

**MCR-ALS APLICADO NO MONITORAMENTO QUANTITATIVO DO PROCESSO DE ELETRODEGRADAÇÃO DA ATRAZINA USANDO ESPECTROS UV: RESULTADOS COMPARATIVOS COM HPLC-DAD COMO UM MÉTODO DE REFERÊNCIA****Thálisson S. Souza<sup>a</sup>, Hudson G. Zanin<sup>b</sup>, Alfredo Peterlevitz<sup>b</sup>, Vitor Baranauskas<sup>b</sup>, Gilmare A. da Silva<sup>c</sup>, César Reis<sup>a</sup>, Efraim L. Reis<sup>a</sup> e Reinaldo F. Teófilo<sup>a,\*</sup>**<sup>a</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36570-900 Viçosa – MG, Brasil<sup>b</sup>Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação, Universidade Estadual de Campinas, 13083-852 Campinas – SP, Brasil<sup>c</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciência Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, 35400-000 Ouro Preto – MG, Brasil

Recebido em 22/06/2015; aceito em 05/10/2015; publicado na web em 22/01/2016

MCR-ALS APPLIED TO THE QUANTITATIVE MONITORING OF THE ELECTRODEGRADATION PROCESS OF ATRAZINE USING UV SPECTRA: COMPARATIVE RESULTS WITH HPLC-DAD AS A REFERENCE METHOD. Electrodegradation of atrazine in water was performed using homemade (*PA* and *PB*) and purchased (*PC*) boron-doped diamond anodes. The degradation was monitored off-line by analyzing total organic carbon and high performance liquid chromatography with diode array detector (HPLC-DAD) and at-line by UV spectroscopy. The spectra were recorded every 2 min. The rank deficiency problem was resolved by assembling an augmented column-wise matrix. HPLC was employed to separate the original and byproducts degradation components. Aiming the same goal, multivariate curve resolution – alternating least squares (MCR-ALS) was applied to resolve the UV spectroscopic data. Comparison between HPLC and MCR-ALS separations is presented. By using MCR-ALS the spectra of atrazine and two byproducts were successfully resolved and the resulted concentration profiles properly represented the system studied. The ALS explained variance ( $R^2$ ) for *PA*, *PB* and *PC* was equal to 99.99% for all of them and the lack of fit for *PA*, *PB* and *PC* were 0.39, 0.34 and 0.54 respectively. The correlation ( $R$ ) between the recovered and pure spectra were calculate for each electrodegradation, validating the MCR-ALS results. The average  $R$  was equal to 0.997. The spectral and concentration profiles described with this new approach are in agreement with HPLC-DAD results. The proposed method is an alternative to classical analyses for monitoring of the degradation process, mainly due to the simplicity, fast results and economy.

Keywords: electrodegradation; boron-doped diamond; atrazine; Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares; MCR-ALS.

**INTRODUÇÃO**

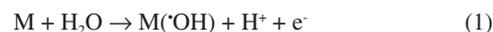
Estima-se que o incremento no consumo de produtos químicos seja de aproximadamente 2,6 milhões de toneladas por ano. Desta quantidade, 85% é usada exclusivamente na agricultura.<sup>1</sup> Dentre os insumos químicos usados na agricultura, o consumo de pesticidas alcançou em 2005 a marca de aproximadamente 5,8 milhões de toneladas e este consumo tem crescido tanto nos países desenvolvidos como nos países em desenvolvimento. Neste contexto, o Brasil é o maior consumidor mundial de agrotóxicos, seguido pelos Estados Unidos.<sup>1-4</sup> Entretanto, o uso intenso de pesticidas leva à contaminação do ambiente, como mostrado em vários estudos.<sup>1-9</sup>

Dentre os diversos pesticidas empregados e encontrados no meio ambiente destaca-se a atrazina, que é um herbicida amplamente usado em plantações de milho, cana-de-açúcar e sorgo. A atrazina, um dos nomes comerciais para 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, é o pesticida da classe das triazinas mais utilizado no mundo, com consumo anual de aproximadamente 80 toneladas nos USA e 100 toneladas Brasil.<sup>10-12</sup> Por conter cloro em sua estrutura, a atrazina e seus metabólitos são substâncias capazes de causar desregulação endócrina em humanos e ser tóxico também para microorganismos. Além disso, por ter baixa taxa de biodegradação em água é considerado uma composto persistente.<sup>10,13,14</sup> Em outubro de 2000 uma diretiva da União Europeia incluiu a atrazina em uma lista de 76 substâncias poluentes prioritárias e seu uso foi banido em diversos países.<sup>15-17</sup>

Os tratamentos convencionais de água não são capazes de

eliminar totalmente esses compostos, o que faz com que eles estejam presentes na água distribuída para consumo humano.<sup>6,8,9,18,19</sup> Portanto, a integração de tratamentos de águas residuais convencionais com tecnologias avançadas, tais como processos oxidativos avançados (AOP) e processos oxidativos avançados eletroquímicos (EAOP) é de grande interesse, uma vez que o lançamento de contaminantes emergentes nos rios, nos ribeirões, nas lagoas e no mar não é aceitável.

Há na literatura diversos estudos de eliminação da atrazina em matrizes aquosas, dentre eles aplicações com oxidação catalítica,<sup>20</sup> AOP<sup>21-23</sup> e EAOP.<sup>23-25</sup> A EAOP é considerada uma das mais promissoras técnicas de oxidação avançada. Ela se baseia na destruição de poluentes presentes na matriz contaminada a partir de radicais hidroxila gerados por meio da hidrólise da água, que ocorre na superfície do anodo (Equação 1).<sup>26-28</sup>



em que  $M(\cdot OH)$  é o radical hidroxila adsorvido no anodo  $M$  ou próximo à sua superfície.

Diversos materiais podem ser usados como anodo na EAOP, no entanto, o material que mais tem recebido atenção dos cientistas na última década é o diamante dopado com boro (BDD).<sup>26,28</sup> O BDD é um material que exhibe várias propriedades tecnologicamente importantes que o distinguem de eletrodos convencionais, como por exemplo: estabilidade à corrosão, superfície inerte, eficiência de geração de radical hidroxila, além de inúmeras outras.<sup>28</sup>

Em estudos de eletrodegradação de compostos orgânicos, a solução precisa ser analisada por métodos analíticos globais tais como as

\*e-mail: rteofilo@gmail.com

análises de carbono orgânico total (TOC) e/ou demanda química de oxigênio (COD) para verificar a evolução da mineralização.<sup>29-32</sup> Em muitos estudos, monitora-se seletivamente o composto alvo e seus subprodutos.<sup>33,34</sup> Neste último caso, técnicas de extração e separação são frequentemente empregadas.<sup>35</sup> Entretanto, estes procedimentos são muitas vezes morosos e geralmente não permitem monitorar continuamente o processo oxidativo, visto que é necessária a extração e/ou pré-concentração, seguidos pela separação. A cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD) ou outro tipo de separação e detecção tem sido empregadas.<sup>34,36,37</sup> Além das desvantagens da morosidade no preparo da amostra e separação, os métodos cromatográficos são complexos e o custo da análise e manutenção do instrumento são relativamente altos.

Por outro lado, uma das características atrativas da maioria dos compostos orgânicos é a capacidade de absorver radiação na região ultravioleta e/ou visível (UV/Vis). No entanto, espectros UV/Vis possuem baixa seletividade, uma vez que, em misturas, a sobreposição espectral é muitas vezes um sério inconveniente.<sup>38</sup> Essa questão pode ser compensada utilizando métodos quimiométricos para resolver e identificar espécies presentes que apresentam sobreposição de sinais analíticos.<sup>39,40</sup> Dentre os métodos quimiométricos usados para resolver sinais destacam-se os métodos de resolução multivariada de curvas (MCR).<sup>38,39,41-43</sup>

A meta dos métodos MCR é decompor matematicamente uma resposta instrumental de uma mistura de sinais sobrepostos em contribuições puras de cada componente envolvido no sistema estudado. Esses métodos recuperam valores de concentrações relativas e os espectros puros dos componentes relacionados a tais concentrações a partir de uma matriz de dados que contém os valores para as variáveis analisadas.<sup>39,42,43</sup> Ao contrário dos métodos de regressão multivariada como a dos quadrados mínimos parciais (PLS), do PLS multidimensional (*N*-PLS) e variantes de dados multimodais desdobrados com o PLS desdobrado (UPLS), os métodos MCR possuem a vantagem de segunda ordem.<sup>44</sup> Esta vantagem, em princípio, permite encontrar o sinal e a concentração relativa tanto do analito como de componentes inesperados e/ou desconhecidos presentes na mesma amostra, que podem ou não estarem interferindo no sinal do analito.<sup>45</sup> Algoritmos que fornecem a vantagem de segunda ordem são: (1) análise dos fatores paralelos (PARAFAC);<sup>46,40</sup> (2) método generalizado de aniquilação de posto (GRAM);<sup>47</sup> (3) decomposição trilinear direta (DTLD);<sup>43</sup> (4) análise dos fatores por janelas (WFA);<sup>48</sup> (5) projeções latentes envolvendo heurística (HELP);<sup>49</sup> (6) análise dos vetores paralelos (PVA);<sup>50</sup> análise da transformação dos fatores por alvo iterativo (ITTFA);<sup>51</sup> resolução multivariada de curvas com quadrados mínimos alternantes (MCR-ALS);<sup>39,40,42,43</sup> entre outros. Os métodos iterativos são frequentemente os mais usados devido à flexibilidade, não requerem uma hipótese do modelo e possuem habilidade para manipular diferentes tipos de estrutura de dados e problemas químicos.<sup>42</sup> O método de resolução multivariada de curvas mais aplicado atualmente é o MCR-ALS devido à sua simplicidade e capacidade de resolução.<sup>39,42,43</sup>

O objetivo desse trabalho foi realizar a eletrodegradação de diversas soluções aquosas sintéticas de atrazina empregando anodos de BDD e executar e comparar o monitoramento das eletrodegradações por dois diferentes métodos analíticos seletivos, um empregando espectros UV analisados pelo método MCR-ALS e outro empregando a separação via HPLC-DAD como um método de referência.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Eletrodo BDD

Filmes de BDD foram crescidos sobre dois substratos de nióbio

(doados pela CBMM), denominados placas *PA* e *PB*, ambas com dopagem de 10000 ppm usando deposição de vapor químico com filamento quente (HFCVD) e dimensões de 25×25 mm. Estas placas foram crescidas no Laboratório de Nanoengenharia e Diamantes da Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação/Unicamp. As caracterizações foram realizadas conforme Teófilo *et al.* e os filmes de diamantes apresentaram ausência de carbono sp<sup>2</sup> e microrrachaduras, aderência ao substrato e condutividade elétrica.<sup>52,32</sup> Um filme, identificado como *PC*, adquirido junto à empresa Adamant Technologies com dopagem de 8000 ppm de boro com dimensão de 10×10 mm crescido sobre substrato de silício policristalino, também foi utilizado.

### Reagentes

Todas as soluções foram preparadas em laboratório utilizando água ultrapura. A atrazina foi adquirida junto à Sigma Aldrich com 99% de pureza. O sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) com 98% de pureza foi adquirido junto à Impex. Foi utilizada acetoneitrila (JT Barker) grau HPLC na análise cromatográfica.

### Soluções degradadas

Para as placas *PA* e *PB*, o volume total de solução foi de 250 mL e o tempo de degradação foi de 5 h. Para a placa *PC* o volume da solução foi de 100 mL e o tempo de degradação foi de 8 h. O volume e tempo das placas *PA* e *PB* foram diferentes da placa *PC*, pois as áreas das primeiras eram maiores. As concentrações eletrodegradadas foram: 10 e 5 ppm para a placa *PA*, 20 e 30 ppm para a placa *PB* e 12 e 28 ppm para o filme *PC*. As soluções degradadas pelas placas *PA* e *PC* foram preparadas em solução de eletrólito, usando 5 g/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As soluções degradadas pela placa *PB* foram preparadas utilizando água que passou pelo processo de tratamento secundário da estação de tratamento de água da Universidade Federal de Viçosa (antes da etapa de cloração), *i.e.*, não houve adição de eletrólito. O experimento sem a adição de eletrólito foi realizado para verificar o potencial da eletrodegradação em uma solução de baixa condutividade. A adição de eletrólito, embora importante em eletrodegradação, é indesejado em algumas aplicações, como no tratamento de água para o consumo humano ou o tratamento de água residuária para descarte em rios. Além disso, a adição de eletrólito aumenta o custo do tratamento.

Alíquotas de 15 mL foram retiradas nos tempos 0; 100; 150; 200; 250 e 300 min. para as placas *PA* e *PB*. Alíquotas de 7 mL foram retiradas nos tempos 0; 120; 240; 360 e 480 min. para a placa *PC*.

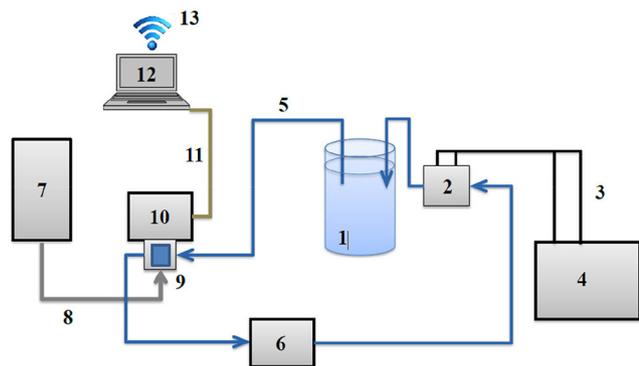
### Célula eletroquímica

Uma célula para eletrodegradação em fluxo tipo filtro-prensa foi utilizada.<sup>53</sup> A célula possui o formato cilíndrico e as vedações foram realizadas com rosqueamento ou anel de vedação. Os contatos elétricos foram feitos sobre tarugos metálicos, sendo que um deles foi colocado em contato com a placa de diamante (anodo). Um dos tarugos era de aço inox AISI 304 e foi usado como catodo. A distância entre o anodo e o catodo foi de aproximadamente 5 mm. O volume total da célula foi de aproximadamente 4,5 mL e a área disponibilizada para eletrodegradação de 0,8 cm<sup>2</sup>.

### Sistema para a eletrodegradação

A eletrodegradação foi executada, durante 8 h, usando uma fonte de corrente contínua com densidade de 30 mA cm<sup>-2</sup>. Um sistema em fluxo foi montado utilizando-se mangueiras de silicone e uma bomba peristáltica. O fluxo foi mantido em aproximadamente 20 mL min<sup>-1</sup>. Um volume de 100 mL de solução foi armazenado em béquer e

agitado usando um agitador magnético. Alíquotas de 7 mL foram retiradas a cada duas horas para análise de TOC e HPLC-DAD. A Figura 1 representa a montagem do sistema.



**Figura 1.** Esquema de montagem do sistema de eletrodegradação: (1) bêquer contendo a solução do agrotóxico sob agitação magnética; (2) célula eletroquímica; (3) fios conectores condutores de eletricidade; (4) fonte de tensão de corrente contínua; (5) mangueiras de silicone que conduzem a solução circulante; (6) bomba peristáltica; (7) fonte de radiação UV/Vis; (8) cabo de fibra óptica; (9) cubeta de análise em fluxo; (10) espectrofotômetro; (11) cabo USB; (12) notebook e (13) conexão de internet wireless para compartilhamento dos dados

### Monitoramento do processo

Um espectrofotômetro Ocean Optics USB4000 Miniature Fiber Optic Spectrometer foi utilizado para monitoramento contínuo das eletrodegradações. Uma cubeta para análise em fluxo foi usada durante as análises e uma bomba peristáltica ficou dedicada para fazer o transporte da solução em processo de degradação. Os espectros na região UV/Vis foram obtidos continuamente a cada minuto. A região espectral investigada foi de 179 a 890 nm com incremento de 0,166 nm, obtendo-se valores de absorvância para 3648 comprimentos de onda. Os espectros foram integrados a cada 3,8 ms e armazenados a cada dois minutos. Os espectros foram salvos separadamente em arquivos com formato “.txt” pelo *software* SpectraSuite Spectroscopy Operating. Em seguida, cada arquivo foi importado diretamente para o ambiente computacional MATLAB (Mathwork Inc., versão 7.9) por um algoritmo desenvolvido no Laboratório de Instrumentação e Quimiometria, da Universidade Federal de Viçosa (UFV). O algoritmo desenvolvido importou em tempo real os arquivos e os organizou gerando uma matriz de dados, pronta para os tratamentos quimiométricos subsequentes. Além disso, o algoritmo disponibilizou, remotamente, a visualização contínua da análise, fornecendo-nos condições para o monitoramento do processo analítico e tomadas rápidas de decisões.

As análises de TOC foram realizadas em um instrumento Shimadzu TOC 5000A Analyser, o qual segue o princípio da oxidação térmica catalítica. As amostras foram filtradas com filtros de 0,22 mm e, em seguida, injetadas no instrumento. O gás carreador foi o oxigênio a um fluxo de 150 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura do forno foi de 680 °C. A platina foi usada como catalisador na reação de combustão. A detecção do sistema TOC foi realizada por infravermelho. A calibração do analisador foi realizada com padrões de hidrogenoftalato de potássio (99,5%, Merck) e bicarbonato de sódio (99,7% Synth) para carbono total (TC) e carbono inorgânico (IC), respectivamente. A diferença entre as análises de TC e IC forneceu o TOC da amostra.

Para as análises cromatográficas no HPLC utilizou-se um instrumento SHIMADZU Promenience, equipado com injetor automático e detector de arranjo de diodos (DAD). A coluna utilizada foi de fase

reversa C18 (SHIMADZU). A eluição foi isocrática com acetonitrila/água 50/50 %v/v e fluxo de 0,5 mL/min.<sup>54</sup>

### Resolução multivariada de curvas com quadrados mínimos alternantes (MCR-ALS)

Os dados do monitoramento foram arranjados em uma matriz  $D_{ij}$ , em que as linhas  $i$  são o número de espectros armazenados durante o tempo do processo de degradação e as colunas  $j$  são as variáveis instrumentais. A decomposição MCR-ALS da matriz  $D$  foi realizada de acordo com a Equação 2.

$$D = CS^T + E \quad (2)$$

em que  $C$  representa a matriz dos perfis de concentração relativos dos componentes puros presentes nas misturas e ativos no espectro,  $S$  representa a matriz com os sinais puros dos componentes presentes na misturas e  $E$  representa a matriz de resíduos.

O MCR-ALS resolve iterativamente a Equação 2 usando o algoritmo de quadrados mínimos alternantes. Para o algoritmo ser iniciado, é necessário conhecer o posto químico  $h$  da matriz  $D$  e os espectros ou concentrações estimadas dos componentes puros. Como na maioria das vezes não se conhece nem a concentração nem os espectros dos componentes espectroativos presentes na mistura, uma boa estimativa para  $h$  é realizada empregando o algoritmo de decomposição dos valores singulares (SVD).<sup>55</sup> Para estimar os espectros dos  $h$  componentes, o algoritmo SIMPLISMA foi executado.<sup>56</sup>

O ruído máximo permitido em relação ao espectro médio foi definido como 0,1% para todos os cálculos, as restrições aplicadas foram a não negatividade no espectro e na concentração.

Para aumentar a variabilidade das informações na matriz  $D$ , o procedimento de aumento da matriz foi executado. Neste procedimento, eletrodegradações foram realizadas alterando a concentração em dois níveis para cada placa, conforme Tabela 1. Para cada degradação a um definido valor de concentrações, obteve-se uma matriz  $D_i$ .<sup>57</sup>

A matriz aumentada possui mais informações das fontes independentes que as matrizes individuais. O MCR-ALS foi aplicado sobre a matriz aumentada.<sup>43</sup>

Os cálculos das porcentagens de falta de ajuste e variância explicada foram realizados conforme Marçõ *et al.*<sup>43</sup>

Todos os cálculos foram realizados utilizando o *software* MATLAB. Os algoritmos empregados para executar o cálculo do SIMPLISMA e MCR-ALS foram obtidos da página eletrônica: <http://www.mcrals.info/>. Detalhes sobre os algoritmos utilizados foram publicados por Jamot *et al.*<sup>58</sup> Outros algoritmos necessários para comparar e analisar os resultados foram escritos no laboratório em função .m para MATLAB. Os algoritmos escritos no laboratório e usados neste trabalho estão disponíveis em [www.deq.ufv.br/chemometrics](http://www.deq.ufv.br/chemometrics).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Eletrodegradação da atrazina

A Figura 2A mostra os espectros de absorvância da degradação de uma solução 30 ppm de atrazina no anodo de diamante PB. A Figura 2B mostra os espectros obtidos nos tempos inicial e final da eletrodegradação.

Nota-se uma queda na banda entre 220 e 240 nm e na banda entre 260-280 nm. Este comportamento foi observado nas demais degradações realizadas em concentrações diferentes.

A degradação da atrazina foi executada nos três anodos. A norma do espectro foi monitorada continuamente. A norma das absorvâncias

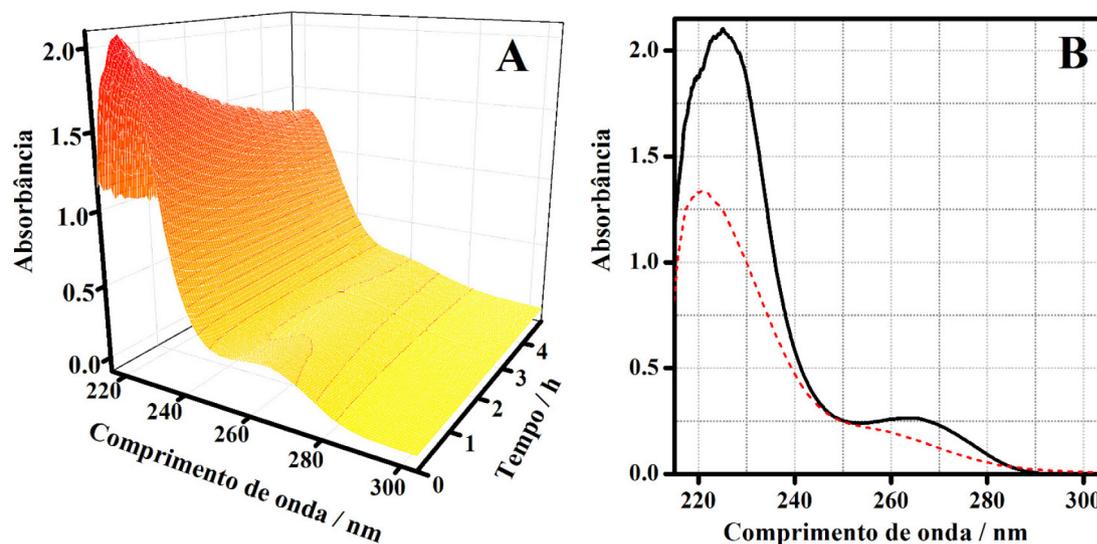


Figura 2. (A) Superfície dos espectros da eletrodegradação da atrazina; (B) espectro inicial (—) e final da eletrodegradação (---)

é definida por:  $\|Absorbância\| = \sqrt{x^T x}$ , em que  $x$  é o vetor do espectro em questão.

Nos resultados observados na Tabela 1 foi nítida a diminuição da norma da absorbância e remoção de TOC ao final de cada eletrodegradação.

Tabela 1. Porcentagem da diminuição da norma de absorbância e TOC das eletrodegradações das soluções de atrazina

Concentrações / ppm	Diminuição da $\ Abs\ $ / %	Remoção de TOC / %
PA		
10	36,1	22,7
5	46,3	11,6
PB		
20	20,0	23,1
30	1,84	14,0
PC		
12	18,6	31,7
28	13,8	14,6

A diminuição da norma não deve ser utilizada como parâmetro da degradação da solução de uma forma geral, visto que os subprodutos com maior absorção podem ser formados ou até mesmo subprodutos inativos na espectroscopia UV. Os valores de TOC indicam que não houve mineralização completa das soluções. Este resultado era esperado uma vez que foi usado um anodo de BDD com uma pequena área disponível e o tempo de eletrodegradação para a área disponível e volume de solução a ser degradado e foi insuficiente para observar uma mineralização completa. No entanto, para este estudo, a completa mineralização não era desejável, uma vez que o objetivo do trabalho é comparar técnicas de monitoramento seletivas e o composto alvo e seus subprodutos precisam estar presentes por um período de tempo. Deste modo o método MCR-ALS foi executado para resolver os sinais sobrepostos nos espectros e os resultados foram comparados com a análise realizada via HPLC-DAD.

## RESOLUÇÃO MCR-ALS

A resolução MCR-ALS foi empregada utilizando o método

da matriz aumentada. Essa estratégia foi usada para minimizar os problemas causados pela deficiência de posto da matriz individual, ou seja, a matriz obtida em uma eletrodegradação a um nível de concentração. Os pares de matrizes individuais foram selecionados utilizando os dados de degradação de uma mesma placa, sendo a concentração o único parâmetro variado entre as eletrodegradações. Os resultados observados na Figura 3 ilustram um conjunto de valores singulares obtidos por meio da decomposição SVD para cada matriz aumentada. Nestes gráficos o número de componentes presentes nas soluções corresponde ao número de valores singulares acima do sinal do ruído.

A partir dos gráficos apresentados na Figura 3, os valores singulares indicam que há pelo menos cinco fontes de variação nos dados para a matriz aumentada das placas PA e PC, enquanto que para a placa PB um estudo com 4, 5 e 6 fontes foi realizado e o resultado mais coerente e com melhor ajuste foi obtido com 6 fontes.

De posse destas informações, aplicou-se o algoritmo SIMPLISMA para gerar os perfis espectrais mais puros das fontes e estas informações foram inseridas no algoritmo MCR-ALS. Foi aplicada a restrição de não negatividade tanto na concentração quanto nos espectros. Os resultados da resolução dos perfis espectrais e das respectivas concentrações das espécies presentes na degradação da atrazina são apresentados na Figura 4.

Em todas as degradações foi possível distinguir principalmente três fontes, sendo uma com maior concentração inicial que corresponde à atrazina. Uma segunda fonte que começa a ser formada no início da degradação e é quase totalmente degradada. E, por fim, uma terceira fonte que começa a ser formada após uma hora e meia de reação e permanece após o tempo total de degradação.

Os resultados obtidos nas degradações das placas PA e PB têm comportamentos semelhantes, embora os intermediários gerados pelas placas PA tenham maiores concentrações relativas. Isso mostra que mesmo na ausência de eletrólito é possível realizar o processo com BDD.

Os parâmetros estatísticos obtidos na resolução MCR-ALS são apresentados na Tabela 2. Os resultados indicaram boa previsão para os perfis espectrais e de concentração das fontes. As estimativas do MCR-ALS indicaram, em termos relativos, baixos valores de erros e um pequeno valor de falta de ajuste dos dados em relação à matriz **D** para todos os anodos. A porcentagem de variância explicada e a correlação entre o espectro puro e o estimado pelo MCR-ALS

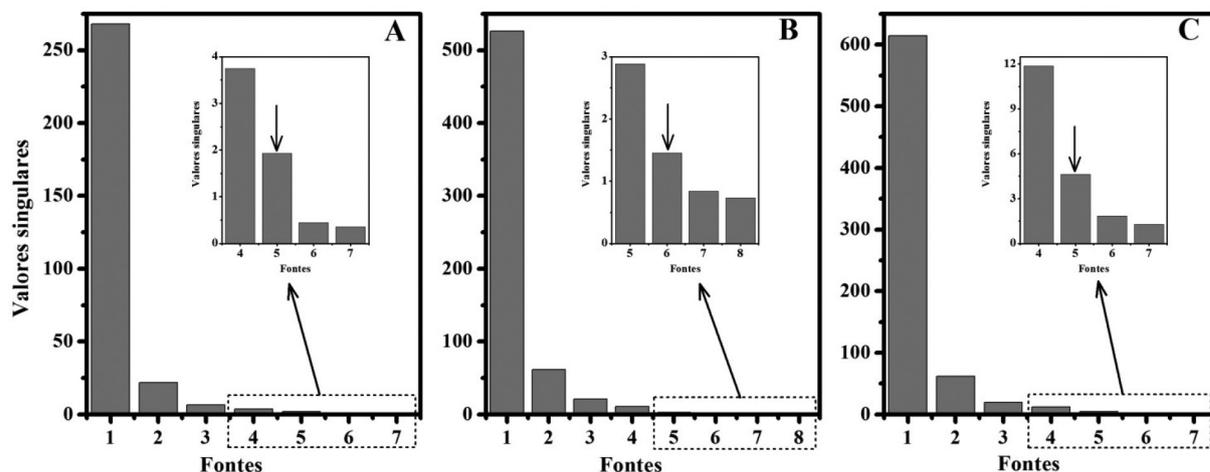


Figura 3. Gráficos dos valores singulares das matrizes aumentadas para degradação de atrazina. A) Matriz aumentada com os dados das soluções 10 e 5 ppm (PA). B) Matriz aumentada com os dados das soluções 20 e 30 ppm (PB). C) Matriz aumentada com os dados das soluções 12 e 28 ppm (PC)

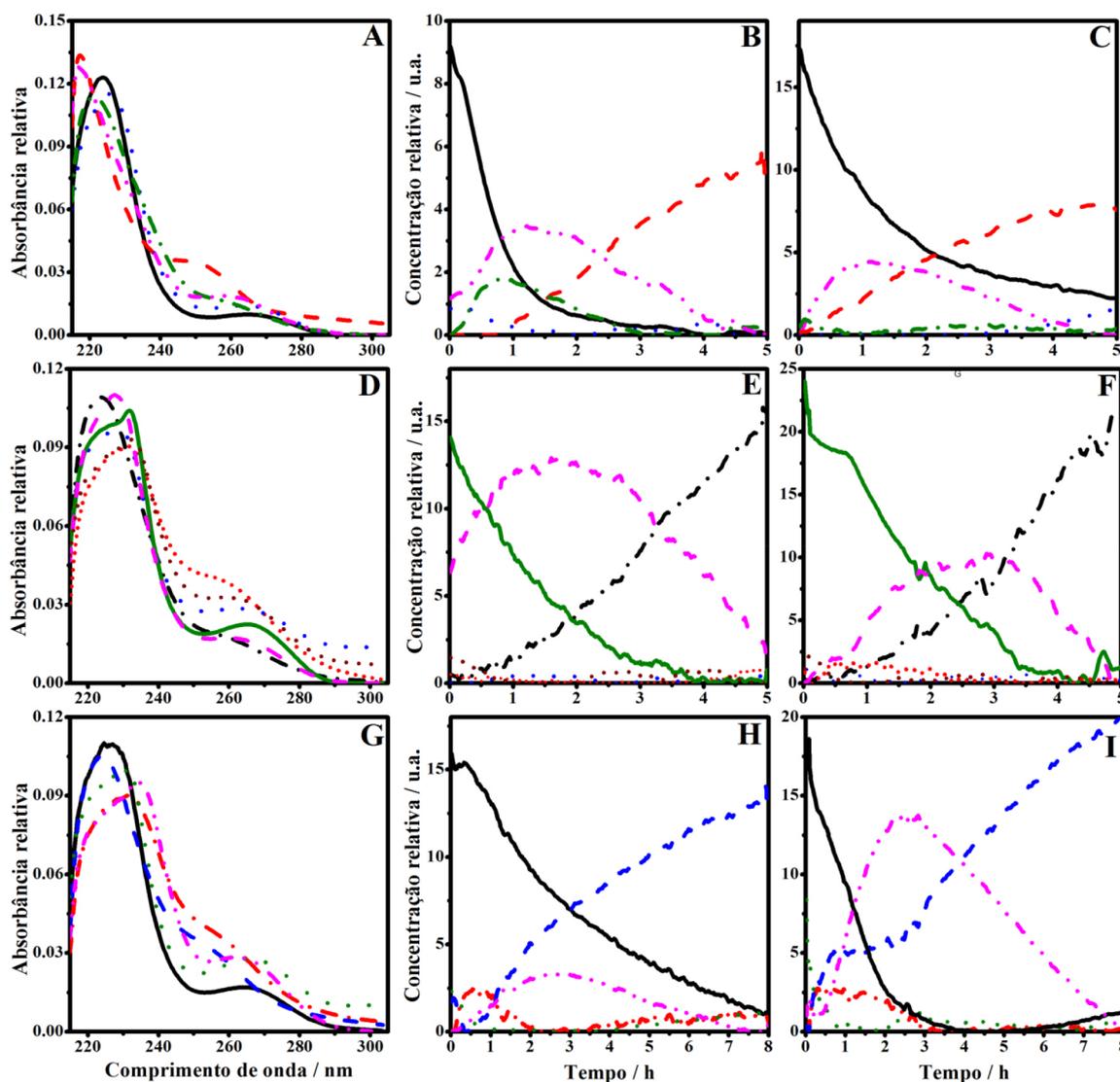


Figura 4. Resolução MCR-ALS obtida para a degradação de atrazina. Perfil espectral para a matriz aumentada com dados das soluções (A) 10 e 5 ppm, (D) 20 e 30 ppm, e (G) 12 e 28 ppm. Perfil de concentrações relativas para as soluções (B) 5 ppm, (C) 10 ppm, (E) 20 ppm, (F) 30 ppm, (H) 12 ppm, e (I) 28 ppm

indicaram ótimos resultados, isso significa que matematicamente o modelo é capaz de explicar o comportamento dos dados através do perfil de concentração pelo perfil espectral, porém essa informação

não garante que as fontes resolvidas são as correspondentes às espécies químicas presentes no sistema.

De acordo com Borràs *et al.*, a degradação de atrazina tem alta

**Tabela 2.** Parâmetros estatísticos obtidos na resolução MCR-ALS das degradações de atrazina para as matrizes aumentadas

Matriz aumentada	Desvio padrão	Falta de ajuste / %	Variância explicada ( $R^2$ ) / %	Correlação ( $R$ )
PA	0,002	0,39	99,998	Atr01: 0,9998
				Atr02: 0,9996
PB	0,004	0,34	99,998	Atr01: 0,9997
				Atr02: 0,9995
PC	0,005	0,54	99,997	Atr01: 0,9994
				Atr02: 0,9876

correlação com uma cinética de pseudo-primeira ordem levando à formação de ácido cianúrico. O mecanismo proposto é apresentado na Figura 5.<sup>25</sup>

Observe que o mecanismo proposto envolve um total de quatro espécies químicas. Esse resultado é coerente com os resultados obtidos pela resolução MCR-ALS deste trabalho.

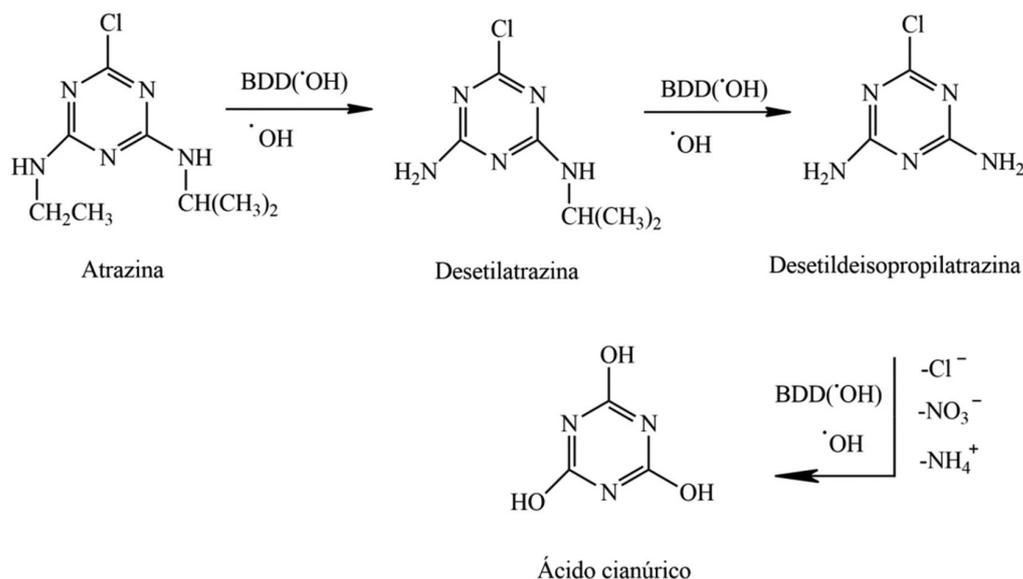
Comparando os dados obtidos pela resolução MCR-ALS com as informações do estudo de Borràs *et al.*, pôde-se elaborar a hipótese baseada nos resultados de separação cromatográfica daquele estudo de que o primeiro subproduto resolvido, que é gerado no início da degradação e é quase totalmente degradado, corresponde a dois compostos, o desetil atrazina e o desetildeisopropilatrastina. Portanto, ambas as espécies foram identificadas como apenas uma. A fonte final, que permanece ao final da degradação, é possivelmente o ácido cianúrico. Este composto é o mais persistente subproduto aromático detectado na degradação da atrazina por AOPs, devido à sua resistência aos radicais  $\cdot\text{OH}$ .<sup>25,59,60</sup>

Após a resolução o espectro da atrazina resolvido foi recuperado e comparado com o espectro inicial da degradação, ou seja, o espectro da atrazina pura. A Figura 6 mostra os espectros recuperado e puro para cada degradação.

Os espectros recuperados foram muito semelhantes aos espectros iniciais em todos os casos, mesmo para a concentração de 28 ppm em que houve menor correlação ( $R$ ), um valor acima de 0,98 foi obtido, mostrando que a resolução MCR-ALS foi satisfatória.

### Separação via HPLC

Para verificar o pontencial do MCR-ALS, a análise por HPLC foi



executada para as mesmas degradações. Os cromatogramas obtidos são apresentados na Figura 7.

Conforme mostrado na Figura 7 e na Tabela 3, alguns subprodutos foram formados em todos os casos, enquanto que outros apenas foram formados ou identificados em algumas degradações. Isso pode estar relacionado às diferenças entre os eletrodos.

Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram os tempos de retenção dos compostos eluídos para cada alíquota em cada degradação e a quantidade removida de atrazina.

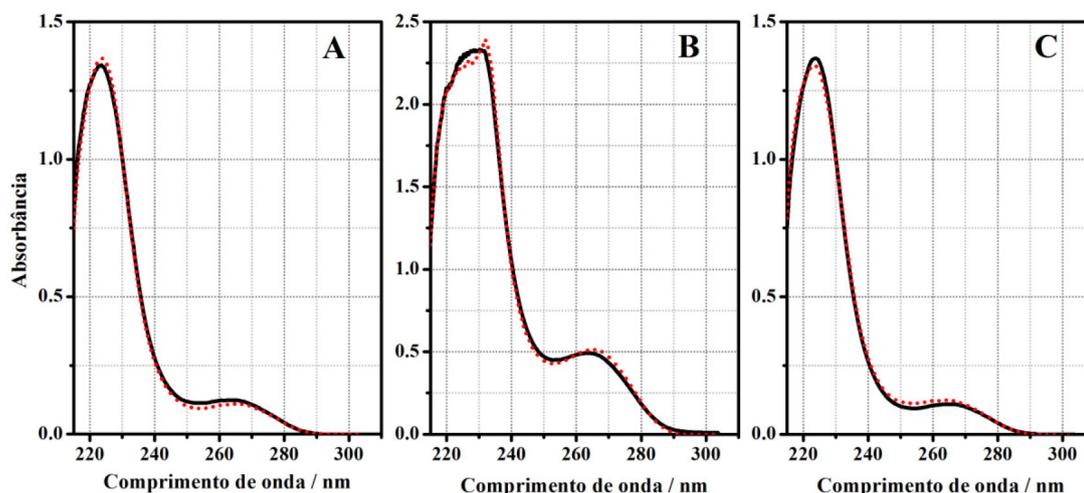
Esses resultados mostram que os anodos de BDD empregados foram capazes de degradar a molécula de atrazina, uma vez que a concentração inicial deste composto foi consideravelmente reduzida. Porém, nota-se que muitos subprodutos ainda permaneceram (Tabela 3) e, conseqüentemente, a mineralização total da matéria orgânica não foi atingida (Tabela 1).

Os dados obtidos na degradação da placa PB são menores quando comparados com as outras placas, isso pode ser explicado devido a ausência de eletrólito.

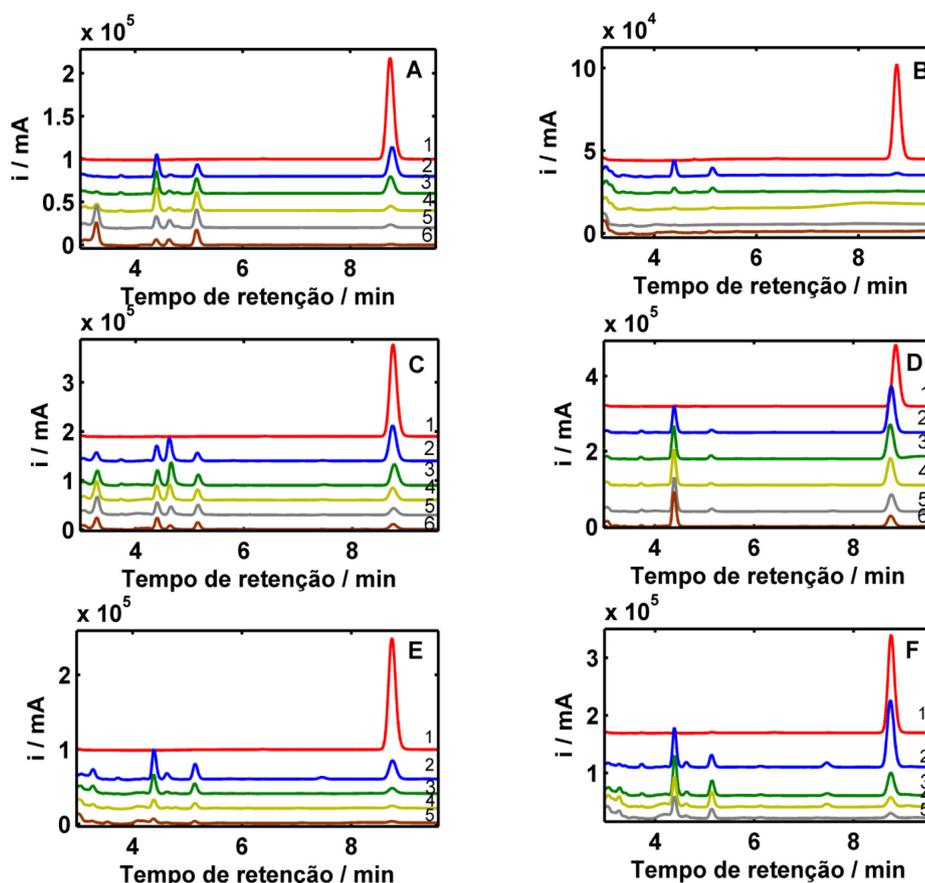
### Comparação entre UV-MCR-ALS e HPLC-DAD

Foi identificada pela cromatografia a presença de no máximo oito compostos (concentrações 10 e 28 ppm) e no mínimo quatro (concentrações 5 e 30 ppm). Essa diferença pode ser causada por diferentes fatores, como por exemplo: cinéticas diferentes de degradação para cada placa, inativação parcial do filme com o uso e concentrações iniciais diferentes do analito e conseqüentemente dos subprodutos formados.

**Figura 5.** Mecanismo proposto para degradação de atrazina a ácido cianúrico por anodo de BDD<sup>25</sup>



**Figura 6.** Comparação entre o espectro puro da atrazina com o espectro recuperado pelo MCR-ALS. (—) atrazina pura, (---) atrazina recuperada. (A) Concentrações 10 e 5 ppm; (B) concentrações 20 e 30 ppm e (C) concentrações 12 e 28 ppm



**Figura 7.** Cromatogramas das alíquotas de cada degradação obtidos a 220 nm. Os índices 1, 2, 3, 4, 5 e 6 indicam o tempo de retirada de alíquota. (A-F) Concentrações de 5, 10, 20, 30, 12 e 28 ppm, respectivamente

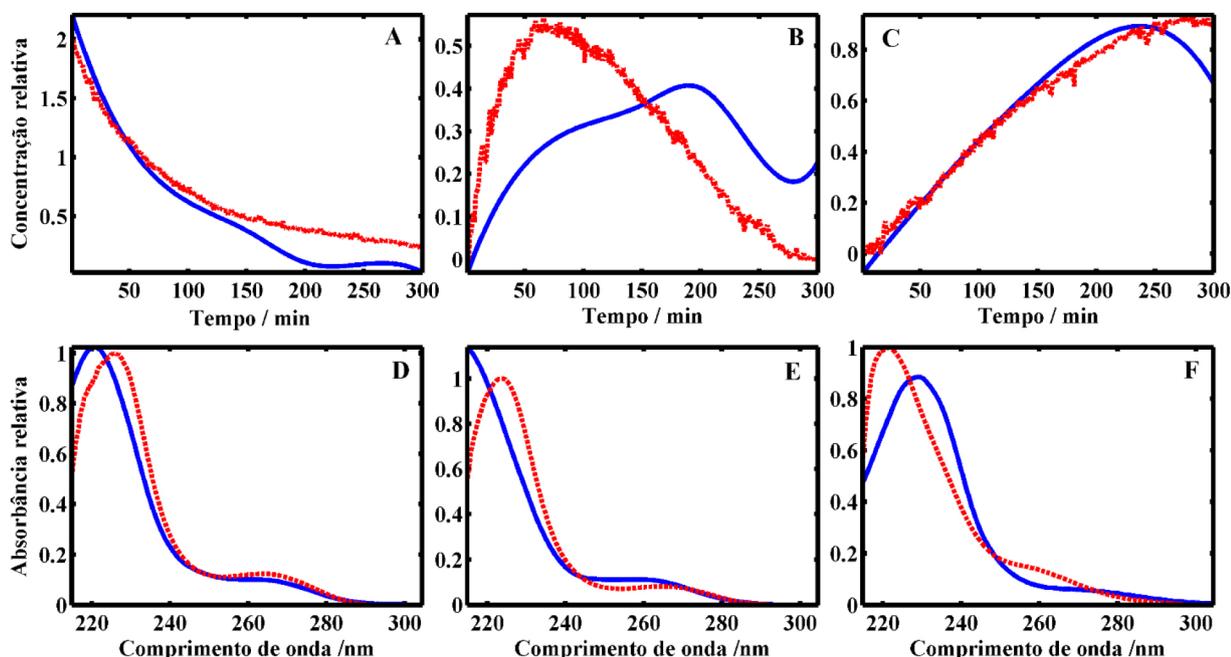
Alguns subprodutos formados apareceram em todos os cromatogramas. Espera-se que esses compostos, que também apresentaram maior concentração, sejam os componentes principais das fontes resolvidas pelo MCR-ALS. A fim de testar essa hipótese foram comparados os perfis de concentração e espectral dos dois principais subprodutos usando as áreas do cromatograma. Os dois principais subprodutos identificados eluíram em 5,1 e 4,4 min, além da atrazina. Os resultados são mostrados na Figura 8.

Observa-se na Figura 8 que o espectro e o perfil de concentração da atrazina pelo HPLC e da resolução MCR-ALS são semelhantes; os

outros dois subprodutos possuem diferenças tanto no perfil de concentração quanto nos espectros puro e resolvido. Essa diferença pode ser justificada principalmente por dois fatores, o primeiro é devido a diferença dos transdutores de radiação nos dois instrumentos; no HPLC-DAD o transdutor é o arranjo de fotodiodos; no espectrógrafo é o dispositivo de acoplamento de cargas (CCD). O DAD possui uma relação sinal ruído significativamente maior (1:20000) que o CCD (1:8000) e possui capacidade de detectar sinais próximos de 180 nm. O segundo fator é a qualidade de variação das informações na matriz aumentada, que dificulta uma resolução de qualidade pelo MCR-ALS.

**Tabela 3.** Tempo de retenção dos compostos separados por HPLC na degradação de atrazina. Porcentagem de remoção da área do pico de atrazina para HPLC-DAD e UV-MCR-ALS

Placa	Concentração / ppm	Tempo de retenção dos compostos / min	Remoção de atrazina / %	
			HPLC	MCR-ALS
PA	5	Atrazina: 8,7 Subprodutos: 3,1; 4,4; 5,1	93,0	87,0
	10	Atrazina: 8,7 Subprodutos: 3,1; 3,3; 3,7; 4,4; 4,6; 4,8; 5,1	99,5	99,2
PB	20	Atrazina: 8,7 Subprodutos: 3,3; 3,7; 4,4; 4,6; 5,1	93,3	98,7
	30	Atrazina: 8,7 Subprodutos: 3,7; 4,4; 5,1	82,3	95,3
PC	12	Atrazina: 8,7 Subprodutos: 3,1; 3,3; 3,7; 4,4; 4,6; 5,1	94,3	96,6
	28	Atrazina: 8,7 Subprodutos: 3,1; 3,3; 3,7; 4,4; 4,6; 5,1; 7,5	90,7	93,2

**Figura 8.** Comparação do perfil espectral e de concentração dos compostos resolvidos pelo MCR-ALS e compostos presentes nas alíquotas identificados pelo HPLC das soluções com concentrações 10 e 5 mg L<sup>-1</sup>. Dados obtidos pelo HPLC (---). Dados obtidos pela resolução MCR-ALS (—). (A) Perfil de concentração da atrazina; (B-C) Perfis de concentração dos subprodutos; (D) Perfil espectral da atrazina; (E-F) Perfis espectrais dos subprodutos

Deste modo, fontes e perfis espectrais ou de concentração semelhantes são identificadas pelo MCR-ALS como apenas uma fonte. Este problema é conhecido como deficiência de posto.

Borràs *et al.*, em seus estudos de degradação eletroquímica da atrazina com BDD, encontraram, usando uma coluna e condições cromatográficas diferentes, tempos de retenção de 7,4; 3,1; 2,1; e 1,8 minutos para atrazina, desetilatraxina, desetilteisopropilatraxina e ácido cianúrico, respectivamente. Os autores mostraram que os subprodutos desetilatraxina e desetilteisopropilatraxina surgem e são degradados antes do ácido cianúrico. O ácido cianúrico é, por sua vez, o mais persistente.<sup>25</sup> Os perfis espectrais e de concentrações recuperados no presente trabalho (Figura 8) mostram que os resultados do método UV-MCR-ALS apresentaram coerência no monitoramento da atrazina e seus subprodutos durante a eletrodegradação no anodo de BDD. Os resultados da separação cromatográfica mostrados na Figura 8 indicam a concordância dos resultados experimentais de ambos os métodos usados neste estudo com os resultados experimentais de Borràs *et al.*<sup>25</sup>

## CONCLUSÃO

Os valores da norma da absorvância e de TOC indicaram que não houve degradação total da matéria orgânica, porém, os valores de TOC obtidos são satisfatórios, visto que utilizou-se uma área de trabalho pequena e um grande volume de solução. As separações realizadas por HPLC-DAD mostraram que a atrazina foi praticamente degradada, restando apenas os subprodutos de sua degradação.

É possível realizar a eletrodegradação da atrazina utilizando BDD em soluções aquosas mesmo sem adição de eletrólito, utilizando apenas a condutividade da água nas condições reais em que são encontradas.

O método UV-MCR-ALS mostrou-se útil, simples, prático, rápido e econômico para o monitoramento de reações de degradação eletroquímica da atrazina em água. Os parâmetros estatísticos obtidos para as resoluções foram excelentes e é possível monitorar o composto alvo individualmente de forma confiável. Porém, devido à deficiência

de posto, a resolução MCR-ALS não foi capaz de identificar todos os subprodutos gerados; dessa forma, o número de componentes separados pelo MCR-ALS foi menor que o número real de espécies envolvidas nas reações.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG pelo financiamento do projeto (TEC-APQ-01307-12), à CAPES pela bolsa de estudos e à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) por fornecer o nióbio usado como substrato para o BDD.

## REFERÊNCIAS

1. Wilson, C.; Tisdell, C.; *Ecological Economics* **2001**, *39*, 449.
2. Pelaez, V.; da Silva, L. R.; Araújo, E. B.; *Science and Public Policy* (2013), doi: 10.1093/scipol/sct020.
3. Grube, A.; Donaldson, D.; Kiely, T.; Wu, L.; *Pesticides Industry Sales and Usage: 2006 and 2007 Market Estimates*, U.S. Environmental Protection Agency (EPA): Washington, DC, 2011.
4. Carvalho, F. P.; *Environ. Sci. Policy* **2006**, *9*, 685.
5. Dicorcia, A.; Marchetti, M.; *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 66.
6. Focazio, M. J.; Kolpin, D. W.; Barnes, K. K.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B.; Thurman, M. E.; *Sci. Total Environ.* **2008**, *402*, 201.
7. Wilsont, P. C.; Foos, J. F.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2006**, *25*, 2847.
8. Baraud, L.; Tessier, D.; Aaron, J.-J.; Quisefit, J.-P.; Pinart, J.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *377*, 1148.
9. Kong, L.; Kadokami, K.; Wang, S.; Duong, H. T.; Chau, H. T. C.; *Chemosphere* **2015**, *122*, 125.
10. Kolpin, D. W.; Barbash, J. E.; Gilliom, R. J.; *J. Am. Water Resour. Assoc.* **2002**, *38*, 301.
11. Lawton, J. C.; Pennington, P. L.; Chung, K. W.; Scott, G. I.; *Ecotox. Environ. Safe* **2006**, *65*, 388.
12. Azevedo, D. A.; Silva, T. R.; Knoppers, B. A.; Schulz-Bull, D.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1096.
13. Singh, N.; Megharaj, M.; Kookana, R. S.; Naidu, R.; Sethunathan, N.; *Chemosphere* **2004**, *56*, 257.
14. Milhome, M. A. L.; Sousa, P. L. R.; Lima, F. A. F.; Nascimento, R. F.; *Int. J. Environ. Res.* **2015**, *9*, 255.
15. Chan, K. H.; Chu, W.; *Chemosphere* **2003**, *51*, 305.
16. De Lorenzo, M. E.; Scott, G. I.; Ross, P. E.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2001**, *20*, 84.
17. Sass, J.; Colangelo, A.; *Int. J. Occup. Environ. Health* **2006**, *12*, 260.
18. Kuster, M.; Jose Lopez de Alda, Maria; Dolores Hernando, M.; Petrovic, M.; Martin-Alonso, J.; Barcelo, D.; *J. Hydrol.* **2008**, *358*, 112.
19. Del Rosario, K. L.; Mitra, S.; Humphrey, J., Charles P.; O'Driscoll, M. A.; *Sci. Total Environ.* **2014**, *487*, 216.
20. Rebelo, S. L.; Pereira, M. M.; Monsanto, P. V.; Burrows, H. D.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *297*, 35.
21. Chan, K. H.; Chu, W.; *Water Res.* **2009**, *43*, 2513.
22. Khan, J. A.; He, X.; Khan, H. M.; Shah, N. S.; Dionysiou, D. D.; *Chem. Eng. J.* **2013**, *218*, 376.
23. Oturan, N.; Brillas, E.; Oturan, M. A.; *Environ. Chem. Lett.* **2012**, *10*, 165.
24. Polcaro, A. M.; Vacca, A.; Mascia, M.; Palmas, S.; *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1841.
25. Borrás, N.; Oliver, R.; Arias, C.; Brillas, E.; *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6613.
26. Brillas, E.; *J. Mex. Chem. Soc.* **2014**, *58*, 239.
27. Chen, G. H.; *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *38*, 11.
28. Panizza, M.; Cerisola, G.; *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 191.
29. Ambuludi, S. L.; Panizza, M.; Oturan, N.; Ozcan, A.; Oturan, M. A.; *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2013**, *20*, 2381.
30. Bedoui, A.; Elsaid, K.; Bensalah, N.; Abdel-Wahab, A.; *J. Adv. Oxid. Technol.* **2011**, *14*, 226.
31. Beltran, F. J.; Aguinaco, A.; Garcia-Araya, J. F.; *Ozone: Sci. Eng.* **2012**, *34*, 3.
32. Zanin, H.; Teófilo, R.; Peterlevitz, A.; Oliveira, U.; Paiva, J.; Ceragioli, H.; Reis, E.; Baranauskas, V.; *J. Appl. Electrochem.* **2013**, *43*, 323.
33. Jovic, M.; Manojlovic, D.; Stankovic, D.; Dojcinovic, B.; Obradovic, B.; Gasic, U.; Roglic, G.; *J. Hazard. Mater.* **2013**, *260*, 1092.
34. Prieto-Rodriguez, L.; Oller, I.; Klamerth, N.; Agueera, A.; Rodriguez, E. M.; Malato, S.; *Water Res.* **2013**, *47*, 1521.
35. Puttappa, S.; Venkatarangiah, V. T.; *Environ. Technol.* **2011**, *32*, 1939.
36. Ternes, T. A.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2001**, *20*, 419.
37. Yining, H.; Jiuhui, Q.; Zhao, X. u.; Huijuan, L.; *J. Environ. Sci.* **2009**, *12*, 1321.
38. Fernandez, C.; Soledad Larrechi, M.; Pilar Callao, M.; *Talanta* **2009**, *79*, 1292.
39. Tauler, R.; *Chemometr. Intell. Lab.* **1995**, *30*, 133.
40. Bosco, M. V.; Larrechi, M. S.; *Talanta* **2007**, *71*, 1703.
41. Bosco, M.; Callao, M. P.; Larrechi, M. S.; *Talanta* **2007**, *72*, 800.
42. Garrido, M.; Rius, F. X.; Larrechi, M. S.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *390*, 2059.
43. Março, P. H.; Valderrama, P.; Alexandrino, G. L.; Poppi, R. J.; Tauler, R.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 1525.
44. Culzoni, M. J.; Goicoechea, H. C.; Ibañez, G. A.; Lozano, V. A.; Marsili, N. R.; Olivieri, A. C.; Pagani, A. P.; *Anal. Chim. Acta* **2008**, *614*, 46.
45. Booksh, K. S.; Kowalski, B. R.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, A782.
46. Bro, R.; *Chemometr. Intell. Lab.* **1997**, *38*, 149.
47. Sanchez, E.; Kowalski, B. R.; *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 496.
48. Malinowski, E. R.; *J. Chemometr.* **1992**, *6*, 29.
49. Liang, Y. Z.; Kvalheim, O. M.; Keller, H. R.; Massart, D. L.; Kiechle, P.; Ermi, F.; *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 946.
50. Jiang, J.-H.; Šaši, S.; Yu, R.-Q.; Ozaki, Y.; *J. Chemometr.* **2003**, *17*, 186.
51. Gemperline, P. J.; *J. Chem. Inf. Model.* **1984**, *24*, 206.
52. Teófilo, R. F.; Ceragioli, H.; Peterlevitz, A.; Silva, L.; Damos, F.; Ferreira, M. M. C.; Baranauskas, V.; Kubota, L.; *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 1449.
53. Souza, T. S.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2014.
54. D'Archivio, A. A.; Fanelli, M.; Mazzeo, P.; Ruggieri, F.; *Talanta* **2007**, *71*, 25.
55. Bro, R.; Acar, E.; Kolda, T. G.; *J. Chemometr.* **2008**, *22*, 135.
56. Windig, W.; Guilment, J.; *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1425.
57. Ruckebusch, C.; De Juan, a.; Duponchel, L.; Huvenne, J. P.; *Chemometr. Intell. Lab.* **2006**, *80*, 209.
58. Jaumot, J.; Gargallo, R.; de Juan, A.; Tauler, R. *Chemometr. Intell. Lab.* **2005**, *76*, 101.ref\_end
59. Horikoshi, S.; Hidaka, H.; *Chemosphere* **2003**, *51*, 139.
60. Parra, S.; Stanca, S. E.; Guasaquillo, I.; Thampi, K. R.; *Appl. Catal., B* **2004**, *51*, 107.