-SO-CH₃).

Estudo com os herbicidas polares e seus produtos de degradação encontrado no solo e no tratamento de água potável foram realizados por SHROEDER et al. (1997) [79], com o intuito de detectá-los e identificá-los, utilizando espectrometria de massas para a comparação os diferentes métodos de ionização. Entre os herbicidas estudados, estava a ametrina e outros herbicidas triazínicos, bem como seus produtos de degradação. Após a separação por cromatografia líquida,

os subprodutos triazínicos foram avaliados por detector UV, detector com foto-diodos (DAD) e espectrômetro de massas (MS) acoplado termospray (TSP).

A eficácia do processo de biodegradação dos herbicidas ametrina e metomil foi estudada por FARRE et al. [80] no ano de 2002. O estudo utilizou um Cromatógrafo Líquido com detector de massas e Demanda Química de Oxigênio (DQO). As amostras dos herbicidas foram extraídas pelo processo extração da fase sólida, no qual se obteve uma concentração de 93.2% do herbicida. Após 17 dias de tratamento, observava-se uma redução da concentração inicial do herbicida, como também uma remoção de 90-96% de DQO, que ocorria em 18 dias para a ametrina.

A cinética e o mecanismo da fotodegradação direta dos herbicidas ametrina, atrazina e atraton foram avaliadas por AZENHA et al. [81] no ano de 2003. Os herbicidas foram fotodegradados por irradiação no comprimento de onda de 254 nm, gerando como subproduto a 2-OH-atrazina, que conseqüentemente sofre fotodegradação. Além disso, foi gerado um produto da dealquilação da ametrina, o 4-etilamino-6-isopropilamino-(1,3,5) triazina. Através deste estudo, pode-se constatar que a eficácia da fotodegradação depende da viabilidade de um elétron na posição C-2 da molécula dos herbicidas. Na ordem crescente, a fotoreatividade mostra-se mais eficaz na atrazina, seguida pela ametrina e o subproduto 2-OH- atrazina, e por fim, no atraton.

A eficácia da identificação simultânea dos herbicidas triazínicos: simazina, atrazina, propazina, terbutilazina, cianazina, ametrina, prometrina e atratona em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e Cromatografia Gasosa (CG) com detector seletivo, foi comparada por STIPICEVIC et al. [82] em 2003. Os compostos foram extraídos das amostras de solo por ultrassom e concentrados com acetona na proporção de 2:1:n-hexano. A alta eficiência da coluna capilar e a alta seletividade do detector thermionic (TSD) e do detector íon trap (ITD), permitiu analisar amostras retiradas do solo, injetadas diretamente no equipamento, e determinar 12 compostos em uma corrida. A análise no CLAE utilizando fase reversa e detector com fotodiodos (DAD) apontou que a co-eluição dos componentes da matriz do solo interfere com a determinação de metiltiotriazinas e terbutilazina. A recuperação de compostos triazinínicos, analisados por CG-TSD, a partir de um solo de areia siltosa (1,82% de matéria orgânica, pH 6,22) com traços de ferro em níveis de 15-600 ng g⁻¹, foram 70-90% (RSD 9 - 19%), exceto para deisopropilatratona (38%). A determinação por GC-TSD, com limites de detecção de 5,15 ng g⁻¹

¹ para cloro-metiltiotriazinas e 30 ng g⁻¹ para metoxitriazinas foi mais sensível que por CG-MS (ITD). A análise por CG com detector de captura eletrônica foi sensível para alguns clorotriazinas, porém uma quantificação confiável do composto em solos sem extração não foi possível. Para todos os compostos didealquilatrazina recuperados, HPLC-DAD foi, pelo menos, duas vezes menos sensível do que CG-TSD.

Ainda no ano de 2006, GAO et al. [83] avaliou a degradação do herbicida ametrina em água através do processo combinado UV-H₂O₂. As amostras de água continham uma concentração de 0,901 mg L⁻¹ de ametrina. A eficiência de remoção do herbicida atingiu 97,8% sob radiação UV, a dosagem de H₂O₂, tempo de reação, pH e concentração residual foram 85,7 μ W/cm², 5mg L⁻¹, 40 minutos, 7,0 e 0,021 mg L⁻¹, respectivamente. Os efeitos da cinética, dosagem de H₂O₂, valores de ametrina, do pH e da concentração inicial sobre a conversão de ametrina foram analisados, respectivamente. A análise dos fatores mostrou que a intensidade de radiação UV, dosagem de H₂O₂, pH e concentrações iniciais ametrina podem ter importante efeito sobre a degradação do ametrina. Os resultados mostraram que a ametrina não é efetivamente removida por radiação UV ou oxidação por H₂O₂, enquanto a combinação destes dois processos forneceu uma boa eficácia.

WANG e LEMLEY (2006) [84], realizaram um estudo sobre a baixa adsorção da ametrina em argila, ácido úmico e solo pela interação com ferro no tratamento com processo Fenton. Estudos anteriores indicaram a baixa interação entre o íon ferro e os herbicidas triazínicos durante o tratamento com Fenton. Além do processo Fenton, realizou-se também o pseudo-Fenton, sendo considerada baixa concentração de ferro. Em uma baixa adição de íon ferro, a adsorção da ametrina em argila, ácido úmico e solo foi aumentada devido ao baixo pH resultante da hidrólise do íon ferro. Porém, o pH foi neutralizado e a adsorção da ametrina foi significativamente reduzida pela adição de mais íons ferro, demonstrando a existência de um fraca interação entre a ametrina e o ácido férrico. Esta fraca interação pode acelerar o processo de dessorção durante a remediação de solos contaminados com herbicidas da classe triazina, usando Fenton /Fenton cuproso, também pode impedir a degradação desses herbicidas.

Ormad et al. [85] estudaram em 2007 a eficácia dos tratamentos comumente utilizados em plantas de água potável em Espanha a 44 de pesticidas degradam sistematicamente detectados na Bacia do Rio Ebro. Os pesticidas estudados são: alachlor, aldrin, ametryn, atrazina,

chlorfenvinfos, clorpirifos, *pp*'-DDD, *op*'-DDE, *op*'-DDT, *pp*'-DDT, desetilatrazina, 3,4dicloroanilina, 4,40-diclorobenzofenona, dicofol, dieldrin , dimetoato, diuron, um-endossulfão, endosulphansulphate, endrin, a HCH, b-HCH, HCH-c, d-HCH, heptacloro, heptacloro epóxido A, B heptacloro epóxido, hexaclorobenzeno, isodrina, 4-isopropylaniline, isoproturon, metolaclor , metoxicloro, molinato, paration metílico, paration etílico, prometon, prometrina, propazina, simazina, atrazina, terbutrina, tetradifon e trifluralina. As técnicas aplicadas são: pré oxidação pelo cloro ou ozônio, a precipitação química com sulfato de alumínio e adsorção de carbono ativado. Com a oxidação pelo cloro eliminou-se 60% dos pesticidas estudados, embora combinando esta técnica com um processo de coagulação/floculação, decantação, fora mais eficaz. A desvantagem deste tratamento foi a formação de trihalometanos. Já com a oxidação por ozônio foi possível remover 70% dos pesticidas estudados. Embora com uma combinação de coagulação subseqüente processo de floculação, decantação não melhorou a eficiência do processo, juntamente com um processo de absorção por carbono ativado dá origem a 90% de remoção dos pesticidas estudados. Esta técnica foi encontrado para ser o mais eficiente entre as técnicas estudadas para a maioria a degradação dos pesticidas que são estudados.

O desenvolvimento de um método eletroanalítico utilizando eletrodos sólidos de amálgama para a determinação de herbicidas triazínicos, como também o estudo comparativo entre as técnicas voltamétricas e cromatográficas foram tema de estudo de SOUZA et al [86], no ano de 2007. Esse estudo utilizou um eletrodo sólido de amálgama cuprosa (CuSAE) em detrimento ao eletrodo gotejante de mercúrio (EGM) e os resultados obtidos em ambos eletrodos foram comparados através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). Os resultados obtidos indicaram que o eletrodo de CuSAE pode ser utilizado para detectar os herbicidas em estudo, uma vez que os limites de detecção atingidos por este eletrodo foram 3,06 μ g L⁻¹ e 3,78 μ g L⁻¹ para atrazina e ametrina, respectivamente, abaixo dos limites máximos permitidos pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) para águas residuárias (50 μ g L⁻¹) e pela US EPA (Environmental Protection Agency of the United States) em amostras de água (10,00 μ g L⁻¹). A voltametria de onda quadrada foi utilizada com sucesso na determinação da ametrina e atrazina em água, atingindo recuperações de 70,30%-79,40% da atrazina.

O estudo da degradação oxidativa dos herbicidas atrazina, atraton, ametrina e microcop foi realizada por REBELO et al.[87], no ano de 2009. Utilizou-se no estudo o peróxido de

hidrogênio e metaloporfirinas como catalisadoras. Além disso, duas condições diferentes de reação foram estudadas, a primeira envolvendo Mn(TDCPP)Cl (S-I) em solvente aprótico tamponado e a segunda utilizando Fe(TPFPP)Cl (S-II) em solvente aprótico. Os analitos foram analisados em CG-FID, CG-MS, HPLC, UV-vis e ¹H NMR. Na primeira condição (S-I), é sugerido que as s-triazinas são oxidadas pela hidroxilação das cadeias alquílicas laterais seguidas pela dealquilação, enquanto a segunda condição (S-II) foi ineficaz para estas reações. No entanto, o herbicida microcop foi oxidado com alta eficiência por S-II, levando a descarboxilação e a posterior oxidação, enquanto na presença de S-I, em observou-se baixa conversão do substrato, e a reação resultou principalmente pela oxidação da posição da benzila. A sulfoxidação da Ametrina foi observada em ambos os sistemas.

GAO et al. [88], no ano de 2009, avaliou a irradiação ultravioleta (UV) a 253,7 nm, na presença de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para degradação da Ametrina presente em solução aquosa. A degradação do herbicida foi analisada em CLAE, em várias condições experimentais. Foram avaliadas também a concentração de H₂O₂, pH inicial, concentração inicial da Ametrina e diversos anions. Os resultados mostraram que a degradação da Ametrina no processo UV/H₂O₂ é uma reação de pseudo-primeira ordem. As taxas de remoção da Ametrina foram afetadas pela dosagem de H₂O₂ e as concentrações iniciais da Ametrina, mas foram pouco afetadas pelo pH inicial. Além disso, foram investigados os efeitos de quarto anions (SO₄²⁻, Cl⁻, HCO₃⁻, and CO₃²⁻) na degradação da Ametrina por UV/H₂O₂. O efeito do anion SO₄²⁻ foi insignificante; no entanto, Cl⁻, HCO₃⁻, e CO₃²⁻ diminuíram consideravelmente a taxa de degradação, pois podem encobrir a formação de radicais hidroxila (°OH) durante o processo UV/H₂O₂.

A oxidação do herbicida Ametrina também foi analisada por XU et al.[89], ainda no ano de 2009, para isso, ele utilizou do processo de cloração da água entre pH 4 a 10, na temperatura de 25 °C. Observou-se que a Ametrina reagia rapidamente com a água clorada. A cinética de reação pode ser descrita como modelo de segunda ordem. A aparente cinética de segunda ordem é constante e maior que $5 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em meio ácido e neutro, ao contrário do meio básico, em que a reação ocorre mais lentamente. A taxa de degradação da Ametrina aumenta com a adição de brometo e diminui com a adição de amônia. Com base nas reações químicas elementares, foi desenvolvido o modelo cinético da degradação da Ametrina pela cloração em presença de íons brometo ou amônia. A utilização deste modelo estima-se que a taxa constante para as reações de

HBrO com Ametrina e em meio neutro, apresenta-se protonada de $9,07.10^3$ e $3,54.10^6$ M⁻¹ s⁻¹, respectivamente. Estes valores vão de 10^{-1} para 10^{-3} com o aumento de HClO, sugerindo que a presença da espécie brometo durante a cloração pode acelerar significativamente a degradação da Ametrina.

3. Materiais e Métodos

O desenvolvimento do presente trabalho, foi realizado a partir da degradação da Ametrina por um processo químico oxidativo avançado e por um processo eletroquímico, dividido em três etapas, sendo um através da eletrossíntese de H₂O₂ e os outro dois processos consistiram em um processo conjugado entre a eletrossíntese do H₂O₂ e um catalisador para a formação do radical hidroxila (OH), sendo adição de íons Fe^{2+} e o insuflamento de O₃ na solução a ser eletrolisada. Na primeira oxidação do herbicida realizou a adição de H₂O₂ (PA – para analise) em uma solução contendo 100 mg L⁻¹ de AME padrão sigma-aldrichi, os ensaios foram catalisados com Fe²⁺ em diferentes pH e temperatura. Ainda nesta etapa foram identificados intermediários de degradação em um espectrômetro de massa, do tipo Ion-Trap, sendo este um LC-Ms/Ms com ionização por electrospray (ESI). As degradações eletroquímicas foram realizadas utilizando 100 mg L⁻¹ do principio ativo AME a partir de uma solução comercial (Herbipak®). Foram realizadas eletrólises a potencial constante, utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT-30 conectado a um microcomputador PC. A partir da geração de H2O2, H2O2/Fe2+ e H2O2/O3, as amostras coletadas regularmente foram analisadas por Cromatografia de Alta Eficiência (CLAE), Cromatografia Iônica (CI), Cromatografia Gasosa Acoplada a um Espectrômetro de Massa do tipo Ion-Trap (CG-EM/EM)

3.1 Estudo da Identificação dos Produtos por Degradação Química da Ametrina

O estudo da identificação de subprodutos de degradação da Ametrina consistiu em utilizar um reagente químico com alto potencial oxidante e de larga utilização em processos de oxidação de compostos orgânicos, para a utilização do peróxido de hidrogênio foi realizou-se de um planejamento não computacional entre a concentração do H_2O_2 e variações de temperatura e pH do meio reacional. Este foi representado da seguinte maneira:

- Adição de diferentes proporções de H₂O₂, em temperatura de 25 °C;
- Adição de diferentes proporções de H_2O_2 , em temperatura de 65 ° C;

- Adição de diferentes proporções de H₂O₂ com a adição de 10 mmol L⁻¹ FeSO₄, em temperatura de 25 °C pH=1 (adição de H₂SO₄);
- Adição de diferentes proporções de H₂O₂ com a adição de 10 mmol L⁻¹ FeSO₄, em temperatura de 65 °C pH=1(adição de H₂SO₄);
- Adição de diferentes proporções de H₂O₂ com a adição de 10 mmol L⁻¹ FeSO₄, em temperatura de 65 °C pH=3,5(adição de H₂SO₄);
- Adição de diferentes proporções de H₂O₂ com a adição de 10 mmol L⁻¹ FeSO₄, em temperatura de 65 °C pH próximo de 7

A adição das diferentes proporções de H_2O_2 , fora calculada a partir da quantidade de carbono e hidrogênio que constitui a molécula da AME, a fim de considerar esquetiométricamente o consumo de oxigênio para uma de gradação de 100 % de eficiência. Os ensaios eram realizados em tubos de ensaio com tampa com capacidade de 15 mL a partir de uma solução de padrão Sigma-Aldrich de concentração 100 mg L⁻¹. Um conjunto de tubos de ensaios era aquecido utilizando um banho-maria da Famen para realizar o aquecimento do meio reacional. As amostras do herbicida juntamente com H_2O_2 foram realizadas a cada 15 minutos durante 2 horas de reação e após este tempo passou a ser amostrada 1 tubo de ensaio a cada 60 minutos por mais 8 horas, o que totalizava um ensaio de 10 horas.

3.2 Ensaios Eletroquímicos

Nesta secção do trabalho, os experimentos foram realizados por técnicas eletroquímicas a partir da utilização dos eletrodos EDGs como catodo. A característica dos eletrodos de difusão gasosa foram o que utiliza 20% PTFE para sua confecção. Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica de um compartimento contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho (EDG), eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado e um contra-eletrodo de platina, tendo como eletrólito de suporte (0,25 L de H₂SO₄ 0,1mol L⁻¹ + K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹), a 20 °C e com agitação mecânica, como mostram as Figura 3.1 e 3.2. O comportamento dos EDG foram estudados em presença de N₂ e, após, em presença de O₂. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato PGSTAT30 (AUTOLAB) com módulo de alta corrente (BSTR10A).



Figura 3.1 - Esquema da célula eletroquímica de bancada: (A) eletrodo de trabalho (EDG $\approx 20 \text{ cm}^2$); (B) eletrodo de referência de Ag/AgCl; (C) contra-eletrodo de platina, (D) Agitador mecânico e (E) Suporte fixador para eletrodo de referência e contra-eletrodo. Eletrólito suporte: 250 mL de H₂SO₄ 0,1 M + K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH=1)



Figura 3.2 - Célula eletroquímica de bancada

3.2.1 Produção Eletroquímica de H₂O₂ in situ

Para avaliação do perfil do eletrodo foram realizadas voltametrias lineares (10 varreduras) no sentido catódico de -0,5 a -1,5 V *vs* Ag/AgCl, a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ e insuflamento de 0,2 Bar N₂ na parte inferior do eletrodo que está localizada a câmara de gás.

Uma vez determinado o intervalo de potenciais em que ocorrem as reações de interesse a formação de H_2O_2 foi realizada eletrólises com potenciais constantes em: -0,7 V; -0,8 V; -0,9 V; -1,0 V; -1,1 V e -1,2 V *vs* Ag/AgCl ao EDG durante 120 minutos, sob fluxo constante de O_2 a 0,2 Bar. Amostras foram retiradas regularmente em um intervalo de tempo de 10 minutos na primeira hora e 20 minutos na segunda hora, para serem quantificadas.

3.2.2 Ensaios de Degradação da Ametrina

Para os ensaios de degradação do herbicida Ametrina utilizou-se 100 mg L^{-1} de uma solução comercial (Herbipac[®], Milenia Co.), onde foram realizadas eletrólises a potencial constante, nos mesmos valores de potencial e condições utilizados para a produção de H₂O₂.

3.3 Os Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG)

Para a confecção dos EDGs são necessários realizar duas etapas: a) preparo de uma massa catalítica, b) sinterização da massa utilizando um sistema de prensagem (prensa hidráulica) e aquecimento (sistema de resistência elétrico) da ferramenta de prensagem (molde do eletrodo).



Figura 3.3 – Imagem Fotográfica: Prensa Hidráulica e Sistema de Aquecimento utilizado na sinterização da massa catalítica para a confecção dos EDGs.





3.3.1 Preparação da Massa Catalítica

A massa precursora dos EDGs foi preparada a partir de um pigmento grafítico condutor do tipo negro de fumo da família Printex 6L (Degussa) e como aglomerante hidrofóbico foi utilizada uma dispersão com 60% de politetrafluoroetileno (Dyneon TF 3035 PTFE, 3M), na concentração de 20%. A preparação da massa catalítica é representada pelo fluxograma a seguir (Figura 3.6).



Figura 3.6 - Fluxograma da preparação da massa catalítica

3.3.2 Preparação dos Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG)

Na produção do EDG, com 60 mm de diâmetro, foram utilizadas duas chapas de aço inox com espessura de 1,0 mm perfuradas e tratadas com HCl 20%. Como demonstrado nas Figuras 3.7 e 3.8, a construção do EDG é realizada através da prensagem da massa catalítica entre duas chapas de aço inox.



Figura 3.7 – Ilustração demonstrando a configuração do EDG, onde (A e C) são as chapas rígidas de aço inox com espessura de 1,0 mm decapadas com 20% de HCl e em (B) a massa catalítica devidamente prensada



Figura 3.8 – Imagem fotográfica apresentando a configuração do EDG onde (A e C) são as chapas rígidas de aço inox com espessura de 1,0 mm decapadas com 20% de HCl e em (B) a massa catalítica devidamente prensada

Os eletrodos de difusão gasosa são produzidos por um processo de sinterização à alta temperatura (310°C) sob pressão de 7,5 toneladas. Na ferramenta de prensagem é colocada uma tela de aço dentro do corpo da ferramenta, adiciona-se então a massa catalítica, e em cima da

massa coloca-se a outra tela de aço inox, logo após a ferramenta é fechada com o punção, que irá promover a pressão sobre a massa catalítica, seguindo o fluxograma abaixo, Figura 3.9.



Figura 3.9 - Fluxograma da Preparação dos EDG

3.4 Análises de Acompanhamento

Em função dos processos eletroquímicos utilizados tanto, para a geração de H_2O_2 como para degradação da Ametrina foi necessários a realização de técnicas analíticas empregadas para verificar amodificação molecular ou eficiência de degradabilidade do composto, quando submetido ao processo em estudo.

3.4.1 Espectrofotometria no UV/Vis

Os teores de peróxido de hidrogênio obtidos foram analisados após a reação das amostras coletadas com $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ 2,4 mM em H_2SO_4 0,5 M. A concentração de H_2O_2 foi determinada por espectrofotometria UV-mini-1240 (UV-vis spectrophotometer, SHIMADZU). A absorbância foi determinada em 350 nm e o resultado foi calculado pela curva de calibração relacionando absorbância e concentração na faixa linear de acordo com a Lei de Lambert-Beer.

Para a quantificação de H_2O_2 nas amostras foram adicionados alíquotas das amostras (1,00 mL) em tubos de ensaio contendo 8,00 mL de solução reagente ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O 2,4.10⁻³ mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹). Em seguida a solução foi analisada no espectro UV/Vis

na faixa 200 a 500 nm. O comprimento de onda utilizado para calcular o teor de H_2O_2 é 350 nm [20-22].

3.4.2 Espectrometria por ElectroSpray (ESI)

Na tentativa de determinação de subprodutos de degradação do herbicida AME pela técnica de degradação química foi utilizado um Espectrômetro de Massas com ionização por Eletrospray (ISE) da Apllied Biosystems modelo Q-trap Triplo Quadrupolar hibrido com trap linear em Q3, em colaboração ao Laboratório Thomson de Espectrometria de Massas, do Instituto de Química da UNICAMP, sob coordenação do **Prof Dr. Marcos N. Erbelin**. Para a realização das analise utilizou-se os seguintes parâmetros:

- Tratamento da Amostra: realizava-se uma mistura composta por 1 mL de uma solução metanol/água na proporção 60:40 v/v e 1 mL de amostra.
- Volume da injeção: 20 μL da amostra tratada
- A injeção ocorria diretamente no detector de massa.

3.4.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A diminuição da concentração da molécula da Ametrina foi acompanhada por cromatógrafo da Shimadzu modelo 20A, com detector UV/Visível SPD-20A. Utilizou-se uma fase estacionária reversa, coluna 250 x 4,6 mm (coluna C_{18}) de marca Shimadzu Shim – Pack CLC – ODS (M), e a fase móvel composta de uma mistura de acetonitrila, 1 mM e acetato de amônio em água uma proporção de 50:50. A velocidade de fluxo da fase móvel foi de 1,0 mL min⁻¹. Foram utilizados dois comprimentos de onda no detector UV/Visível, sendo 220 nm, para monitorar a molécula da Ametrina e outro de 254 nm, para monitorar compostos aromáticos.

3.4.4 Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massas (CG-EM/EM)

Na tentativa de identificar possíveis intermediários da degradação da Ametrina utilizou-se da cromatografia gasosa, a fim de definir parâmetros para elaboração de mecanismos de degradação dos processos eletroquímicos e eletroquímico-conjugados. As amostras foram injetadas em Cromatógrafo Gasoso da Varian modelo Saturno 2100 Ion Trap com detector de

massas modelo 2200 utilizando um sistema de inserção direta Chromatoprobe. Para a realização das analise utilizou-se os seguintes parâmetros:

- Temperatura da coluna: 60 °C inicial por 4 minutos, acréscimo de 20 °C/min até atingir 150 °C passando para 200 °C por um período de 23,5 min.
- Temperatura do Injetor: iniciou-se a injeção à 150 °C por 2 minutos como o espectrômetro massa desligado para evaporar a água, logo após, eleva-se a temperatura para 240 °C com velocidade de aquecimento de 200 °C/min.
- Fluxo de He: 1 ml/min
- O volume da injeção foi de 10 µL

3.4.5 Cromatografia de Íons (CI)

Utilizou-se a Cromatografia de Íons (IC) para quantificar os principais íons existentes da Ametrina para uso comercial, em comprimentos de onda apropriados. Essas análises foram realizadas utilizando um Cromatógrafo de Íons modelo 850 Pro

3.4.6 Carbono Orgânico Total (COT)

Para medir o grau de degradabilidade do herbicida foi realizada a análise de Carbono Orgânico Total (TOC), através da determinação do teor de carbono orgânico na amostra. A diminuição dos valores de TOC é um indicativo da completa mineralização dos compostos orgânicos, e esta diminuição pode ser usada como um parâmetro da eficiência do processo de tratamento, para tal utilizou-se um Analisador de Carbono Orgânico Total da Shimadzu modelo TOC-VCPN.

4. Resultados e Discussão

Os agrotóxicos empregados nos diversos setores da agroindústria passam por processos naturais de transformação (degradação), devido à ação de microbiana do solo e/ou a exposição à radiação solar, com a formação de produtos intermediários de degradação (metabólitos) que, associados ao elevado consumo e ação persistente no solo dos agrotóxicos, agrava o seu efeito no meio ambiente, podendo provocar a contaminação tanto do solo quanto das águas subterrâneas.

Neste caso, a identificação dos possíveis subprodutos de degradação de cada um dos agrotóxicos utilizados em larga escala é de suma importância para o futuro monitoramento das condições ambientais nas regiões agrícolas e em seu entorno, evitando a possível contaminação do solo e das águas subterrâneas por compostos orgânicos que podem apresentar elevadas toxicidade e estabilidade química, e que não tem o seu monitoramento previsto na legislação vigente. Em relação aos efluentes gerados nas indústrias que produzem/formulam os agrotóxicos, uma alternativa extremamente interessante são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), e dentre esses, a Tecnologia Eletroquímica. Dentro deste escopo, este trabalho foi subdividido em três etapas: (1) Estudo da degradação química do herbicida Ametrina visando a identificação dos subprodutos intermediários formados (ESI) em diferentes condições oxidantes, o (2) Estudo da Degradação Eletroquímica, foi realizado através da eletrossíntese de H_2O_2 em diferentes potenciais, onde monitorou-se a concentração da AME (CLAE) e formação dos subprodutos de degradação (CG-MS) e por fim (3) A AME fora degradada utilizando da eletrossíntese de H_2O_2 conjugado aos POAs, H_2O_2/Fe^{2+} e H_2O_2/O_3 , de modo a auxiliar na identificação de intermediários de degradação (IC).

4.1 Ensaios para Identificação de Subprodutos da Degradação Química da Ametrina

Os ensaios de degradação química foram realizados utilizando-se uma solução-padrão de AME (Sigma-Aldrich) com ~100 mg L^{-1} , a fim de se promover a degradação parcial do agrotóxico, obtendo-se o maior número de espécies intermediárias, estáveis o suficiente para serem detectadas, em diferentes condições de temperatura, pH e adição de um agente oxidante (H₂O₂). Os resultados destes ensaios foram analisados em um espectrômetro de massa com

ionização das amostras por "electrospray" (ESI). As análises foram realizadas de modo qualitativo, sendo que nenhumas das espécies intermediárias de degradação identificadas foram quantificadas. Para identificar os subprodutos de degradação da AME, este contemplou ensaios que pudessem modificar a estrutura da AME, quando exposta a um agente oxidante em diferentes condições: temperatura de 25 °C e 65 °C, pH igual a 1, 3 e 7. Estes ensaios também foram expostos ao reagente Fenton, promovido pela a adição de sulfato ferroso (FeSO₄).

4.1.1 Influência da Temperatura

Inicialmente avaliou-se a influência da temperatura no processo de degradação da AME, a partir das informações obtidas com as análises de espectrometria de massas. A solução contendo $\sim 100 \text{ mg L}^{-1}$ de AME foi mantida por um período de 10 horas a 25 °C e a 65 °C. Para os ensaios na temperatura de 65 °C utilizou-se de um banho-maria. O ensaio consistiu em colocar a solução de AME em meio aquoso, em um conjunto de 6 tubos de ensaio com tampa, onde 3 tubos ficaram em temperatura ambiente em constante agitação, com o auxílio de um agitador de tubos; e os outros 3 tubos ficaram em um banho-maria a temperatura de 65 °C.

A Figura 4.1 mostra o espectro de massa da ametrina após 10 horas de reação na temperatura de 25 °C. Nota-se que o espectro de massa da ametrina apresenta a relação m/z 228, o que representa a massa intacta do orgânico. A formação deste íon representa a massa da AME protonada, devido o tipo de ionização realizada pelo ESI, o que se visualiza no espectro de massa é a adição de um próton na molécula da AME.



Figura 4.1 – Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina sem adição de H₂O₂ durante 10 horas de reação em solução aquosa em temperatura de 25 °C, analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI)

Os espectros de massa da amostra do herbicida, que permaneceu durante 10 horas em uma solução aquosa à temperatura de 25 °C, não apresentou modificações em sua estrutura, provavelmente devido o fato da ametrina apresentar elevada estabilidade química.

Na Figura 4.2 é mostrado o espectro de massa da solução aquosa contendo 100 mg L⁻¹ de ametrina em temperatura de 65 °C, onde permaneceu sob constante agitação durante 10 horas. Pode-se observar que o espectro de massa deste orgânico não apresentou nenhum sinal de mudança espectral em relação a figura anterior (Figura 4.1), sendo assim, o simples aumento da temperatura, não favoreceu mudança estrutura que possa ser oriunda de uma degradação. O aumento da temperatura pode acarretar em mudança na estrutura de compostos orgânicos que estejam presentes em soluções aquosas, devido ao favorecimento da reação de hidrólise, porém, neste caso nenhuma mudança foi visualizada.



Figura 4.2 - Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina sem adição de H₂O₂ durante 10 horas de reação em solução aquosa em temperatura de 65 °C, analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI)

4.1.2 Influência do H₂O₂

Na tentativa de promover uma oxidação parcial na AME, de modo a formar intermediários de degradação, o herbicida foi submetido a uma oxidação química utilizando H_2O_2 ; para isso, equacionou-se uma reação de combustão total do composto orgânico para a determinação das proporções estequiométricas do H_2O_2 a serem utilizadas. As Equações 4.1 e 4.2 mostram o consumo de O_2 para a combustão total da AME e o mesmo para formação H_2O_2 , ou seja, para promover a oxidação de 1mol de AME é necessário utilizar 26,5 mol de H_2O_2 , neste caso o herbicida foi considerado como sendo um hidrocarboneto alifático.

Ametrina - C₉H₁₇N₅S

$$\mathbf{1} C_9 H_{17} + \mathbf{13,25} O_2 \to \mathbf{9} CO_2 + \mathbf{8,5} H_2 O$$
(4.1)

$$\mathbf{26,5} \,\mathrm{H_2O} + \mathbf{13,25} \,\mathrm{O_2} \to \mathbf{26,5} \,\mathrm{H_2O_2} \tag{4.2}$$

A partir da realização desta equação se propôs em definir a quantidade de H_2O_2 a ser utilizada na degradação AME. Proporções de 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 200 % de H_2O_2 (v/v) foram utilizadas para degradar a AME e estabelecer diferentes condições de análises, na tentativa de encontrar diferentes subprodutos de degradação.

A opção da utilização do H_2O_2 para degradar a ametrina, deve-se a vasta exploração do uso deste reagente no tratamento de solos através da oxidação química de contaminantes (hidrocarbonetos - resíduos de petróleo, solventes, pesticidas, madeiras, etc). O peróxido de hidrogênio oxida os contaminantes em produtos mineralizados (CO₂, sais e fragmentos orgânicos biodegradáveis) e oferece inúmeras vantagens quando comparado aos métodos tradicionais no que se referem a preço, disponibilidade, produtos como água e oxigênio, química do processo bem conhecida, rapidez (algumas horas a poucas semanas) [15,51].

Por ser bastante versátil, o peróxido de hidrogênio é utilizado para as mais variadas finalidades. Pode ser empregado tanto na forma isolada quanto na combinada. A escolha da metodologia depende das necessidades do processo em andamento. A razão para sua vasta aplicação deve-se ao fato de apresentar seletividade quando tratado sob determinadas condições experimentais. Assim, controlando-se a temperatura, concentração, tempo de reação, adição ou não de catalisadores etc., o H_2O_2 pode ser utilizado para oxidar um determinado poluente mesmo na presença de outro, ou ainda originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável [14,52-56].

Deste modo, novamente uma solução de AME em meio aquoso fora preparada contendo 100 mg L⁻¹ e colocada em conjuntos de tubos de ensaio com tampa, porém, neste estágio experimental foram adicionados as diferentes proporções de H_2O_2 . Conjuntos de tubos foram divididos em dois conjuntos, onde tubos ficaram em temperatura de 25 °C e com constante agitação, com o auxílio de um agitador de tubos; e os demais tubos ficaram em um banho-maria a temperatura de 65 °C. Os ensaios eram realizados durante 10 horas a cada mudança de concentração do peróxido de hidrogênio. Inicialmente as amostras eram coletadas a cada 30 minutos durante as três primeiras horas de experimento e depois apenas no final da décima hora.

O resultado para a modificação estrutural da molécula da AME realizada em temperatura de 25 °C, não apresentou nenhum sinal degradação detectável pela espectrometria de massa. Na Figura 4.3 é mostrado o espectro de massa da ametrina com adição de 200% de H_2O_2 (m/v) em 10 horas de reação e temperatura de 25 °C, nota-se que não houve sinal de degradação da AME, ou seja, o aumento da adição do peróxido de hidrogênio não foi potencialmente suficiente para atacar o orgânico.



Figura 4.3 – Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina na proporção de 200 % de H₂O₂ durante 10 horas de reação em solução aquosa em temperatura de 25 °C, analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI)

Na Figura 4.4 é representado o espectro de massa da ametrina com adição de 200% de H_2O_2 em 10 horas de reação na temperatura de 65 °C. Observa-se no espectro da ametrina (Figura 4.4) o aparecimento de três íons de massas 74,2 m/z, 150,7 m/z e 275,7 m/z não vistos em espectros anteriores neste mesmo ensaio, porém estas massas não são consideradas subprodutos de reação, pois estão em uma faixa de intensidade espectral muito baixa (E^{-5}), de mesmo sinal da linha base do equipamento. A mudança de temperatura também não apresentou favorável a degradação da AME.


Figura 4.4 - Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina na proporção de 200 % de H₂O₂ durante 10 horas de reação em solução aquosa em temperatura de 65 °C, analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI)

Nota-se que a ação do H_2O_2 e a mudança da temperatura, não se mostram eficientes para modificar a estrutura da AME, fato esse que pode ser explicado devido a sua cinética de reação. A velocidade de reação do H_2O_2 é baixa em relação a outros oxidantes, neste caso não foram realizados ensaios com duração superior a 10 horas. Na tentativa de promover uma ação mais energética da ação do H_2O_2 , optou-se em utilizar um processo combinado com FeSO₄, utilizando o reagente Fenton (Processo Oxidativo Avançado – POA), a adição de íons de Fe²⁺ juntamente ao H_2O_2 acarreta um salto no potencial de oxidação, o qual é responsável por geral radicais hidroxila ([•]OH), agente mais oxidante depois do Flúor. A Figura 4.5 mostra a potencialidade reacional do catalisador, quando apenas o peróxido de hidrogênio não é eficiente em uma reação de oxidação, ele pode promover uma reação de forma parcial gerando subprodutos ou uma reação total dos compostos, convertendo toda a matéria orgânica em CO₂, já que se trata de oxidante extremamente forte e não seletivo [66-68].



Figura 4.5 – Esquema de Reação utilizando um sistema de Catálise homogêneo através da adição de íons de Fe²⁺ [84]

4.2.1 Processo Fenton para a Ametrina

A utilização do reagente de Fenton envolve a presença de Fe^{2+}/H_2O_2 , na geração de radicais livres a partir de um processo químico. Dentre os POAs, a reação de Fenton é uma das técnicas oxidativas mais aplicadas na remediação de solos e águas contaminadas, uma vez que os reagentes são facilmente encontrados e apresentam baixo custo; por isso, são considerados como uma alternativa no tratamento de áreas contaminadas por compostos orgânicos, como por exemplo, os pesticidas. Este processo tem como base a geração de intermediários altamente reativos, tais como a radical hidroxila ($^{\circ}OH$), um oxidante forte, não seletivo e que reage com a maioria dos compostos orgânicos de forma muito rápida ($\sim 10^9$ a 10^{10} M⁻¹ s⁻¹) [66-68].

De maneira geral, a reação do radical [•]OH na presença de compostos orgânicos ocorre a partir da abstração de um átomo de hidrogênio ou da adição eletrofílica a uma dupla ligação, podendo, dessa forma, reagir com o oxigênio molecular formando o radical peroxíl, iniciando assim uma seqüência de reações de degradação oxidativas levando à completa mineralização do contaminante [66-68].

A reação de oxidação envolve três etapas principais: iniciação, propagação e terminação, tendo como produto principal o radical [•]OH, de acordo com as reações a seguir [90]:

Iniciação:	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\bullet}OOH + H^+$	(4.3.1)
Propagação:	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH + {}^{-}OH$	(4.3.2)
	$^{\bullet}\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + ^{\bullet}\text{OOH}$	(4.3.3)
	$^{\bullet}OH + C \rightarrow H_2O + O_2^{\bullet} + H^+$	
	$O_2^{\bullet} + H^+ + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O + ^{\bullet}OH$	
Terminação:	$^{\bullet}OOH + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + O_2$	(4.3.4)
	$^{\bullet}\text{OOH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow ^{-}\text{OOH} + \text{Fe}^{3+}$	(4.3.5)
	$^{\circ}\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow ^{\circ}\text{OH} + \text{Fe}^{3+}$	(4.3.6)

A etapa de iniciação (4.3.1) ocorre na presença de Fe^{3+} , mas se somente Fe^{2+} encontra-se no meio reacional a reação é iniciada pela etapa de propagação (4.3.2). Posteriormente, os radicais [•]OH gerados oxidam o Fe^{2+} a Fe^{3+} , podendo formar ou regenerar o Fe^{3+} na etapa de terminação [90].

As principais variáveis utilizadas para controlar a eficiência da reação de Fenton para degradar a AME foram: pH, temperatura, concentração de peróxido de hidrogênio, já que concentração de íons Fe^{2+} utilizada fora sempre a mesma, ou seja, 10 mmol L⁻¹.

Os espectros de massa da degradação da ametrina realizado pelo processo Fenton mostrados a seguir foram obtidos em diferentes pH (pH = 1; 3 e 7) e temperatura de 25 °C e 65 °C. As proporções H₂O₂ nestes procedimentos foram limitadas 10, 20, 25, 30, e 50%; pois acreditou-se que estas proporções poderiam modificar a molécula da AME. Os espectros de massa que apresentados a seguir; são os resultados da degradação utilizando o regente de Fenton, em temperatura de 25 °C e diferentes proporções estequiométrica de H₂O₂ para a degradação da AME, em pH = 1 nas melhores condições para interpretação espectral. A fonte de íons Fe²⁺, foi obtida pela adição de 10 mmol L⁻¹ FeSO₄. Os espectros de massa do processo Fenton em pH = 1 e temperatura de 25 °C, apresentaram sinal de modificação estrutural a partir de 30 minutos de reação, considerando que o sistema permaneceu em constante agitação por um período de 10

horas até serem analisadas. Este sinal permitiu visualizar os possíveis subprodutos a partir das proporções de 20 %, 25 % e 30 % de peróxido de hidrogênio, a adição de proporções maiores que 30% de H_2O_2 no meio reacional o decaimento da molécula do herbicida é muito rápido, gerando muitos fragmentos de baixa intensidade, desta maneira não foi possível identificar nenhum subproduto de degradação. A Figura 4.6 mostra o espectro de massa da AME, antes de iniciar o processo Fenton em pH = 1 e temperatura de 25 °C.



Figura 4.6 – Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina em solução aquosa pH 1 em temperatura de 25 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI)

Nas Figuras 4.7 e 4.8, são mostrados os espectros de massa da ametrina em 30 minutos e 10 horas de reação em pH = 1 à temperatura de 25 °C. A molécula da AME apresenta fragmentos de massa a partir de 30 minutos que são intensificados com o tempo de reação, o fragmento 142,7 m/z é destaque, pois pode ser visualizado quase sempre em todos os espectros, independente do meio reacional. O fragmento 85,5 m/z é derivado possivelmente do metanol, solvente utilizado para tratar as amostras degradadas, formando um possível "cluster". Já íon de massa 133,8 m/z foi considerado como sendo o produto de degradação. Outros fragmentos foram observados, porém não conseguiu elucidar suas possíveis estruturas.



Figura 4.7 – Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina na proporção de 20 % de H₂O₂ após 30 minutos de reação em solução aquosa pH 1 em temperatura de 25 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI)



Figura 4.8 – Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina na proporção de 20 % de H_2O_2 após 10 horas de reação em solução aquosa pH 1 em temperatura de 25 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI)

No entanto, os próximos espectros de massas a serem mostrados resultam do processo Fenton, na mesma condição anterior, pois a temperatura utilizada foi de 65 °C, o intuito foi aumentar a velocidade de degradação , a fim de diminuir o tempo das amostragens. As reações foram realizadas em pH igual a 1; 3 e 7 com amostragem de 15 em 15 minutos durante 1,5 hora e uma última amostragem feita no final de 10 horas de reação. A concentração de H₂O₂ em que se obteve o melhor controle da reação, sem que promovesse a destruição total da molécula ou causasse dificuldade de interpretar os espectros foram às proporções de 20%, 25% e 30%.

A utilização da reação de Fenton nesta condição experimental, observou-se o surgimento de um novo produto de degradação da ametrina. Em apenas 15 min de reação o fragmento de massa 142,2 m/z, já observado antes, foi identificado acompanhado do fragmento 186,9 m/z. Entretanto, estes fragmentos juntamente com a molécula principal apresentam uma diminuição na intensidade dos seus respectivos picos com o aumento do tempo reacional, um fenômeno que pode estar ocorrendo devido a continuação da degradação do herbicida e de seus derivados.

Nas Figuras 4.9 e 4.10, são mostrados os espectros de massa da ametrina e seus subprodutos nas amostras dos tempos 15 e 45 minutos respectivamente. Nota-se que ocorre uma diminuição da AME de seus subprodutos, porém, o decaimento da AME é mais intenso do que seus subprodutos.



Figura 4.9 – Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina na proporção de 25 % de H₂O₂ após 15 minutos de reação em solução aquosa pH 1 em temperatura de 65 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI)



Figura 4.10 – Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina na proporção de 25 % de H₂O₂ após 45 minutos de reação em solução aquosa pH 1 em temperatura de 65 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ESI)

Os espectros da AME nesta condição experimental para a proporção de 20% e 30% de H_2O_2 , respectivamente, apresentaram praticamente os mesmos subprodutos, já observado com temperatura de 25 °C, porém em um menor tempo de reação (15 minutos) e com maior intensidade. Na proporção de 30 % de H_2O_2 pode também observar fragmentos nos primeiros 15 minutos, mas, posteriormente ocorreu um decaimento muito rápido dos fragmentos quando analisada a amostra seguinte. Nesta condição a proporção de H_2O_2 com 25% foi que se apresentou mais estável durante as analises. Algumas massas maiores apareceram com o aumento do tempo, mas, nem todas puderam ser analisadas, pois interferências ocasionadas pela diminuição de intensidade dos íons foram dificultadas durante a sua captura. O caso de aumento de massa é possível ocorrer, pois este pode estar associado a reação de hidroxilação ocasionada pelo processo Fenton durante a formação do [•]OH.

O radical hidroxila é geralmente formado em reações que resultam da combinação de oxidantes como peróxido de hidrogênio e catalisadores, como íons de ferro. Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila, tais como isolamento de um átomo de hidrogênio, adição eletrofílica a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical [40-43].

Nas Figuras de 4.11 a 4.13, observou-se nos espectros de massas da ametrina realizado por Fenton em pH = 3 e temperatura de 65 °C e proporção de 20 % de H_2O_2 , um fragmento de massa 197,13 *m/z*, não observado anteriormente nas mesmas condições. Este produto de degradação da AME, gerado pela a adição do radical hidroxila no anel da molécula, este produto também o intermediário para à formação do fragmento de massa 141,01 *m/z*.



Figura 4.11 – Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina na proporção de 20 % de H₂O₂ após 60 minutos de reação em solução aquosa pH 3 em temperatura de 65 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE)



Figura 4.12 – Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina na proporção de 20 % de H₂O₂ após 90 minutos de reação em solução aquosa pH 3 em temperatura de 65 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE)



Figura 4.13 – Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina na proporção de 20 % de H₂O₂ após 120 minutos de reação em solução aquosa pH 3 em temperatura de 65 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE)

Segundo a literatura, a faixa ideal de pH para a utilização do processo de Fenton esta entre 2,5 e 3. Esta faixa limitada é decorrente da precipitação de Fe²⁺ em valores de pH acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente a produção de 'OH. Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de ferro permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H⁺ podem seqüestrar radicais hidroxila de acordo com a Equação 4.4 [66-68, 90]:

$$^{\bullet}OH + H^{+} + e^{-} \rightarrow H_{2}O \tag{4.4}$$

A partir deste momento, optou-se a utilização do processo Fenton em pH = 7 (neutro), o qual foi escolhido na tentativa de diminuir a ação de degradação da ametrina deixando o sistema reacional operando em uma condição mais branda de oxidação. O resultando destes ensaios foram favoráveis a obter um maior número de diferentes intermediários de degradação; fragmentos vistos anteriormente foram novamente detectados, e ainda foi possível prever novos fragmentos de degradação do herbicida. Para as amostras serem analisadas no ESI-Ms/Ms esperou-se precipitar o Fe³⁺ formado, pois neste pH não se garante a total solubilização dos íons do metal. O precipitado não foi analisado devido à alta quantidade de metal, porém, não descarta a possibilidade de neste precipitado conter matéria orgânica.

Nas Figuras 4.14 a 4.16 são mostrados os espectros de massas da ametrina em pH = 7 em 20% de H_2O_2 e temperatura de 65 °C. Foram identificados todos os fragmentos visualizados anteriormente em apenas 15 minutos de reação. O que se pôde observar nestas figuras foi o aumento de intensidade dos fragmentos em relação à molécula principal, principalmente do íon de massa 142,9 m/z. O aumento da proporção de 20% para 25% de H_2O_2 proporcionou o surgimento de mais dois subprodutos de oxidação.



Figura 4.14 - Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina na proporção de 20 % de H₂O₂ após
15 minutos de reação em solução aquosa pH 7 em temperatura de 65 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE)



Figura 4.15 – Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina na proporção de 20 % de H₂O₂ após 45 minutos de reação em solução aquosa pH 7 em temperatura de 65 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE)



Figura 4.16 – Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina na proporção de 20 % de H₂O₂ após 60 minutos de reação em solução aquosa pH 7 em temperatura de 65 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE)

Nas Figuras de 4.17 a 4.19 são mostrados os espectros de massas da ametrina em pH 7 em 25% de H_2O_2 e temperatura de 65 °C. Foram identificados os fragmentos já observados anteriormente em apenas 15 minutos de reação, promovendo o aumento de suas intensidades com o aumento de tempo de reação. Dois novos íons foram observados durante todas as análises realizadas nesta condição experimental, as massas de 159,1 m/z e 244,2 m/z foram identificadas. Porém, uma instabilidade é observada, pois estes dois fragmentos só foram identificados nesta condição e suas massas foram de baixa intensidade em relação aos outros fragmentos. Em intervalos de tempo superior a 60 minutos de reação, não foi possível identificar mais subprodutos.



Figura 4.17 – Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina na proporção de 25 % de H₂O₂ após 15 minutos de reação em solução aquosa pH 7 em temperatura de 65 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE)



Figura 4.18 – Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina na proporção de 25 % de H₂O₂ após 45 minutos de reação em solução aquosa pH 7 em temperatura de 65 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE)



Figura 4.19 – Espectro de Massa de 100 mg L⁻¹ de Ametrina na proporção de 25 % de H₂O₂ após 60 minutos de reação em solução aquosa pH 7 em temperatura de 65 °C analisado em um espectrômetro de massa com ionização por eletrospray (ISE)

4.1.3 Proposta de uma Rota Degradação da Ametrina via Oxidação Química

A identificação dos diversos subprodutos de degradação da AME pode ser observada na Tabela 4.1. Estes intermediários identificados por processos oxidativos, a partir da adição de peróxido de hidrogênio, resultaram na construção de uma possível rota de degradação, de acordo com a Figura 4.20. Nota-se que a reação de fragmentação deste herbicida ocorre inicialmente a partir da retirada de grupos alquil (reação de desalquilação) iniciada pelo o radical peróxido; seguindo de reações intermediarias, então é quando se adiciona o radical hidroxila ([•]OH), logo reação é de substituição, porém, não da pra saber se essa reação de substituição nucleofílica é por SN¹ ou SN², pois como já se conhece as reações por peróxido não são seletivas.

Massa Molecular	Fórmula Molecular	Nome IUPAC	Fórmula Estrutural
243,12	C ₉ H ₁₇ N ₅ OS	2-(4-(ethylamino)-6- (methylthio)-1,3,5-triazin-2- ylamino)propan-2-ol	OH HN N H
227,12	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	N2-ethyl-N4-isopropyl-6- (methylthio)-1,3,5-triazine-2,4- diamine	HN N H

Tabela 4.1 - Compostos de Degradação da Ametrina

199,09	C7H13N5S	<i>N</i> 2-isopropyl-6-(methylthio)- 1,3,5-triazine-2,4-diamine	HN NH2
197,13	C ₈ H ₁₅ N ₅ O	4-(ethylamino)-6- (isopropylamino)-1,3,5-triazin- 2-ol	HN N H
185,07	C ₆ H ₁₁ N ₅ S	N2-ethyl-6-(methylthio)-1,3,5- triazine-2,4-diamine	H ₂ N N H
169,10	C ₆ H ₁₁ N ₅ O	4-amino-6-(isopropylamino)- 1,3,5-triazin-2-ol	NH NH2
157,04	C ₄ H ₇ N ₅ S	6-(methylthio)-1,3,5-triazine- 2,4-diamine	H ₂ N NH ₂

141,07	C₄H7N₅O	4-amino-6-(methylamino)- 1,3,5-triazin-2-ol	H ₂ N N H
132,07	C ₅ H ₁₂ N ₂ S	<i>N</i> -Etyl- <i>N</i> '-(methyl-λ ⁴ - sufanylidenemethyl)-formamide	Z ⁺

Na Figura 4.20 é apresentada a rota de degradação da AME (*N*2-etil-*N*4-isopropil-6-(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina), a partir dos fragmentos obtidos dentre os ensaios realizados. A ametrina por pertencer à classe das triazinas, por isso é semelhante a molécula da atrazina, a qual também pertence a mesma classe das triazinas. Segundo a literatura o mecanismo de degradação dos pesticidas, em geral, baseia-se nas características estruturais do composto, a partir de grupos funcionais reativos, por exemplo, se conhece três vias de degradação da atrazina (2-cloro-4-etilenoamino-6-isopropiloamino-1,3,5-triazina – IUPAC). As vias de degradação da atrazina são: desalquilação biológica, hidrólise química e hidrólise biológica. Desta maneira foi possível identificar dois fragmentos de mesma massa conhecido da degradação da atrazina, sendo respectivamente as massas 169,10 m/z e 197,13 m/z [5-8].



Figura 4.20 - Produtos Sugeridos durante a degradação da Ametrina

O auxilio da técnica de Ms/Ms, foi utilizada para identificar a formação dos fragmentos de massa 200 m/z e 133 m/z, por meio desta técnica é possível provar a existência destes íons como sendo produto de degradação. O uso comum desta técnica envolve a utilização de uma amostra impura, com recuperação seletiva do íon característico do composto que esta sendo estudado e a obtenção um espectro diagnóstico dos íons filhos produzidos por aquele íon. Isso permite a detecção inequívoca de um composto em uma amostra impura sem a necessidade do uso de cromatografia ou outras técnicas de separação, o que se torna uma poderosa ferramenta na procura de novos compostos.

4.2 Ensaios para Identificação de Subprodutos da Degradação Eletroquímica via Eletrossíntese de H₂O₂ *in situ*

4.2.1 Produção Eletroquímica de H₂O₂ in situ

A tecnologia eletroquímica oferece meios eficientes e versáteis de controle da poluição aquosa, modificando, destruindo ou mineralizando compostos orgânicos através de processos onde os únicos reagentes envolvidos são o O_2/ar comprimido e o elétron. O processo combinado de geração de H_2O_2 *in situ* com os processos de oxidação anódica é eficiente na geração de radicais hidroxilas que oxidam os compostos orgânicos contidos nos efluentes aquosos. No entanto, a aplicação deste tipo de tratamento requer o domínio das técnicas de preparação e das condições de utilização dos eletrodos de difusão gasosa (EDG).

A produção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em eletrodos do tipo EDG baseia-se na redução catódica de moléculas de oxigênio em meio aquoso. Este tipo de eletrodo não tem limitações impostas pela concentração do gás no meio e nem pela difusão das moléculas de O_2 do seio da solução até a superfície do eletrodo, como nos eletrodos convencionas.

Os eletrodos do tipo EDG apresentam uma estrutura aberta e altamente porosa, com uma variedade muito grande de canais, interligando duas superfícies maiores de forma praticamente direta. Isto faz com que este tipo de eletrodo adsorva e promova um consumo de gás eficiente, a partir de um grande número de partículas catalíticas distribuídas no interior dessa estrutura porosa. Neste caso, as partículas catalíticas devem ter um diâmetro muito pequeno, o que aumenta a área superficial. Isso afeta diretamente a eficiência do eletrodo para as reações eletroquímicas envolvendo gases. Um eletrodo do tipo EDG ideal deve possuir um grande número de partículas catalíticas ao longo de canais, onde é realizado o contato entre as moléculas de gás e o eletrólito [52-56].

As características da estrutura porosa de um eletrodo de difusão gasosa, em que se verifica que um dos grandes desafios à produção desse tipo de eletrodo é o número de canais ativos, que aumenta a sua eficiência eletrocatalítica, pois nesses canais ativos ocorrem as reações de interesse. Os demais tipos de canais (estreitos, fechados, abertos e de interligação) podem ser considerados inativos. Esse eletrodo deve permitir um contato íntimo das partículas catalíticas com a solução (parte hidrofílica), enquanto que a parte hidrofóbica impede que a solução escape pelo lado da fase gasosa [52-56].

4.2.2 Eletrólises a potenciais constantes

Para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, primeiramente foram realizadas voltametrias lineares com intuito de verificar a região de potencial onde ocorrem as reações de oxidação do O_2 para a formação do H_2O_2 . A Figura 4.21 mostra os voltamogramas lineares realizados no EDG PTFE 20% com insuflamento de N_2 e O_2 , respectivamente.



Figura 4.21 - Voltamograma de eletrodo EDG Printex 6L - 20% de PTFE em meio de H₂SO₄ 0,1 M + K₂SO₄ 0,1 M com N₂ e com O₂. Faixa de Potencial determinada: -0,5 V a -1,5 V vs Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹

Observa-se na Figura 4.21 que a varredura com fluxo de N₂ apresentou uma corrente próxima de zero até aproximadamente -0,6 V *vs* Ag/AgCl, ocorrendo um aumento de corrente a partir desse potencial a medida que este se deslocou para valores mais negativos, enquanto que a varredura com fluxo de O₂ apresentou uma corrente próxima do zero até aproximadamente -0,2 V *vs* Ag/AgCl, sendo que a partir deste, a corrente aumentou a medida que o potencial se deslocou na direção catódica, atingindo em -1,5 V *vs* Ag/AgCl uma corrente de -0,9 A. Este aumento de corrente pode estar associado a reação de redução do O₂ para a síntese de H₂O₂. Pode-se observar ainda nesta figura, que em potenciais menos negativos, verifica-se uma corrente de oxidação, que além de ser inviável para a síntese de peróxido de hidrogênio, pode ainda danificar o eletrodo. Esse comportamento, utilizando o N_2 , é devido à reação de redução da água com a produção de H_2 , segundo a reação:

$$2 \operatorname{H}^{+} + 2 \operatorname{e}^{-} \to \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$$

$$(4.5)$$

Observa-se ainda, um aumento de corrente quando o N_2 é substituído pelo O_2 . Este aumento refere-se à reação de redução do O_2 formando H_2O_2 :

$$O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O_2 \tag{4.6}$$

A semelhança à varredura com N_{2} , a varredura com fluxo de O_2 , não possui patamares de corrente, o que pode ser indício de que a reação de redução do O_2 , nesta faixa de potencial, não é controlada pelo mecanismo de transporte de massa.

As eletrólises para realizar a eletrossíntese de H_2O_2 , utilizou-se da técnica cronoampriométrica nos potenciais -0,7; -0,8; -0,9; -1,0; -1,1 e -1,2 V *vs* Ag/AgCl. A realização das eletrólises com potencial constante, os teores de H_2O_2 foram analisados coletando-se amostras em intervalos de 10 minutos até 60 minutos e a cada 20 minutos após esse tempo, sob fluxo constante de O_2 e agitação mecânica. As amostras colhidas foram analisadas em espectrofotômetro que determinou a concentração de peróxido de hidrogênio, conforme mostra a Figura 4.22.



Figura 4.22 - Gráfico das eletrolises utilizando eletrodos de EDG Printex 6L – 20% de PTFE, em meio ácido de H₂SO₄ 0,1 M + K₂SO₄ 0,1 M na presença de O₂ a potenciais constantes. Os ensaios foram realizados utilizando potencias que variam de -0,7 V vs. Ag/AgCl a -1,2 V vs Ag/AgCl

Na Figura 4.22, pode-se constatar que o potencial -0,9 V *vs* Ag/AgCl foi o mais efetivo para produção de H₂O₂, alcançando um concentração de 483,1 mg L⁻¹ em uma velocidade média de formação de 8.33×10^{-4} mg L⁻¹ min⁻¹. A formação de H₂O₂ aumenta com o aumento do potencial aplicado até -0,9 V *vs* Ag/AgCl, a partir deste potencial a concentração do agente oxidante gerado diminui, devido a competição entre as reações parasitas, neste caso a reação de desprendimento de hidrogênio. No intuito de avaliar o perfil cinético da concentração máxima de H₂O₂ produzido neste potencial, foi realizada a linearização dos 30 minutos da eletrólise, a fim de determinar a constante cinética conforme mostra a Figura 4.23.



Figura 4.23 – Linearização dos primeiros 30 minutos de eletrólise em todos os potenciais aplicados

A Figura 4.23 mostra um gráfico da concentração de peróxido de hidrogênio (mg L⁻¹) em função do tempo de reação. A partir da regressão linear deste gráfico, foi determinado o valor da constante cinética (k_{ap}) para a reação de formação de H_2O_2 . Tendo em vista que as concentrações dos reagentes (O_2 e H_2O) permanecem constantes durante a eletrólise, na reação de redução de O_2 , o sistema apresenta uma cinética de pseudo ordem zero, segundo a Equação 4.7.

$$C_t = C_o - k_{ap} t \tag{4.7}$$

Sendo:

C_t: concentração no tempo (t) C_o: concentração inicial k_{ap}: constante de velocidade global t: tempo de eletrólise Os valores da constante de velocidade aparente (k_{ap}) podem ser obtidos a partir dos coeficientes angulares das curvas de concentração *vs* o tempo de eletrólise (de 0 a 30 minutos). A Figura 4.24 mostra a constante da velocidade aparente (k_{ap}) obtida pela inclinação das retas (t = 0 a 30 min.) em função do potencial aplicado, no EDG contendo 20% PTFE. A figura mostra que o maior coeficiente aparente não ocorre no potencial - 0,9 V *vs* Ag/AgCl, e sim no potencial - 1,1 V *vs* Ag/AgCl quando comparado a formação de H₂O₂ em 30 minutos de experimento, os potenciais apresentam um k_{ap} respectivamente de 6,1 mg L⁻¹ min⁻¹ e 7,95 mg L⁻¹ min⁻¹, conforme aumenta-se o potencial. Fato que deve-se possivelmente estar relacionado com a velocidade de formação em função do tempo, onde o potencial de -1,1 V *vs* Ag/AgCl, atinge o equilíbrio próximo de 60 minutos de reação e quanto a potencial de -0,9 V *vs* Ag/AgCl, permanece crescente em função do tempo até o final da eletrólise.



Figura 4.24 – Constante aparente da Produção máxima de H_2O_2 atingida em 30 minutos de eletrólise, utilizando o EDG contendo teores de 20% PTFE nos respectivos potenciais aplicados

Observando-se ainda Figura 4.24 verifica-se que a célula eletroquímica é eficiente na produção de peróxido de hidrogênio, principalmente na utilização do potencial de -1,1 V vs

Ag/AgCl, onde apresenta uma melhor constante aparente ($k_{ap} = 7,95 \text{ mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$). Com o intuito de averiguar o quanto o sistema eletroquímico é eficiente para produzir H₂O₂ no potencial de -0,9 V *vs* Ag/AgCl, já que este potencial apresentou maior produção da espécie oxidante em 120 minutos de eletrólise do que o potencial de -1,1 V *vs* Ag/AgCl, foi realizado um ensaio de produção de H₂O₂ com duração de 300 minutos.



Figura 4.25 – Produção de H₂O₂ durante 300 minutos no potencial -0,9 V vs Ag/AgCl. *Condições* experimentais: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 M/ K₂SO₄ 0,1 M, t = 20° C, agitação mecânica, fluxo de O₂ (P = 0,2 bar)

Na Figura 4.25, representa a eletrólise de 300 minutos (5 horas) para a de produção de H_2O_2 , esta eletrólise alcançou o máximo de concentração (508,8 mg L⁻¹) em 160 minutos de eletrólise. A produção de H_2O_2 passa a decair após 160 minutos, em decorrência da mudança do equilíbrio da reação de formação de H_2O_2 , para a reação de redução do H_2O_2 para água devido a saturação do produto formado.

Visando complementar o estudo da produção de H_2O_2 foi realizada uma análise comparativa do consumo energético deste, uma vez que o consumo de energia elétrica na

produção eletroquímica de peróxido de hidrogênio é um fator muito importante a ser avaliado, pois é uma das alternativas para conciliar o baixo custo energético com uma melhor eficiência no processo e diminuição também o impacto ambiental causado por outros métodos para a produção de H_2O_2 [51, 52].

Durantes os experimentos, conforme as eletrolises a potencial constante eram realizadas, o potencial de célula (E) e a corrente elétrica (i) consumida pelo processo eram anotados, já que o consumo de energia elétrica depende dos cálculos envolvendo esses valores. Para calcular o consumo elétrico (CE), primeiramente calculou-se o valor da Potência (P), que é dado pela seguinte Equação 4.8:

$$\mathbf{P} = \mathbf{E} \mathbf{x} \mathbf{i} \tag{4.8}$$

A Tabela 4.2 apresenta os dados obtidos de todas as eletrólises em diferentes potenciais aplicados e os resultados do consumo energético (CE) na produção de H_2O_2 que foram calculados a partir da Equação 4.9.

$$CE = P \tag{4.9}$$

POTENCIAL	H ₂ O ₂	Consumo de energia
(V)	$(mg L^{-1})$	(kWh kg ⁻¹)
-0,7	191,3	18,54
-0,8	267,4	15,97
-0,9	483,1	18,75
-1,0	442,6	23,4
-1,1	368,4	38,09
-1,2	337,3	37,95

Tabela 4.2 - Comparação do consumo de energia total (CE) de cada potencial aplicado para a produção de H₂O₂

Através da Tabela 4.2, pode-se constatar que o potencial -0,9 V vs Ag/AgCl além de gerar maior quantidade de peróxido de hidrogênio apresenta um consumo energético baixo e de

utilização viável. Além disso, a tecnologia eletroquímica para a eletrossíntese de H_2O_2 pode ser utilizada para o estudo da degradação da molécula da ametrina como outros processos oxidativos conjugados, como a degradação *via* eletro-Fenton.

4.2.3 Degradação Eletroquímica da Ametrina via H₂O₂ Eletrogerado in situ

Para realizar a degradação da AME, utilizou-se do mesmo sistema eletroquímico empregado na produção de H₂O₂. Eletrólises com potencial constante foram aplicados em -0,8 V, -0.9 V e -1,0 V *vs* Ag/AgCl, o ensaios foram realizado em um período de 120 minutos, sob fluxo de O₂ de 0,2 bar e temperatura de 20 °C. Amostras foram retiradas regularmente durante os experimentos. A escolha dos potencias a serem aplicados foi estabelecido a partir do potencial de -0,9 V *vs* Ag/AgCl (melhor potencial do sistema para a produção de H₂O₂). Os ensaios de degradação da AME, consistiu em eletrolisar 200 mg L⁻¹ de uma solução comercial (Herbipac[®]) do herbicida em volume de 0,25 L em meio K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Além do processo de degradação via eletrossíntese de H₂O₂, foram realizados os seguintes ensaios de eletrólise:

- Eletrólise com fluxo de N₂, no lugar do O₂, realizado a fim de verificar se o composto da AME, não é transformado via degradação eletroquímica direta (contato direto com a superfície do eletrodo). Este ensaio só foi realizado no potencial de -0,9 V vs Ag/AgCl;
- Eletrólise via eletro-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺);
- Eletrólise via geração de H₂O₂/O₃.

4.2.3.1 O Carbono Orgânico Total - COT

A análise de Carbono Orgânico Total (COT) em processos de degradação é muito importante para monitoramento de substâncias de difícil degradação que, algumas vezes, são moléculas com alta complexidade química, e que podem permanecer em efluentes e ambientes aquáticos prejudicando o ecossistema e causando danos à saúde da população. É importante acompanhar os processos de degradação e observar o quanto à molécula foi mineralizada, ou seja, a sua combustão, transformando sua matéria orgânica em CO_2 e H₂O. As análises de COT foram realizadas em todas as eletrólises, a partir das amostras coletadas nos intervalos de 0, 30, 60 e 120 minutos, conforme mostram as Figuras 4.26 a 4.28.



Figura 4.26 – Decaimento das concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise de 200 mg L⁻¹de AME nos potenciais -0,8 V \leq E \leq -1,0 V *vs* Ag/AgCl via geração de H₂O₂ (pressão de 0,2 bar de O₂) e Eletroquímico direto (Fluxo de 0,2 bar N₂); *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20^oC sob agitação mecânica



Figura 4.27 – Decaimento das concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise de 200 mg L⁻¹ de AME nos potenciais -0,8 V \leq E \leq -1,0 V *vs* Ag/AgCl via eletro-Fenton H₂O₂/Fe²⁺ (pressão de 0,2 bar de O₂); *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20⁰C sob agitação mecânica



Figura 4.28 – Decaimento das concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise de 200 mg L⁻¹de AME nos potenciais -0,8 V \leq E \leq -1,0 V *vs* Ag/AgCl via geração de H₂O₂ + injeção de O₃ com vazão de 1,5 L min⁻¹(pressão de 0,2 bar de O₂); *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20⁰C sob agitação mecânica

O decaimento da carga orgânica *via* degradação de H_2O_2 eletrogerado (Figura 4.26) aumentou de acordo com o aumento de potencial aplicado, atingindo o máximo de remoção próximo de 22 % para a eletrólise de -1,0 V *vs* Ag/AgCl, já os valores de COT para a eletrólise sem a geração de H_2O_2 (fluxo de N_2) atingiu o máximo de remoção em torno de 9 %. Entretanto, quando realizado a degradação *via* H_2O_2 no potencial de -0,9 V *vs* Ag/Ag/Cl a remoção de carbono orgânico é de praticamente 12 % da carga da Ametrina, o que possivelmente representa neste caso, que o aumento na formação de peróxido não é energeticamente favorável a degradação da AME, se este não estiver conjugado, ou seja, neste caso o aumento do potencial (-1,0 V *vs* Ag/AgCl) mais a geração de H_2O_2 apresenta uma maior taxa de decaimento da concentração do COT, o que representa ao final do experimento uma velocidade média de degradação igual a $3,67 \times 10^{-1} \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Analisando ainda a Figura 4.26, nota-se que taxa de decaimento é favorecido de acordo com o aumento do potencial aplicado durante o processo de oxidação *via* H_2O_2 , o que viabilizou estudos de degradação utilizando a adição de catalisadores, com íons metálicos (Fe²⁺) e adição de O_3 , ou seja, a realização de estudos utilizando a aplicação de processos oxidativos avançados conjugado às técnicas eletroquímicas.

Nas Figuras 4.27 e 4.28 são mostrados os gráficos de decaimento das concentrações de carbono orgânico dos processos eletro-oxidativo (H_2O_2 eletrogerado/ Fe^{2+} e H_2O_2 eletrogerado/ O_3). A degradação com catalisado de íons Fe^{2+} (Figura 4.27) não aumentou de acordo com o aumento de potencial aplicado, atingindo o máximo de remoção de COT em torno de 45% entre no potencial de -0,9 V *vs* Ag/AgCl, o que representa uma taxa de decaimento de 7,5x10⁻¹ mg L⁻¹ min⁻¹, com uma carga orgânica remanescente de aproximadamente 110 mg L⁻¹.

No processo H_2O_2/O_3 (Figura 4.28) pode-se verificar que o decaimento da carga orgânica ocorreu significativamente no potencial -0,9 V *vs* Ag/AgCl, atingindo o máximo de remoção próximo de 40%, o que representa uma taxa de decaimento de 6,7x10⁻¹ mg L⁻¹ min⁻¹, com uma carga orgânica remanescente de aproximadamente 120 mg L⁻¹ min⁻¹.

A fim de verificar a eficiência no processo de degradação da Ametrina a partir da cogeração de H₂O₂, realizou-se um estudo comparativo entre diferentes processos de degradação, onde comparou-se a degradação do herbicida a partir do potencial de melhor produção de H₂O₂ (-0,9 V vs Ag/AgCl) e seus processos conjugados para a formação de radical hidroxila. A Figura 4.29 mostra a comparação da degradação da Ametrina via processos H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺ e H₂O₂/O₃, analisada por COT.



Figura 4.29 – Decaimento das concentrações normalizadas em função do tempo de eletrólise de 200 mg L⁻¹de AME nos potenciais -0,9 vs Ag/AgCl via geração de H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺ e H₂O₂/O₃ (pressão de 0,2 bar de O₂); *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20^oC sob agitação mecânica

De acordo com a Figura 4.29 verifica-se que o decaimento do carbono orgânico da Ametrina apresenta a menor taxa de degradação em 3,67x10⁻¹ mg L⁻¹ min⁻¹ quando submetida a eletrólise apenas com a formação de H₂O₂ (-0,9 *vs* Ag/AgCl), devido provavelmente pela baixa cinética de formação de OH[•]. Observou-se que ao adicionar catalisadores como Fe²⁺ e O₃ a taxa de decaimento do COT da AME apresentou um aumento em sua cinética de degradação, alcançando 40 % para o processo H₂O₂/O₃ e 45 % para o processo H₂O₂/Fe²⁺. A partir destes resultados foram realizadas analises de acompanhamento por técnicas cromatográficas (CLAE; CG-Ms/Ms e CI), a fim de auxiliar na identificação de subprodutos de degradação da AME.

4.2.3.2 A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE

Uma das técnicas empregadas neste trabalho foi a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) para estudar o decaimento da Ametrina durante os processos de oxidação *via* produção de H₂O₂ e *via* oxidação eletroquímica direta (Fluxo de N₂ = *sem geração de H₂O₂ no EDG*). A escolha da análise de CLAE apenas nas eletrólises de geração de peróxido de hidrogênio, esteve relacionado com a baixa ação cinética do agente oxidante, desta maneira poderia-se monitorar o decaimento da concentração da AME sem a interferência de catalisador, e assim averiguar se a tecnologia eletroquímica via geração de H₂O₂, mostrava-se suscetível a provocar mudança estrutural no herbicida, já que, este processo apresentou apenas 12 % de mineralização da AME. O tempo de retenção do herbicida relação fase móvel/estacionária foi de 8,40 minutos, dentre os dois processos realizados. Respectivamente estes nos revelaram que os ensaios utilizando a formação da espécie oxidante (H₂O₂), principalmente na eletrólise no potencial de -0,9 V *vs* Ag/AgCl apresentou uma modificação mais acentuada na molécula da Ametrina.

As eletrólises realizadas na molécula da Ametrina quando aplicado as eletrólises *via* geração de H_2O_2 , começa a apresentar modificações cromatográficas, em 30 minutos de eletrólise, no qual ocorre a diminuição da área do pico e consequentemente com a formação de possíveis intermediários (I, II e III) de degradação. A taxa no decaimento na concentração da Ametrina passa a diminuir em função do tempo, porém, não ocorre a total degradação do composto. Os ensaios de degradação sem a formação da espécie oxidante, onde consiste no insuflamento do gás nitrogênio pelo EDG em -0,9 V *vs.* Ag/AgCl apresentou alteração na molécula, apenas após 60 minutos de experimento. Na Figura 4.30 pode ser visualizada em os cromatogramas do tempo zero de eletrólise e o tempo 120 minutos. Em todos os cromatogramas observa-se a presença de um pico, com tempo de retenção em 1,8 minutos, que tem sua área acrescida em função do aumento do tempo de eletrólise, este pico se referente ao eletrólito suporte utilizado nos ensaios eletroquímico.



Figura 4.30 – Cromatogramas da eletrólise de 120 min no potencial de (A) -0,8 V vs Ag/AgCl;
(B) -0,9 V vs Ag/AgCl; (C) -1,0 V vs Ag/AgCl, nas *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20⁰C, agitação mecânica, fluxo de O₂ (p = 0,2 bar) e (D) -0,9 V vs Ag/AgCl nas *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20⁰C, agitação mecânica, fluxo de N₂ (p = 0,2 bar) e (D) -0,9 V vs Ag/AgCl nas *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20⁰C, agitação mecânica, fluxo de N₂ (p = 0,2 bar)

Analisando os cromatogramas da eletrólise em potencial de -0,9 V vs Ag/AgCl (Figura 4.30B), percebe-se que a presença do H_2O_2 a área do pico do herbicida reduz 55,8 % em relação a sua área original, quando a eletrólise realizada no mesmo potencial (Figura 4.30D) sem a geração do agente oxidante a redução é de ~15 %, o que permite constatar que a geração *in situ* de H_2O_2 é mais efetiva na degradação do herbicida e na formação de possíveis intermediários de degradação no final de 120 minutos de experimento. Na Tabela 4.3 mostra a diferença entre área do pico da molécula da AME ao final dos ensaios em relação ao pico da AME inicial, e também mostra qual

a concentração de AME não foi modificada pelos processos empregados, já a Figura 4.31 mostra o decaimento da concentração normalizada da Ametrina, analisadas por CLAE.

Eletrólise de Degradação <i>via</i> :	E vs Ag/AgCl	Área do pico remanescente (%)	Concentração remanescente (mg L ⁻¹)
Flotnossíntoso	-0,8 V	59,3	118,6
de	-0,9 V	44,2	88,4
H ₂ O ₂	-1,0 V	62,7	125,4
Sem Eletrogeração	-0,9 V	74,1	148,2

Tabela 4.3 – Área do pico e a concentração da Ametrina remanescente no processo de

degradação



Figura 4.31 – Decaimento da Concentração da AME analisadas por CLAE a partir de 200 mg L⁻¹ nas eletrólises de 120 min nos potenciais -0,8 V \leq E \leq -1,0 V *vs* Ag/AgCl; nas *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20⁰C, agitação mecânica, fluxo de O₂ (p = 0,2 bar) e eletrólise de -0,9 V *vs* Ag/AgCl nas *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 M/ K₂SO₄ 0,1 M, t = 20⁰C, agitação mecânica, fluxo de N₂ (P = 0,2 Bar)

A relação do decaimento da concentração da Ametrina analisado por CLAE gerou a formação de possíveis intermediários de oxidação, conforme mostra a Figura 4.30, onde principalmente a eletrólise de degradação da AME no potencial de -0,9 V *vs* Ag/AgCl com geração de H_2O_2 , apresentou a maior taxa de decaimento médio de concentração, sendo de 0,935 mg L⁻¹ min⁻¹ de AME, com a maior formação de intermediários de degradação (Figura 4.30B). Estes possíveis subprodutos com características mais polares do que a molécula inicial, pois seus tempos de retenção estão entre 1,8 a 4,5 minutos, tempos estes inferiores a da Ametrina. A Figura 4.32 mostra a aproximação dos cromatogramas da Figura 4.30 em um intervalo de tempo da
analise por CLAE, de 1,5 a 5,5 minutos nas amostras de 120 minutos de cada uma das eletrólises realizadas. Três picos (I, II e II) puderam ser melhores observados, principalmente na eletrólise de -0,9 V *vs* Ag/AgCl, *via* cogeração de H_2O_2 . Não foi verificada por CLAE a formação de picos relacionados ao comprimento de onda de 254 nm, também analisado no mesmo detector UV, a fim de monitorar a formação de possíveis produtos aromáticos, que não foram observados em nenhuma análise de acompanhamento por CLAE.



Figura 4.32 - Cromatogramas dos intermediários de degradação entre 1,8 e 4,5 minutos, das eletrólises de 120 min nos diferentes potenciais: 0,8 V \leq E \leq -1,0 V *vs* Ag/AgCl; nas *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20⁰C, agitação mecânica

Pode-se considerar que a eletrólise em -0,9 V *vs* Ag/AgCl, favoreceu a melhor modificação estrutural da molécula da Ametrina, pois, como observando a Figura 4.32 a formação de possíveis intermediários de degradação são melhores visualizados; o que mais uma vez permite-se ressaltar, que a ação do H_2O_2 gerado utilizando do EDG em condições favoráveis de formação da espécie oxidante, pode ser utilizada em processos oxidativos para o tratamento de

compostos orgânicos. Na tentativa de elucidar a formação dos subprodutos da degradação da AME, além do monitoramento da molécula por CLAE, tentou-se identificar algum produto de degradação formado durante os processos eletroquímicos de oxidação, utilizando Cromatografia Gasosa acoplado a um Espectrômetro de Massas (GC-Ms/Ms).

4.2.3.2 A Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM/EM)

Para identificar os subprodutos de degradação do herbicida AME foi utilizado da cromatografia gasosa com espectrometria de massa e ionização por impacto de elétrons (EI). As eletrólises realizadas para a utilização da técnica cromatográfica foi, eletro-oxidação *via* produção de H₂O₂ e *via* oxidação eletroquímica direta (Fluxo de N₂), ambas no potencial de -0,9 V *vs* Ag/AgCl. A metodologia utilizada foi determinada e ajustada para injetar 10 μ L das amostras eletrolisadas. As amostras foram injetadas utilizando uma sonda (Chromatoprobe), o que permite uma injeção direta da amostra, sem tratamento prévio, ou seja, não tem a necessidade das amostras serem extraídas do meio aquoso, o que diminui assim a chance de ocorrer perda do produto eletrolisado por diferença de polaridade, que pode ficar retido quando submetido à extração em meio orgânico. O tempo de retenção da Ametrina foi de 16,4 minutos com aparecimento de outros picos. Estes picos foram classificados como sendo intermediários de degradação, e foram visualizados em todos os ensaios eletroquímicos.

A formação de um pico cromatográfico com tempo de retenção próximo de 15,3 minutos e massa 199 m/z foi identificado pelo seu espectro de massa no banco de dados da NIST com 98% de probabilidade de ser o primeiro subproduto de degradação, o 2-Amino-4-isopropilamino-6-metiltio-1,3,5-triazina, CAS 4147-57-3 como mostra a Figura 4.33. Este subproduto (A) pode ser observado em todos os potenciais aplicados, tanto na degradação química através da co-geração de H₂O₂ *in situ* como pela degradação eletroquímica direta (insuflamento de N₂ no eletrodo de EDG), porém, a estabilidade de formação deste subproduto foi comparada entre os dois processos degradação eletroquímica, ambas no potencial de -0,9 V *vs* Ag/AgCl, potencial de melhor produção de H₂O₂. A Tabela 4.4 mostra as relações normalizadas das áreas dos picos cromatográficos entre o decaimento da molécula da Ametrina e de formação do subproduto (A), durante 120 minutos de eletrólise nos dois processos redox utilizado.



Figura 4.33 – Espectro de Massa do íon 199 m/z, representando a formação do produto (A) - 2-Amino-4-isopropilamino-6-metiltio-1,3,5-triazina, CAS 4147-57-3, na eletrólise de -0,9 V *vs* Ag/Ag/Cl na amostra de 5 minutos;*Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} / K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , T = 20^oC, agitação mecânica, fluxo de O_2 ou N_2 (p = 0,2

bar)

Tabela 4.4 – Tabela de Comparação entre o Decaimento da AME e de Formação Subproduto (A) a partir das áreas normalizadas dos picos, onde se comparou os dois sistemas de degradação: com

e sem a geração de H ₂ O ₂ com a	plicação do	potencial de -0.9	vs Ag/AgCl

Área relativa dos picos cromatográficos: Área _(t) / Área ₍₀₎				
E vs Ag/AgCl	-0,9 V via H ₂ O ₂		-0,9 V <i>via</i> Eletroquímica	
Tempo / min	Ametrina	Produto (A)	Ametrina	Produto (A)
0	1	0	1	0
2	0,996	0,085	0,975	0,027
5	0,821	0,428	0,912	0,036
10	0,583	0,162	0,898	0,055
15	0,545	0,205	0,897	0,057
30	0,506	0,237	0,884	0,062
45	0,498	0,242	0,834	0,048
60	0,482	0,257	0,735	0,033
90	0,382	0,262	0,692	0,025
120	0,225	0,267	0,612	0,012

O produto (A) comparado nos dois sistemas de degradação, no potencial de -0,9 V *vs* Ag/AgCl, conforme mostrado na Tabela 4.4, pode se verificar uma formação relativa mais favorável durante todo o tempo experimental quando gerado o agente oxidante. A degradação direta da Ametrina (sem geração de H_2O_2) apresenta uma taxa de decaimento menor neste sistema e também com uma menor formação do produto, porém esta formação é crescente apenas nos primeiros 30 minutos de eletrólise, passando a decair durante os 90 minutos restantes de ensaio, juntamente com a molécula principal. Esta comparação pode ser observada na Figura 4.34, onde mostra o gráfico de decaimento da AME e formação do produto (A) nos dois

processos utilizados. A Figura 4.34 foi construída a partir dos resultados obtidos para a Tabela 4.4.



Figura 4.34 – Análise do decaimento da área relativa do pico cromatográfico da degradação da Ametrina e a Formação da área relativa do pico cromatográfico do produto (I), nos dois sistemas de degradação: com e sem geração de H₂O₂ no potencial de -0,9 vs Ag/AgCl; *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20⁰C, agitação mecânica, fluxo de O₂ ou N₂(p = 0,2 bar)

A partir da análise da Figura 4.34 entre o decaimento da Ametrina e a formação do subproduto I foi possível realizar a identificação de outros intermediários de degradação nos primeiros 5 minutos de eletrólise no potencial de -0,9 V *vs* Ag/AgCl *via* a eletrossíntese de H₂O₂, sendo que neste tempo ocorreu a maior formação do subproduto I e conseqüentemente também apresentou uma série de intermediários que provavelmente foram formados por estarem relacionados a uma oxidação mais branda. Esta oxidação mais branda, pode estar relacionada à formação de H₂O₂ que apresenta baixa concentração de formação, pois se trata apenas de 5

minutos de eletrólise, e/ou a quantidade de corrente gerada no sistema. A formação deste intermediário 199 m/z já fora visualizado anteriormente, quando realizados os ensaios de degradação química *via* Fenton, podendo este ser um dos prováveis subprodutos mais predominante da degradação da Ametrina.

A Figura 4.35 mostra o cromatograma dos primeiros cinco minutos de eletrólise no potencial de -0,9 V vs Ag/AgCl via eletrogeração de H₂O₂, onde verifica-se a formação do produto Amino-4-isopropilamino-6-metitio-1,3,5-triazina (produto A) e de mais 5 intermediários, dentre eles os picos identificados como (E) e (F). Também foi reconhecido com mais de 90% de probabilidade de ser a Prometrina (Figura 4.37) como pico (F). O pico (E) não foi possível de identificar, pois o modo de análise do CG estava funcional para ionização química, a fim de promover ionizações brandas durante o processo de fragmentação das amostras eletrolisadas da AME, o qual não permitiu realizar a técnica de massa-massa. A formação da Prometrina de massa 241 m/z, deve-se a adição de um agrupamento metílico a molécula da Ametrina derivada de uma reação de hiroxilação ocasionada pela presença da molécula de H₂O₂.



Figura 4.35 – Cromatograma Gasoso da amostra de 5 minutos da Degradação da Ametrina, na eletrólise de 120 minutos a potencial de -0,9 V vs Ag/Ag/Cl via eletrossíntese de H₂O₂, com a formação de intermediários; nas *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20⁰C, agitação mecânica, fluxo de O₂ (p = 0,2 bar)



Figura 4.36 – Espectro de Massa da amostra de 5 minutos da Degradação da Ametrina, na eletrólise de 120 minutos a potencial de -0,9 V *vs* Ag/Ag/Cl via eletrossíntese de H₂O₂, com a formação de intermediários; nas *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20⁰C, agitação mecânica, fluxo de O₂ (p = 0,2 bar)



Figura 4.37 - Espectro de Massa do íon 241 m/z, representando a formação do subproduto (F) -Prometrina, CAS 1287-19-6, na eletrólise de -0,9 V *vs* Ag/AgCl na amostra de 5 minutos; nas *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, $T = 20^{0}$ C, agitação mecânica, fluxo de O₂ (p = 0,2 bar)

Os demais subprodutos mostrados na Figura 4.35 foram representados como sendo os subprodutos (B), (C) e (D) e apresentaram massas 126,2 *m/z*, 157,2 *m/z* e 181,2 *m/z* e foram separados em ordem crescente de massas provavelmente por apresentarem pontos de ebulição menores e serem volatilizados mais facilmente. Comparando todos os fragmentos identificados (Tabela 4.5) da degradação da AME, não foi possível descrever um mecanismo reacional entre os intermediários, o que se propõe é que a reação de fragmentação deste herbicida ocorre inicialmente a partir da retirada de grupos alquil (reação de desalquilação) iniciada pela a hidroxila do peróxido ou do radical hidroxila, logo a reação inicial par degradação da AME é de substituição nucleofílica.

Tabela 4.5 – Tabela de Produtos de Degradação da AME na eletrólise de 120 minutos a potencial de -0,9 V *vs* Ag/Ag/Cl via eletrossíntese de H₂O₂, *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 M/ K₂SO₄ 0,1 M, t = 20⁰C, agitação mecânica, fluxo de O₂ (p = 0,2 Bar)

Massa Molecular	Fórmula Molecular	Nome IUPAC	Fórmula Estrutural
241,2	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	<i>N2, N4-</i> diisopropyl-6-(methylthio)- 1,3,5-triazine-2,4 diamine	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
227,12	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	N2-ethyl-N4-isopropyl-6-(methylthio)- 1,3,5-triazine-2,4-diamine	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
199,09	C7H13N5S	<i>N</i> 2-isopropyl-6-(methylthio)-1,3,5- triazine-2,4-diamine	H ₂ N N H
181,2	$C_8H_{15}N_5$	<i>N2</i> -ethyl- <i>N4</i> -isopropyl-1,3,5-triazine- 2,4 diamine	
157,2	C ₄ H ₇ N ₅ S	6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4 diamine	H ₂ N NH ₂

157,2	C4H5N3S	2-(methylthio)-1,3,5-triazine	N N N
-------	---------	-------------------------------	-------

A partir da Tabela. 4.5 foi construída uma possível rota de degradação da AME, o arranjo dos subprodutos nesta rota foi estabelecida pela saída ou adição de agrupamentos presente na molécula mãe. A Figura 4.38 mostra a possível rota de degradação da AME utilizando a técnica de Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa, onde a utilização desta técnica pode identificar subprodutos com massa 199 e 157 m/z, dos quais já foram identificadas pela técnica de de Espectrometria por ElectroSpray (ESI), onde foi utilizado os processos oxidativos *via* Fenton apresentados na primeira fase deste trabalho.



Figura 4.38 - Produtos Sugeridos durante a degradação da Ametrina na amostra de 5 minutos durante a eletrólise de 120 minutos a potencial de -0.9 V vs Ag/AgCl Cl via eletrossíntese de H₂O₂, *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T= 20⁰C, agitação mecânica, fluxo de O₂ (p = 0,2 bar)

4.2.3.3 Cromatografia de Íons (CI)

Uma das técnicas empregadas neste trabalho foi a Cromatografia de íons (CI). A utilização desta técnica analítica foi a acompanhar a formação de íons formados na degradação da Ametrina durante os processos de oxidação *via* produção de H_2O_2 eletrogerado/Fe²⁺ e *via* H_2O_2 eletrogerado/O₃. As eletrolises foram realizadas nos potenciais de -0,8 V $\leq E \leq$ -1,2 V *vs* Ag/AgCl, onde monitorou-se a formação dos íons nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻), devido a grande presença de átomos nitrogênio (N) presente na molécula da Ametrina; íons formados a partir do enxofre (S), não puderam ser quantificado devido a alta interferência do sulfato (SO₄⁻) presente no eletrólito suporte. A não realização da técnica de CI nas eletrólises, onde se utilizou a degradação da AME simplesmente pela eletrossíntese de H_2O_2 deve-se, que o cromatógrafo iônico fora adquirido recentemente no laboratório.

As Figuras 4.39 e 4.40 mostram a formação dos íons nitratos e nitritos formados durante o processo de degradação do herbicida Ametrina via processo oxidativo conjugado a partir da eletrogeração de H₂O₂.



Figura 4.39 - Formação dos íons Nitrato e Nitrito durante a degradação de 100 mg L⁻¹ de AME em 120 minutos de eletrólise via o processo conjugado, eletrossíntese de H₂O₂/Fe²⁺; nas *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20⁰C, FeSO₄ 10 mmol L⁻¹, agitação mecânica e fluxo de O₂ (p = 0,2 bar)

Observando a Figura 4.39, nota-se que a formação do íon NO_3^- no processo H_2O_2/Fe^{2+} , é presente em todos os potenciais aplicados, alcançando o máximo de 4,2 mg L⁻¹ de concentração quando utilizado o potencial de -1,0 V *vs* Ag/AgCl, porém, a formação de nitrito (NO_2^-) pode ser identificada, mas a concentração deste íon não ultrapassa a concentração de 1,6 mg L⁻¹, sendo que, nos potencias de -1,0 V *vs* Ag/AgCl não se identifica a formação de NO_2^- no período de 60 minutos de eletrólise. Segundo a análise da Figura 4.40, pode-se notar que a formação dos íons nitratos é mais expressiva, quando utilizado o processo conjugado H_2O_2/O_3 .



Figura 4.40 - Formação dos íons Nitrato e Nitrito durante a degradação de 100 mg L⁻¹ de AME em 120 minutos de eletrólise via o processo conjugado, eletrossíntese de H₂O₂/Fe²⁺; nas *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20⁰C, fluxo de 1,2 L min⁻¹ de O₃ na solução eletrolítica, agitação mecânica e fluxo de O₂ (p = 0,2 bar)

A Figura 4.40 representa o monitoramento de formação e quantificação dos íons nitrito e nitrato, das eletrólises realizadas em potencial constante para a degradação da Ametrina no processo H_2O_2/O_3 . As eletrólises foram realizadas a partir da eletrogeração H_2O_2 conjugado a fluxo continuo no eletrólito suporte de 1,2 L min⁻¹ de O₃, entre os potenciais de -0,8 V a -1,0 V *vs* Ag/AgCl. O potencial de -0,9 V *vs* Ag/AgCl, o qual é o melhor potencial para a produção da espécie oxidante (H_2O_2), se observou que na formação dos íons nitratos é favorecida quando aplicado este potencial. A formação de NO_3^- neste potencial é aproximadamente 7,3 mg L⁻¹, já a formação de nitrito (NO_2^-) não foi quantificado em nenhum momento da eletrólise.

Uma das finalidades da utilização da técnica de Cromatografia Iônica (CI) neste trabalho, além de ser utilizada para quantificar os íons de interesse durante os processos eletroquímicos, foi também auxiliar no desenvolvimento de elucidação dos subprodutos de degradação. Neste caso, quando comparado os dois processos oxidativos processos H_2O_2/Fe^{2+} e H_2O_2/O_3 , verificam-se que a formação de nitrato pode ser identificado quase todos os processos eletro-conjugados realizados. A Figura 4.41 mostra que a formação do íon nitrato ocorre em maiores quantidades quando empregado o gás ozônio no potencial de -0,9 *vs* Ag/AgCl. Nota-se que em 60 minutos de eletrólise a velocidade de formação de íons nitrato é aumentada em 1,75 vezes quando utilizado ozônio na degradação da Ametrina, do que em relação ao processo que emprega íons Fe²⁺. O menor gasto energético também pode ser notado na utilização de O₃ pois, o favorecimento de NO₃⁻ ocorrem em -0,9 V *vs* Ag/AgCl, e o processo eletro-Fenton necessita do potencial de -1,0 *vs* Ag/AgCl para melhor produzir este íon. Em termos cinéticos, pode-se considerar que a taxa de formação dos íons NO₃⁻ é de 0,122 mg L⁻¹ min⁻¹ via H₂O₂/O₃ contra 0,07 mg L⁻¹ min⁻¹ via H₂O₂/Fe²⁺.



Figura 4.41 - Formação dos íons Nitrato e Nitrito durante a degradação de 100 mg L⁻¹ de AME em 120 minutos de eletrólise via o processo conjugado, eletrossíntese de H₂O₂/Fe²⁺ e H₂O₂/O₃ nas *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20⁰C, agitação mecânica e fluxo de O₂ (p = 0,2 bar)

Na tentativa de estabelecer uma possível rota de oxidação da Ametrina utilizando da técnica de CI, foi realizado um estudo da formação de prováveis intermediários através da formação dos íons NO_2^- e NO_3^- . De acordo com a literatura os processos de oxidação de agrupamentos de aminas, estão previstos que quando se utiliza peróxido de hidrogênio, as aminas alifáticas primárias e secundárias são submetidas à oxidação, embora a maioria dos casos, produtos úteis não sejam obtidos, porém, segundo mecanismos de oxidação, estas reações são complexas, o que se pode considerar para aminas secundárias é a possível formação de hidroxilaminas, quando submetida à oxidação via H₂O₂ [291].

As insaturações das aminas quando estão em uma cadeia cíclica, como em um anel onde tenham ressonância, também podem ser oxidadas diretamente a óxidos de amina terciária, o qual

sofre consequentemente eliminação de uma dialquilidroxiamina, que garante que a oxidação não fique confinada no grupo, mas também no anel. Este tipo de oxidação faz como que o anel fique rico em elétrons. A oxidação de outros grupos funcionais ligados ao anel não ocorrem quando o grupo amino esta presente no anel, porque a oxidação do anel ocorre primeiro [91].

De acordo com as informações descritas no livro de orgânica de Graham Solomos 7^a edição e a formação dos íons de nitrogênio, podemos justificar que a formação de íons nitrato, está relacionada à oxidação das aminas secundárias encontradas como radicais presentes na molécula de Ametrina, já, a formação de íons nitrito podem estar relacionadas a oxidação do anel, que promovem desestabilização e rompimento do anel. A Figura 4.42 descreve a possibilidade da formação de intermediários de degradação via a formação de NO₃⁻.



Figura 4.43 – Rota Sugerida para a formação dos produtos de degradação da AME, a partir da formação de NITRATO, das eletrólises de degradação de 100 mg L⁻¹ de AME em 120 via o processo conjugado, eletrossíntese de H₂O₂/Fe²⁺ e H₂O₂/O₃ nas *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20⁰C, agitação mecânica e fluxo de O₂ (p = 0,2 bar)

De acordo com a Figura 4.43, podemos adicionar aos subprodutos de degradação da Ametrina identificados até o presente momento, mais 2 (dois) novos possíveis intermediários, sendo estes por via de formação de íons NO_3^- , os quais são o N-isopropil-4-(metiltio)-1,3,5triazin-2-amina (intermediário II) e o N-etil-4-(metiltio)-1,3,5-triazin-2-amina (intermediário III). A Figura 4.44 mostra uma possível reação de degradação do intermediário IV em um intermediário V, através da formação de íons nitrito (NO_2^-). Estes íons dão parâmetros para prever a oxidação do anel do intermediário IV (2-(metiltio)-1,3,5-triazina), para a formação do intermediário V (*N*-Etil-*N*'-(metil- λ^4 -sufanilidenemetil)-formamida), sendo que ambos intermediários já haviam sido identificados pelas outras técnicas cromatográficas apresentadas neste trabalho de doutoramento.



Figura 4.44 – Rota Sugerida para a formação dos produtos de degradação da AME, a partir da formação de NITRITO, das eletrólises de degradação de 100 mg L⁻¹ de AME em 120 via o processo conjugado, eletrossíntese de H₂O₂/Fe²⁺ e H₂O₂/O₃ nas *Condições experimentais*: eletrólito de suporte 250 mL de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹/ K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, T = 20⁰C, agitação mecânica e fluxo de O₂ (p = 0,2 Bar)

Analisando a formação dos íons NO_2^- e NO_3^- (Figura 4.43 e 4.44), nota-se que ocorrem preferências de ataque durante o processo de oxidação da Ametrina, sendo primeiramente para formar nitrato, devido à presença de aminas secundária nas ramificações do anel (etil-amina e isopropano-amina) e posteriormente a formação de nitrito devido ao ataque do anel. Este fato pode possivelmente justificar, o fato de que em algumas amostras das eletrólises não ocorre a identificação de nitrito, pois o nitrito formado continua sendo oxidado até se transformar em nitrato; já o nitrato se encontra sempre presente, com variação desordenada de concentração.

Esta formação de íons nitrato é bem quantificado em potenciais de -1,0 V vs Ag/AgCl no processo H_2O_2/Fe^{2+} e -0,9 V vs Ag/AgCl no processo H_2O_2/O_3 , conforme mostrado nas Figuras

4.39 e 4.40 respectivamente. Se observarmos ainda as figuras, nota-se que nos respectivos potenciais não se verifica a formação de nitrito, o que concluir, é que possivelmente aumenta-se mais o nitrato quando ocorre o rompimento do anel da molécula de AME (Figura 4.44), o que justificaria a formação dos íons nitrito ocorrem pontualmente durante as eletrólises.

4.2.4 Utilização das Técnicas Analíticas para Elaboração de uma Rota de Degradação Global da Ametrina via as Técnicas Químicas/Eletroquímicas

A busca de novos processos oxidativos utilizados a diminuir impactos ambientais, tem ganhado um novo espaço no meio acadêmico, porém, o uso destes novos métodos quando utilizados simplesmente para destruir compostos poluentes, sendo eles, agressivo em qualquer fase de agregação da matéria, deve ser avaliado a fim de, considerar além da técnica o meio estudado, pois a modificação deste composto pode acarretar problemas, como por exemplo uma remediação mais severa que a própria técnica de tratamento inicial. O simples fato de identificar ou monitorar um subproduto de degradação passa a ser uma ferramenta de investigação ambiental poderosa, quando se trata de um meio contaminado. Uma vez que se conheça por qual transformação o seu poluente passe, o tratamento pode ser redimensionado a qualquer momento, por isso, tentou-se mostrar neste trabalho científico em conhecer caminhos de degradação da AME, por técnicas de degradação e técnicas de analises; onde estas técnicas de análises um vez combinadas são de importantíssima utilidade para monitorar e quantificar seu tratamento.

Dentre todos os estudos realizados neste projeto foi possível estabelecer uma rota de degradação da Ametrina, a partir dos resultados analisados e interpretados pelas técnicas analíticas de Espectrometria por ElectroSpray (ESI), Espectrometria de Massas via CG-Ms/Ms e ESI e também com o auxilio da formação de íons via Cromatografia Líquida de Íons (CI). As concentrações da Ametrina foram monitoradas por CLAE e TOC em todos os processos oxidativos empregado. A Figura 4.45 mostra todos os possíveis produtos obtidos através dos processos de degradação utilizados para o herbicida AME.



Figura 4.45 - Rota Global Sugerida para a Degradação da Ametrina via todos os Processos Oxidativos empregados, Químico/Eletroquímico e Analisados por: **ESI; CG-EM e CI**

5. Considerações Finais

As conclusões do estudo da identificação de subprodutos de degradação da AME por processos químico/eletroquímico são mostrados a seguir:

- O desenvolvimento da primeira fase do projeto, o qual estava relacionado à degradação química da AME, a partir de uma solução padrão, mostrou que as moléculas da AME são muito estáveis e a adição de diferentes concentrações de H₂O₂, mudanças de temperatura e pH, não são efetivas para promover a degradação, dificultando a identificação de subprodutos de reação.
- Para a identificação de intermediários de degradação utilizando do processo de químico via adição de H₂O₂ só foi possível, quando utilizado o processo Fenton (adição de íons de Fe²⁺) em temperatura de 65 °C. Estes processos realizados para degradação da AME, com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e com pH igual a 1 e 3 apresentaram a formação de subprodutos, porém, em quantidades menores, do que quando realizado em pH 7, este apresentou o maior número de intermediários de degradação e conseqüentemente em um menor tempo de reação. O subproduto da degradação da AME identificado como 4- amino-6-(metilamina)-1,3,5-triazin-2-ol (*m*/*z* 141) apresentou-se presente em quase todos os ensaios realizados, e o intermediário identificado como *N*-Etil-*N*'-(metil- λ^4 sufanilidenemetil)-formamida (*m*/*z* 133), fora o único intermediário que apresentou uma estrutura molecular alifática, ou seja, apresentou o rompimento das ligações do anel da AME, sua estrutura por ser duvidosa foi confirmada pela utilização da espectrometria Ms/Ms.
- Para a identificação dos intermediários de degradação da AME, utilizou-se também dos processos eletroquímicos via a eletrogeração de H₂O₂ *in situ* através eletrodos de difusão gasosa (EDG). A produção da espécie oxidante foi avaliada utilizando de eletrólises a potencial constante. O potencial de -0,9 V *vs* Ag/AgCl, foi o que melhor produziu H₂O₂, atingindo a concentração de 483,1 mg L⁻¹ ao final de 120 minutos de eletrólise, o que representa uma taxa de formação de 8,33x10⁻⁴ mg L⁻¹ min⁻¹. Esta formação do peróxido

eletrogerado, foi submetido a um ensaio de 300 minutos, no qual alcançou o máximo de concentração 508 mg L⁻¹ em 160 minutos de eletrólise, passando a diminuir até o final da eletrólise o qual a concentração ficou próxima de 430 mg L⁻¹. O consumo energético do sistema eletroquímico para a produção da espécie oxidante no potencial de -0,9 V *vs* Ag/AgCl foi de 18,75 kWh kg⁻¹ de H₂O₂.

- A degradação eletroquímica do herbicida via H_2O_2 , também foi conjugado utilizando catalisadores como Fe²⁺ e O₃. Quando avaliado a degradabilidade dos processos verificouse que a redução da carga orgânica (COT), alcançou o máximo de 45 % da para o processo conjugado por eletrossíntese de H_2O_2/Fe^{2+} , 40 % para o processo conjugado por eletrossíntese de H_2O_2/Fe^{2+} , 40 % para o processo conjugado por eletrossíntese 12 % quando utilizado o processo de degradação via produção de H_2O_2 .
- A concentração da AME foi monitorada por CLAE, o que representou uma redução de 55,8 % quando realizada a eletrólise via H₂O₂ eletrogerado no potencial de -0,9 V vs Ag/AgCl, mas, uma redução de 15 % da concentração da AME foi observado quando eletrolisada no mesmo potencial sem a geração de peróxido de hidrogênio. A formação de subprodutos de degradação foi observada em todas as eletrólises realizadas, porém, não quantificados.
- •A identificação de subprodutos foi possível através da realização da técnica da cromatografia gasosa com espectrometria de massa. A formação do subproduto (A) de nome 2-Amino-4-isopropilamino-6-metiltio-1,3,5-triazina (*m/z* 199) foi o produto de degradação mais presente em todas eletrólise realizadas. Este mesmo subproduto, também fora identificado quando realizado os ensaios de degradação química, analisadas por ESI.
- A melhor resolução para a identificação dos demais subprodutos foi obtida na eletrólise realizada no potencial de -0,9 V *vs* Ag/AgCl, no tempo 5 minutos de uma eletrólise de 120 minutos. Os subprodutos (A) e a(F) conhecida por prometrina, foram identificado pelo banco de dados da NIST, com mais de 90 % de confiabilidade.
- A técnica de cromatografia iônica (CI), também auxiliou na identificação dos subprodutos de Degradação da AME, a formação de nitrato (NO₃⁻) e nitrito (NO₂⁻) foram monitorados. A presença nitrato foi visualizada durante todas as eletrólises, porém, era se tornava mais acentuada quando não era possível detectar o nitrito, fato este que poderia explicar o rompimento do anel durante as eletrólises. O nitrogênio do anel tende a formar nitrito para

ser oxidado a nitrato, já que as aminas presentes fora do anel são oxidadas diretamente a nitrato, o que justifica a formação do subproduto de massa 133 m/z, identificado por ESI.

- A técnica de CI, desta maneira também pode contribuir com a identificação de possíveis subprodutos de degradação da AME e de possíveis subprodutos de degradação.
- Através das diversas ferramentas utilizadas para identificação de subprodutos vias os processos químico/eletroquímico foi possível descrever uma possível rota de degradação para AME. Este trabalho tem muito ainda a ser explorado futuramente, a proposta é continuar e verificar como ocorre a degradação natural no solo, e verificar se é possível encontrar alguns destes subprodutos identificados. Um estudo para verificar as toxicidades destes intermediários, também seria necessário.

Referências

- ÚNICA União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. Noticias: Moagem da safra 2009/2010 cresce 7,32%. 2010. Disponível em <<u>http://www.unica.com.br/noticias</u>>. Acesso em 12 abr. 2010.
- ÚNICA União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. História da Cana. 2004. Disponível em: <<u>http://www.portalunica.com.br/memoria/cana.jsp</u>>. Acesso em 25 ago. 2007.
- 3. AGROBYTE. Noticias: História da Cana de Açucar no Brasil. 2006. Disponível <<u>http://www.agrobyte.com.br/cana</u>>. 2006. Acesso em 11 out. 2006.
- 4. Camara, G.M.; Oliveira, E.A. Produção da cana-de-açúcar. Piracicaba, 1993.
- Camargo, O. A.; Moniz, A. C.; Jorge, J. A.; Valadares, J. M. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas : Instituto Agronômico, 1986. 94 p. (IAC. Boletim Técnico, 106).
- Camargo, O. A.; Valadares, J. M. A. S.; Berton, R. S.; Teófilo Sobrinho, J.; Menk, J. R. F. Alteração de características químicas de um latossolo vermelho-escuro distrófico pela aplicação de vinhaça. Campinas: Instituto Agronômico, 1987. 23 p. (IAC. Boletim Científico, 9).
- Ronchi, C.P.; Silva. A.A.; Miranda, G.V.; Ferreira, L.R.; Terra, A.A. *Planta Daninha* Viçosa-MG, 2002, 20, 311.
- 8. Conceição, M.Z. *Segurança nas aplicações de herbicidas*. In: Congresso Brasileiro Ciência das Plantas Daninhas, Foz do Iguaçu, **2000**, 46, Anais.
- Silva, S. C. Brasil é o quarto maior consumidor de agrotóxicos. O Estado de São Paulo, 18 de julho de1999, p. A16, Geral Ambiente.
- 10. <<u>http://chemfinder.cambridgesoft.com/result.asp></u> acessado em 12/10/2006 as 23h:15min.
- 11. <u><http://www.upf.br/rbherbicidas></u> acessado em 11/10/2006 as 00h:00min.
- 12. Jonatan, T. Introduction of environmental studies. 3rd ed. New York: Saunders College, 1989. 304 p.

- 13. Laboratório Vegetal do Ministério da Agricultura, GARP, ANDEF. *Roteiro para Validação de Metodologia Analítica Visando a Determinação de Resíduos de Pesticidas*, versão 1, **1997.**
- 14. Lara, W.H. & Batista, G.C., Pesticidas. *Química Nova*, **1992**,15, 161.
- 15. Machado, S.A.S; Avaca, L.A; Mazo, L.H. R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente 2005, 15, 62.
- Severn, David J.; Bollard, Gary.; Cheng, H.H. Pesticides in the soil environmental: processes, impacts, and modeling. Madison: Soil Science Society of America, 1990, 13, 467. (SSSA Book Series, 2)
- 17. WSSA. Weed Science Society of America. *Herbicide Handbook*. 7th ed. Champaign, 1994.p. 10-59
- Esser, H. O.; Dupuis, G.; Ebert, E.; Marco, G.; Vogel, C. In *Herbicides: Chemistry, degradation and mode of action*, P. C. Kearney and D. D. Kaufman eds., New York, **1985**; v 1, Cap 2, p129
- 19. Rodrigues, N.B.; Almeida, F. S. Guia de herbicida. Ed. Agris. Londrina- PR. 1998
- 20. Ávila, J. C.; Melhorança, A. L. Soc. Entomol. Brasil, 1999, 28 339.
- Da Costa, M.A. Biodegradação de 14C-ametrina em areia quartzosa com adição de palha de cana e solo rizosférico. Piracicaba, 1992. 107p. Dissertação (Mestrado) Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.
- Ochi, B. C.; Brito, V. F.; Medeiros A. C. "Avaliação da Contaminação de Águas Superficiais por Herbicidas e Nutrientes e em Áreas com o Cultivo de Cana-de-Açúcar no município de Iracemápolis, SP, Brasil", Centro Superior De Educação Tecnológica – CESET, Unicamp 2006
- 23. Fao. Revised Guidelines on environmental criteria for the registration of pesticides. *Food and Agricultural Organization of the United Nations*. Rome, December, **1989**. p.51.
- 24. Foloni, L.L. Siembra Directa em El Cono Sur. Montevideo, p.19-42, 2001.
- 25. Fazuoli, L.C.; *Instruções agrícolas para as principais culturas econômicas*. Campinas: Instituto Agronômico, **1998**. p.59-63. (Boletim, 2000).

- 26. Ferracini, Vera L. et al. Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina (PE) e Juazeiro (BA). *Pesticidas. Revista Ecotoxicológica e Meio Ambiente*, Curitiba, v.11, p.1-16, jan./dez., 2001
- 27. Luiz, A .J.B; Neves, M.C; Dyna, J.F. Implicações Potenciais na Qualidade das Águas Subterrâneas das Atividades Agrícolas da Região Metropolitana de Campinas. Jaguariúna: EMBRAPA – ISSN 1516.4674, 2004. 33 p. (Boletim 25)
- 28. Resolução CONAMA 357, 17 de março de 2005
- 29. Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L.T.; Duran, N.; Peralta-Zamora, P. *Química Nova* **2000**, *23*, 504.
- 30. Baird C. Quimica Ambiental. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2001.
- 31. Mininni G, Sbrilli A, Guerriero, Rotatori, M. Chemosphere 2004, 45, 1337.
- 32. G. Tchobanoglous, F. L. Burton, McGraw-Hill, Wastewater Engineering 1991.
- 33. K. Rajeshwar, J. Ibañez, Environmental Electrochemistry, Academic Press, 1997.
- 34. Shen, Y.; Ku, Y.; Lee, K. Wat. Res. 1995, 29, 907.
- 35. Masten, S. J.; Davis, S. H. R. Environ. Sci. Technol 1994, 28,180A.
- 36. Archibald, F.; Roy-Arcand, L. Ozone: Sci. Eng. 1997, 6, 549.
- 37. Hirvonen, A.; Tuhkanen, T.; Kalliokoski, P. Wat. Sci. Tech. 1996, 33, 67.
- 38. Grimm, J.; Bessarabov, D.; Sanderson, R. Desalination. 1198, 3, 285.
- Amadelli, R.; Bonato, T.; De Battisti, A.; Velichenko, A.; Babak, A. Proc. -Electrochem. Soc. 1998, 97.
- 40. Lin, S.; Gurol, M. D. Wat. Sci. Tech. 1996, 34, 57.
- 41. Cammarota, M. C.; Sant'Anna, G.L. Environ. Technol. 1992, 13, 65.
- 42. Knapp, J.S.; Zhang, F.; Tapley, K. J. Chem. Tech. Biotechnol. 1997, 69, 289.
- 43. P. M. Braile, J. E. W. A. Cavalcanti, *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*, CETESB, **1993**.
- 44. Trasatti, S.; *Electrochimica Acta*, **2000**, *45*, 2377.

- 45. Correa-Lozano, B.; Comninellis, Ch.; De Battisti, A.; J. Appl. Electrochem. 1997, 27, 970.
- 46. Fugivara, C. S.; Sumodjo, P. T. A.; Cardoso, A. A.; Benedetti, A. V.; *The Analyst.* **1996**, *121*, 541.
- 47. Hine, F.; Yasuda, M.; Iida, T.; Ogata, Y.; Electrochimica Acta 1986, 31, 1389.
- 48. Comninellis, Ch.; in *Environmental Oriented Electrochemistry*; C.A.C. Sequeira (Ed.); *Elsevier*. **1994**, 77.
- 49. Savall, A.; Chimia. 1995, 49, 23.
- 50. Simond, Oo.; Schaller, V.; Comninellis, Ch.; Electrochimica Acta 1997, 42, 2009.
- 51. Ragnini, C. A. R.; Di Iglia, R. A.; Bertazzoli, R.; Quím. Nova 2001, 24; 252.
- 52. Beati, A. A. G. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil, **2007**
- 53. Forti, J. C.; Nunes, J. A.; Lanza, M. R. V.; Bertazzoli, R. J. Applied Electrochemistry; 2007, 37, 527.
- 54. Forti, J. C.; Rocha, R. S.; Lanza, M. R. V.; Bertazzoli, R.; *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 601, 63
- 55. Rocha, R. S.; Beati, A. A. G. F.; Oliveira, J. G.; Lanza, M. R. V. Quim. Nova, 2009, 32, 354.
- 56. Beati, A. A. G. F.; Rocha, R. S.; Oliveira, J. G.; Lanza, M. R. V. Quim. Nova 2009 32, 125.
- 57. Harrington, T. e Pletcher, D. J. Electrochem. Soc., 146 (8) 2983 2989 (1999).
- 58. Wendt, H. Electrochim. Acta, 39 (11/12) 1749 1756 (1994).
- 59. Proceedings of the DE NORA S.p.A. In the 75th Anniversary of its Foundation; Venice 4th, 5th and 6th of May/1998
- 60. Savall, A.; Chimia, 49, 23-27, 1995.a
- Vielstich, W.; Fuel Cells Modern Processes for the Electrochemical Prodution of Energy; Verlag Chem., GmbH 1970; 501 p.
- 62. Berger, C.; Handbook of Fuel Cell Technology; Prentice-Hall Inc. 1968; 607 p.

- Bagotskii, V. S. e Vasil'ev, Yu. B.; *Fuel Cells Their Electrochemical Kinetics*; Consultants Bureau **1966**; 120 p.
- 64. Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Modé, D. F.; Chemosphere 2002, 48, 385.
- 65. Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Paterlini, W. C.; Water Sci. Technol. 2004, 49, 195
- 66. Trovó, A. G.; Villa, R. D.; Nogueira, R. F. P.; Quim. Nova 2005, 28, 847
- Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A.; Oliveira, M. C.; Villa, R. D.; *Quim. Nova* 2007, *30*, 400.
- 68. Villa, R. D.; Silva, M. R. A.; Nogueira, R. F. P. Quim. Nova 2007, 30, 1799.
- 69. Melo, S. A. S.; Trovó, A. G.; Beautits, I. R.; Nogueira, R. F. P. Quim. Nova 2009, 32, 188.
- 70. Nogueira, R. F. P.; Silva, M. R. A.; Trovó, A. G.; Sol. Energy 2005, 74, 384.
- 71. Paterlini, W. C.; Nogueira, R. F. P.; Chemosphere 2005, 58, 1107
- 72. Bigda, R. J.; Chem. Eng. Prog. 1995, 12, 62.
- 73. *Brasil terá produção recorde de cana-de-açúcar em 2009*, publicado em 16 de dezembro de 2009 por: <<u>http://ultimosegundo.ig.com.br/noticias</u>> acessado em 07/01/2010 às 15h:05min.
- 74. Produção de cana-de-açúcar em 2009 deve ser recorde, publicado em 29 de dezembro de 2009 por: br/>acessado">http://www.noticiasagricolas.com.br/>acessado em 07/01/2010 às 15h:35min.
- 75. Produção de cana-de-açúcar baterá recorde em 2009, informa Conab, publicado em 14 de outubro de 2009 por: http://www.folha.uol.com.br/emcimadahora acessado em 07/01/2010 às 16h:40min.
- 77. Mascolo, G.; Lopez, A.; James, H.; Fielding, M. Wat. Res. 1994, 28, 2499.
- 78. Lopez, A.; Mascolo G.; Tiravanti, G; Passino, R. Water Science and Technology, **1997**, 35, 129.
- 79. Schroeder, H. Fr. Environmental Monitoring and Assessment. 1997, 44, 503.

- Farre, M.; Fernandez, J.; Paez, M.; Granada, L.; Barba, L.; Gutierrez, H.M.; Pulgarin, C.; Barcelo, D. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2002, *373*, 704.
- Azenha MEDG, Burrows HD, Canle M, Coimbra R, Fernandez MI, Garcia MV, Peitado MA, Santaballa J. A. *Journal of Physical Organic Chemistry* 2003, *16*, 498.
- Stipicevic S, Fingler S, Zupancic-Kralj L, Drevenkar V. *Journal of Separation Science*. 2003, 26, 1237.
- 83. Gao, Naiyun; Chu Wenhai; Zhao, Dandan; Xu, Bin; Zhao, Jianfu. 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedial Engineering, iCBBE, 2 nd International 2008, p.3575-3578.
- 84. Wang Qq, Lemley At. Journal Of Environmental Science And Health Part B-Pesticides Food Contaminants And Agricultural Wastes, **2006**, 41, 223.
- 85. Ormad, M.P.; Miguel, N.; Claver, A.; Matesanz, J.M.; Ovelleir, J.L. *Chemosphere* 2008, 71, 97.
- Be Souza, Djaine; De Toledo, Renata A.; Galli, Andressa; Salazar-Banda, Giancarlo R.;
 Silva, Maria R. C.; Garbellini; Gustavo S.; Mazo, Luiz H.; Avaca, Luis; Machado, Sergio A.
 S. Analytical and Bioanalytical Chemistry 2007, 387, 2245.
- 87. Rebelo, S. L. H. et al. Catalytic oxidative degradation of *s*-triazine and phenoxyalkanoic acid based herbicides with metalloporphyrins and hydrogen peroxide: Identification of two distinct reaction schemes. *Journal of Molecular Catalysis A*. **2009**, *297*, 35.
- 88. Gao, N. et al. Ametryn degradation in the ultraviolet (UV) irradiation/hydrogen peroxide (H₂O₂) treatment. *Journal of Hazardous Materials* 2009, *164*, 640.
- 89. Xu, B. et al. Ametryn degradation by aqueous chlorine: Kinetics and reaction influences. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, *169*, 586.
- 90. Gallaed, H.; De laat, J. Chemosphere, 2001, 42, 405.
- Solomons, T. W. Graham. Química Orgânica. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982. 2 v, 7ª Ed.