UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

DENISE DE SALES CORDEIRO

**Estudo do comportamento químico de desreguladores
endócrinos utilizando o efeito SERS e processos fotoquímicos**

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

23/01/2012

DENISE DE SALES CORDEIRO

Estudo do comportamento químico de desreguladores
endócrinos utilizando o efeito SERS e processos fotoquímicos

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em Química
(Química Analítica)*

Orientadora: Profa. Dra. Paola Corio

São Paulo

2012

Ao Alberto pelo carinho e dedicação

AGRADECIMENTOS

Para a realização deste trabalho, a valiosa ajuda de várias pessoas, de diversas formas foi fundamental e eu não poderia deixar de registrar os meus sinceros agradecimentos:

À Profa. Dra. Paola Corio pela oportunidade concedida, pelos conhecimentos transmitidos, pela orientação, pela amizade e boa convivência durante todos esses anos. Muito obrigada!

À todos do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM), em especial à Profa. Márcia L. A. Temperini pelo carinho e atenção.

À todos do Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental (GPQVA) e seus agregados que fizeram parte da minha vida durante esse longo caminho.

Ao Prof. Rômulo pelos cálculos realizados de forma brilhante e que foram de muita valia para o nosso trabalho.

Ao Prof. Renato Sanches e ao Thiago Hower pela cooperação e amizade, além da contribuição valiosíssima para o desenvolvimento deste trabalho, em especial, no Capítulo 3.

Em especial, ao amigo e parceiro de trabalho Fernando L. Cássio pelo incentivo sempre dado.

Aos amigos da secretaria de pós-graduação: Cibele, Milton, Emiliano e Marcelo.

Ao CNPq pela bolsa concedida, além das agências de fomento Capes e Fapesp pelos auxílios financeiros.

Ao Instituto de Química pela oportunidade.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra, contribuíram para a execução deste trabalho.

RESUMO

Cordeiro, D. S. **Estudo do comportamento químico de desreguladores endócrinos utilizando o efeito SERS e processos fotoquímicos**. 2012. (158p). Tese - Programa de Pós-Graduação em Química Analítica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Uma questão ambiental preocupante é a contaminação do meio ambiente por substâncias que interagem com os sistemas endócrinos de seres humanos e animais. Tais substâncias são denominadas desreguladores endócrinos e, como outros poluentes ambientais, apresentam uma variedade de fontes e grande potencial agressor à saúde humana. Neste trabalho, buscamos a aplicação de técnicas de espectroscopia vibracional e técnicas eletroquímicas ao estudo de desreguladores endócrinos, em termos de sua detecção, caracterização, estudo de sua reatividade, desenvolvimento de métodos para sua degradação fotoquímica, estudo dos mecanismos envolvidos e características dos produtos de degradação. O enfoque é voltado ao uso de técnicas espectroscópicas, com especial destaque para o desenvolvimento de metodologias de espectroscopia vibracional intensificadas, associadas ou não a sistemas eletroquímicos. Dentre os compostos considerados desreguladores endócrinos, o nosso trabalho é dedicado ao estudo fotoquímico e espectroeletroquímico das seguintes substâncias: o difenilalcano bisfenol A (BPA), os herbicidas triazínicos ametrina e atrazina, e os compostos organoclorados ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e 2,4-diclorofenol (2,4-DCF). O estudo de processos de fotólise e degradação fotocatalítica mediada por TiO_2 foram realizados para o BPA e para a ametrina. Tais processos mostram-se importantes para a remoção destes compostos do meio ambiente. Os estudos fotocatalíticos foram estendidos ainda para o uso de compósitos $\text{TiO}_2\text{-Pr}$ como catalisadores. Foi observado que a dopagem do TiO_2 pelo íon terra rara praseodímio resulta em alterações nas propriedades físico-químicas do material semicondutor, sendo um método valioso para o aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 . Conclui-se ainda pela necessidade do controle da porcentagem de modificação química para a otimização do processo fotocatalítico, sendo a proporção de 1% praseodímio considerada ótima. O estudo de processos de fotólise e degradação fotocatalítica do BPA mediado por TiO_2 mostra diferenças significativas entre o processo de degradação e mineralização, relacionadas à formação de intermediários orgânicos recalcitrantes.

Para a ametrina observa-se que a fotólise e a fotocatalise envolvem mecanismos de degradação distintos. Estudos espectroeletroquímicos dos desreguladores endócrinos (DEC) foram conduzidos através de espectroscopia Raman intensificada (efeito SERS) visando a compreensão da natureza da interação química entre os adsorbatos e superfícies metálicas nanoestruturadas, bem como a caracterização vibracional dos produtos de processos faradáicos desses compostos sobre eletrodos. Produtos de reações químicas de oxidação e redução dos DEC foram identificados através de modificações espectrais em função de potenciais eletroquímicos anódicos e catódicos.

Palavras-chave: desreguladores endócrinos, TiO_2 , SERS, espectroscopia Raman, fotocatalise heterogênea.

ABSTRACT

Cordeiro, D. S. **Study of chemical behavior of endocrine disruptors by SERS effect and photochemical processes.** 2012. (158p). PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

An environmental issue of concern is contamination of the environment by substances which interact with the endocrine systems of humans and animals. Such substances are called endocrine disruptors (ED) and, like other environmental pollutants, may produce adverse effects in human health. In this work, we explore the application of vibrational spectroscopy and electrochemical techniques in the study of ED, in terms of their detection, characterization, study of their reactivity, development of methods for their photochemical degradation, study of the involved mechanisms and characteristic of degradation products. The approach employs the use of advanced spectroscopic techniques, with special attention for the development of methodology of surface-enhanced vibrational spectroscopy, associated or not with electrochemical systems. Among the compounds thought to cause endocrine disruption, the present study is dedicated to the photochemical and electrochemical study of the following substances: the plasticizer bisphenol A (BPA), the triazinic pesticides ametrine and atrazine, and the organochlorine compounds 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol. The study of photolytic and TiO_2 -mediated photocatalytic degradation was carried out for BPA and ametrine. Such processes are important for the removal of such substances from the environment. The photocatalytic studies were extended to include the use of TiO_2 -Pr composite as catalysts. The doping of TiO_2 by the rare earth ion praseodymium results in changes in the physicochemical properties of semiconducting material, being a valuable method for enhancing the photocatalytic activity of TiO_2 . Our results showed the need of percentage control of the chemical modification for the optimization of the photocatalytic process, with the 1% praseodymium/titanium ration the optimal composition. The study of photolysis and TiO_2 -mediated photocatalytic degradation processes of BPA shows significant differences between the degradation and mineralization, suggesting the production of recalcitrant organic compounds. For ametrine, photolysis and photocatalytic degradation processes were found to occur via different mechanisms. Spectroelectrochemical studies of endocrine disruptors

(ED) were carried out through surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS effect) aiming at the understanding of the nature of the chemical interaction between these molecules and nanostructured metallic surfaces, and at the vibrational characterization of the products formed by faradaic charge transfer processes. Products of oxidation and reduction chemical reactions were identified through spectral changes observed in the SERS spectra as a function of cathodic and anodic potentials.

Keywords: endocrine disruptors, TiO_2 , SERS, Raman spectroscopy, heterogeneous photocatalysis.

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema da interação hormônio e receptor na ausência e presença de DEC: (a) ação normal do receptor com o hormônio, (b) DEC inibindo a ação do hormônio e (c) o DEC agindo como o hormônio e causando efeitos indesejados.	18
Figura 2. Estruturas moleculares de algumas substâncias consideradas desreguladoras endócrinas.	21
Figura 3. Representação do princípio de fotocatalise em um semiconductor (Nogueira and Jardim, 1998).	25
Figura 4. Esquema representativo dos mecanismos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelásticos (Stokes e Anti-Stokes).	28
Figura 5. Espectro Raman de CCl_4 ($\lambda_0 = 488\text{nm}$).	29
Figura 6. Espectros IV e Raman do 2,4 D.	30
Figura 7. Esquema dos processos físicos que ocorrem no IV e no Raman (adaptada de (Andrade, 2003)).	32
Figura 8. Esquema representativo dos espalhamentos Raman e Raman Ressonante.	34
Figura 9. Esquema de interação de uma superfície metálica e um adsorbato (piridina).	36
Figura 10. Representação esquemática do mecanismo eletromagnético para o efeito SERS.	37
Figura 11. Esquema da célula espectroeletróquímica utilizada para a obtenção dos espectros SERS no sistema Raman 3000 Renishaw.	42
Figura 12. Esquema do reator empregado no processo de fotodegradação.	45
Figura 13. Reação da síntese do TiO_2 pelo método sol-gel.	47
Figura 14. Reação para a obtenção do BPA.	52
Figura 15. Espectro UV-Vis do BPA em solução aquosa ($\text{pH} = 7$).	54
Figura 16. Variação da absorvância ($\lambda = 225\text{ nm}$) em relação à absorvância inicial na fotodegradação do BPA ($22,8\text{ mg L}^{-1}$) em meio aquoso com $\text{pH}_0 = 7$ (a) sem TiO_2 e (b) com TiO_2 P25 (3 g L^{-1}). (Camisa de quartzo em ambos ensaios).	57
Figura 17. (a) Degradação e (b) Mineralização do BPA em função do tempo de processo fotocatalítico para diferentes massas de TiO_2 P25 Degussa; vazão de $\text{O}_2 = 200\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$; $[\text{BPA}]_0 = 1,75 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$	58
Figura 18. Variação da porcentagem de mineralização do BPA em função da massa de TiO_2 em 60 minutos de processo fotocatalítico.	60

Figura 19. Representação do mecanismo proposto para o processo de degradação de poluentes (no qual ocorre impedimento da recombinação do par elétron-lacuna do TiO_2 quando dopado com íons de metais (M^{x+})).	63
Figura 20. Degradação do BPA em função do tempo de processo fotocatalítico utilizando TiO_2 obtido pelo método sol-gel e o mesmo dopado com íons Pr^{3+} ; carga de $\text{TiO}_2 = 0,75 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{O}_2 = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $[\text{BPA}]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$.	65
Figura 21. Espectros UV-Vis de refletância difusa do TiO_2 e $\text{TiO}_2 - \text{Pr}^{3+}$ em diferentes proporções.	67
Figura 22. Curvas de adsorção do BPA sobre o TiO_2 e TiO_2 dopado com Pr^{3+} em diferentes proporções.	68
Figura 23. Fórmulas estruturais dos poluentes orgânicos com diferentes grupos funcionais utilizados no teste de adsorção no TiO_2 dopado com íons Pr^{3+} .	69
Figura 24. Curvas de adsorção de diferentes analitos frente ao TiO_2 dopado com 1% de Pr^{3+} .	70
Figura 25. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras de TiO_2 em diferentes proporções de íons Pr^{3+} .	71
Figura 26. Comparação da distribuição de raio de poros utilizando as isotermas de adsorção e dessorção para o TiO_2 puro e dopado com praseodímio calcinados a 550°C . Distribuição gerada pelo método BJH.	74
Figura 27. Difractogramas das amostras de TiO_2 e TiO_2 dopado com íons Pr^{3+} em diferentes proporções.	76
Figura 28. Tamanho médio do cristalito do polimorfo anatase em função da quantidade de Pr^{3+} .	77
Figura 29. Geometria otimizada do BPA obtida pelo método DFT.	81
Figura 30. Espectros Raman do BPA experimental ($\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm}$) e calculado pelo método DFT.	81
Figura 31. Espectros Raman do BPA em diferentes condições (sólido, sobre superfície do eletrodo de Au tratado eletroquimicamente e em colóide de Ag). ($[\text{BPA}] = 8,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).	83
Figura 32. Espectros SERS do BPA ($8,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) sobre eletrodo de ouro em função de potenciais catódicos.	85
Figura 33. Espectros SERS do BPA ($8,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) sobre eletrodo de ouro em função de potenciais anódicos.	87
Figura 34. Espectros FT-Raman dos compostos 2,4-DCF e 2,4-D sólidos ($\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$).	96
Figura 35. Espectros Raman do (a) 2,4-DCF e do (b) 2,4-D sólidos (Raman normal; $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$) e em superfícies metálicas (SERS; $\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ nm}$). Concentração dos analitos: $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.	99

Figura 36. Espectro SERS do 2,4-D ($3,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) em (a) nanobastões de ouro; (b) nanocubos de prata e (c) espectro Raman 2,4-D sólido. $\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$ (Santos Costa et al., 2009).	101
Figura 37. Espectros SERS do 2,4-D ($1,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) sobre eletrodo de ouro em diferentes potenciais catódicos.	104
Figura 38. Espectros SERS do 2,4-DCF ($2,45 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) sobre eletrodo de ouro em diferentes potenciais catódicos. $\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$.	107
Figura 39. Esquema de possíveis reações de redução do 2,4-D e 2,4-DCF.	107
Figura 40. Espectros SERS do 2,4-D ($1,81 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) sobre eletrodo de Au em diferentes potenciais anódicos.	109
Figura 41. Espectro de absorção eletrônica da ametrina em solução aquosa; $[\text{Ametrina}]_0 = 3,5 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 \cong 7$.	115
Figura 42. Espectros de absorção eletrônica da ametrina obtidos durante o processo de fotólise; $[\text{Ametrina}]_0 = 3,5 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 \cong 7$.	116
Figura 43. (a) Variação da concentração da ametrina (C/C_0) em função do tempo no processo de fotólise; (b) $\ln(C_0/C)$ em função do tempo no processo de fotólise. $[\text{Ametrina}]_0 = 3,5 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 \cong 7$.	117
Figura 44. Espectros de absorção eletrônica da ametrina em função do tempo de irradiação durante o processo de fotocatalise; $[\text{Ametrina}]_0 = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH}_0 \cong 7$. (Carga de $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g L}^{-1}$)	118
Figura 45. $\ln(C_0/C)$ em função do tempo no processo de fotocatalise heterogênea.	119
Figura 46. Espectros Raman da (a) 1,3,5-triazina, (b) atrazina e (c) ametrina. ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).	121
Figura 47. Espectros Raman da ametrina sólida e SERS da ametrina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) adsorvida sobre eletrodo de ouro ativado eletroquimicamente em solução aquosa na presença de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).	123
Figura 48. Espectros SERS da ametrina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) adsorvida em eletrodo de ouro ativado eletroquimicamente em solução aquosa na presença de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em função dos potenciais anódicos ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).	124
Figura 49. Voltamograma cíclico da ametrina ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em TEAClO_4 . Velocidade de varredura: 200 mVs^{-1} ; $E_i = -0,75 \text{ V}$, $E_\lambda = +1,75 \text{ V}$, $E_f = -0,75 \text{ V}$. Potencial vs. $\text{Ag/AgNO}_3(\text{TEAClO}_4)$.	127

Figura 50. Espectros SERS da ametrina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) adsorvida em eletrodo de ouro tratado eletroquimicamente em solução aquosa na presença de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em função dos potenciais catódicos ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).....	129
Figura 51. Espectros Raman da atrazina sólida e adsorvida sobre a superfície de eletrodo de Au tratado eletroquimicamente; [atrazina] = $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. ($\lambda_{\text{exc.}} = 633 \text{ nm}$).	130
Figura 52. Espectros Raman da atrazina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) sobre eletrodo de Au eletroquimicamente em solução aquosa na presença de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais anódicos aplicados ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).	132
Figura 53. Estrutura molecular dos tautômeros do ácido cianúrico.	133

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1. Potenciais padrão de redução de algumas espécies oxidantes (Tang, 2004).</i>	23
<i>Tabela 2. Classificação dos processos oxidativos avançados.</i>	24
<i>Tabela 3. Ordens de grandezas aproximadas para as seções de choque características de alguns processos espectroscópicos.</i>	32
<i>Tabela 4. Propriedades físico-químicas dos compostos estudados.</i>	41
<i>Tabela 5. Constante aparente de mineralização do BPA em função da massa de TiO₂ em 60 minutos de processo fotocatalítico.</i>	60
<i>Tabela 6: Influência da presença e da quantidade de praseodímio na textura do TiO₂. Amostras preparadas por sol-gel e calcinadas a 550 °C.</i>	73
<i>Tabela 7. Comparação das propriedades físico-químicas e propriedades fotocatalíticas dos diferentes fotocatalisadores.</i>	79
<i>Tabela 8. Valores das frequências vibracionais em número de onda (cm⁻¹) experimentais e calculadas para o espectro Raman do BPA e atribuições tentativa.</i>	82
<i>Tabela 9. Estrutura molecular e função de alguns compostos organoclorados.</i>	94
<i>Tabela 10. Atribuição tentativa dos principais bandas observados para o 2,4-DCF e 2,4-D (Socrates, 2001; Santos Costa et al., 2009).</i>	97
<i>Tabela 11. Comparação das frequências vibracionais observadas nos espectros SERS do 2,4-D em superfícies SERS-ativas de ouro de diferentes formas.</i>	102
<i>Tabela 12. Comparação das frequências vibracionais observadas nos espectros SERS do 2,4-D em superfícies SERS-ativas de prata de diferentes formas.</i>	103
<i>Tabela 13. Bandas do 2,4-D em diferentes potenciais catódicos.</i>	104
<i>Tabela 14. Nome, estrutura e propriedades de alguns herbicidas triazínicos (Pacáková et al., 1996)</i>	113
<i>Tabela 15. Atribuição tentativa dos principais bandas observados nos espectros Raman dos compostos triazínicos (Socrates, 2001; Liao et al., 2007; Santos Costa et al., 2009).</i>	122
<i>Tabela 16. Potenciais de oxidação da ametrina (EPH).</i>	128
<i>Tabela 17. Atribuição tentativa dos principais bandas observados para a atrazina após contato com o eletrodo de ouro e no estado sólido (Costa et al., 2011). $\lambda_{exc.} = 632,8 \text{ nm}$.</i>	131

Índice

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS GERAIS.....	17
1.1. DESREGULADORES ENDÓCRINOS (OU INTERFERENTES ENDÓCRINOS)	17
1.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) COMO REMEDIAÇÃO AMBIENTAL	23
1.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN: ASPECTOS GERAIS	27
1.3.1. <i>Efeito Raman Ressonante</i>	34
1.3.2. <i>Efeito SERS (Surface-enhanced Raman scattering)</i>	34
1.4. OBJETIVOS GERAIS	39
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
2.1. REAGENTES.....	40
2.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	42
2.2.1. <i>Espectroeletrólítica Vibracional</i>	42
2.2.2. <i>Preparação dos substratos SERS-ativos: nanopartículas de prata coloidais</i>	44
2.2.3. <i>Processos Fotoquímicos</i>	44
2.2.4 <i>Síntese de TiO₂ e TiO₂ dopado por íons praseodímio por método sol-gel</i>	46
Síntese do TiO ₂	46
Síntese do sol de TiO ₂ dopado com praseodímio.....	47
Obtenção do TiO ₂ e TiO ₂ dopado com praseodímio na forma de pó.....	48
2.2.5. <i>Isotermas de adsorção</i>	48
2.2.6. <i>Reflectância difusa</i>	49
2.2.7. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	49
2.2.8. <i>Difração de raios X</i>	49
2.2.9. <i>Isotermas de sorção de nitrogênio</i>	50
3. ESTUDO FOTOQUÍMICO E ESPECTROELETRÓQUÍMICO DO BISFENOL A (BPA) 52	
3.1. BISFENOL A	52
3.2. ESTUDO FOTOQUÍMICO DO BPA: PROCESSOS DE FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE MEDIADA POR TiO ₂	54
3.3. INFLUÊNCIA DA DOPAGEM DO TiO ₂ SINTETIZADO PELO MÉTODO SOL-GEL POR Pr ³⁺ NO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE DO BPA	62
3.3.1. <i>Avaliação da atividade fotocatalítica do compósito TiO₂-Pr</i>	64
3.3.2. <i>Caracterização do fotocatalisador</i>	66
3.4. COMPARAÇÃO DOS DESEMPENHOS DO TiO ₂ P25, TiO ₂ SOL-GEL E TiO ₂ -PR.....	78
3.5. ESTUDO ESPECTROELETRÓQUÍMICO DO BPA UTILIZANDO O EFEITO SERS	80
3.5.1. <i>Atribuição dos modos normais do BPA</i>	80
3.5.2. <i>Investigação do processo de adsorção do BPA sobre ouro e prata</i>	83
3.5.3. <i>Espectros SERS do BPA em função de potenciais eletroquímicos catódicos e anódicos</i>	85
3.6. CONCLUSÕES PARCIAIS	88

4. ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) E DO 2,4-DICLOROFENOL (2,4-DCF)	93
4.1. COMPOSTOS ORGANOCLORADOS: 2,4-D E 2,4-DCF	93
4.2. ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO UTILIZANDO O EFEITO SERS	96
4.2.1. <i>Investigação da adsorção do 2,4-D e 2,4-DCF sobre ouro e prata.....</i>	<i>98</i>
4.2.2. <i>Espectros SERS do 2,4-D e 2,4-DCF em função de potenciais eletroquímicos.</i>	<i>103</i>
4.3. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	110
5. ESTUDO FOTOQUÍMICO E ESPECTROELETROQUÍMICO DE HERBICIDAS TRIAZÍNICOS.....	112
5.1. HERBICIDAS TRIAZÍNICOS	112
5.2. ESTUDO FOTOQUÍMICO DA AMETRINA	115
5.3. ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO DA ATRAZINA E AMETRINA.....	120
5.3.1. <i>Ametrina.....</i>	<i>123</i>
5.3.2. <i>Atrazina.....</i>	<i>129</i>
5.4. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	134
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	136
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	139
ANEXO	152
A. SÚMULA CURRICULAR.....	152

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS GERAIS

1.1. Desreguladores endócrinos (ou interferentes endócrinos)

Devido ao processo de crescimento e urbanização mundial, bem como o desenvolvimento de novas tecnologias, todos os dias é lançado no meio ambiente uma variedade de produtos químicos que possuem potencial ameaçador. Os efeitos deletérios desses produtos aos ecossistemas são alvo de grande preocupação, uma vez que grande parte deles pode ser considerada como interferentes ou desreguladores endócrinos (DEC). A desregulação endócrina é um mecanismo cujos efeitos atingem o sistema endócrino, ou seja, o desenvolvimento, crescimento, reprodução e comportamento de seres humanos e animais (Lintelmann *et al.*, 2003; Bila and Dezotti, 2007).

O sistema endócrino é formado por uma série de glândulas localizadas em diversas partes do corpo. Nestas glândulas são produzidos e excretados os hormônios, que são moléculas mensageiras que circulam no fluxo sanguíneo e influenciam fortemente a bioquímica de tecidos específicos. Algumas funções controladas pelos hormônios são: atividades de órgãos completos, níveis de sais, açúcares e líquidos no sangue, o uso e armazenamento de energia, o crescimento e o desenvolvimento de um determinado organismo, sua reprodução e suas características sexuais (Ghiselli and Jardim, 2007). O primeiro e o mais importante passo para o funcionamento adequado do sistema endócrino é a ligação hormônio-receptor. O receptor aumenta ou diminui a taxa de atividade de uma célula-alvo, dependendo da concentração de um hormônio específico no sangue, do número de receptores disponíveis nas células alvo, e da força de ligação entre o hormônio e o receptor. Os DEC agem no momento da interação hormônio - receptor (Figura 1),

podendo inibir a ação de um determinado hormônio ou até mesmo provocar uma ação indesejada (LaFleur and Schug, 2011).

Figura 1. Esquema da interação hormônio e receptor na ausência e presença de DEC: (a) ação normal do receptor com o hormônio, (b) DEC inibindo a ação do hormônio e (c) o DEC agindo como o hormônio e causando efeitos indesejados.

Os DEC, mesmo em concentrações relativamente baixas, podem afetar o funcionamento normal do sistema endócrino causando câncer, prejudicando o sistema reprodutivo e gerando outros efeitos adversos (Morrissey *et al.*, 1987; Takai *et al.*, 2001; Kuehn, 2007). Tais efeitos já estão bem relatados para animais, contudo em seres humanos ainda existem controversias e a necessidade de estudos mais detalhados (Bolong *et al.*, 2009).

Um dos primeiros exemplos de desregulação endócrina ocorreu quando mulheres foram medicadas com o dietilestilbestrol (DES), entre os anos 1940 e 1970, para prevenir abortos espontâneos. A exposição ao DES durante o período gestacional levou ao surgimento de câncer vaginal nas filhas dessas mulheres. A consequência para os fetos masculino foi a anormalidade (estrutural e funcional) do sistema reprodutor (Doherty *et al.*, 2010; Shanle and Xu, 2011).

Dietilestilbestrol (DES)

No Brasil já existem relatos recentes das consequências da exposição aos DEC presentes no meio ambiente. Segundo Fernandes e colaboradores (Fernandez *et al.*, 2002), o uso indiscriminado de compostos orgânicos contendo estanho, como por exemplo, o tributil estanho (TBT - *tributiltin*) e o trifenil estanho (TPT – *tripheniltin*), usados como antiincrustantes, estabilizadores em plásticos, e como pesticidas, tem provocado o surgimento de características masculinas em fêmeas de moluscos. Este estudo foi realizado na Bahia de Guanabara (RJ) e ao longo da costa de Fortaleza (CE). Já Koifman e colaboradores (Koifman *et al.*, 2002) relatam a relação existente entre a venda de pesticidas na década de 1980 e o surgimento de distúrbios no sistema reprodutivo de seres humanos em onze estados brasileiros (São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Bahia, Pernambuco, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás) na década de 1990. Foi observada a mortalidade de pessoas com câncer de mama, ovário e próstata, bem como a diminuição na taxa de espermatozóides ejaculados. Ainda mais recentemente, a Anvisa proibiu a fabricação e importação de mamadeiras que tenham na sua composição o Bisfenol A (BPA) em estudos que sugerem que tal substância pode comprometer a saúde das pessoas e até causar doenças cardíacas e o câncer (Anvisa, 2011).

Representantes típicos de DEC são os hormônios naturais e sintéticos, bem como outros produtos químicos utilizados em diversas áreas, como, por exemplo,

pesticidas, aditivos plásticos e herbicidas (Lintelmann *et al.*, 2003; Ghiselli and Jardim, 2007; Pacáková *et al.*, 2009). A Figura 2 apresenta alguns representantes de diferentes classes de substâncias consideradas como DEC. Analisando este pequeno espaço amostral, percebe-se que grande parte desses analitos são encontrados rotineiramente em amostras de interesse ambiental (Gavrilescu, 2005; Berthet *et al.*, 2011). Isso porque, na maioria das vezes, as substâncias consideradas DEC são substâncias persistentes, lipofílicas, bioacumulativas e têm baixa pressão de vapor, o que facilita a sua dispersão e difusão no meio ambiente. São substâncias de grande uso ainda, e mesmo aquelas que vêm tendo seu uso controlado, por serem substâncias que apresentam certa persistência no ambiente, ainda são encontradas, sendo necessário, portanto, serem eliminadas de forma eficiente.

Figura 2. Estruturas moleculares de algumas substâncias consideradas desregulares endócrinos.

Existem diversos processos de tratamento para os compostos orgânicos no ambiente, dentre os quais podemos citar (Laine and Cheng, 2007):

- Incineração;
- Reduções e oxidações químicas;
- Reduções e oxidações eletroquímicas;
- Degradação usando metais de valência zero como agente redutor;
- Degradação por processos biológicos;
- Degradação fotolítica.

Quando se fala em processos de tratamento de poluentes orgânicos é necessário pensar que estes tratamentos precisam considerar tanto o processo em si quanto os subprodutos gerados. Para ser um processo de eliminação de poluentes orgânicos que possa ser considerado eficiente, o ideal é que este tenha algumas características tais como:

- Alto poder de eliminação do poluente;
- Não gerar produtos ainda mais tóxicos que os produtos iniciais, liberando apenas substâncias não tóxicas;
- Deve, preferencialmente, ser realizado à temperatura e à pressão ambiente;
- Os reagentes utilizados têm que ser de baixo custo e alta durabilidade e não podem ser tóxicos ao meio ambiente.

Dentre os possíveis processos de tratamentos de poluentes orgânicos, vêm se destacando nos últimos anos os Processos Oxidativos Avançados (POA).

1.2. Processos oxidativos avançados (POA) como remediação ambiental

Processos oxidativos avançados (POA) são considerados processos promissores na degradação de compostos orgânicos. Estes processos baseiam-se na geração de espécies radicalares oxidantes. A principal espécie é o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que apresenta, dentre uma gama de reagentes, um elevado potencial de redução (Tabela 1) (Serpone, 1997; Tang, 2004; Hewer *et al.*, 2011).

Além do alto poder de oxidação, o radical hidroxila é de fácil produção, apresenta um tempo de meia vida curto e é uma espécie não seletiva (Legrini *et al.*, 1993; Serpone, 1997; Lindsey and Tarr, 2000; Oppenländer, 2003). Outra característica atrativa é a alta cinética de reação na degradação de compostos orgânicos (ca. 10^6 - $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Legrini *et al.*, 1993; Serpone, 1997; Lindsey and Tarr, 2000).

Tabela 1. Potenciais padrão de redução de algumas espécies oxidantes (Tang, 2004).

Semi-reações	E° (V) à 25 °C
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2,87
$\text{OH}\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,33
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (ácido)}$	1,76
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,57
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,36
$\text{HOBr} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	1,24
$\text{ClO}_{2(\text{gas})} + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}^{2-}$	1,15
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,07
$\text{ClO}_{2(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}^{2-}$	0,95

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações com oxidantes fortes - como O_3 e H_2O_2 – semicondutores, ou radiação UV. Pode-se ainda ter processos em que se façam a combinação dessas formas para a geração $HO^\bullet$. Dependendo de como são formados tais radicais, os processos são classificados como homogêneos ou heterogêneos (Tabela 2) (Oppenländer, 2003).

Tabela 2. Classificação dos processos oxidativos avançados.

Processos	
Homogêneos	$O_3 + UV$
	$H_2O_2 + UV$
	$O_3 + H_2O_2$
	$H_2O_2 + Fe^{2+}$ (Fenton)
Heterogêneos	Semicondutor (ex. TiO_2) + O_2 + UV
	Semicondutor (ex. TiO_2) + H_2O_2 + UV

Dentre os POA, os processos de fotocatalise heterogênea têm sido bastante utilizados em pesquisas para o tratamento de compostos orgânicos de interesse ambiental (Ahmed *et al.*, 2011; Khataee *et al.*, 2011; Lenzi *et al.*, 2011; Meichtry *et al.*, 2011b, a; Nogueira *et al.*, 2011). Estes processos baseiam-se na incidência de radiação com comprimento de onda adequado sobre um material semicondutor, promovendo os elétrons da banda de valência para a banda de condução, e formando um par *elétron-buraco* responsável pelo início da catálise da degradação dos compostos orgânicos. A energia do fóton deve ser igual ou superior à diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) do semicondutor para provocar a transição eletrônica (excitação) (Figura 3). Com isso tem-se a formação de sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas – oxidando compostos orgânicos, idealmente, a CO_2 e H_2O (Mills and Le Hunte, 1997; Nogueira and Jardim, 1998; Zioli and Jardim, 1998; Herrmann, 1999).

Figura 3. Representação do princípio de fotocatalise em um semicondutor (Nogueira and Jardim, 1998).

Processos de fotocatalise heterogênea utilizando materiais semicondutores são métodos eficientes e bastante gerais para a decomposição de poluentes orgânicos em água ou ar. Dentre os materiais semicondutores, um dos mais utilizados é o TiO_2 , devido a algumas propriedades convenientes: apresenta custo baixo, é relativamente inerte e bastante eficiente nos processos de fotocatalise (Pelizzetti *et al.*, 1993; Linsebigler *et al.*, 1995; O'Shea *et al.*, 1997; Texier *et al.*, 1999; Santana *et al.*, 2003).

Em aplicações práticas, o TiO_2 pode ser usado em suspensão ou ainda fixo sobre um suporte. Assim, quando soluções aquosas contendo impurezas orgânicas são expostas à luz na presença de partículas de TiO_2 , as moléculas orgânicas se decompõem – idealmente levando à formação de CO_2 e H_2O . Na presença do oxigênio molecular dissolvido, e da água, formam-se radicais hidroxila, superóxido e outras espécies altamente reativas, as quais participam da oxidação dos contaminantes orgânicos. Outra possibilidade em termos de mecanismos seria a oxidação ou redução direta das moléculas orgânicas adsorvidas sobre o

semicondutor. A compreensão, por exemplo, de quão importante é o mecanismo de degradação que envolve a oxidação direta em relação a outro mecanismo que envolve a formação de um radical hidroxila pode ajudar no desenvolvimento de melhores catalisadores.

Entretanto, quando o TiO_2 é utilizado em aplicações práticas, o processo de degradação pode ser incompleto. É necessário, portanto, que se conheça o que de fato está sendo formado no ambiente, quais são os mecanismos envolvidos e quais os produtos formados, para cada classe de poluentes. Existe um número bastante significativo de trabalhos envolvendo o estudo de processos de fotodegradação por TiO_2 de diferentes moléculas, dentre as quais podemos destacar fenol, cloro-fenóis e outros compostos organoclorados, e corantes – as quais são poluentes muito comuns em efluentes industriais (Hoffmann *et al.*, 1995).

Um dos fatores que pode diminuir a eficiência fotocatalítica é o processo de recombinação do par elétron-lacuna. Uma maneira de se diminuir essa recombinação, e conseqüentemente, obter uma melhora na eficiência do processo catalítico, seria dopando o catalisador com metais de transição (Wang *et al.*, 1992; Linsebigler *et al.*, 1995; Paz, 2006; Hower *et al.*, 2011).

Além dos processos fotocatalíticos, os estudos dos DEC neste trabalho também foram desenvolvidos utilizando técnicas espectroscópicas e eletroquímicas, que apresentam um grande potencial a ser explorado nesse tipo de estudo. Apresentamos a seguir algumas considerações acerca do uso de técnicas espectroscópicas na investigação de problemas ambientais, a fim de contextualizar as propostas de pesquisa que serão delineadas mais adiante.

1.3. Espectroscopia Raman: aspectos gerais

As aplicações analíticas de técnicas espectroscópicas em questões de química ambiental têm experimentado significativo aumento nos últimos anos. Existem várias razões para esse crescimento: a disponibilidade de instrumentos mais baratos e mais sensíveis; o desenvolvimento de técnicas espectroscópicas intensificadas, com sensibilidade extremamente alta, capazes de atingir até mesmo resolução em nível de moléculas individuais; a necessidade de métodos alternativos, capazes de resolver problemas além do alcance de outras técnicas; os atrativos oferecidos por técnicas espectroscópicas associadas a técnicas de separação; as necessidades decorrentes do estudo de problemas de complexidade cada vez maior, que exigem combinações de diferentes técnicas. Entre as grandes vantagens das técnicas espectroscópicas vale ressaltar o fato de que, de maneira geral, são técnicas não destrutivas. Por essa e outras razões, têm sido muito usadas em aplicações *in situ* e em tempo real.

A espectroscopia de espalhamento Raman e a espectroscopia de absorção no infravermelho são duas técnicas complementares bem estabelecidas para o estudo das propriedades vibracionais de moléculas em fase sólida, líquida ou gasosa (Sala, 1995). O Efeito Raman resulta do espalhamento inelástico de luz através da matéria. Neste processo a radiação espalhada pode ter a mesma frequência da radiação incidente (espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh) ou frequência ligeiramente modificada (espalhamento inelástico ou espalhamento Raman: Stokes ou anti-Stokes) (Figura 4). Esta variação da frequência corresponde à diferença de energia entre dois níveis vibracionais, e fornece, portanto, informações sobre características vibracionais das moléculas em questão (Grasselli and Bulkin, 1991; Ferraro, 1994; Sala, 1995).

Figura 4. Esquema representativo dos mecanismos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelásticos (Stokes e Anti-Stokes).

O espectro Raman tem, portanto, duas regiões de interesse (Figura 5): a região Stokes e região anti-Stokes. Ambas são simétricas ao espalhamento Rayleigh, fornecendo informações semelhantes (em módulo) sobre as energias envolvidas em transições vibracionais. Para a aplicação da espectroscopia Raman se usa, com mais frequência, o espalhamento da região Stokes porque é a região de maior intensidade porque envolve a excitação dos níveis eletrônicos mais povoados.

Figura 5. Espectro Raman de CCl_4 ($\lambda_0 = 488\text{nm}$) (Ferraro, 1994).

A intensidade tanto da região Stokes quanto da região anti-Stokes dependerá do número de moléculas que ocupam determinado nível vibracional no momento da interação com a radiação. Este número de moléculas dependerá, dentre outros fatores, da temperatura da amostra. A análise da região anti-Stokes, juntamente com a região Stokes, fornece informações importantes como, por exemplo, a temperatura da amostra. Esta relação é dada pela equação 1, onde I_A é a intensidade de um modo vibracional na região anti-Stokes, I_S a intensidade na região Stokes.

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v} \right)^4 \exp\left(-\frac{e_v}{KT} \right) \quad (1)$$

A espectroscopia Raman é uma técnica vibracional que nos dá informações semelhantes às informações que a espectroscopia no infravermelho, porém, tais técnicas advêm de processos físicos diferentes. A primeira, como já foi dito, envolve espalhamento inelástico de fótons e a segunda absorção de fótons. Dessa maneira, têm-se bandas que podem ser ativos na espectroscopia de infravermelho (IV) e inativos na espectroscopia Raman e vice-versa, tornando-as técnicas complementares. A Figura 6 mostra um exemplo de espectros Raman e infravermelho do ácido 2,4-diclorofenoxacético (2,4-D), onde observamos bandas distintas em cada espectro.

Figura 6. Espectros IV e Raman do 2,4 D.

A absorção no IV é regida pela variação do momento de dipolo intrínseco (μ) da molécula com o modo normal da vibração, ou seja, para que determinado modo vibracional seja ativo no IV é necessário que haja variação do momento de dipolo. A intensidade no IV (I_{IV}) é, portanto, diretamente proporcional à variação do momento de dipolo ($I_{IV} \propto \mu$).

Já para o espalhamento Raman, a atividade de determinado modo vibracional depende da variação da polarizabilidade (α) com o modo normal de vibração. A polarizabilidade pode ser compreendida como a medida da facilidade da deformação da nuvem eletrônica na presença do campo elétrico. Para que um modo vibracional seja ativo na espectroscopia Raman é necessário que haja um momento de dipolo *induzido* ($\mathbf{P}$) no momento da interação da molécula com o campo elétrico da radiação excitante ($\mathbf{E}$) que está associado com a polarizabilidade α .

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$$

Na espectroscopia no IV tem-se o envolvimento de níveis vibracionais do estado fundamental, caracterizando transições permitidas. Já na espectroscopia Raman, o analito ao interagir com a radiação monocromática faz a transição do estado vibracional fundamental (ou fundamental excitado) para um *estado virtual*, envolvendo o estado eletrônico excitado (Figura 7).

Figura 7. Esquema dos processos físicos que ocorrem no IV e no Raman (adaptada de (Andrade, 2003)).

Pelo fato das transições eletrônicas envolvidas na espectroscopia Raman terem características de “transições proibidas”, tem-se sua seção de choque relativamente baixa (aproximadamente $10^{-29} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ sr}^{-1}$) quando comparada à espectroscopia no IV e até mesmo com outras técnicas espectroscópicas como pode ser visto na Tabela 3 (Aroca, 2006).

Tabela 3. Ordens de grandezas aproximadas para as seções de choque características de alguns processos espectroscópicos.

Técnica espectroscópica	Seção de choque ($\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ sr}^{-1}$)
Ultravioleta	10^{-18}
Infravermelho	10^{-21}
Fluorescência	10^{-19}
Espalhamento Rayleigh	10^{-26}
Espalhamento Raman	10^{-29}
Raman Ressonante	10^{-24}
SERRS	10^{-15}
SERS	10^{-16}

Apesar da baixa seção de choque, espectroscopia Raman apresenta uma série de características que a torna atrativa para aplicações em química analítica:

- Requer pouca preparação de amostras: o laser incide diretamente sobre a amostra, sem nenhum preparo prévio;
- Possibilita a análise de espécies em solução aquosa: a água tem pouca interferência, diferentemente do IV;
- Possibilita a utilização de fibras ópticas para análise remota: importante em aplicações ambientais, médicas e industriais;
- Pode ser usada para uma vasta gama de materiais orgânicos e inorgânicos;
- Moléculas e espécies químicas apresentam uma *impressão digital* espectroscópica, isto é, o conjunto das bandas da amostra está univocamente relacionado à sua identidade química;
- Permite a identificação e a quantificação de espécies químicas.

Contudo, um grande desafio na aplicação da espectroscopia Raman é exatamente a sua seção de choque relativamente pequena, que resulta em um efeito pouco intenso, e portanto em baixa sensibilidade. Porém, existem algumas situações nas quais a seção de choque Raman tem aumento significativo (Tabela 3), acrescentando a lista de vantagens anteriormente citada mais uma característica importante que é a alta sensibilidade. Os mais conhecidos efeitos de intensificação Raman são o **Efeito Raman ressonante** e o **Efeito Raman intensificado por superfície** (SERS, *Surface-Enhanced Raman Scattering*). Há ainda a possibilidade de se ter a combinação dos dois efeitos: SERRS (*Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering*). A existência desses efeitos permite o uso da espectroscopia Raman de forma muito mais abrangente.

1.3.1. Efeito Raman Ressonante

O efeito Raman ressonante consiste na intensificação, por algumas ordens de grandeza, da seção de choque Raman de bandas específicas. Esse efeito ocorre quando o espectro é obtido com uma energia de excitação próxima à energia de uma transição eletrônica permitida da molécula (Figura 8). Nessas condições, a polarizabilidade de transição passa a depender praticamente de um único estado eletrônico excitado, o que faz com que o sinal Raman aumente em até 5 ordens de grandeza (Clark and Dines, 1986).

Figura 8. Esquema representativo dos espalhamentos Raman e Raman Ressonante.

1.3.2. Efeito SERS (*Surface-enhanced Raman scattering*)

A outra maneira de aumentar a seção de choque para o espalhamento Raman, aumentando de maneira significativa a sensibilidade da técnica, ocorre quando a molécula em questão encontra-se adsorvida (ou próxima) a uma superfície metálica nanoestruturada. Trata-se do espalhamento Raman intensificado pela

superfície (SERS). A existência desse efeito abre possibilidades de aplicação da espectroscopia vibracional para análise nas escalas de nano-, pico- e femtograma (Ru and Etchegoin, 2009).

O efeito SERS foi descoberto na década de 70, a partir de observações da molécula de piridina adsorvida em um eletrodo de prata. A magnitude da intensificação do sinal Raman observada foi da ordem de 10^6 vezes (Kneipp *et al.*, 1999; Tian *et al.*, 2002; Kudelski, 2009). Apesar desse efeito ter sido observado pela primeira vez na superfície de um eletrodo de prata tratado eletroquimicamente, tal efeito pode ser obtido utilizando outros tipos de substratos SERS e outros metais.

Os metais que apresentam melhores resultados de intensificação do sinal Raman, além da Ag, são o Au e Cu. Isso ocorre devido à capacidade que a radiação na região do visível (principal radiação utilizada nos espectrômetros Raman) de promover a excitação do plasmon dessas superfícies aumentando o campo elétrico local (Fan *et al.*, 2011).

No que diz respeito às superfícies SERS-ativas tem-se, além dos eletrodos metálicos tratados eletroquimicamente, outras que podem ser empregadas para a intensificação do sinal como, por exemplo, os colóides metálicos e os filmes metálicos depositados em ultra-alto vácuo (de Faria *et al.*, 1999; Haynes *et al.*, 2005).

Os colóides metálicos são os substratos SERS-ativos mais utilizados por terem sua preparação mais bem estabelecida (Aroca, 2006). Recentemente há muito interesse na síntese de tais colóides metálicos com formas e tamanhos definidos a fim de se estudar a relação dessas características e sua influência no estudo do efeito SERS (Dadosh, 2009; Lu *et al.*, 2009; Costa *et al.*, 2011).

No efeito SERS, o sinal Raman das espécies adsorvidas em superfícies metálicas é intensificado por diversas ordens de magnitude, facilitando a observação do espectro de um pequeno número de moléculas. A técnica SERS torna-se, portanto muito mais sensível do que o Raman normal (Sala, 1995).

A intensidade Raman é proporcional à polarizabilidade (α) e ao campo elétrico local (E). Assim sendo tal efeito de intensificação no SERS pode ser explicado por dois mecanismos: o mecanismo químico ou transferência de carga e o mecanismo eletromagnético (Ferraro, 1994; de Faria *et al.*, 1999).

O mecanismo químico envolve o aumento da polarizabilidade (α) quando há interação entre o analito e a superfície metálica, sendo este mecanismo sensível às propriedades químicas das moléculas em questão. De acordo com esse mecanismo, a intensificação ocorre por meio de um espalhamento Raman Ressonante através de um intermediário de transferência de carga (Lombardi *et al.*, 1986). Ocorre, portanto, uma interação eletrônica entre os orbitais moleculares do adsorbato e os elétrons da banda de condução do metal (Figura 9).

- LDS = densidade local de estados próxima à energia do nível de Fermi (E_F).
- ρ_a = densidade de estados receptores.
- ρ_d = densidade de estados doadores.

Figura 9. Esquema de interação de uma superfície metálica e um adsorbato (piridina).

O mecanismo eletromagnético, como o próprio nome sugere, envolve o aumento do campo elétrico local quando o analito interage com a superfície metálica nanoestruturada (Figura 10). A radiação ao incidir sobre esta superfície promove a excitação coletiva dos elétrons e havendo a formação do plasmon de superfície que tem como consequência o aumento do campo elétrico (E) (Stiles *et al.*, 2008).

Figura 10. Representação esquemática do mecanismo eletromagnético para o efeito SERS.

Com as vantagens da espectroscopia Raman, frente a outras técnicas analíticas, e o potencial do efeito SERS em relação a sensibilidade, este tem sido cada vez mais utilizado como ferramenta analítica. Além disso, a popularização do efeito SERS decorre também pelo desenvolvimento de sistemas Raman miniaturizados equipados com modernos microscópios e ao avanço no desenvolvimento de substratos SERS-ativos de alta sensibilidade e seletividade (Karthikeyan and Saravanan, 2006).

Em função de sua alta sensibilidade o efeito SERS tem sido considerado uma das técnicas analíticas mais sensíveis. Outra característica que torna a técnica bastante conveniente é o fato do efeito SERS possibilitar a extinção da fluorescência (de Faria *et al.*, 1999). Estas características fazem com que o campo de aplicações

da técnica seja bastante amplo nos campos de biossensores, identificação de espécies faradaicas, química forense e química ambiental.

Com os eletrodos tratados eletroquimicamente pode-se acoplar a eletroquímica à espectroscopia Raman e acompanhar através dos espectros Raman os processos faradaicos para diversas espécies de interesses diversos (Bonancêa *et al.*, 2008; Cordeiro and Corio, 2009).

Muitas moléculas de interesse ambiental, na sua maioria compostos aromáticos, são fluorescentes, e por isso a utilização do efeito SERS permite estender o grupo de compostos estudados por espectroscopia Raman. Além disso, a alta sensibilidade da técnica permite também que sejam obtidos espectros de moléculas em concentrações da ordem de 10^{-10} mol L⁻¹ (de Faria *et al.*, 1999). Há na literatura diversos trabalhos na área ambiental que vem utilizando o efeito SERS, incluindo, por exemplo, a detecção de nicotina (Bell and Sirimuthu, 2004), fungicidas (Lee *et al.*, 2007) e metais pesados (Hg²⁺ e Cd²⁺) (Zamarion *et al.*, 2008), bem como utilizando-o como detector em eletroforese capilar (He *et al.*, 2000; Leopold and Lendl, 2010).

1.4. Objetivos Gerais

Dentre os compostos considerados desreguladores endócrinos (DEC), uma importante classe de poluidores ambientais, o nosso trabalho será focado no estudo fotoquímico e espectroeletroquímico dos seguintes compostos de interesse ambiental: o difenilalcano bisfenol A (BPA), os herbicidas triazínicos ametrina e atrazina, e os compostos organoclorados ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e 2,4-diclorofenol (2,4-DCF). Detalhes das fontes e danos à saúde e ao meio ambiente desses compostos serão descritos nos capítulos correspondentes.

O objetivo geral deste trabalho é o estudo de aspectos do comportamento químico de DEC através de técnicas espectroscópicas (vibracionais e eletrônicas) e eletroquímicas. Os objetivos específicos envolvem:

- estudo dos processos faradaicos de oxidação e redução, através da espectroeletroquímica SERS, do BPA, ametrina, atrazina, 2,4-D e 2,4-DCF sobre eletrodo de ouro.
- estudo da natureza da interação química do BPA, ametrina, atrazina, 2,4-D e 2,4-DCF com superfícies metálicas nanostruturadas de ouro e prata utilizando o efeito SERS;
- estudo e comparação dos processos de fotólise e fotocatalise heterogênea mediada por TiO_2 do BPA e da ametrina;
- síntese e caracterização de compósitos TiO_2 /praseodímio em diferentes proporções, e avaliação do desempenho desses catalisadores modificados frente ao processo de fotocatalise do BPA.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes

O fotocatalisador dióxido de titânio (TiO_2) utilizado foi o P25[®] ($50\text{m}^2/\text{g}$; 15–30% rutila + 85–70% anatase, diâmetro de poro de aproximadamente 30 nm) da Degussa.

Os poluentes modelos utilizados estão listados na Tabela 4, bem como o grau de pureza e algumas de suas propriedades físico-químicas.

Para a síntese do TiO_2 e compósitos TiO_2 -Pr foram utilizados o HNO_3 (PA, Vetec), tetraisopropóxido de titânio IV (98%, Acros) e o $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (99,99%, Aldrich).

Todos os ensaios realizados foram feitos utilizando água deionizada.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas dos compostos estudados.

Molécula	Massa molar (g mol ⁻¹)	Pressão de vapor (25°C)kPa	Solubilidade H ₂ O (25°C) mg L ⁻¹	pKa
Bisfenol A (98% - Fluka)	228,29	5,34x10 ⁻⁹ (Xiaoying <i>et al.</i> , 2009)	120 (Neamtu and Frimmel, 2006)	9,6 e 11,3 (Deborde <i>et al.</i> , 2005)
Atrazina (99,33% Aldrich)	215,69	3,85x10 ⁻⁵ (Aggarwal <i>et al.</i> , 2006)	33 (Aggarwal <i>et al.</i> , 2006)	1,68 (Abate and Masini, 2005)
Ametrina (98,19% - Aldrich)	227,33	1,12x10 ⁻⁴ (Friedrich and Stambach, 1964)	200 (Vivian <i>et al.</i> , 2007)	4,1 (Vivian <i>et al.</i> , 2007)
2,4-D (Aldrich 98%)	221,04	1,00x10 ⁻⁴ (Obendorf <i>et al.</i> , 2006)	23180 (Tran <i>et al.</i> , 2007)	2,73 (Tran <i>et al.</i> , 2007)
2,4-DF (Aldrich 99%)	163,00	-	5000 (Datskevich, 2009)	7,87 (Datskevich, 2009)

2.2. Métodos experimentais

2.2.1. Espectroeletroquímica Vibracional

Nesta parte do trabalho foi realizado simultaneamente o estudo eletroquímico e espectroscópico. Utilizando as características da espectroscopia Raman e efeito SERS pode-se acompanhar as mudanças vibracionais que acompanham os processos redox. A célula espectroeletroquímica utilizada no instrumento *Renishaw* consiste em uma célula de teflon, na qual a radiação laser incide no eletrodo de maneira perpendicular. A luz espalhada é então coletada em *back-scattering*. Nesses experimentos, utilizou-se um conjunto de três eletrodos: prata/cloreto de prata (eletrodo de referência), platina (contra-eletrodo) e ouro (eletrodo de trabalho) (Figura 11). O eletrodo de ouro nesse sistema terá duas funções: a de ser um eletrodo de trabalho e a de ser um substrato SERS-ativo.

Figura 11. Esquema da célula espectroeletroquímica utilizada para a obtenção dos espectros SERS no sistema Raman 3000 Renishaw.

O efeito SERS ocorre apenas em superfícies metálicas com características específicas. A presença de rugosidade em escala nanométrica é uma das condições necessárias para que a superfície seja SERS-ativa. Uma das maneiras de se

conseguir estas rugosidades é tratando-se o eletrodo eletroquimicamente através da aplicação de ciclos de oxidação e redução.

O eletrodo de trabalho utilizado consiste em um tarugo de ouro montado em resina acrílica ou teflon, com área geométrica em torno de $0,2 \text{ cm}^2$. O procedimento envolvido na preparação do eletrodo SERS-ativo consiste inicialmente no polimento mecânico, seguido pela ativação eletroquímica por meio de ciclos de oxidação e redução (ORC). As condições específicas dos ORC – potenciais anódicos e catódicos, velocidade de varredura – variam de acordo com as condições experimentais. Tipicamente, a preparação dos eletrodos SERS-ativos consistiu na aplicação de 25 ciclos de oxidação–redução, em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, entre os potenciais 300 a 1200 mV. A velocidade de varredura anódica foi de 100 mV s^{-1} e a catódica de 500 mV s^{-1} (de Faria *et al.*, 1999).

Depois da ativação do eletrodo de trabalho, a solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ é então trocada pela solução do analito em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a ser estudada. Esta solução fica em contato com a superfície SERS-ativa, para que haja a interação do analito e o metal e possamos obter o efeito SERS. As soluções problemas são todas de concentração relativamente baixas (da ordem 10^{-4} a $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). A partir daí os ensaios espectroeletroquímicos são realizados. Potenciais anódicos e catódicos são aplicados, em ensaios separados, em intervalos de 0,1 V. A cada potencial aplicado é registrado o espectro Raman *in situ* da superfície do eletrodo, com radiação excitante em 632,8 nm.

2.2.2. Preparação dos substratos SERS-ativos: nanopartículas de prata coloidais

O colóide de prata utilizado como substrato na obtenção dos espectros SERS foi preparado conforme procedimento descrito por Creighton e col. (Creighton *et al.*, 1979), apresentado brevemente a seguir. Preparam-se duas soluções: a primeira pela dissolução de 17,0 mg de AgNO_3 em 100 mL de água e a segunda, pela dissolução de 24,0 mg de NaBH_4 em 300 mL de água. A solução de NaBH_4 é borbulhada com N_2 e colocada em um banho de ultrassom contendo gelo. Em seguida, a solução de AgNO_3 é lentamente adicionada à solução de NaBH_4 para evitar a agregação das nanopartículas formadas. Após a mistura, a solução é cuidadosamente aquecida com o objetivo de converter o boro-hidreto em borato. O colóide de Ag formado deve ser armazenado a baixas temperaturas e na ausência de luz para evitar a agregação das nanopartículas.

2.2.3. Processos Fotoquímicos

Os processos fotoquímicos foram realizados utilizando o reator cilíndrico dotado de um sistema de circulação de água para controle de temperatura utilizando um banho termostático (aproximadamente 28°C). O seu volume é aproximadamente 400 mL, com dimensões de 14 cm de altura e 6 cm de diâmetro (ambas são medidas do espaço interno). Na parte superior do reator é colocada uma camisa de vidro (ou quartzo, quando realizado o processo de fotólise) e um tubo com a ponta porosa que funciona como borbulhador de O_2 . Para todos os ensaios realizados o fluxo de O_2 foi de $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Como fonte de radiação UV foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W com o bulbo (externo) removido. Esse sistema foi montado sobre uma placa agitadora (Figura 12).

Figura 12. Esquema do reator empregado no processo de fotodegradação.

Ao reator foram adicionados 350 mL de solução problema. As concentrações dessas soluções, valores de pH do sistema para cada analito e a proporção de catalisador TiO_2 P25 Degussa estarão discriminados na parte de resultados e discussão. Todos os ensaios foram realizados com o catalisador em suspensão.

Antes de iniciar o processo de irradiação, a solução do analito com o catalisador é deixada sob agitação por aproximadamente 30 minutos para garantir a homogeneidade do sistema. Após este tempo inicia-se a incidência de radiação e em intervalos de tempo pré-determinados, alíquotas da solução problema são retiradas e analisadas por espectroscopia eletrônica e/ou porcentagem de mineralização da matéria orgânica através da medida de carbono orgânico total (COT). Para as medidas de COT, todas as amostras têm seu pH ajustado para $\text{pH} \approx 4$, condição adequada para evitar as possíveis interferências de carbonato e bicarbonato.

As medidas da concentração de carbono orgânico total foram realizadas seguindo o método padrão 5310 B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2003). Este método baseia-se na oxidação da matéria

orgânica, sendo realizadas duas determinações: carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI); o COT é calculado através da equação:

$$COT = CT - CI$$

Determina-se o CT através da introdução da amostra numa câmara de reação aquecida a uma temperatura de aproximadamente 670 °C, empregando-se um catalisador de platina adsorvido sobre óxido de alumínio; dessa forma, a água é vaporizada e o carbono do analito é transformado em CO₂, sendo posteriormente quantificado por um analisador de infravermelho não dispersivo. O CI é medido utilizando-se uma câmara de reação que contém ácido fosfórico, e, assim, é transformado em CO₂, que é quantificado da mesma forma que o CT.

Além do TiO₂ P25 Degussa foi utilizado também, para efeito de comparação, dióxido de titânio sintetizado pelo método sol gel. Foram sintetizados o TiO₂ e o TiO₂ dopado com íons Pr³⁺, um íon terra rara, em diversas proporções. Os procedimentos de síntese utilizados e a metodologia empregada para obtenção das isothermas de adsorção do poluente orgânico nos materiais sintetizados são apresentados a seguir.

2.2.4 Síntese de TiO₂ e TiO₂ dopado por íons praseodímio por método sol-gel

Síntese do TiO₂

O procedimento utilizado para a síntese, tanto do TiO₂ quanto do TiO₂ dopado com íons terra rara, foi desenvolvido por Hewer e colaboradores (Hewer *et al.*, 2011). O precursor utilizado para a síntese do TiO₂ por sol-gel foi o isopropóxido de titânio [Ti(OHC(CH₃)₂)₄]. Inicialmente em um balão reacional acoplado a um condensador, adiciona-se 100 mL de H₂O deionizada e posteriormente 0,7 mL de HNO₃ (65 % v/v), sendo o sistema mantido sob agitação a uma temperatura de

50 °C. Posteriormente, 16,5 mL de isopropóxido de titânio são lentamente adicionados ao meio reacional. Desta forma, ocorre a hidrólise do alcóxido e há formação do óxido de titânio (TiO_2). O sistema é mantido a temperatura constante e sob agitação, e conseqüentemente ocorre a diminuição do tamanho médio das partículas devido ao processo de peptização gerado pelo ácido (Figura 13). Assim, o meio reacional progride de uma aparência branca opaca para uma suspensão coloidal translúcida e neste ponto identifica-se o formação do sol de TiO_2 .

Figura 13. Reação da síntese do TiO_2 pelo método sol-gel.

Síntese do sol de TiO_2 dopado com praseodímio

Para a obtenção do TiO_2 dopado com íons praseodímio por método sol-gel, a síntese é feita de maneira similar à utilizada para a formação do dióxido de titânio. Entretanto, antes da adição do alcóxido de titânio solubiliza-se o nitrato de praseodímio ($[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3]$) em água contendo ácido nítrico (100mL de H_2O deionizada + 0,7 mL de HNO_3 (65 % v/v)). O procedimento experimental ocorre de forma

idêntica ao empregado na síntese relatada anteriormente. Adotando-se este método de síntese obteve-se o TiO_2 dopado com praseodímio nas seguintes proporções: 1, 3 e 5% de íons Pr^{3+} (porcentagem molar com relação ao titânio).

Obtenção do TiO_2 e TiO_2 dopado com praseodímio na forma de pó

A transição sol-gel foi realizada pela evaporação da água do sol em estufa a uma temperatura de 70 °C, seguindo-se até a obtenção do xerogel de TiO_2 e TiO_2 dopado com praseodímio. Os xerogéis de aspecto de pequenos cacos de vidro foram triturados em almofariz até a formação de pó do dióxido de titânio e dióxido de titânio dopado. Em seguida, as amostras foram calcinadas a 500 °C em uma velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

2.2.5. Isotermas de adsorção

Para a realização das curvas de adsorção do BPA em TiO_2 foi utilizado uma massa fixa de catalisador (19 mg) e variou-se a concentração do adsorvente.

A um volume fixo de solução de BPA (50 mL) de concentrações diferentes (0,087; 0,044; 0,022; 0,011 e 0,005 mmolL⁻¹) em um erlenmeyer foi adicionado 19 mg de catalisador. Cada erlenmeyer contendo a solução problema e o catalisador foi colocado em uma mesa agitadora em uma sala com temperatura controlada e, por 24 horas, agitava-se o conjunto. Após 24 horas, filtravam-se as soluções e mediam-se as absorbâncias de cada solução. Vale lembrar que, antes da adição do catalisador, mediu-se a absorbância (275 nm) para que fosse feita a diferença de antes e depois do contato com o catalisador, a fim de determinar a concentração adsorvida.

Este procedimento foi realizado também para o TiO_2 dopado em todas proporções de Pr^{3+} (1, 3 e 5%).

Foi realizada também a isoterma de adsorção para o TiO_2 1% de Pr^{3+} em diferentes analitos (bifenil, 2,4-D e ametrina) utilizando o mesmo procedimento (mesma massa de catalisador e concentrações dos analitos).

2.2.6. Reflectância difusa

Para a obtenção dos espectros eletrônicos de reflectância difusa UV-Vis das matrizes sólidas utilizou-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-2550 com dispositivo de esfera integradora. Para o registro dos espectros de reflectância foi empregado, no porta-amostra, aproximadamente 0,1 g de amostra diluída em 1,5 g de BaSO_4 . O sulfato de bário foi utilizado como referência na obtenção dos espectros.

2.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das partículas foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura Jeol SEM-FEG, modelo FSM 7401F. As amostras foram dispersas em isopropanol ou água e sonicadas por 10 minutos. Posteriormente, depositou-se aproximadamente 50 μL da suspensão sobre fita de cobre. Após a evaporação do solvente seguiu-se a análise no microscópio.

2.2.8. Difração de raios X

Os difratogramas foram registrados em um difratômetro Rigaku-Multiflex, do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física (USP-SP), empregando-se o

método de pó. O raio X foi gerado por um tubo de cobre empregando a radiação K α ($\lambda = 0,15418$ nm). As condições de medida foram tensão de 40 kV e corrente de 30 mA com ângulo 2θ variando de 20 a 90°, com tempo de contagem de 5 segundos a cada passo de 0,05°.

2.2.9. Isotermas de sorção de nitrogênio

As isotermas de sorção de nitrogênio foram obtidas a -196 °C (temperatura de nitrogênio líquido), em um equipamento Quantacrome 100E. A área superficial específica dos materiais foi determinada empregando-se o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para pressões relativas (P/P_0) entre 0,05 e 0,3 empregando a equação (Brunauer *et al.*, 1938):

$$\frac{1}{W[(\frac{P}{P_0})-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} (\frac{P}{P_0}),$$

onde W é a massa adsorvida (g), P/P_0 é a pressão relativa do adsorbato, W_m é a massa da monocamada adsorvida (g) e C é a constante de BET.

De acordo com a equação, os coeficientes angular (s) e linear (i) da curva obtida por meio do gráfico $\frac{1}{W[(\frac{P}{P_0})-1]}$ versus $(\frac{P}{P_0})$ podem ser expressos por:

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad i = \frac{1}{W_m C}$$

Assim, a massa da monocamada adsorvida (W_m) é dada por:

$$W_m = \frac{1}{s + i}$$

e a área superficial total pode ser obtida da equação abaixo, onde N é o número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), A_x é a área da seção transversal do adsorbato (para o N_2 , $A_x = 14,2 \text{ \AA}^2 \text{ mol}^{-1}$) e M é a massa molar do adsorbato (para o N_2 , $28,01 \text{ g mol}^{-1}$).

$$s_t = \frac{W_m N A_x}{M}$$

A área superficial específica pode ser determinada dividindo-se S_t pela massa da amostra.

O método de integração numérico de Barret, Joyner e Halenda (BJH) foi utilizado para determinar o volume de poro (V_{poro}) e raios de poro (r_{poro}) (Barrett *et al.*, 1951) para as isotermas de tipo IV (de acordo com a classificação da IUPAC). Os valores foram determinados com o *software* NOVWin 2.0 (Quantachrome Instruments).

3. ESTUDO FOTOQUÍMICO E ESPECTROELETROQUÍMICO DO BISFENOL A (BPA)

3.1. Bisfenol A

Bisfenol é o nome genérico que se dá a um grupo de difenilalcanos bastante utilizados na produção de plásticos. O bisfenol A (4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano, $C_{15}H_{16}O_2$) é o principal representante deste grupo e é sintetizado a partir da condensação da acetona com fenol em meio ácido (Figura 14) (Prokop *et al.*, 2004; LaFleur and Schug, 2011).

Figura 14. Reação para a obtenção do BPA.

O bisfenol A (BPA) é um importante produto industrial usado como matéria-prima na produção de policarbonatos e resinas epóxi, sendo ambos empregados em uma ampla variedade de aplicações. Estes produtos são utilizados em lentes de óculos, equipamentos médicos, garrafas de água, mamadeiras, mídias digitais (CDs e DVDs), fones de celulares, computadores, equipamentos eletrônicos, artigos de segurança esportivos e automobilísticos, adesivos, na indústria de revestimentos protetores, retardantes de chama, antioxidantes e tintas em pó (Lee *et al.*, 2004; Mezcua *et al.*, 2006; Yeo and Kang, 2006).

Esta substância é um conhecido desregulador endócrino que, devido ao seu grande uso e sua solubilidade considerável em água (Tabela 4), pode levar à

contaminação dos recursos hídricos através, por exemplo, de efluentes das indústrias produtoras do BPA ou de produtos derivados. O BPA foi o primeiro composto a ser identificado como sendo capaz de interferir no sistema endócrino de ratos na década de 1930 (Kuehn, 2007). Há diversos trabalhos na literatura que relatam as atividades estrogênicas (Colerangle and Roy, 1997; Markey *et al.*, 2001; Mu *et al.*, 2005; Barbieri *et al.*, 2008) e a toxicidade aguda (Morrissey *et al.*, 1987; Kim *et al.*, 2001) em ratos e camundongos (principalmente em fetos) provocados pelo contato com o BPA. Um estudo recente indica que mais de 90% da população dos EUA apresentam níveis significativos de BPA em amostras de urina (Calafat *et al.*, 2007).

Devido à grande utilização dessa substância e seu potencial de agressividade à saúde tanto de animais quanto de seres humanos (Trubo, 2005; Saal and Myers, 2008) torna-se relevante estudar o seu comportamento químico frente a processos fotocatalíticos e eletroquímicos.

Assim sendo, os objetivos específicos desta parte do trabalho são:

- Estudar o comportamento fotoquímico do BPA através de processos fotocatalíticos utilizando o TiO₂ P25 como catalisador, bem como estudar a influência da quantidade de catalisador na velocidade de reação do processo;
- Estudar a influência da dopagem do TiO₂ com íons Pr³⁺ no processo de degradação fotocatalítica do BPA;
- Estudar o comportamento espectroeletroquímico do BPA, utilizando o efeito SERS em eletrodo de ouro.

3.2. Estudo fotoquímico do BPA: processos de fotólise e fotocatalise mediada por TiO₂

Uma vez presente no ambiente, o BPA é degradado principalmente por processos biológicos e processos foto-oxidativos. Dentre os processos biológicos mais bem sucedidos para a degradação do BPA estão os processos utilizando enzimas como a lacase (Fukuda *et al.*, 2001; Uchida *et al.*, 2001) e a tirosinase (Andreescu and Sadik, 2003). Dentre os processos foto-oxidativos, a fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ com radiação UV tem sido um processo bastante utilizado como objeto de estudo para a degradação do BPA (Ohko *et al.*, 2001; Fukahori *et al.*, 2003; Kaneco *et al.*, 2004; Nomiya *et al.*, 2007; Horikoshi *et al.*, 2008; Chang *et al.*, 2009). Quando lançado no meio ambiente, o BPA, diferentemente de outros poluentes orgânicos como os corantes têxteis, não é degradado de maneira significativa pela luz visível uma vez que este composto não absorve radiação nessa região de maneira significativa (Figura 15.). É necessário, portanto a utilização de processos que utilizem a radiação UV.

O processo fotocatalítico aplicado para o estudo fotoquímico do BPA foi realizado utilizando-se a camisa de vidro no reator para que a radiação emitida pela lâmpada tenha a sua emissão na região do UVC (200 a 280 nm) filtrada, selecionando-se dessa maneira a radiação na região do UVA (320 a 400 nm). Esse cuidado justifica-se uma vez que o BPA apresenta absorção significativa na região entre 227 e 275 nm, conforme se observa em seu espectro eletrônico (Figura 15.). Dessa maneira, busca-se que ocorra apenas o processo de fotocátalise, uma vez que o *band gap* do TiO_2 é 3,2 eV ($\lambda = 385 \text{ nm}$) (Linsebigler *et al.*, 1995). Para o processo de fotólise foi utilizada no reator a camisa de quartzo para que não haja o bloqueio da radiação na região onde o BPA absorve.

O processo de fotocátalise em fase aquosa é influenciado por diversos fatores tais como: temperatura, pH, tipo de solvente, concentração do catalisador, dentre outros (Fox and Dulay, 1993; Herrmann, 1999; Paz, 2006). Começamos o estudo fotoquímico do BPA analisando a diferença entre os processos de fotólise e fotocátalise. A Figura 16 mostra a quantidade de BPA degradada em ambos os processos em função do tempo de irradiação. Para a fotocátalise foi utilizada uma quantidade de 3 g L^{-1} de TiO_2 P25, escolhida de forma arbitrária com a finalidade de observar o comportamento do analito frente à quantidade de catalisador. Observa-se neste ensaio inicial que a porcentagem de degradação de BPA é maior na ausência do catalisador (88%) ao final de 2 horas de processo. Na presença de TiO_2 (Figura 16(b)), com o mesmo tempo de fotodegradação, observou-se uma taxa de degradação significativamente menor (59%). Este resultado revela-se, de certa maneira, pouco usual, uma vez que ao utilizar um catalisador em um processo espera-se que se obtenha uma melhora na eficiência do mesmo.

O TiO_2 é insolúvel em água, portanto quantidades em excesso podem promover o espalhamento da radiação. Este mecanismo faz com que haja a diminuição da quantidade de fótons incidindo sobre o catalisador, e como consequência, ocorre a diminuição da atividade fotocatalítica. Ou seja, em quantidades mais elevadas de catalisador em suspensão ocorre a diminuição da penetração da radiação UV no sistema. Por outro lado, em quantidades relativamente baixas, tem-se uma grande distância média catalisador/poluinte. Tais fatores contribuem significativamente para a diminuição da eficiência da fotodegradação em tais condições (Fujishima *et al.*, 2000; Paz, 2006), sendo que nossos resultados apontam para a importância desses processos nos resultados reportados na Figura 16.

Identificada esta dependência da quantidade de TiO_2 no processo de fotocatalise, foram realizados ensaios fotoquímicos onde se variou a quantidade do catalisador a fim de se otimizar a quantidade de TiO_2 P25. Os processos de degradação e mineralização foram acompanhados por espectros eletrônicos UV-Vis e quantidade de carbono orgânico dissolvido (COD), respectivamente.

A eficiência do processo utilizado em função do tempo de exposição do BPA à radiação UV está apresentada na Figura 17. Todas as massas de catalisador utilizadas levaram a 100% de degradação ao final de 3 horas de irradiação, exceto a menor delas, $0,05 \text{ g L}^{-1}$ (Figura 17a). A mineralização (Figura 17b) atingiu valores superiores a 80%, mas não foi alcançado 100% de mineralização no intervalo de 3 horas em nenhuma das massas de TiO_2 .

Figura 16. Variação da absorbância ($\lambda = 225 \text{ nm}$) em relação à absorbância inicial na fotodegradação do BPA ($22,8 \text{ mg L}^{-1}$) em meio aquoso com $\text{pH}_0 = 7$ (a) sem TiO_2 e (b) com $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ (3 g L^{-1}). (Camisa de quartzo em ambos ensaios).

Figura 17. (a) Degradação e (b) Mineralização do BPA em função do tempo de processo fotocatalítico para diferentes massas de TiO_2 P25 Degussa; vazão de $\text{O}_2 = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $[\text{BPA}]_0 = 1,75 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Enquanto o processo de degradação (observado por UV-Vis) refere-se a quaisquer mudanças na estrutura molecular do analito, as medidas de mineralização referem-se à conversão total da matéria orgânica, no nosso caso o BPA, em CO_2 e H_2O . A diferença entre ambos está relacionada à formação de intermediários orgânicos recalcitrantes. O processo de mineralização torna-se menos favorável devido à necessidade de quebra no anel aromático, que é uma estrutura pouco reativa, dificultando a quebra das ligações e consequentemente a formação de CO_2 e H_2O (Clayden, 2001).

Vale ressaltar que para uma carga de catalisador de 2 g L^{-1} , ao final de 3 horas de processo, houve uma porcentagem menor de mineralização do que para 1 g L^{-1} . O efeito pode ser visto claramente na Figura 18, onde foi fixado um tempo de exposição do analito e variada a quantidade de catalisador no sistema. Tem-se em uma determinada quantidade de TiO_2 ($1,0 \text{ g}$ de catalisador por litro de solução problema) uma porcentagem máxima de mineralização. Tal fato também pode ser visto quando se calcula a constante aparente de velocidade k_{obs} para o processo (Tabela 5). Quando se dobra a proporção de TiO_2 , de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ para $1,0 \text{ g L}^{-1}$, tem-se o valor de k_{obs} dobrado. O mesmo não acontece quando se passa de uma concentração $1,0 \text{ g L}^{-1}$ para $2,0 \text{ g L}^{-1}$. Nesse caso, ao dobrar a quantidade de catalisador observou-se um efeito de inibição do processo. A partir desse estudo determinou-se a quantidade que chamamos de “*quantidade ótima*” de TiO_2 ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) para a realização dos processos de fotodegradação do BPA. Para aplicações de fotocatalise heterogênea, o ideal é que a massa de catalisador seja menor possível para garantir que a absorção dos fótons seja a mais eficiente possível. Esta “*quantidade ótima*” varia, dentre outros fatores, com o tipo de reator utilizado. Há casos em que foi otimizada uma massa de $2,5 \text{ g L}^{-1}$ para um sistema onde o reator

não trabalhava em fluxo e $0,2 \text{ g L}^{-1}$ para o sistema em que a solução problema estava em fluxo (Herrmann, 1999).

Figura 18. Variação da porcentagem de mineralização do BPA em função da massa de TiO_2 em 60 minutos de processo fotocatalítico.

Tabela 5. Constante aparente de mineralização do BPA em função da massa de TiO_2 em 60 minutos de processo fotocatalítico.

Massa de catalisador (g L^{-1})	K_{obs} (min^{-1})
0,05	$0,00570 \pm 0,24 \times 10^{-3}$
0,25	$0,01261 \pm 1,16 \times 10^{-3}$
0,50	$0,01657 \pm 1,24 \times 10^{-3}$
1,00	$0,02951 \pm 2,2 \times 10^{-3}$
2,00	$0,03379 \pm 1,8 \times 10^{-3}$

Para todos os ensaios de fotodegradação do BPA, o pH que inicialmente era próximo da neutralidade, diminuiu ao longo do processo para aproximadamente 4. Existem dois fatores que podem contribuir para o caráter ácido da solução resultante do processo fotocatalítico realizado:

(1) O princípio de geração de radicais hidroxila no processo de fotocatalise heterogênea gera íons H^+ como se pode observar através das reações (Fox and Dulay, 1993; Legrini *et al.*, 1993; Hoffmann *et al.*, 1995):

(2) O CO_2 produzido durante o processo de mineralização, que ocorreu de forma significativa no processo realizado, quando dissolvido no meio aquoso leva a produção de ácido carbônico.

Existem diversos trabalhos na literatura que estudaram a fotodegradação do BPA utilizando a fotocatalise heterogênea com TiO_2 (Ohko *et al.*, 2001; Fukahori *et al.*, 2003; Kaneco *et al.*, 2004; Nomiya *et al.*, 2007; Horikoshi *et al.*, 2008; Chang *et al.*, 2009). Contudo, quando comparamos o sistema de degradação que desenvolvemos no nosso trabalho com os utilizados nos trabalhos reportados na literatura, concluímos que nosso sistema apresenta-se significativamente mais eficiente, uma vez que em 60 minutos de degradação já se alcançou mais de 80%

de mineralização, ao passo que Ohko e colaboradores (2001), por exemplo, obtiveram esse mesmo nível de mineralização em tempo superior a 10 horas.

Além dos fatores já citados em que se pode variar para obter uma melhor eficiência no processo de fotocatalise com TiO_2 , outra maneira de se aumentar a eficiência da fotodegradação com este catalisador é fazer a modificação de sua superfície com íons metálicos. A seguir será apresentado um estudo do efeito da modificação do TiO_2 com um íon terra rara frente ao processo de degradação do BPA.

3.3. Influência da dopagem do TiO_2 sintetizado pelo método sol-gel por Pr^{3+} no processo de fotocatalise do BPA

O TiO_2 vem sendo amplamente estudado devido ao sua elevada eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos (Hoffmann *et al.*, 1995; Nogueira and Jardim, 1998; Herrmann, 1999; Fujishima *et al.*, 2000; Li and Li, 2001). Contudo, este catalisador pode ter sua eficiência catalítica melhorada através de modificações químicas em sua superfície. Tais modificações, dentre outras abordagens, incluem a dopagem do TiO_2 com metais de transição, sendo que íons terras raras vêm sendo bastante utilizados para tal finalidade (Ranjit *et al.*, 2001; Tong *et al.*, 2007; Liang *et al.*, 2008; Stengl *et al.*, 2009).

Esta parte do trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de TiO_2 dopado com íons Pr^{3+} frente ao processo de fotodegradação do BPA. Este trabalho foi resultado de uma colaboração com o Doutor Thiago L. R. Hwer e com o Prof. Dr. Renato Freire do Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental (GPQVA).

Alguns dos fatores que estão envolvidos na melhora da atividade fotocatalítica do TiO_2 obtidos através de processos de modificação química são área superficial,

band gap e o rendimento quântico. O rendimento quântico do TiO_2 é relativamente baixo devido ao processo de recombinação do par elétron-lacuna (Herrmann, 1999). Contudo, quando se tem o TiO_2 dopado com íons metálicos, como por exemplo os íons Pr^{3+} , este processo de recombinação tende a diminuir. Isso ocorre porque na presença do metal, os elétrons excitados para a banda de condução (BC) do semicondutor ao invés de retornarem para banda de valência (BV) podem ser transferidos para o metal e, em seguida, interagir com O_2 levando à formação de radicais oxigênio. Tal mecanismo é representado na Figura 19, e leva a um aumento do tempo de lacuna na BV do semicondutor aumentando assim a produção dos radicais hidroxilas (Tong *et al.*, 2007; Zaleska, 2008).

Figura 19. Representação do mecanismo proposto para o processo de degradação de poluentes (no qual ocorre impedimento da recombinação do par elétron-lacuna do TiO_2 quando dopado com íons de metais (M^{x+})).

Dada a possibilidade do aumento do rendimento quântico do TiO_2 dopado com íons metálicos foi realizado o teste fotocatalítico do BPA com o óxido de titânio

dopado, em diferentes proporções, com íons Pr^{3+} - que fazem parte da família dos íons Terra Rara.

3.3.1. Avaliação da atividade fotocatalítica do compósito $\text{TiO}_2\text{-Pr}$

A Figura 20 mostra a atividade fotocatalítica do TiO_2 dopado em diferentes proporções de íons metálicos em sua superfície no processo de degradação do BPA. Observa-se que a dopagem por íons Pr^{3+} influencia a atividade fotocatalítica do TiO_2 de maneira significativa. O fotocatalisador não modificado degradou, ao final de 3 horas de irradiação, 23 % do substrato. Por outro lado, na presença dos íons Pr^{3+} na proporção de 1% obteve-se em torno de 50 % de degradação, sugerindo significativa melhora na eficiência do processo. Contudo, a quantidade de íons metálicos sobre a superfície do catalisador tem seu benefício limitado. Na medida em que se aumentou a proporção de íons houve uma diminuição na degradação do poluente em estudo.

Comportamento semelhante foi observado para o TiO_2 dopado com Fe^{3+} . Foi sugerido que, quando a concentração de M^{3+} torna-se muito elevada, os íons M^{3+} podem atuar como centros de recombinação para os pares elétron-buraco fotogerados, resultando em uma diminuição da atividade fotocatalítica (Tong *et al.*, 2008).

A fim de se ter um ensaio fotocatalítico de controle com o material sintetizado foi realizado o estudo da fotodegradação do BPA com o Pr_2O_3 , forma na qual se sugere que os íons Pr^{3+} estejam sobre a superfície do TiO_2 . Os íons terra rara são altamente reativos frente ao oxigênio formando seus óxidos. Então, os íons Pr^{3+} , assim como os demais íons terra rara, formam sobre a superfície do TiO_2 seus óxidos, uma vez que esta é a forma mais estável (Adachi and Imanaka, 1998).

Com o óxido de praseodímio, verificou-se a existência de atividade catalítica (ca. 14%), embora pequena quando comparada aos outros materiais contendo o TiO_2 . Assim, além das vantagens da presença dos íons metálicos na superfície do TiO_2 no que diz respeito ao aumento do rendimento quântico, o próprio Pr_2O_3 apresenta atividade catalítica, a qual provavelmente se soma àquela do TiO_2 .

Os resultados da Figura 20 sugerem ainda um efeito sinérgico, onde a atividade com catalisador contendo os dois componentes é significativamente superior à soma das atividades de cada uma das partes em separado.

Figura 20. Degradação do BPA em função do tempo de processo fotocatalítico utilizando TiO_2 obtido pelo método sol-gel e o mesmo dopado com íons Pr^{3+} ; carga de $\text{TiO}_2 = 0,75 \text{ g L}^{-1}$; vazão de $\text{O}_2 = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $[\text{BPA}]_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$.

3.3.2. Caracterização do fotocatalisador

O compósito formado pelo TiO_2 dopado por íons praseodímio foi caracterizado pelas técnicas de reflectância difusa, isothermas de sorção de nitrogênio, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, bem como isothermas de adsorção frente a diferentes substratos orgânicos. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

a) Reflectância difusa

A presença de íons metálicos na estrutura do TiO_2 leva também a mudanças na posição do *band gap* do catalisador, podendo resultar em uma extensão da absorção de luz pelo material semicondutor na região visível (Di Paola *et al.*, 2002). Com o catalisador dopado, os elétrons tendem a ir, quando excitados, para os íons e não para a BC. Tal mecanismo faz com que se torne possível sua utilização em processos fotocatalíticos que utilizem a radiação solar, tornando-os assim processos de degradação de poluentes orgânicos mais sustentáveis.

O deslocamento do *band gap* para a região do visível do TiO_2 sintetizado pelo método sol-gel através da modificação por íons Pr^{3+} foi observado através de medidas de reflectância difusa das diferentes amostras (Figura 21). Houve o deslocamento do *band gap* com a adição do íon Pr^{3+} , sendo que a absorção na região do visível foi proporcional à quantidade de íons presentes. Na medida em que se adicionam íons Pr^{3+} ao TiO_2 , intensifica-se a absorção na região entre 400 - 600 nm. As bandas na região de 400 - 500 nm podem ser atribuídas à transições $f \rightarrow f$ e a banda em 600 nm à transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ do Pr^{3+} (Liang *et al.*, 2008).

Figura 21. Espectros UV-Vis de refletância difusa do TiO_2 e $\text{TiO}_2 - \text{Pr}^{3+}$ em diferentes proporções.

b) Isotermas de adsorção

Os íons Pr^{3+} , bem como todos os lantanóideos, são conhecidos pela sua capacidade de formar complexos com várias bases de Lewis, como por exemplo, aminas, aldeídos, álcoois e tióis. Há interações desses grupos funcionais com os orbitais f do lantanóideos (Ranjit *et al.*, 2001). Assim, a incorporação dos íons Pr^{3+} na superfície do TiO_2 pode fornecer também um meio de concentrar poluentes orgânicos na superfície de semicondutores, aumentando a afinidade do catalisador pelos substratos a serem degradados, melhorando assim, por consequência, a eficiência do processo de fotocatalítico. Como resultado deste comportamento, e também pelo aumento da área superficial devido a presença dos íons Pr^{3+} , ocorre uma variação da adsorção do BPA, que é uma base de Lewis e nosso poluente de estudo, em função da quantidade de íons metálicos incorporada na superfície do

TiO₂ como sugerem as isotermas de adsorção do BPA sobre o TiO₂ e TiO₂-Pr (Figura 22).

Figura 22. Curvas de adsorção do BPA sobre o TiO₂ e TiO₂ dopado com Pr³⁺ em diferentes proporções.

Os resultados apresentados na Figura 22 sugerem um significativo aumento da afinidade do catalisador pelo substrato resultante da incorporação de íons Pr³⁺. As propriedades químicas da superfície de um catalisador são de fundamental importância no seu desempenho e dessa maneira, esse aspecto foi investigado em maior detalhe, utilizando outros substratos orgânicos.

A fim de se investigar a afinidade de diferentes poluentes pelo TiO₂ dopado com íons Pr³⁺, foram feitos testes de adsorção com três poluentes orgânicos com diferentes grupos funcionais: bifenil (aromático), 2,4-D (ácido orgânico) e ametrina (tiol) (Figura 23).

Figura 23. Fórmulas estruturais dos poluentes orgânicos com diferentes grupos funcionais utilizados no teste de adsorção no TiO_2 dopado com íons Pr^{3+} .

Os íons praseodímio interagem de maneira significativa com as bases de Lewis, favorecendo assim a adsorção de tais compostos sobre a superfície do catalisador modificado. Quanto mais elétrons disponíveis no analito (maior basicidade de Lewis) maior a capacidade de adsorção. O analito em que se obteve melhor adsorção sobre o catalisador modificado foi o bifenil, como mostra a Figura 24. Este composto, assim como os demais compostos em questão, apresenta uma série de elétrons π do sistema aromático capaz de interagir com o nível f dos íons praseodímio. No caso da ametrina, que possui dois grupos $-\text{NHR}$ e um grupo $-\text{SMe}$, ambos doadores de elétrons por efeito mesomérico (ressonância), aumentando assim a densidade eletrônica do anel aromático facilitando a complexação com os íons Pr^{3+} .

O 2,4-D não apresentou afinidade pelo catalisador modificado, apesar de possuir o anel aromático com elétrons capazes de interagirem com os íons Pr^{3+} . Nesse caso, apesar do composto possuir o grupo $-\text{OR}$, que tem o mesmo efeito ativador dos grupos $-\text{NHR}$ e $-\text{SMe}$ da ametrina, os dois grupos $-\text{Cl}$ ligados ao anel têm efeito retirador de elétrons. Assim, o efeito indutivo retirador de elétrons dos átomos de cloro acaba predominando e a densidade eletrônica no anel é diminuída, provavelmente dificultando a interação com o metal.

Figura 24. Curvas de adsorção de diferentes analitos frente ao TiO_2 dopado com 1% de Pr^{3+} .

c) Isotermas de sorção de nitrogênio

A textura dos diferentes catalisadores sintetizados por sol-gel foi avaliada por isotermas de sorção de N_2 . A partir das isotermas, puderam-se avaliar parâmetros como porosidade, distribuição de tamanho de poros, forma de poro, bem como determinar a área superficial específica dos materiais sintetizados. Estes parâmetros possuem grande importância em sistemas de catálise heterogênea uma vez que as propriedades químicas da superfície desempenham um papel preponderante na interação com o substrato e na eficiência global do processo de fotodegradação. As características de um determinado material influenciam a forma de suas isotermas de adsorção e dessorção. Assim, o perfil destas curvas pode ser correlacionado com a textura dos materiais. A Figura 25 mostra as isotermas de adsorção e dessorção

do TiO_2 puro e dopado com diferentes quantidades de praseodímio, calcinados em 550°C .

Figura 25. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras de TiO_2 em diferentes proporções de íons Pr^{3+} .

De acordo com a classificação da IUPAC (Sing, 1982; Lowell and Shields, 1991; Santilli and Pulcinelli, 1993), as isotermas de adsorção dos diferentes materiais investigados podem ser classificadas como do tipo IV. Este perfil é característico de sólidos contendo mesoporos - poros com raios compreendidos entre 2 e 50 nm. A isoterma de adsorção é construída medindo-se a quantidade de N_2 adsorvido no sólido com valores crescentes de pressão até alcançar a sua saturação ($P/P_0 = 1$). Fazendo-se o caminho inverso, a partir de P_0 , obtém-se a isoterma de dessorção. Quando estas isotermas não são coincidentes, observa-se a formação de histerese na isoterma de dessorção, que resulta da diferença entre os

mecanismos de condensação e evaporação do gás no interior dos poros do sólido. Portanto, a forma da histerese é principalmente determinada pela geometria desses poros. Assim, de maneira similar à realizada para as isotermas de adsorção, pode-se utilizar o perfil das histereses como ferramenta para inferir a respeito da geometria dos poros presentes nos sólidos, tendo-se como base a classificação estabelecida pela IUPAC (Sing, 1982). Desta forma, a histerese observada na isoterma de sorção, do TiO_2 puro calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ é do tipo H2, que é característica de mesoporos com geometria do tipo “frasco tinteiro”, onde o diâmetro interno do poro é maior que o diâmetro de sua entrada. As histereses presentes nas isotermas de dessorção dos materiais dopados com praseodímio seguem a mesma classificação das isotermas obtidas para o TiO_2 não dopado. Portanto, os catalisadores modificados por praseodímio possuem estrutura de poros semelhante às aquelas apresentadas pelo dióxido de titânio não dopado. Entretanto, as isotermas dos materiais dopados estão deslocadas para valores maiores de volume de N_2 adsorvido. Para valores de pressão parcial de N_2 $P/P_0 = 0,3$, para o TiO_2 não dopado o volume de gás adsorvido foi de $10\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. Já para o material dopado com 5 % de praseodímio, para o mesmo valor de pressão parcial, o volume adsorvido foi de $30\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. Este deslocamento das isotermas para valores maiores de volume de nitrogênio adsorvido é um indício que os materiais dopados possuem área superficial superior ao TiO_2 não dopado. A partir das isotermas de sorção dos materiais obtêm-se a área superficial específica, diâmetro de poros, e volume de poros apresentados na Tabela 6 para o TiO_2 não dopado e dopado com diferentes quantidades de praseodímio.

Tabela 6: Influência da presença e da quantidade de praseodímio na textura do TiO₂. Amostras preparadas por sol-gel e calcinadas a 550 °C.

	Raio de poro* (nm)	V _{total} de poros** (cm ³ g ⁻¹)	Área superficial específica*** (m ² g ⁻¹)
TiO ₂	1,8	0,05	33
TiO ₂ / Pr ³⁺ - 1%	1,7	0,09	78
TiO ₂ / Pr ³⁺ - 3%	1,8	0,08	77
TiO ₂ / Pr ³⁺ - 5%	1,8	0,13	95

* Obtido do ramo da dessorção; ** V_{total}: volume total de poro, calculado pelo método BJH;

*** Área superficial específica, calculada pelo método de BET.

Os dados na Tabela 6 mostram que independente da quantidade de íons lantanídeos, o diâmetro médio dos poros presentes nos materiais não sofreu alteração significativa, sendo que os poros apresentaram um raio médio de 1,8 nm para todas as amostras analisadas. Porém, a dopagem com praseodímio apresentou influência bastante significativa na área superficial específica dos materiais, calculada pelo método de BET (Brunauer *et al.*, 1938). Todos os materiais dopados com praseodímio apresentaram área superficial superior ao dióxido de titânio não dopado. No caso do TiO₂-Pr³⁺ 5 % sua área superficial foi aproximadamente 2,5 vezes superior a do TiO₂ não dopado. No caso do dióxido de titânio não dopado e dopado com praseodímio, as histereses observadas em suas isotermas de sorção, do tipo H2, caracterizam poros com geometria não regular, do tipo frasco tinteiro, e com uma ampla distribuição de tamanhos. Desta forma, para uma caracterização mais criteriosa dos poros presentes nestas amostras, realizou-se uma comparação entre os resultados obtidos no ramo da adsorção (interior dos poros) com aqueles obtidos no ramo da dessorção (entrada dos poros). Na Figura 26 são apresentados os resultados de distribuição de tamanho de poros, calculados

pelo método BJH (Lowell *et al.*, 2004), para ambos os ramos das isotermas de sorção.

Figura 26. Comparação da distribuição de raio de poros utilizando as isotermas de adsorção e dessorção para o TiO₂ puro e dopado com praseodímio calcinados a 550 °C. Distribuição gerada pelo método BJH.

Nota-se uma discordância entre as curvas de distribuição de raios de poros gerados pela isoterma de sorção dos materiais. O ramo da dessorção possui uma distribuição de raios de poros estreita, com um valor médio de raio de poro em torno de 1,8 nm, para todos os fotocatalisadores. Porém os valores gerados pelo ramo da adsorção possuem uma distribuição larga compreendida entre 2 e 3,5 nm, para todas as amostras dopadas. Ademais, o interior dos poros possui diâmetros variados, como observado pela distribuição larga de raios de poros, enquanto sua

entrada, um gargalo, possui um diâmetro médio de aproximadamente 3,6 nm, para todas as amostras. Importante destacar que todas as amostras possuem o mesmo perfil de distribuição de raios de poro, o que corrobora com os padrões de histerese apresentados pelas isotermas de sorção. Portanto, supõe-se que o TiO_2 não dopado e dopado com praseodímio são materiais mesoporosos, com geometria de poros do tipo frasco tinteiro. Notadamente alguns parâmetros de textura do TiO_2 são alterados na presença do praseodímio, principalmente a área superficial. Analisando-se os dados referentes ao raio de poro e volume total de poros, pode-se estabelecer uma correlação com as variações observadas nas áreas superficiais específicas dos materiais. Os parâmetros de raios de poros não apresentam mudanças significativas para os diferentes materiais. Porém, para o volume de poro, que remete à quantidade de poros presente no material, nota-se que os materiais dopados com praseodímio possuem valores superiores ao observado para o TiO_2 não modificado. Desta forma, possivelmente, a maior presença de poros na amostra aumenta o número de sítios disponíveis para a adsorção de moléculas N_2 e, conseqüentemente, a área superficial específica dos materiais.

d) Difração de Raios X

A Figura 27 mostra a caracterização dos materiais por difração de raios X. Como se pode observar pelos difratogramas, a síntese de TiO_2 pelo método de sol-gel levou à formação de um composto que possui uma mistura de formas cristalinas: anatase, brookita e rutila. Tais alótropos podem ser observados tanto para o TiO_2 não dopado quanto para TiO_2 dopado com íons Pr^{3+} . Os picos em $2\theta = 25,5^\circ$ e $2\theta = 48^\circ$ correspondem à forma cristalina anatase, já os picos em $2\theta = 27,5^\circ$ e $2\theta = 55^\circ$ correspondem à forma cristalina rutila. O pico em $2\theta = 30,9^\circ$ corresponde à forma

cristalina brukita (Hewer *et al.*, 2011). Observa-se ainda que a medida em se aumenta a proporção de íons Pr^{3+} , o pico em $2\theta = 27,5^\circ$ - referente à fase rutila - diminui.

Figura 27. Difrátogramas das amostras de TiO_2 e TiO_2 dopado com íons Pr^{3+} em diferentes proporções.

De maneira geral, observa-se que o TiO_2 não dopado apresenta picos mais estreitos, sugerindo uma maior cristalinidade em comparação às amostras dopadas por Pr^{3+} . Na medida em que se aumenta a quantidade de íons Pr^{3+} , há a diminuição do cristalito da fase anatase (Figura 28). Os diâmetros médios dos cristalitos foram calculados através da equação de Scherrer (Baiju *et al.*, 2007):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta}$$

O cálculo do diâmetro médio do cristalito (D_{hkl}) foi feito utilizando-se a reflexão no plano (101), onde λ é o comprimento de onda dos raios X (CuK α , $\lambda = 0,15418$ nm), K é a constante relacionada com a morfologia da partícula (assumida esférica, $K=0,9$), β_{hkl} é a largura do pico a meia-altura (em radianos) e θ é a metade do ângulo do pico de difração (2θ).

Figura 28. Tamanho médio do cristalito do polimorfo anatase em função da quantidade de Pr³⁺.

Outros trabalhos demonstram que a dopagem com Fe³⁺ diminui o tamanho do cristal de TiO₂ (Tong *et al.*, 2008). Quando outros íons são incorporados ao retículo cristalino do TiO₂ estes introduzem uma deformação no TiO₂, devido aos diferentes raios atômicos entre Ti⁴⁺ e o metal dopante. Como resultado da deformação do retículo cristalino, o crescimento dos cristais de M-TiO₂ é diminuído durante o tratamento hidrotérmico.

3.4. Comparação dos desempenhos do TiO₂ P25, TiO₂ sol-gel e TiO₂-Pr

Com os resultados apresentados pode-se constatar a diferença da eficiência no processo de degradação do BPA entre os sistemas fotocatalíticos em que foi usado o TiO₂ comercial (Degussa) e o TiO₂ sintetizado pelo método sol-gel nas condições por nós apresentadas (Tabela 7). Quando comparamos a eficiência fotocatalítica entre o TiO₂ P25 (Figura 17) e TiO₂ sintetizado pelo método sol-gel (Figura 20), tem-se que o primeiro apresentou-se mais eficiente. Contudo, aqui temos que considerar alguns fatores, tais como a área superficial e a quantidade de catalisador.

O TiO₂ sintetizado pelo método sol-gel quando calcinado a 500 °C apresenta área superficial 33 m² g⁻¹. Por outro lado o TiO₂ P25 apresenta área superficial 50 m² g⁻¹, justificando uma melhor eficiência fotocatalítica. A área superficial do TiO₂ (sol-gel) pode ser aumentada diminuindo a temperatura de calcinação, visto que à temperaturas maiores que 500 °C a área superficial deste material tende a diminuir (Hewer, 2005).

Deve-se levar em consideração ao comparar os dois materiais que a quantidade de catalisador utilizada foi a quantidade otimizada para o TiO₂ P25, podendo não ser a melhor massa quando se trata do TiO₂ (sol-gel). Faz-se necessária a otimização para tal material após a otimização da temperatura de calcinação.

Tabela 7. Comparação das propriedades físico-químicas e propriedades fotocatalíticas dos diferentes fotocatalisadores.

Catalisador	% Pr³⁺	% degradação (em 180 minutos)	Área superficial (m² g⁻¹)
TiO₂ (sol-gel)	0	23	33
	1	48	78
	3	45	77
	5	43	95
TiO₂ (Degussa)	-	100	50

3.5. Estudo espectroeletroquímico do BPA utilizando o efeito SERS

O efeito SERS é hoje reconhecido como importante técnica analítica na caracterização de adsorbatos em superfícies, e de transformações químicas ocorrendo em superfícies metálicas (Corio and Rubim, 1995, 1997; Corio *et al.*, 2002; Andrade and Temperini, 2010). A aplicação do efeito SERS no estudo *in situ* de processos eletroquímicos fornece informações importantes a respeito da natureza das espécies geradas em superfícies de eletrodos, bem como dos mecanismos envolvidos neste tipo de reações.

Estudos espectroeletroquímicos envolvendo o efeito SERS fornecem além dos dados referentes aos potenciais de oxi-redução das espécies químicas em análise, informações sobre alterações nos seus espectros vibracionais que acompanham processos de transferência de carga. Ainda, tais estudos fornecem informações relevantes sobre a natureza da interação química entre espécies adsorvidas e a superfície metálica.

3.5.1. Atribuição dos modos normais do BPA

Antes de iniciar o estudo SERS do BPA faz-se necessário conhecer o seu espectro Raman e a atribuição de suas bandas para que se possa entender a interação do analito com a superfície metálica. Para isso, contamos com a colaboração do Prof. Rômulo A. Ando para o cálculo *ab initio* das frequências vibracionais e otimização de geometria do BPA através do programa Gaussian 03 utilizando o método DFT (*density functional theory*), o funcional híbrido *B3LYP* (*Becke's gradient-corrected exchange correlation in conjunction with the Lee-Yang-Parr correlation functional with three parameters*) e o conjunto de bases atômicas 6-311+G(d,p). A geometria otimizada para o BPA está apresentada na Figura 29. A

Figura 30 e a Tabela 8 apresentam o espectro Raman experimental e o espectro calculado através do método DFT do BPA e a atribuição dos bandas.

O espectro calculado para o BPA utilizando a geometria otimizada apresenta significativa concordância com os bandas observados no seu espectro Raman obtido experimentalmente.

Figura 29. Geometria otimizada do BPA obtida pelo método DFT.

Figura 30. Espectros Raman do BPA experimental ($\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm}$) e calculado pelo método DFT.

Tabela 8. Valores das frequências vibracionais em número de onda (cm⁻¹) experimentais e calculadas para o espectro Raman do BPA e atribuições tentativa.

Número de onda / cm ⁻¹		Atribuição*
Experimental	Calculado (DFT)	
1618	1600	ϕ_{8a}
1602	1576	$\phi_{8a} + \delta(\text{OH})$
1516	1492	ϕ_{19a}
1467	1461	$\delta(\text{CH}_3)$
1443	1440	$\delta(\text{CH}_3)$
1302	1283	ϕ_3
1258	1236	$\nu(\text{C-O}) + \phi_{19}$
1235	1201	$\omega(\text{CH}_3) + \delta(\text{CCC})_{\text{propil}}$
1180	1161	ϕ_{9a}
1150	1125	$\phi_{18a} + \nu_{\text{as}}(\text{CC})_{\text{propil}}$
1114	1093	$\phi_{18a} + \omega(\text{CH}_3)$
1085	1062	$\phi_{18a} + \omega(\text{CH}_3)$
1014	992	ϕ_{12}
940	909	$\omega(\text{CH}_3)$
921	895	$\nu_{\text{s}}(\text{CCC})_{\text{propil}} + \omega(\text{CH}_3)$
832	813	$\phi_{6a} + \nu(\text{C-O})$
734	723	ϕ_4
641	636	ϕ_{6b}
562	550	ϕ_{11}
533	523	$\delta(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH})$

* Os modos do anel são apresentados com a notação de Varsanyi (Varsanyi and Szoke, 1969). Para visualização dos bandas do benzeno na notação de Varsanyi, ver <http://home.arcor.de/rothw/gauss/varsanyi/molekuele/Bz/>.

3.5.2. Investigação do processo de adsorção do BPA sobre ouro e prata

Na Figura 31 são apresentados os espectros SERS obtidos do BPA adsorvido sobre dois diferentes substratos SERS-ativos: eletrodo de ouro e nanopartículas de prata. Ainda, para efeito de comparação, apresentamos na mesma figura o espectro Raman do BPA sólido. Verificamos assim a natureza da interação do BPA com as superfícies metálicas, comparando-se o espectro vibracional do BPA sólido ao seu espectro vibracional quando adsorvido aos substratos SERS-ativos. Interessante observar a dependência entre os espectros SERS do BPA e a natureza química do substrato SERS-ativo.

Figura 31. Espectros Raman do BPA em diferentes condições (sólido, sobre superfície do eletrodo de Au tratado eletroquimicamente e em colóide de Ag). ([BPA] = $8,7 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1}).

O espectro SERS do BPA adsorvido sobre a superfície do eletrodo de ouro é bastante semelhante ao espectro Raman do BPA sólido, sugerindo uma interação fraca com a superfície metálica nesse caso. Por outro lado, o espectro SERS do BPA sobre a superfície de prata mostra variações significativas nas frequências e intensidades relativas das bandas característicos do BPA. Tais alterações são causadas pelo processo de adsorção do composto sobre as nanopartículas de Ag, sugerindo nesse caso um processo de quimissorção. As bandas em 642 e 1618 cm^{-1} , referentes aos modos ϕ_{8a} e ϕ_{6b} , não são mais observadas, enquanto as bandas em 1152 cm^{-1} (ϕ_{18a} e $\nu_{as}(\text{CC})_{\text{propil}}$) e 1458 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_3)$) têm suas intensidades aumentadas quando o espectro SERS é obtido na superfície de prata. O aumento das intensidades relativas das bandas que envolvem vibrações localizadas no grupamento propila sugere a proximidade desse grupo à superfície metálica. É interessante observar o desdobramento da banda em 832 cm^{-1} , a qual origina as bandas em 808 e 839 cm^{-1} no espectro SERS obtido sobre a prata. Este modo vibracional é relacionado ao grupamento hidroxila, e seu desdobramento no espectro SERS sugere que o processo de adsorção envolve apenas um dos grupamentos hidroxila do BPA, sendo que, para a molécula adsorvida, os dois grupos hidroxila não são mais equivalentes.

A comparação entre os espectros Raman e SERS dessa molécula sobre prata sugere, portanto que a adsorção do BPA sobre nanopartículas de prata ocorra através de um dos grupos hidroxila (hidroxilato) de maneira que o grupo propil oriente-se em direção à superfície metálica.

Quando adsorvido na superfície do eletrodo de ouro tratado eletroquimicamente, o BPA não apresentou mudanças significativas nos bandas.

Ocorre apenas mudança na intensidade do modo vibracional 1180 cm^{-1} referente ao $\nu(\text{CO})$.

3.5.3. Espectros SERS do BPA em função de potenciais eletroquímicos catódicos e anódicos

Na Figura 32 apresentam-se os espectros SERS que mostram o comportamento do BPA frente ao processo de redução eletroquímica. Na região dos potenciais catódicos, foram observadas modificações estruturais para potenciais mais negativos que $-0,4\text{ V}$, com o surgimento de bandas em 1311 e 1478 cm^{-1} .

Figura 32. Espectros SERS do BPA ($8,7 \times 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$) sobre eletrodo de ouro em função de potenciais catódicos.

A banda em 1311 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo vibracional envolvendo o estiramento da ligação C-H do grupo isopropila (Szostak *et al.*, 1995), sugerindo a clivagem do BPA no carbono quaternário, levando possivelmente à formação de 4-isopropilfenol.

Os espectros SERS do BPA adsorvido sobre eletrodo de ouro foram também investigados em potenciais anódicos, buscando-se investigar a possibilidade de oxidação eletroquímica desse composto. Contudo, na janela de potenciais anódicos que o sistema utilizado permite (até + 1,2 V) não foi possível observar mudanças significativas nas bandas do BPA causada por processos de transferência de carga (Figura 33).

Figura 33. Espectros SERS do BPA ($8,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) sobre eletrodo de ouro em função de potenciais anódicos.

3.6. Conclusões parciais

A primeira parte desse capítulo é dedicada ao estudo de processos de fotólise e fotocatalise do BPA. Observamos que o processo de degradação fotocatalítica do BPA mediado por TiO_2 mostra diferenças significativas entre o processo de degradação e mineralização. A diferença entre ambos está relacionada à formação de intermediários orgânicos recalcitrantes. Os estudos fotocatalíticos foram estendidos ainda para o uso de compósitos TiO_2 -Pr como catalisadores.

Os compósitos formados por TiO_2 -Pr foram sintetizados nas proporções 1, 3 e 5 %, e caracterizados através das técnicas de reflectância difusa, isothermas de sorção de nitrogênio, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, bem como isothermas de adsorção frente a diferentes substratos orgânicos. Esses compósitos foram avaliados em relação ao processo de fotocatalise do BPA.

Medidas de reflectância difusa mostraram o deslocamento do *band gap* com a adição do íon Pr^{3+} , sendo a absorção na região do visível proporcional a quantidade de íons presentes. Na medida em que se adicionam íons Pr^{3+} ao TiO_2 , intensifica-se a absorção na região entre 400 - 600 nm. A presença de íons metálicos na estrutura do TiO_2 leva portanto à mudanças na posição do *band gap* do catalisador, resultado em uma extensão da absorção de luz pelo material semiconductor na região visível. Dessa maneira, torna-se possível a utilização da radiação solar, tornando os processos fotocatalíticos mais sustentáveis.

As propriedades químicas da superfície de um catalisador são de grande importância em sistemas de catálise heterogênea uma vez que estas desempenham um papel central na interação com o substrato, e portanto, na eficiência global do processo de fotodegradação. Os íons lantanídeos são conhecidos pela sua capacidade de formar complexos com bases de Lewis através de interações com os

orbitais *f*. Assim, espera-se que a incorporação de íons Pr^{3+} na superfície do TiO_2 possa alterar a afinidade do catalisador por poluentes orgânicos. As propriedades superficiais do catalisador modificado foram então investigadas através de isotermas de adsorção frente a diferentes espécies químicas. Observamos que incorporação de íons Pr^{3+} resulta em um significativo aumento da afinidade do catalisador pelo substrato BPA. Isotermas de adsorção obtidas frente a outras espécies químicas mostraram uma alta afinidade do catalisador pelas espécies bifenil e ametrina, ao passo que o ácido organoclorado 2,4-D não mostrou afinidade pelo catalisador. Dessa maneira, podemos inferir que a dopagem por íons Pr^{3+} altera as propriedades superficiais do TiO_2 , alterando sua afinidade específica em relação a diferentes espécies. Dessa maneira, o processo de dopagem pode fornecer – dependendo do substrato a ser degradado - um meio de concentrar alguns poluentes orgânicos na superfície de semicondutores, melhorando assim, por consequência, a eficiência do processo fotocatalítico.

A textura dos catalisadores foi avaliada por isotermas de sorção de N_2 , a partir das quais foram determinados parâmetros como porosidade, distribuição de tamanho de poros, forma de poro, e a área superficial específica dos catalisadores. Os resultados obtidos mostraram que os catalisadores modificados por praseodímio possuem estrutura de poros semelhante àquelas apresentadas pelo dióxido de titânio não dopado. Em todos os casos foi observada a presença de mesoporos com geometria do tipo “frasco tinteiro”, sendo o diâmetro dos poros estimado como sendo da ordem de 1,8 nm em todos os casos. Por outro lado, observou-se que a área superficial específica dos catalisadores é significativamente maior na presença de praseodímio, variando de $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o TiO_2 para valores entre 77 e $95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os compósitos $\text{TiO}_2\text{-Pr}$.

Medidas de difração de raios-X mostraram que o TiO_2 apresenta uma maior cristalinidade em comparação às amostras dopadas por Pr^{3+} , sendo que o diâmetro médio dos cristalitos da fase anatase diminui de 13 nm para o TiO_2 não dopado para valores em torno de 7 nm para os compósitos $\text{TiO}_2\text{-Pr}$.

As propriedades físico-químicas acima descritas resultaram em alterações no desempenho do catalisador causadas pela presença do praseodímio. Estudos do processo de fotodegradação do BPA medido por $\text{TiO}_2\text{-Pr}$ mostraram que a dopagem por íons Pr^{3+} influencia a atividade fotocatalítica do TiO_2 de maneira significativa.

A presença dos íons Pr^{3+} na proporção de 1% resultou em na melhora da eficiência do processo fotocatalítico, tendo sido observada, ao final de três horas de irradiação, uma taxa de degradação do BPA de 50 % para o compósito $\text{TiO}_2\text{-Pr}_{1\%}$, em comparação com uma taxa de degradação de 23 % para o TiO_2 não modificado. Por outro lado, em proporções maiores (3 e 5%), os compósitos apresentaram diminuição na atividade fotocatalítica. Na medida em que se aumenta a proporção de íons praseodímio acima de 1 % houve uma diminuição na degradação do poluente em estudo. Esses resultados são atribuídos ao fato de que quando a concentração de M^{3+} torna-se muito elevada, os íons M^{3+} podem atuar como centros de recombinação para os pares elétron-buraco fotogerados, resultando em uma diminuição da atividade fotocatalítica.

Verificamos ainda a existência de atividade fotocatalítica demonstrada pelo óxido de praseodímio, a qual provavelmente se soma àquela do TiO_2 . Os resultados obtidos em nosso trabalho sugerem, porém, um efeito sinérgico, onde a atividade com catalisador contendo os dois componentes é significativamente superior à soma das atividades de cada uma das partes em separado.

Nossos resultados mostram, portanto, que a dopagem do TiO_2 pelo íon terra rara praseodímio resulta em alterações nas propriedades físico-químicas do TiO_2 , sendo um método valioso para o aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 , e sugerem ainda a necessidade do controle cuidadoso da porcentagem de modificação química para de otimização do processo fotocatalítico.

Em uma segunda parte desse capítulo, estudamos o comportamento eletroquímico do BPA através do efeito SERS. A atribuição dos modos normais de vibração do BPA foi proposta com base no cálculo *ab initio* das frequências vibracionais e otimização de geometria através do programa Gaussian 03 utilizando o método DFT.

Investigamos o efeito SERS do BPA sobre substratos SERS-ativos de ouro e prata. O conhecimento da natureza química da interação adsorbato-substrato é muito importante para o uso do efeito SERS como ferramenta analítica. Nossos resultados mostram que a adsorção do BPA sobre os substratos compostos por nanoestruturas de ouro e prata ocorrem de maneira diferente, ou seja, através de sítios e/ou com orientações diferentes relativo à superfície metálica. O espectro SERS do BPA sobre superfície de ouro sugere uma interação fraca entre o adsorbato e o substrato metálico, enquanto os resultados obtidos sobre prata sugerem um processo de quimissorção, e mostram a presença de moléculas bem orientadas sobre a superfície, onde a adsorção ocorre através de um dos grupos hidroxila de maneira que o grupo propil oriente-se em direção à superfície metálica.

Investigamos a dependência dos espectros SERS do BPA adsorvido sobre eletrodo de ouro em relação ao potencial eletroquímico aplicado. Para o potencial de - 0,4V, o espectro Raman mostra modificações significativas, principalmente na região associada a bandas relacionados ao carbono quaternário. Essas

modificações são atribuídas à redução eletroquímica do BPA e à formação do 4-isopropilfenol como um dos produtos.

4. ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) E DO 2,4-DICLOROFENOL (2,4-DCF)

4.1. Compostos organoclorados: 2,4-D e 2,4-DCF

Compostos organoclorados caracterizam-se por apresentarem um ou mais átomos de cloro em sua estrutura química. Devido à suas propriedades químicas variadas, esta classe de compostos possui diversas aplicações. Muitos são de baixo custo de produção e usados em grandes quantidades. Contudo, a toxicidade e estabilidade ambiental desses compostos é muito grande (persistência no ambiente), assim como os problemas ambientais associados a eles. Muitos desses compostos apresentam efeitos bastante nocivos ao meio ambiente, principalmente no que diz respeito à saúde humana. A estabilidade química é importante em muitas aplicações. Por outro lado, significa que uma vez que um composto organoclorado tenha entrado no ambiente, seu processo de degradação é muito lento, e este tende a se acumular. O grupo dos organoclorados inclui uma variedade de compostos que apresentam diversas aplicações (Tabela 9). Dentre elas, uma das principais está relacionada à sua atividade pesticida. Isso faz com que eles sejam utilizados com bastante frequência em atividades agrícolas devido ao papel importante que desempenham no que diz respeito ao aumento de produtividade.

Os organoclorados são compostos que apresentam baixa volatilidade, além de serem compostos apolares altamente estáveis. Consequentemente são considerados poluentes orgânicos persistentes com tendência à bioacumulação (Lázaro *et al.*, 1996; LeDoux, 2011).

Tabela 9. Estrutura molecular e função de alguns compostos organoclorados.

Estrutura Molecular	Função/Fonte
<p data-bbox="437 636 496 667">DDT</p>	Inseticida
<p data-bbox="272 898 660 994">ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)</p>	Herbicida
<p data-bbox="296 1173 636 1205">2,4-diclorofenol (2,4-DCF)</p>	Precursor para síntese do composto 2,4-D
<p data-bbox="405 1435 528 1464">Toxafeno</p>	Inseticida
<p data-bbox="429 1704 504 1733">Aldrin</p>	Inseticida

Dada a importância econômica e ambiental dos compostos organoclorados, em especial os pesticidas, esta parte do trabalho é dedicada o estudo espectroeletróquímico de um representante dos organoclorados bastante utilizado

como herbicida, que é o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Além do 2,4-D, estudaremos também o 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), que é um dos precursores para a síntese deste herbicida (Pokorny, 1941) e um possível metabólito. Além de ser empregado na síntese do 2,4-D, o 2,4-DCF é utilizado também na síntese de outros herbicidas, como por exemplo, o ácido 2,4-diclorofenoxi-propionico (2,4-DCP). Dessa maneira, o composto 2,4-DCF é encontrado com bastante frequência em efluentes industriais.

O herbicida 2,4-D é um composto de grande relevância econômica e ambiental (Peller *et al.*, 2003), sendo amplamente utilizado em várias partes do mundo para eliminar ervas daninhas de folhas largas e para diversas aplicações domésticas. O seu uso generalizado nos últimos 50 anos tornou-se motivo de preocupação (Amarante Junior *et al.*, 2003; Shaw and Burns, 2004). O 2,4-D é um composto que se assemelha às auxinas (hormônios endógenos), que constituem uma classe de hormônios vegetais que regulam o crescimento e desenvolvimento vegetal. Este herbicida é absorvido pelas folhas e translocado para os meristemas das plantas, ocorrendo um crescimento insustentável devido distorção do caule e as folhas murcharem, o que pode levar morte do vegetal (Weintraub, 1953). O 2,4-D é estável o suficiente para contaminar as águas subterrâneas e o solo, representando uma ameaça direta à saúde devido à sua genotoxicidade e propriedades de desregulação endócrina (Bus and Hammond, 2007).

Os objetivos específicos desta parte do trabalho relacionam-se ao estudo da interação dos compostos 2,4-D e 2,4-DCF em superfícies metálicas, e o comportamento redox desses compostos em eletrodos utilizando o efeito SERS.

4.2. Estudo espectroeletróquímico utilizando o efeito SERS

Inicialmente foi realizado um estudo do 2,4-D e do 2,4-DCF por espectroscopia Raman a fim de identificar os bandas característicos das espécies. Os espectros Raman do 2,4-D e do 2,4-DCF sólidos são apresentados na Figura 34 e as atribuições tentativas dos principais bandas são reportadas na Tabela 10. Quando comparados, os espectros apresentam bandas semelhantes, distinguindo-se principalmente os grupos referentes à $-\text{CO}-\text{COOH}$. Os modos mais intensos são os modos referentes ao núcleo comum aos analitos que é a região do anel aromático ($600 - 1100 \text{ cm}^{-1}$).

Figura 34. Espectros FT-Raman dos compostos 2,4-DCF e 2,4-D sólidos ($\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$).

Tabela 10. Atribuição tentativa dos principais bandas observados para o 2,4-DCF e 2,4-D (Socrates, 2001; Santos Costa *et al.*, 2009).

2,4-DCF		2,4-D	
Frequência* (cm ⁻¹)	Atribuição	Frequência* (cm ⁻¹)	Atribuição
1594	ν (-C-C) _{anel}	1668	ν (C-O)
1289	δ (C-O)	1590	ν (-C-C) _{anel}
1144	δ (C-H) _{anel} fenólico	1443	δ (-CH ₂)
1094	ν (CC) _{anel} + ν (CO) + δ (CH) _{anel}	1309	ν (-C-C) _{anel}
855	δ (C-H) _{anel}	1257	δ (C-H) _{anel} + ν (C-O)
728	ν (-C-C) _{anel}	1158	δ (-C-C-O)
655	ν (-C-C) _{anel} + ν (C-Cl)	1107	ν (-C-C) _{anel} + ν (C-O) + δ (C-H) _{anel}
529		892	ν (C-COO ⁻)
385	ν (C-O-C) + δ (C-Cl)	840	ν (-C-C) _{anel} + ν (C-O) + ν (C-Cl)
		718	ν (-C-C) _{anel}
		648	ν (-C-C) _{anel} + ν (C-Cl)
		412	ν (C-C) _{anel} + ν (C-Cl)
		391	δ (C-O-C) + δ (C-Cl)

* $\lambda_{exc.} = 632,8 \text{ nm}$ ν = estiramento δ = deformação angular

Assim como feito no estudo do BPA, o comportamento espectroeletroquímico do 2,4-D e do 2,4-DCF foi investigado através da espectroscopia Raman intensificada pela superfície (SERS). Tal estudo foi realizado utilizando como superfícies SERS-ativas eletrodos de ouro tratados eletroquimicamente e nanopartículas de prata.

4.2.1. Investigação da adsorção do 2,4-D e 2,4-DCF sobre ouro e prata

A Figura 35 apresenta os espectros SERS e Raman normal dos analitos em questão. Quando se comparam os espectros Raman normal, obtidos dos analitos em fase sólida, com os espectros SERS de ambos, observa-se que houve mudanças significativas, relacionadas à interação com as superfícies metálicas. Tanto o 2,4-D quanto o 2,4-DCF apresentam espectros SERS sobre a superfície do eletrodo de ouro semelhantes, nos quais se observam principalmente bandas referentes ao núcleo comum aos dois compostos, o anel benzênico.

A principal forma de interação metal/analito é através dos elétrons livres do analito e o nível de Fermi do metal. Desta maneira os analitos em questão poderiam interagir com a superfície do eletrodo de ouro de duas maneiras: pelos elétrons livres do anel aromático ou pelos elétrons livres dos oxigênios presentes da ramificação do anel. Os espectros SERS do 2,4-D e do 2,4-DCF quando comparados com o espectro Raman normal no estado sólido mostram bandas diferenciados. Como esperado, os espectros apresentam diferentes intensidades relativas em virtude do processo de adsorção e das regras de seleção de superfície (Sant'Ana *et al.*, 2004). Em ambos os espectros SERS há a prevalência dos bandas relacionados ao anel aromático (1017, 1096, 1578 e 1620 cm^{-1} para o 2,4-DCF e 1003, 1094 e 1609 cm^{-1} para o 2,4-D) (Karthikeyan and Saravanan, 2006; Santos Costa *et al.*, 2009). Essas bandas são relacionadas a modos que envolvem vibrações do anel no plano, indicando que as moléculas são preferencialmente adsorvidas com o plano perpendicular à superfície do eletrodo metálico (Aguiar *et al.*, 2006).

Figura 35. Espectros Raman do (a) 2,4-DCF e do (b) 2,4-D sólidos (Raman normal; $\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$) e em superfícies metálicas (SERS; $\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$). Concentração dos analitos: $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Os espectros SERS podem ser diferentes para um mesmo analito se forem obtidos em diferentes superfícies nanoestruturadas, devido à seletividade da superfície metálica em relação aos grupos funcionais de uma espécie química. A orientação molecular pode variar significativamente para diferentes substratos, originando espectros SERS distintos. O conhecimento da natureza da interação adsorbato-substrato é bastante importante para aplicações do efeito SERS como ferramenta analítica.

Diferenças do espectro SERS de um analito em diferentes superfícies metálicas podem ser claramente observadas nos espectros do 2,4-D apresentados na Figura 35(b). Pode-se observar que os espectros SERS do 2,4-D obtidos sobre eletrodo de ouro tratado eletroquimicamente e sobre a superfície de um colóide de prata são bastante distintos, e ambos são distintos também do analito em fase sólida. Assim, é muito interessante notar a dependência dos espectros SERS do 2,4-D com a natureza química do substrato SERS-ativo. Esse comportamento foi observado anteriormente, em um estudo do 2,4-D sobre nanocubos de prata e nanobastões de ouro (Figura 36) (Santos Costa *et al.*, 2009). Naquele trabalho, observou-se que a adsorção do 2,4-D sobre ouro ocorre através de um único átomo de oxigênio do grupo carboxilato, enquanto a adsorção sobre prata ocorre através dos dois átomos de oxigênio do grupo carboxilato.

Além da natureza do metal, a forma e o tamanho da nanoestrutura influencia no efeito de intensificação no espectro Raman (SERS) devido às diferentes formas de interação da radiação e os diferentes plasmons superficiais que caracterizam diferentes nanopartículas (Wiley *et al.*, 2007a; Wiley *et al.*, 2007b).

Figura 36. Espectro SERS do 2,4-D ($3,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) em (a) nanobastões de ouro; (b) nanocubos de prata e (c) espectro Raman 2,4-D sólido. $\lambda_{\text{exc.}} = 632.8 \text{ nm}$ (Santos Costa *et al.*, 2009).

É interessante também compararmos o comportamento do 2,4-D observado por nós em eletrodo de ouro e nanopartículas de prata (esféricas em nosso caso), com aqueles obtidos por Santos Costa *et al.* (2009) para o caso de nanopartículas coloidais de ouro e prata anisotrópicas.

Comparando-se inicialmente os resultados obtidos sobre os substratos de ouro, torna-se evidente que o eletrodo eletroquimicamente tratado mostra uma relação sinal-ruído superior ao observado sobre os nanobastões de ouro (Figura 36 (a)). Essa relação está relacionada às concentrações das soluções do 2,4-D em que foram obtidos os espectros SERS ($[2,4\text{-D}]_{\text{eletrodo}} = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[2,4\text{-D}]_{\text{nanobastões}} = 3,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$), mostrando a alta sensibilidade dos nanobastões. Observam-se diferenças significativas entre os espectros do 2,4-D sobre a superfície do eletrodo de ouro e os nanobastões de ouro, indicando a diferença de interação do

2,4-D com essas superfícies. A Tabela 11 mostra os principais bandas e suas atribuições dos espectros SERS nas diferentes superfícies de ouro. Nota-se que, apesar de espectros diferentes, tanto em eletrodo quanto em nanobastões, tem-se que as bandas associadas aos bandas do grupo carboxilato são significativamente intensificadas.

Tabela 11. Comparação das frequências vibracionais observadas nos espectros SERS do 2,4-D em superfícies SERS-ativas de ouro de diferentes formas.

Eletrodo de ouro		Nanopartículas de ouro (nanobastões) (Santos Costa <i>et al.</i> , 2009).	
Frequência* (cm ⁻¹)	Atribuição	Frequência* (cm ⁻¹)	Atribuição
1003	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}} + \nu(\text{CO})$	838	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}} + \nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-Cl})$
1094	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH})_{\text{anel}}$	1105	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH})_{\text{anel}}$
1609	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}} + \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1153	$\delta(\text{CH})_{\text{anel}}$
		1446	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) + \nu(\text{CC}) + \omega(\text{CH}_2)$
		1585	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) + \nu(\text{CC})_{\text{anel}}$
		1618	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}} + \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$

Com nanopartículas de prata, o espectro SERS do 2,4-D apresentou bandas distintos daqueles apresentados quando o substrato SERS foi o eletrodo de ouro. Isso indica que a interação acontece de maneira distinta para os diferentes metais. Este fato é semelhante ao reportado por Costa e colaboradores (2009) (Figura 36). Quando se comparam os espectros SERS do 2,4-D obtidos a partir do mesmo metal (prata), porém superfícies com formas diferentes, observam-se também bandas distintos. O espectro SERS por nós obtido com nanopartículas de prata esféricas mostrou preferencialmente a intensificação dos modos referentes ao anel aromático e ao grupo C-COO⁻; já o espectro utilizando os nanocubos de prata mostra principalmente modos referentes ao anel aromático e ao grupo C-Cl (Tabela 12).

Tabela 12. Comparação das frequências vibracionais observadas nos espectros SERS do 2,4-D em superfícies SERS-ativas de prata de diferentes formas.

Nanopartículas de Ag (forma esférica)		Nanopartículas de Ag (nanocubos) (Santos Costa <i>et al.</i> , 2009).	
Frequência* (cm ⁻¹)	Atribuição	Frequência* (cm ⁻¹)	Atribuição
1538	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}} + \delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH})_{\text{anel}}$	1623	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$
1445	$\nu_s(\text{COO}^-) + \nu(\text{CC})$	1372	$\omega(\text{CH}_2)$
955	$\nu(\text{C-COO}^-)$	1178	$\delta(-\text{CH}_2)$
748	$\delta(\text{COO}^-) + \nu(\text{CC})_{\text{anel}}$	800	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}} + \nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-Cl})$

4.2.2. Espectros SERS do 2,4-D e 2,4-DCF em função de potenciais eletroquímicos

Efeito de potenciais catódicos

Estudadas as possíveis interações do 2,4-D com a superfície do eletrodo de ouro tratado eletroquimicamente seguiu-se com os ensaios espectroeletroquímicos. A Figura 37 apresenta os espectros SERS em função de potenciais catódicos. Observa-se inicialmente que os espectros ficam menos intensos conforme o potencial se torna mais negativo, o que sugere a adsorção do 2,4-D em sua forma aniônica. Observam-se ainda modificações nas frequências vibracionais do adsorbato para potenciais iguais ou mais negativos do que - 0,5V. A Tabela 13 apresenta a relação dos bandas e suas atribuições referentes a cada potencial estudado.

Figura 37. Espectros SERS do 2,4-D ($1,8 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$) sobre eletrodo de ouro em diferentes potenciais catódicos.

Tabela 13. Bandas do 2,4-D em diferentes potenciais catódicos.

	Potencial			Atribuição
	0 V	- 0,5 V	- 0,7 V	
Número de onda (cm $^{-1}$)	1005	1005	1005	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}} + \nu(\text{CO})$
	1094	1094	1094	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH})_{\text{anel}}$
	1199	1199	1209	$\delta(\text{CH})_{\text{anel}}$
	1218	1218	-	$\tau(\text{CH}_2)$
	1583	1577	1577	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}} + \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
	1608	1608	-	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}} + \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$

As primeiras modificações no espectro vibracional ocorrem em $-0,5$ V, onde se tem mudanças nas intensidades relativas das bandas em 1574 e 1608 cm $^{-1}$. Este duplete é referente ao estiramento C=C do anel aromático e estiramento do grupo carboxilato (COO^-). Neste potencial tem-se também mudança na intensidade relativa

dos modos 1199 e 1218 cm^{-1} , que são modos referentes às ligações C-H de anel aromático e ao CH_2 . Em potencial ainda mais negativo ($-0,7\text{ V}$), tem-se o desaparecimento do modo em 1608 cm^{-1} referente ao grupo carboxilato (Socrates, 2001; Santos Costa *et al.*, 2009). Isso sugere que ao longo do processo de redução realizado o 2,4-D teve o grupo $-\text{CH}_2\text{COOH}$ eliminado, formando o 2,4-diclorofenol (2,4-DCF). De fato, quando se comparam os espectros do 2,4-DCF (Figura 35 (a)) sobre o eletrodo de ouro e o espectro do produto de redução do 2,4-D (obtido em $-0,5\text{ V}$), observam-se semelhanças significativas. Importante ainda notar que não ocorrem variações significativas na banda em 655 cm^{-1} , que envolve o estiramento C-Cl, indicando que durante o processo de redução não ocorre a descloração do 2,4-D.

O 2,4-DCF é um dos o precursores na síntese do 2,4-D (Pokorny, 1941) e um de seus possíveis produtos dos processos eletroquímicos e fotoquímicos. Assim, foram realizados os processos de eletroquímicos utilizando o efeito SERS do 2,4-DCF a fim de auxiliar na elucidação dos mesmos processos realizados com o 2,4-D.

A Figura 38 apresenta os espectros SERS do 2,4-DCF em função de potenciais catódicos. Observam-se as primeiras modificações nas bandas já no potencial de $-0,1\text{ V}$. Modificações mais significativas ocorrem a partir de $-0,9\text{ V}$. Fato notório é que os bandas relativos ao anel aromático não são alterados de maneira significativa ao longo da variação de potenciais. Isso sugere que o processo de redução eletroquímica ocorra nas cadeias laterais do anel. Através dos espectros SERS pode-se dizer que tal processo ocorre em dois passos (dois espectros vibracionais diferentes ao longo do processo) durante a redução eletroquímica.

No ensaio da redução eletroquímica do 2,4-DCF foi possível observar o surgimento de novas bandas em 1309 e 1460 cm^{-1} em - 1,0 V. Devido à perda de sinal em potenciais mais negativos que - 0,7 V para o processo de redução do 2,4-D não foi possível observar se nessa faixa de potenciais de este analito apresentaria um comportamento semelhante.

Fazendo um estudo comparativo entre os espectros SERS obtidos durante os processos de redução do 2,4-D e o 2,4-DCF (possível produto de redução do 2,4D) observam-se semelhanças. O espectro do produto de redução do 2,4-D (observado no potencial - 0,7 V) é semelhante ao espectro do produto de redução do 2,4-DCF (observado em - 0,5 V). O duplete na região de 1600 cm^{-1} se torna um simpleto ao longo do processo de redução em ambos os compostos. Algumas possíveis reações de redução compatíveis com os resultados espectroeletroquímicos estão apresentadas na Figura 39.

Figura 38. Espectros SERS do 2,4-DCF ($2,45 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$) sobre eletrodo de ouro em diferentes potenciais catódicos. $\lambda_{\text{exc.}} = 632,8$ nm.

Figura 39. Esquema de possíveis reações de redução do 2,4-D e 2,4-DCF.

Dentro da janela de potenciais eletroquímicos acessível no ensaio realizado (-0,1 V à -1,0 V) só poderíamos observar surgimento de novas bandas caso tivéssemos obtido a ruptura do anel benzênico. Isso porque o espectro SERS do 2,4-D inicial apresenta apenas bandas referentes a esta estrutura, devido à maior interação do anel benzênico com a superfície do eletrodo de ouro.

Efeito de potenciais anódicos

Foi estudado também o processo de oxidação do 2,4-D. Durante esse processo (Figura 40) algumas modificações nas bandas ocorreram em potenciais mais positivos que +0,5 V. Ocorrem mudanças nas intensidades relativas das bandas observadas, bem como o surgimento do modo vibracional em 1473 cm^{-1} (ν -C-C- aromático). O modo vibracional em 1094 cm^{-1} - referente à $\nu(\text{CC})_{\text{anel}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH})_{\text{anel}}$ - tem sua intensidade aumentada ao longo do processo de oxidação. Já o modo em 1199 cm^{-1} - referente à $\delta(\text{CH})_{\text{anel}}$ - tem a intensidade relativa diminuída. Isso ajuda a inferir que os hidrogênios do anel aromático são eliminados e, provavelmente grupos hidroxilas são adicionados ao anel como resultado da reação de oxidação.

O processo de oxidação do 2,4-DCF também foi investigado, mas não foi possível - dentro da janela de potenciais acessíveis no sistema (0 à 1,1 V) - observar mudanças significativas nos espectros SERS. O fato de o processo de oxidação do 2,4-DCF ocorrer em potenciais mais positivos que o 2,4-D pode ser atribuído a presença de ramificações no anel do 2,4-D, as quais são relativamente mais reativas que o anel aromático.

Figura 40. Espectros SERS do 2,4-D ($1,81 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) sobre eletrodo de Au em diferentes potenciais anódicos.

4.3. Conclusões parciais

O estudo da interação do 2,4-D e o 2,4-DCF com superfícies SERS-ativas mostrou que ambos interagem de forma semelhante com a superfície do eletrodo de ouro tratado eletroquimicamente. Nos dois casos, os espectros SERS obtidos sobre a superfície do ouro diferem dos respectivos espectros Raman em fase sólida, sugerindo a ocorrência de quimissorção. As bandas intensificadas nos espectros SERS para o 2,4-D e 2,4-DCF são relacionadas a bandas no plano do anel aromático. Assim, de acordo com as regras de seleção de superfície, pode-se sugerir que as moléculas são preferencialmente adsorvidas com o plano perpendicular à superfície dos eletrodos metálicos. Para o caso do 2,4-D, o espectro SERS mostra ainda a intensificação das bandas associadas a bandas do grupo carboxilato, sugerindo, nesse caso, a interação desse grupo com a superfície metálica. Os espectros SERS do 2,4-D mostraram-se diferentes quando obtidos em diferentes superfícies nanoestruturadas (ouro ou prata). Tal comportamento é atribuído à seletividade das superfícies metálicas em relação aos grupos funcionais da espécie química adsorvida.

Foi possível, através do estudo espectroeletroquímico do 2,4-D em eletrodo de ouro, observar mudanças espectrais em dois potenciais catódicos. No potencial de - 0,5 V ocorrem mudanças significativas nas intensidades relativas das bandas características do 2,4-D, e no potencial de - 0,7 V, não mais se observam bandas característicos do grupo carboxilato. O espectro SERS do 2,4-D nesse potencial é semelhante ao espectro do 2,4-DCF, sugerindo a formação desse composto como um dos produtos da reação de redução eletroquímica do 2,4-D. Importante ainda mencionar que não ocorrem variações significativas na banda associadas ao estiramento da ligação C-Cl, indicando que durante o processo de

redução não ocorre a descloração do 2,4-D. Os espectros SERS do 2,4-D em função de potenciais anódicos mostram modificações nas frequências vibracionais do adsorbato para potenciais mais positivos do que + 0,5 V. Os resultados obtidos sugerem que o processo de oxidação eletroquímica do 2,4-D ocorre através da adição de grupos hidroxila ao anel.

5. ESTUDO FOTOQUÍMICO E ESPECTROELETROQUÍMICO DE HERBICIDAS TRAZÍNICOS

5.1. Herbicidas triazínicos

A família dos compostos triazínicos constitui um dos grupos de herbicidas mais utilizados do mundo. Eles são constituídos de um núcleo comum: o anel triazínico. As ramificações e as variações dos grupos substituintes, como mostrado na Tabela 14, dão origem aos vários constituintes dessa família. Alguns herbicidas da família das s-triazinas são utilizados no preparo de áreas para o plantio de diferentes culturas. Por serem relativamente persistentes no meio ambiente, e devido a sua baixa biodegradabilidade, tendem a se acumular em determinadas áreas (Martin-Montalvo *et al.*, 1997; Lányi and Dinya, 2003). Assim, a busca meios eficazes de remoção e/ou decomposição destes compostos do ambiente é de grande interesse. Em nosso trabalho investigamos herbicidas da família das s-triazinas – à qual pertencem, por exemplo, a atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina), a ametrina (2-etilamina-4-isopropilamina-6-metiltio-s-2,4,6-triazina), a simazina (2-cloro-4,6-bis-etilamino-s-triazina) e a prometrina (4,6-bis(isopropilamino)-2-metiltio-1,3,5-triazina).

Os compostos triazínicos atuam eficientemente na interrupção da fotossíntese e germinação de sementes, justificando sua vasta utilização no combate a ervas daninhas. Eles são usados no controle pré e pós-emergente de ervas daninhas nas mais variados culturas. Esses compostos têm solubilidade em água relativamente baixa, acentuando seu potencial poluidor devido a sua afinidade por solos e sedimentos. Eles possuem alta capacidade de adsorção em materiais orgânicos e argilosos, que os tornam bioacumulativos na base da cadeia trófica podendo atingir

os organismos superiores e o homem (Galvín *et al.*, 2005). Devido à alta frequência de uso dos herbicidas, tanto em águas superficiais quanto em águas subterrâneas são encontradas concentrações (em nível de traço) desses compostos (Souza *et al.*, 2007).

Tabela 14. Nome, estrutura e propriedades de alguns herbicidas triazínicos (Pacáková *et al.*, 1996)

Substituintes			Nome	Solubilidade em água (mg L)	Log K _{ow}
R ₁	R ₂	R ₃			
-Cl	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	Simazina	5	2,3
-Cl	-CH ₂ CH ₃	-CHCH ₃ CH ₃	Atrazina	30	2,7
-Cl	-CHCH ₃ CH ₃	-CHCH ₃ CH ₃	Propazina	5	2,9
-SCH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CHCH ₃ CH ₃	Ametrina	185	3
-SCH ₃	-CHCH ₃ CH ₃	-CHCH ₃ CH ₃	Prometrina	33	3,3
-SCH ₃	-CCH ₃ CH ₃ CH ₃	-CHCH ₂ CH ₂	Irgarol	7	3,6

Assim como o bisfenol A, os herbicidas triazínicos também estão classificados como agentes tóxicos, desreguladores endócrinos e agentes carcinogênicos ao ser humano (Bila and Dezotti, 2007; Ghiselli and Jardim, 2007). Tais características justificam o interesse em torno do comportamento químico desses compostos.

Existem diversas maneiras pelas quais os compostos triazínicos podem ser removidos do meio ambiente. Dentre os métodos utilizados para o estudo da remoção destes compostos podemos citar a ozonização, a fotocatalise heterogênea utilizando o TiO₂ e as reações de Fenton (Chiron *et al.*, 2000).

Uma maneira considerada eficiente para o estudo da preservação de ambientes aquáticos contaminados com substâncias com potencial toxicológico, como os herbicidas triazínicos, é a utilização de processos eletroquímicos. Esses processos promovem a elucidação dos mecanismos de oxidação e redução e por extrapolação deste estudo pode-se inferir sobre o comportamento e o destino destes compostos no meio ambiente (Galvín *et al.*, 2005). Além disso, o estudo do comportamento de substâncias de interesse ambiental pode colaborar para que se estabeleçam as bases de processos de desativação eletroquímica que possam ser usados em escala industrial. De fato, um estudo do comportamento eletroquímico de herbicidas triazínicos mostrou que em muitos casos, produtos de redução eletroquímica desses compostos mostram perda de aromaticidade, e em alguns casos descloração, sendo que os compostos resultantes apresentam, de maneira geral, toxicidade menor que os compostos originais. Dessa maneira, tais processos podem ser de interesse para o tratamento de ambientes aquáticos contaminados por tais compostos (Galvín *et al.*, 2005).

Neste trabalho, optamos por estudar dois dos representantes dessa família: ametrina e atrazina. Como objetivos específicos desta parte do trabalho mencionamos:

- Investigar os processos de fotólise e fotodegradação com TiO_2 para a ametrina;
- Investigar o comportamento espectroeletroquímico da ametrina e atrazina através do efeito SERS.

5.2. Estudo fotoquímico da ametrina

A fotólise representa um importante caminho de eliminação de alguns poluentes orgânicos. Têm-se dois tipos de fotólise: a fotólise direta e a fotólise indireta. Chamamos de fotólise direta o processo onde a degradação ocorre com a absorção direta de radiação UV-Vis pelo analito. Isso pode acontecer com grande parte dos compostos orgânicos, uma vez que a maioria destes absorve radiação na região do UV. A ametrina é um composto que, quando em solução aquosa ou outro solvente, é incolor. Portanto, é um composto que absorve apenas na região do UV (Figura 41), o que faz com que a fotólise direta aconteça apenas nessa região espectral. A fotólise indireta é o processo onde se tem um material que absorve a radiação para que se inicie o processo de fotólise, como acontece nos processos de fotocatalise (Wayne and Wayne, 1996).

Foram investigados os processos de fotólise e fotocatalise deste analito. Estes processos foram acompanhados por espectrofotometria UV-Vis.

Para o estudo da fotólise direta da ametrina foi necessário utilizar no sistema de fotodegradação uma camisa de quartzo para que garantíssemos a emissão apenas de radiação na região do UV. A Figura 42 apresenta os espectros eletrônicos da ametrina em função do tempo de exposição à radiação UV obtidos ao longo de um intervalo de 180 minutos. O processo levou a aproximadamente 80% de degradação após 3 horas de irradiação, como pode ser visto na Figura 43(a).

Figura 42. Espectros de absorção eletrônica da ametrina obtidos durante o processo de fotólise; $[Ametrina]_0 = 3,5 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 \cong 7$.

Figura 43. (a) Variação da concentração da ametrina (C/C_0) em função do tempo no processo de fotólise; (b) $\ln(C_0/C)$ em função do tempo no processo de fotólise. $[Ametrina]_0 = 3,5 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_0 \cong 7$.

A Figura 44 apresenta os espectros eletrônicos obtidos ao longo do processo de fotocatalise da ametrina na presença de TiO_2 . Como pode ser visto, o comportamento da degradação do analito em questão mostra-se bastante diferente para os processos de fotólise e fotocatalise.

Figura 44. Espectros de absorção eletrônica da ametrina em função do tempo de irradiação durante o processo de fotocatalise; $[\text{Ametrina}]_0 = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH}_0 \cong 7$. (Carga de $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g L}^{-1}$)

Trabalhos da literatura (Okamoto *et al.*, 1985; Turchi and Ollis, 1989; D'Oliveira *et al.*, 1990) sugerem que a maioria dos poluentes orgânicos fotodegradados com o TiO_2 tendem a seguir a cinética de Langmuir Hinshelwood, representada pela Equação 1 abaixo, a qual expressa uma reação que segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, onde k é a constante de velocidade aparente do processo de degradação.

$$\text{Equação 1: } \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = C_0 e^{-kt}$$

Contudo, tal comportamento foi observado apenas no processo de fotólise (Figura 43 (b)) e não para o processo de fotocatalise com TiO_2 como pode ser visualizado na Figura 45. A cinética de Languimir Hinshelwood é seguida apenas nos primeiros 15 minutos de processo.

Figura 45. $\ln(C_0/C)$ em função do tempo no processo de fotocatalise heterogênea.

Quando se comparam os espectros eletrônicos obtidos ao longo dos dois processos, percebe-se que os 2 caminhos da fotodegradação são diferentes em função da presença ou não do TiO_2 . Ou seja, a presença do catalisador parece modificar os intermediários formados durante os processos fotoquímicos. Vale a pena ressaltar também que para ambos os processos, o pH do meio reacional - que inicialmente era próximo da neutralidade - passou a ser ácido ($\text{pH} \cong 4$).

Tentativas de identificação dos intermediários formados em cada caso utilizando o efeito SERS, através de colóides de Au e Ag tradicionais e eletrodo de

Au tratado eletroquimicamente, foram feitas. Contudo, não foi possível a identificação dos mesmos. Acredita-se que a não identificação utilizando o efeito SERS seja por dois fatores: baixa concentração dos intermediários formados - apesar do efeito SERS relativamente sensível - ou pela “baixa afinidade” dos analitos às superfícies metálicas utilizadas.

Para a realização dos ensaios partimos de uma solução problema com concentração da ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e têm-se inúmeras possibilidades de produtos formados tanto na fotólise quanto na fotocatalise com TiO_2 relatados na literatura utilizando métodos cromatográficos.

5.3. Estudo espectroeletroquímico da atrazina e ametrina

Antes de iniciar os estudos espectroeletroquímico dos herbicidas triazínicos utilizando o efeito SERS é necessário que conheçamos os bandas característicos dos analitos no espectro Raman. A Figura 46 apresenta os espectros Raman da 1,3,5-triazina, atrazina e ametrina, e a Tabela 15 apresenta uma atribuição tentativa dos principais bandas observados.

Figura 46. Espectros Raman da (a) 1,3,5-triazina, (b) atrazina e (c) ametrina. ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).

O comportamento eletroquímico dos herbicidas atrazina e ametrina, que nos dará informações sobre a reatividade destes compostos, foi acompanhado a partir das modificações ocorridas nestas bandas observados nos espectros Raman obtidos *in situ* em função do potencial eletroquímico aplicado. Dados espectroscópicos (espectros e atribuições) da 1,3,5-triazina também são apresentados para que possamos comparar com os espectros dos produtos da oxidação e redução do ametrina e da atrazina, visto que nesses processos a tendência é que as ramificações do anel sejam “eliminadas” em um primeiro momento (Galvín *et al.*, 2005).

Tabela 15. Atribuição tentativa dos principais bandas observados nos espectros Raman dos compostos triazínicos (Socrates, 2001; Liao *et al.*, 2007; Santos Costa *et al.*, 2009).

Número de onda (cm ⁻¹)	s-Triazina	Atrazina	Ametrina
	Atribuição	Atribuição	Atribuição
3042	$\nu(\text{C-H})_{\text{anel}}$		
2942		$\nu(\text{CH})_{\text{alifático}}$	
2935			$\nu(\text{CH})_{\text{alifático}}$
1600		$\phi(8b) + \delta(\text{NH})$	
1544		$\phi(8a) + \delta(\text{NH})$	
1536	$\phi(8a) + \delta(\text{NH})$		
1447		$\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$	
1445			$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{NC}) + \delta(\text{CH}_2)$
1395			
1268			$\nu(\text{NC})_{\text{anel}} + \delta(\text{NH})$
1246		$\phi(14) + \tau(\text{CH}_2)$	
1111			
977	$\phi(12) + \nu(\text{C-C})$	$\phi(12) + \nu(\text{C-C})$	$\phi(12) + \nu(\text{C-C})$
839		$\nu(\text{C-C}) + \omega(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{CC})$
725			$\delta(\text{NC})_{\text{anel fora do plano}}$
690			$\nu(\text{S-CH}_3)$
682		$\phi(6a)$	
643		$\tau(\text{CH}_2)$	
543		$\delta(\text{NH})$	
413			$\delta(\text{CNC}) + \delta(\text{CSC})$

*Os modos do anel são apresentados com a notação de Varsanyi (Varsanyi and Szoke, 1969). Para visualização dos bandas do benzeno na notação de Varsanyi, ver <http://home.arcor.de/rothw/gauss/varsanyi/molekuele/Bz/>.

5.3.1. Ametrina

Para o estudo do processo espectroeletroquímico da ametrina realizou-se a eletroquímica combinada ao efeito SERS. Para isso é necessário adsorver o analito sobre a superfície de um eletrodo de ouro tratado eletroquimicamente (superfície SERS-ativa). A Figura 47 mostra o espectro Raman da ametrina sólida e SERS da ametrina adsorvida sobre superfície do eletrodo ouro nanoestruturado.

Figura 47. Espectros Raman da ametrina sólida e SERS da ametrina ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$) adsorvida sobre eletrodo de ouro ativado eletroquimicamente em solução aquosa na presença de KCl 0,1 mol L $^{-1}$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8$ nm).

Há semelhanças entre os dois espectros, indicando uma interação fraca entre a superfície metálica e a ametrina. Nos espectros Raman e SERS da ametrina, as bandas mais intensas observadas ocorrem em ca. 686 e 722 cm $^{-1}$, as quais são

atribuídas a modos envolvendo a ligação C-S (Bryant and Pemberton, 1991), e em 962 cm^{-1} , atribuída ao modo de respiração do anel triazínico (Larkin *et al.*, 1999).

A Figura 48 mostra a dependência dos espectros SERS da ametrina sobre eletrodo de ouro ativado eletroquimicamente com o potencial eletroquímico aplicado, para radiação excitante em $632,8\text{ nm}$. Em $0,0\text{ V}$, o espectro SERS é bastante semelhante ao espectro da ametrina sólida. Entretanto, à medida em que se aplicam potenciais sucessivamente mais positivos, ocorrem processos faradaicos de transferência de carga. Modificações significativas são observadas em potenciais mais positivos do que $+0,4\text{ V}$, as quais são associadas à oxidação eletroquímica da molécula adsorvida. Surgem bandas nas regiões de 1628 , 1029 , 1097 , 1270 e 1509 cm^{-1} (Figura 48).

Figura 48. Espectros SERS da ametrina ($1,0 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$) adsorvida em eletrodo de ouro ativado eletroquimicamente em solução aquosa na presença de KCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$ em função dos potenciais anódicos ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8\text{ nm}$).

No potencial de + 0,4 V, o modo vibracional em 722 cm^{-1} , referente ao estiramento $\nu(\text{C-S})$, desaparece, e surge um modo vibracional em 1628 cm^{-1} que pode ser atribuído ao $\nu(\text{C=S})$. Isso sugere que o processo de oxidação eletroquímica envolve a desmetilação da molécula formando o grupamento C=S , como mostrado a seguir.

Quando se aumenta o potencial para + 0,5 V, o espectro SERS modifica-se. O modo referente ao grupamento C=S já não mais aparece, e observa-se o surgimento do modo em 1270 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao estiramento C-N do anel aromático e à deformação angular N-H . Esses dados sugerem uma primeira etapa do processo de oxidação sendo observada em +0,4V, e uma segunda em +0,5V.

Quando se analisa o espectro da 1,3,5 triazina (Figura 46) percebe-se que os bandas referentes ao anel triazínico (977 , 1111 , 1395 e 1536 cm^{-1}) se encontram nas mesmas regiões dos bandas do produto de oxidação (1029 , 1097 , 1270 e 1509 cm^{-1}) da ametrina, sugerindo que durante o processo de oxidação tem-se a perda das ramificações do anel triazínico.

Ao final do ensaio aplicou-se o potencial + 0,1 V a fim de verificar se ocorreria o processo inverso, ou seja, se o espectro inicialmente observado seria recuperado. Tal comportamento não foi observado, sugerindo a irreversibilidade do processo eletroquímico, assim como foi constatado na voltametria cíclica apresentada na

Figura 49. Não se observa pico inverso ao inverter a direção de varredura do potencial, o que caracteriza um processo irreversível (Brett e Brett, 2003), sugerindo mais uma vez que o processo redox da ametrina não é reversível. Cabral e colaboradores (Cabral *et al.*, 2003) obtiveram resultado semelhante em estudo do comportamento eletroquímico da ametrina utilizando voltametria de onda quadrada.

Investigamos também o comportamento eletroquímico da ametrina através de voltametria cíclica. Os voltamogramas cíclicos da ametrina foram investigados em quatro velocidades de varredura: 50, 100, 200 e 500 mV s⁻¹. As varreduras foram realizadas com potencial inicial em 0 V tanto no sentido anódico quanto no sentido catódico. A “janela” de potenciais foi também variada (-2 V a +2 V, -1,25 V a + 2,0 V; -0,75 V a 1,75 V). O solvente utilizado foi acetonitrila, previamente seca, e a concentração da ametrina utilizada foi 1,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹. O voltamograma cíclico obtido com velocidade de varredura de 200 mVs⁻¹, “janela” de potencial de -0,75 V à +1,75 V é apresentado na (Figura 49).

A partir do voltamograma apresentado na Figura 49, observa-se que o analito possui picos de oxidação nos potenciais de + 0,4 V e + 1,5 V. Isso indica que a ametrina possui dois sítios de oxidação. O processo de redução é observado no potencial de - 0,2 V.

Figura 49. Voltamograma cíclico da ametrina ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em TEAClO_4 . Velocidade de varredura: 200 mVs^{-1} ; $E_i = -0,75 \text{ V}$, $E_\lambda = +1,75 \text{ V}$, $E_f = -0,75 \text{ V}$. Potencial vs. $\text{Ag/AgNO}_3(\text{TEAClO}_4)$.

Através da espectroeletroquímica SERS e da voltametria cíclica pode-se determinar o potencial redox de um analito. A fim de se comparar os potenciais de oxidação da ametrina obtidos na espectroeletroquímica e na voltametria cíclica, tais potenciais foram convertidos para EPH (eletrodo padrão de hidrogênio), uma vez que os processos foram realizados com eletrodos de referências diferentes (voltametria cíclica: Ag/AgNO_3 em TEAClO_4 ; espectroeletroquímica SERS: Ag/AgCl em KCl). Para a conversão dos valores de potenciais para EPH soma-se $0,503 \text{ V}$ aos potenciais obtidos a partir dos eletrodos Ag/AgNO_3 e $0,198 \text{ V}$ aos potenciais obtidos a partir dos eletrodos Ag/AgCl (Tabela 16).

Tabela 16. Potenciais de oxidação da ametrina (EPH).

	Potencial de oxidação (EPH)
Voltametria cíclica	+ 0,9 V
Espectroeletroquímica(SERS)	+ 0,6 V

Como se pode observar, os potenciais de oxidação encontrados para a ametrina foram diferentes, já que os dados foram gerados de dois sistemas experimentais distintos. Tal resultado provavelmente decorre do uso de solvente e eletrólito suporte diferente nos diferentes ensaios.

A Figura 50 mostra a dependência dos espectros SERS da ametrina sobre eletrodo de ouro ativado eletroquimicamente para com o potencial catódico aplicado. Em potenciais mais negativos que -1,0 V são observadas modificações significativas, as quais são associadas ao processo de redução eletroquímica dessa molécula. Houve o surgimento das bandas em 1114 e 481 cm^{-1} os quais se referem, respectivamente, aos modos de vibração do anel com C-S e ao ν (S-H) (Socrates, 2001). Com este ensaio da redução eletroquímica da ametrina, foi possível observar a eliminação do grupo $-\text{CH}_3$, havendo a permanência do enxofre. A estrutura abaixo é sugerida como um possível produto de redução, sendo corroborada pelo aparecimento do sinal de δ (S-H) em 481 cm^{-1} .

Figura 50. Espectros SERS da ametrina ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) adsorvida em eletrodo de ouro tratado eletroquimicamente em solução aquosa na presença de KCl 0,1 mol L⁻¹ em função dos potenciais catódicos ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8$ nm).

5.3.2. Atrazina

A Figura 51 mostra o espectro Raman da atrazina sólida e seu espectro SERS obtido em eletrodo de ouro tratado eletroquimicamente. As atribuições das bandas estão apresentadas na Tabela 17. Ao se comparar os dois espectros observa-se que, diferentemente do que foi observado para o herbicida ametrina, ocorrem mudanças bastante significativas no espectro Raman da atrazina quando esta interage com a superfície do ouro. Este dado é muito interessante, considerando-se a semelhança entre as estruturas químicas da atrazina e ametrina. A existência desta diferença espectral entre o sólido e o SERS sugere que, ao interagir com a superfície do eletrodo, a atrazina mostra um processo de adsorção química.

Figura 51. Espectros Raman da atrazina sólida e adsorvida sobre a superfície de eletrodo de Au tratado eletroquimicamente; [atrazina] = 1×10^{-4} mol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹. ($\lambda_{\text{exc.}} = 633$ nm).

Analisando os espectros e a

Tabela 17, observa-se que o modo vibracional relacionado à “respiração” do anel triazínico (960 cm^{-1}) que em fase sólida é bem intenso, não sendo mais observado quando a atrazina entra em contato com a superfície metálica. No espectro SERS, a banda em 1016 cm^{-1} , que tem contribuição dos nitrogênios das ramificações apresenta-se significativamente mais intensa.

As bandas em 1559 cm^{-1} (modo do anel 8a e δ N-H), 1598 cm^{-1} (modo do anel 8b e δ N-H) e 1619 cm^{-1} (δ N-H e ν C-N) são significativamente mais intensos no espectro SERS do que na amostra em seu estado sólido. Isso sugere que a interação da atrazina com a superfície SERS-ativa seja via nitrogênio das

ramificações. Observa-se também a intensificação dos modos em 1157 cm^{-1} ($\delta(\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3) + \omega(\text{CH}_3)$) e 1203 cm^{-1} (modo do anel 14 e $\delta\text{ N-H}$) que corroboram esta sugestão de interação.

Tabela 17. Atribuição tentativa dos principais bandas observados para a atrazina após contato com o eletrodo de ouro e no estado sólido (Costa *et al.*, 2011). $\lambda_{\text{exc.}} = 632,8\text{ nm}$.

SERS (Sobre o eletrodo)		Raman (Sólida)	
cm^{-1}	Atribuição	cm^{-1}	Atribuição
		2942	$\nu(\text{CH})_{\text{alifático}}$
1619	$\nu\text{ C-N e } \delta\text{ N-H}$	1600	$\phi(8b) + \delta(\text{NH})$
1598	$\phi(8b) + \delta(\text{NH})$	1544	$\phi(8a) + \delta(\text{NH})$
1559	$\phi(8a) + \delta(\text{NH})$		
1450	$\delta\text{ CH}_2$	1447	$\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$
1305	$\phi(19a) + \tau(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH})$	1246	$\phi(14) + \tau(\text{CH}_2)$
1157	$\delta(\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3) + \omega(\text{CH}_3)$		
1085	$\nu(\text{C}-\text{C}) + \omega(\text{CH}_3)$		
1016	$\phi(19b) + \delta(\text{NH}) + \nu(\text{C}-\text{N})$		
		960	$\phi(12) + \nu(\text{C}-\text{C})_{\text{anel}}$
		839	$(\text{C}-\text{C}) + \omega(\text{CH}_3)$
		682	$\phi(6a)$
		643	$\tau(\text{CH}_2)$
		543	$\delta(\text{NH})$

*Os modos do anel são apresentados com a notação de Varsanyi (Varsanyi and Szoke, 1969). Para visualização dos bandas do benzeno na notação de Varsanyi, ver <http://home.arcor.de/rothw/gauss/varsanyi/molekuele/Bz/>.

A Figura 52 mostra os espectros SERS da atrazina adsorvida em superfície de ouro em função do potencial eletroquímico aplicado. Bandas característicos do produto de oxidação da atrazina são observados em potenciais mais positivos que + 0,1 V, sendo que nesse potencial há o surgimento da banda em 809 cm^{-1} e a intensificação significativa da banda em 1084 cm^{-1}

Figura 52. Espectros Raman da atrazina ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$) sobre eletrodo de Au eletroquimicamente em solução aquosa na presença de KCl 0,1 molL $^{-1}$ em diferentes potenciais anódicos aplicados ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8$ nm).

Aumentando-se o potencial para + 0,3 V, tem-se o surgimento das bandas em 919 cm $^{-1}$ e 1769 cm $^{-1}$ sugerindo que o processo de oxidação ocorra em duas etapas. A banda em 1769 cm $^{-1}$ sugere a formação do grupamento carbonila. Neste potencial, nota-se ainda que a região de estiramento C-N do anel (1600 – 1430 cm $^{-1}$) tem sua intensidade relativa aumentada em relação às demais bandas.

O produto de oxidação da atrazina compatível com as mudanças observadas no espectro SERS em potenciais positivos é ácido cianúrico (1) que está presente na forma do tautômero ceto em equilíbrio com o tautômero enol (2) (Socrates, 2001).

Figura 53. Estrutura molecular dos tautômeros do ácido cianúrico.

Em potenciais mais positivos que + 0,3 V o sinal SERS foi perdido, impossibilitando assim seu registro.

5.4. Conclusões parciais

O estudo fotoquímico e espectroeletroquímico realizado para a classe dos herbicidas triazínicos forneceu resultados relevantes em relação aos processos de fotodegradação assim como em relação à natureza das interações dessas espécies com substratos metálicos, e seus processos redox.

Os estudos fotoquímicos, através dos espectros eletrônicos, mostraram os diferentes caminhos seguidos pelo ametrina nos processos de fotólise e de fotocátalise. A fotólise seguiu a cinética de Langmuir Hinshelwood que é sugerida por alguns trabalhos para os processos de fotocátalise com TiO_2 . Essa mesma cinética não foi observada no processo de fotocátalise com TiO_2 . A presença do catalisador modifica os intermediários formados durante os processos fotoquímicos.

Já no estudo espectroeletroquímico, obtivemos resultados relevantes no que diz respeito à obtenção do sinal Raman utilizando o efeito SERS dos analitos estudados. Pôde-se verificar que moléculas com estruturas semelhantes, no caso ametrina e atrazina, interagem de maneiras significativamente diferentes com os substratos SERS-ativos. A espectroeletroquímica SERS apresentou-se como uma técnica valiosa para estudar as diferentes maneiras através das quais tais moléculas com estruturas parecidas podem interagir com a superfície de um eletrodo de ouro.

O espectro SERS da ametrina é semelhante ao espectro Raman da amostra em seu estado sólido; enquanto o espectro SERS da atrazina é significativamente diferente do seu espectro em fase sólida. Isso sugere que no caso da ametrina tem-se uma interação fraca entre analito e a superfície SERS-ativa (eletrodo de ouro tratado eletroquimicamente). No caso da atrazina, por outro lado, observa-se um processo de adsorção química entre o adsorbato e a superfície do eletrodo de ouro. O espectro SERS da atrazina mostra, por exemplo, os bandas referentes aos grupos

C-N (1016 e 1250 cm^{-1}) intensificados, sugerindo que a adsorção envolva preferencialmente os átomos de nitrogênio da molécula.

O estudo espectroeletroquímico forneceu também dados em relação aos potenciais de oxi-redução das espécies triazínicas, bem como sobre a estrutura dos produtos formados nesses processos de transferência de carga.

Um processo de oxidação eletroquímico em duas etapas foi observado. Modificações significativas no espectro SERS são observadas em potenciais mais positivos do que $+0,4\text{ V}$ e $+0,5\text{ V}$, as quais são associadas à oxidação eletroquímica da molécula adsorvida. No potencial de $+0,4\text{ V}$, o modo vibracional em 722 cm^{-1} , referente ao estiramento $\nu(\text{C-S})$, desaparece, e surge um modo vibracional em 1628 cm^{-1} que pode ser atribuído ao $\nu(\text{C=S})$. Isso sugere que o processo de oxidação eletroquímica nesse potencial envolve a desmetilação da molécula formando o grupamento C=S . Quando se aumenta o potencial para $+0,5\text{ V}$, o espectro SERS modifica-se novamente. O espectro SERS resultante sugere que o processo de oxidação resulte na perda das ramificações do anel triazínico. Esse processo eletroquímico mostrou-se ainda irreversível. A reação de redução eletroquímica da ametrina foi observada em potenciais mais negativos que $-1,0\text{ V}$. O espectro SERS observado nesse potencial sugere a eliminação do grupo $-\text{CH}_3$.

O estudo espectroeletroquímico da atrazina em potenciais anódicos mostrou que modificações espectrais ocorrem em $+0,1\text{ V}$, sendo o ácido cianúrico um possível produto da reação de oxidação eletroquímica da atrazina.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de métodos para a remediação de danos ambientais requer estudos acerca da estrutura e propriedades físico-químicas das substâncias envolvidas – em especial sua reatividade e os intermediários de reação formados. O uso de técnicas espectroscópicas tradicionais, como a espectroscopia de absorção eletrônica e a espectroscopia Raman, bem como o uso de técnicas espectroscópicas avançadas (como SERS), podem fornecer respostas para uma série de problemas analíticos relacionados às complexas amostras ambientais, envolvendo a detecção e identificação de substâncias.

Este trabalho busca contribuir para melhor compreensão de questões relativas a compostos químicos potencialmente poluentes e seu comportamento no meio ambiente. Dessa maneira, o foco deste estudo recai sobre a investigação de aspectos do comportamento químico e fotoquímico de compostos considerados desreguladores endócrinos através de técnicas espectroscópicas (vibracionais e eletrônicas) e eletroquímicas. Os compostos investigados incluem o difenilalcano bisfenol A (BPA), os herbicidas triazínicos ametrina e atrazina, e os compostos organoclorados ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e 2,4-diclorofenol (2,4-DCF).

O estudo de processos de fotólise e degradação fotocatalítica do BPA mediado por TiO_2 do BPA mostra a importância na quantidade de TiO_2 sobre a eficiência do processo fotoquímico, e revela ainda diferenças significativas entre os processos de degradação e mineralização, relacionadas à formação de intermediários orgânicos recalcitrantes. Compósitos formados por TiO_2 dopado pelo íon terra rara praseodímio em diferentes proporções foram avaliados em relação ao processo de fotocatalise do BPA. Observa-se que a dopagem por íons Pr^{3+} influencia as propriedades físico-químicas do TiO_2 , e portanto altera sua atividade

fotocatalítica. Mostra-se assim como uma abordagem valiosa para o aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 e extensão da absorção do material para a região do visível. Torna-se possível sua utilização em processos fotocatalíticos que utilizem a radiação solar, tornando tais processos de degradação de poluentes orgânicos mais sustentáveis.

Estudos de processos eletroquímicos de compostos de interesse ambiental permitem a compreensão dos mecanismos de oxidação e redução dessas espécies, contribuindo para o entendimento do comportamento e destino destes compostos no meio ambiente. Além disso, o conhecimento do comportamento eletroquímico dessas substâncias pode colaborar para que se estabeleçam as bases de processos de desativação eletroquímica que possam ser usados em escala industrial. O estudo espectroeletroquímico dos DEC foi feito através do efeito SERS. O efeito SERS é hoje reconhecido como importante técnica analítica na caracterização de adsorbatos em superfícies, e de transformações químicas ocorrendo em superfícies metálicas. Assim, a aplicação do efeito SERS no *estudo in situ* de processos eletroquímicos fornece informações importantes a respeito da natureza das espécies geradas em superfícies de eletrodos, bem como dos mecanismos envolvidos neste tipo de reações. Assim, o estudo espectroeletroquímico de DEC é de grande interesse para identificar os produtos formados através de processos faradaicos. Os resultados espectroeletroquímicos podem ainda auxiliar no entendimento do processo de fotodegradação destes poluentes, visto que tais processos podem envolver, entre suas etapas, processos redox.

O conhecimento da natureza química da interação adsorbato-substrato é muito importante para o uso do efeito SERS como ferramenta analítica. Tal aspecto foi investigado no presente trabalho. Os espectros SERS dos DEC mostraram-se

diferentes quando obtidos em diferentes superfícies nanoestruturadas (ouro ou prata). A dependência do espectro SERS para com a natureza química do substrato metálico pode ser atribuído à seletividade das superfícies metálicas em relação aos grupos funcionais da espécie química adsorvida.

Concluimos assim, que o estudo fotoquímico e espectroeletroquímico realizado para os diferentes compostos considerados DEC forneceu resultados relevantes em relação aos processos de fotodegradação de tais substâncias, assim como em relação à natureza das interações químicas dessas espécies com substratos metálicos, e seus processos redox.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

2003. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

ABATE, G., MASINI, J. C. (2005). Adsorption of Atrazine, Hydroxyatrazine, Deethylatrazine, and Deisopropylatrazine onto Fe(III) Polyhydroxy Cations Intercalated Vermiculite and Montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.* **53**, 1612-1619.

AGGARWAL, V., LI, H., TEPPEN, B. J. (2006). Triazine adsorption by saponite and beidellite clay minerals. *Environ. Toxicol. Chem.* **25**, 392-399.

AGUIAR, H. B., SANT'ANA, A. C., TEMPERINI, M. L. A., CORIO, P., CUNHA, F. (2006). Surface enhanced Raman spectroscopy analysis of the adsorption of 2-thiouracil to Au, Ag and Cu electrodes: Surface potential dependence. *Vib. Spectrosc.* **40**, 127-132.

AHMED, S., RASUL, M. G., MARTENS, W. N., BROWN, R., HASHIB, M. A. (2011). Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: A review. *Water, Air, Soil Pollut.* **215**, 3-29.

AMARANTE JUNIOR, O. P., DOS SANTOS, T. C. R., NUNES, G. S., RIBEIRO, M. L. (2003). Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4D). *Quim. Nova* **26**, 223-229.

ANDRADE, G. F. S. **Caracterização Espectroscópica Tiossemicarbazona do Formilferroceno (TFF) através das técnicas SERS (Surface enhanced Raman) e Raman Ressonante**. 2003. 110 f. Mestrado - Departamento de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

ANDRADE, G. F. S., TEMPERINI, M. L. A. (2010). Adsorption of 4-aminopyridine on Co and Ag electrodes probed by SERS. *Vib. Spectrosc.* **54**, 148-154.

ANDREESCU, S., SADIK, O. A. (2003). Correlation of Analyte Structures with Biosensor Responses Using the Detection of Phenolic Estrogens as a Model. *Anal. Chem.* **76**, 552-560.

ANVISA, 2011. RESOLUÇÃO - RDC Nº 41, DE 16 DE SETEMBRO DE 2011 vol. 2011.

AROCA, R. **Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy**. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd. 2006. 233 p.

AZENHA, M. E. D. G., BURROWS, H. D., CANLE L, M., COIMBRA, R., FERNÁNDEZ, M. I., GARCÍA, M. V., PEITEADO, M. A., SANTABALLA, J. A. (2003). Kinetic and mechanistic aspects of the direct photodegradation of atrazine, atraton, ametryn and 2-hydroxyatrazine by 254 nm light in aqueous solution. *J. Phys. Org. Chem.* **16**, 498-503.

- BAIJU, K. V., SHUKLA, S., SANDHYA, K. S., JAMES, J., WARRIER, K. G. K. (2007). Photocatalytic Activity of Sol-Gel-Derived Nanocrystalline Titania. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 7612-7622.
- BARBIERI, Y., MASSAD, W. A., DÃ-AZ, D. J., SANZ, J., AMAT-GUERRI, F., GARCÃ-A, N. A. (2008). Photodegradation of bisphenol A and related compounds under natural-like conditions in the presence of riboflavin: Kinetics, mechanism and photoproducts. *Chemosphere* **73**, 564-571.
- BARRETT, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373-380.
- BELL, S. E. J., SIRIMUTHU, N. M. S. (2004). Rapid, quantitative analysis of ppm/ppb nicotine using surfaceenhanced Raman scattering from polymer-encapsulated Ag nanoparticles (gel-colls). *The Analyst* **129**, 1032-1036.
- BERTHET, A., BERODE, M., BOUCHARD, M. (2011). Gas-chromatography mass-spectrometry determination of phthalic acid in human urine as a biomarker of folpet exposure. *Anal. Bioanal. Chem.* **400**, 493-502.
- BILA, D. M., DEZOTTI, M. (2007). Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Quim. Nova* **30**, 651-666.
- BOLONG, N., ISMAIL, A. F., SALIM, M. R., MATSUURA, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* **239**, 229-246.
- BONANCÊA, C. E., NASCIMENTO, G. M. D., DE SOUZA, M. L., TEMPERINI, M. L. A., CORIO, P. (2008). Surface-enhanced Raman study of electrochemical and photocatalytic degradation of the azo dye Janus Green B. *Applied Catalysis B: Environmental* **77**, 339-345.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319.
- BRYANT, M. A., PEMBERTON, J. E. (1991). Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols at silver [electrodes]. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3629-3637.
- BUS, J. S., HAMMOND, L. E. (2007). Regulatory progress, toxicology, and public concerns with 2,4-D: Where do we stand after two decades? *Crop Prot.* **26**, 266-269.
- CABRAL, M. F., SOUZA, D. D., ALVES, C. R., MACHADO, S. A. S. (2003). Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. *Eclética Química* **28**, 41-47.

- CALAFAT, A. M., YE, X., WONG, L.-Y., REIDY, J. A., NEEDHAM, L. L. (2007). Exposure of the U.S. Population to Bisphenol A and 4-*tert*-Octylphenol: 2003–2004. *Environ. Health Perspect.* **116**.
- CHANG, S.-M., LO, P.-H., CHANG, C.-T. (2009). Photocatalytic behavior of TOPO-capped TiO₂ nanocrystals for degradation of endocrine disrupting chemicals. *Applied Catalysis B: Environmental* **91**, 619-627.
- CHIRON, S., FERNANDEZ-ALBA, A., RODRIGUEZ, A., GARCIA-CALVO, E. (2000). Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Res.* **34**, 366-377.
- CLARK, R. J. H., DINES, T. J. (1986). Resonance Raman Spectroscopy, and Its Application to Inorganic Chemistry. New Analytical Methods (27). *Angewandte Chemie International Edition in English* **25**, 131-158.
- CLAYDEN, J. **Organic chemistry**. Oxford ; New York: Oxford University Press. 2001. 1508 p.
- COLERANGLE, J. B., ROY, D. (1997). Profound effects of the weak environmental estrogen-like chemical bisphenol A on the growth of the mammary gland of Noble rats. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology* **60**, 153-160.
- CORDEIRO, D. S., CORIO, P. (2009). Electrochemical and Photocatalytic Reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Investigated by Raman Spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.* **20**, 80-87.
- CORIO, P., ANDRADE, G. F. S., DIÓGENES, I. C. N., MOREIRA, I. S., NART, F. C., TEMPERINI, M. L. A. (2002). Characterization of the [Ru(CN)₅(pyS)]⁴⁻ ion complex adsorbed on gold, silver and copper substrates by surface-enhanced Raman spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.* **520**, 40-46.
- CORIO, P., RUBIM, J. C. (1995). Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Study of the Adsorption and Reduction of [M(bipy)₃]²⁺ Complexes (M = Co, Ni) on a Silver Electrode. *The Journal of Physical Chemistry* **99**, 13217-13223.
- CORIO, P., RUBIM, J. C. (1997). Surface-Enhanced Raman Spectroscopy on Electrode Surfaces as a Tool to Characterize LUMOs of Inorganic Complexes with Two Different Ligands. The Case of the Ion Complex [Ru(bipy)₂viol]⁺. *J. Raman Spectrosc.* **28**, 235-241.
- COSTA, J. C. S., ANDO, R. M. A., CAMARGO, P. H. C., CORIO, P. (2011). Understanding the Effect of Adsorption Geometry over Substrate Selectivity in the Surface-Enhanced Raman Scattering Spectra of Simazine and Atrazine. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 4184-4190.
- CREIGHTON, J. A., BLATCHFORD, C. G., ALBRECHT, M. G. (1979). Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. *Journal*

of the Chemical Society, *Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **75**, 790-798.

- D'OLIVEIRA, J. C., AL-SAYYED, G., PICHAT, P. (1990). Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in titanium dioxide aqueous suspensions. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 990-996.
- DADOSH, T. (2009). Synthesis of uniform silver nanoparticles with a controllable size. *Mater. Lett.* **63**, 2236-2238.
- DATSKEVICH, E. (2009). Removal of phenols from water with cross-linked starch composites. *Russian Journal of Applied Chemistry* **82**, 2201-2209.
- DE FARIA, D. L. A., TEMPERINI, M. L. A., SALA, O. (1999). Vinte anos de efeito SERS. *Quim. Nova* **22**, 541-552.
- DEBORDE, M., RABOUAN, S., DUGUET, J.-P., LEGUBE, B. (2005). Kinetics of Aqueous Ozone-Induced Oxidation of Some Endocrine Disruptors. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 6086-6092.
- DI PAOLA, A., MARCÌ, G., PALMISANO, L., SCHIAVELLO, M., UOSAKI, K., IKEDA, S., OHTANI, B. (2002). Preparation of polycrystalline TiO₂ photocatalysts impregnated with various transition metal ions: Characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol. *J. Phys. Chem. B* **106**, 637-645.
- DOHERTY, L., BROMER, J., ZHOU, Y., ALDAD, T., TAYLOR, H. (2010). In Utero Exposure to Diethylstilbestrol (DES) or Bisphenol-A (BPA) Increases EZH2 Expression in the Mammary Gland: An Epigenetic Mechanism Linking Endocrine Disruptors to Breast Cancer. *Hormones and Cancer* **1**, 146-155.
- FAN, M., ANDRADE, G. F. S., BROLO, A. G. (2011). A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry. *Anal. Chim. Acta* **693**, 7-25.
- FERNANDEZ, M. A., LIMAVERDE, A. M., CASTRO, I. B. D., ALMEIDA, A. C. M., WAGENER, A. D. L. R. (2002). Occurrence of imposex in *Thais haemastoma*: possible evidence of environmental contamination derived from organotin compounds in Rio de Janeiro and Fortaleza, Brazil. *Cad. Saude Publica* **18**, 463-476.
- FERRARO, J. R. N., K. **Introductory Raman Spectroscopy** San Diego: Academic Press. 1994
- FOX, M. A., DULAY, M. T. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.* **93**, 341-357.
- FRIEDRICH, K., STAMMBACH, K. (1964). Gas chromatographic determination of small vapour pressures determination of the vapour pressures of some triazine herbicides. *J. Chromatogr. A* **16**, 22-28.

- FUJISHIMA, A., RAO, T. N., TRYK, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **1**, 1-21.
- FUKAHORI, S., ICHIURA, H., KITAOKA, T., TANAKA, H. (2003). Capturing of bisphenol A photodecomposition intermediates by composite TiO₂-zeolite sheets. *Applied Catalysis B: Environmental* **46**, 453-462.
- FUKUDA, T., UCHIDA, H., TAKASHIMA, Y., UWAJIMA, T., KAWABATA, T., SUZUKI, M. (2001). Degradation of Bisphenol A by Purified Laccase from *Trametes villosa*. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **284**, 704-706.
- GALVÍN, R. M., MONTOYA, M. R., HIGUEIRA, M. J., PÉRZ, R., MELLADO, J. M. R. (2005). Possibility of reductive reactivation of s-triazines and parent compounds on waters and sediments. *Water Air Soil Pollut.* **165**, 347-364.
- GAVRILESCU, M. (2005). Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation. *Eng. Life Sci.* **5**, 497-526.
- GHISELLI, G., JARDIM, W. (2007). Interferentes endócrinos no meio ambiente. *Quim. Nova* **30**, 695-706.
- GRASSELLI, J. G., BULKIN, B. J. **Analytical Raman Spectroscopy**. New York: Wiley International Science, 114. 1991
- HAYNES, C. L., MCFARLAND, A. D., VAN DUYN, R. P. (2005). Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Anal. Chem.* **77**, 338 A-346 A.
- HE, L., NATAN, M. J., KEATING, C. D. (2000). Surface-enhanced Raman scattering: A structure-specific detection method for capillary. *Anal. Chem.* **72**, 5348-5355.
- HERRMANN, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* **53**, 115-129.
- HEWER, T. L. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. . 2005. 110 f. Mestrado - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- HEWER, T. L. R., SOUZA, E. C. C., MARTINS, T. S., MUCCILLO, E. N. S., FREIRE, R. S. (2011). Influence of neodymium ions on photocatalytic activity of TiO₂ synthesized by sol-gel and precipitation methods. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **336**, 58-63.
- HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI, W., BAHNEMANN, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69-96.

- HORIKOSHI, S., MIURA, T., KAJITANI, M., HORIKOSHI, N., SERPONE, N. (2008). Photodegradation of tetrahalobisphenol-A (X = Cl, Br) flame retardants and delineation of factors affecting the process. *Applied Catalysis B: Environmental* **84**, 797-802.
- KANECO, S., RAHMAN, M. A., SUZUKI, T., KATSUMATA, H., OHTA, K. (2004). Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **163**, 419-424.
- KARTHIKEYAN, B., SARAVANAN, B. (2006). Raman spectral analysis of phenoxyacetic acid and some chloro substituted phenoxyacetic acids. *Spectrochim. Acta A* **63**, 619-623.
- KHATAEE, A. R., ZAREI, M., ORDIKHANI-SEYEDLAR, R. (2011). Heterogeneous photocatalysis of a dye solution using supported TiO₂ nanoparticles combined with homogeneous photoelectrochemical process: Molecular degradation products. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **in press**.
- KIM, J.-C., SHIN, H.-C., CHA, S.-W., KOH, W.-S., CHUNG, M.-K., HAN, S.-S. (2001). Evaluation of developmental toxicity in rats exposed to the environmental estrogen bisphenol A during pregnancy. *Life Sci.* **69**, 2611-2625.
- KNEIPP, K., KNEIPP, H., ITZKAN, I., DASARI, R. R., FELD, M. S. (1999). Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy. *Chem. Rev.* **99**, 2957-2976.
- KOIFMAN, S., KOIFMAN, R. J., MEYER, A. (2002). Human reproductive system disturbances and pesticide exposure in Brazil. *Cad. Saude Publica* **18**, 435-445.
- KONSTANTINOOU, I. K., SAKELLARIDES, T. M., SAKKAS, V. A., ALBANIS, T. A. (2001). Photocatalytic Degradation of Selected s-Triazine Herbicides and Organophosphorus Insecticides over Aqueous TiO₂ Suspensions. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 398-405.
- KUDELSKI, A. (2009). Raman spectroscopy of surfaces. *Surf. Sci.* **603**, 1328-1334.
- KUEHN, B. M. (2007). Expert panels weigh bisphenol-A risks. *JAMA* **298**, 1499-1503.
- LAFLEUR, A. D., SCHUG, K. A. (2011). A review of separation methods for the determination of estrogens and plastics-derived estrogen mimics from aqueous systems. *Anal. Chim. Acta* **696**, 6-26.
- LAINE, D. F., CHENG, I. F. (2007). The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions: A review. *Microchem. J.* **85**, 183-193.

- LÁNYI, K., DINYA, Z. (2003). Photodegradation study of some triazine-type herbicides. *Microchem. J.* **75**, 1-14.
- LARKIN, P. J., MAKOWSKI, M. P., COLTHUP, N. B. (1999). The form of the normal modes of s-triazine: infrared and Raman spectral analysis and ab initio force field calculations. *Spectrochim. Acta A* **55**, 1011-1020.
- LÁZARO, R., HERRERA, A., ARIÑO, A., CONCHELLO, M. P., BAYARRI, S. (1996). Organochlorine Pesticide Residues in Total Diet Samples from Aragón (Northeastern Spain). *J. Agric. Food Chem.* **44**, 2742-2747.
- LEDOUX, M. (2011). Analytical methods applied to the determination of pesticide residues in foods of animal origin. A review of the past two decades. *J. Chromatogr. A* **1218**, 1021-1036.
- LEE, J.-M., KIM, M.-S., KIM, B.-W. (2004). Photodegradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on the glass tubes including the UV light lamps. *Water Res.* **38**, 3605-3613.
- LEE, S., CHOI, J., CHEN, L., PARK, B., KYONG, J. B., SEONG, G. H., CHOO, J., LEE, Y., SHIN, K.-H., LEE, E. K., JOO, S., LEE, K. (2007). Fast and sensitive trace analysis of malachite green using a surface-enhanced Raman microfluidic sensor. *Anal. Chim. Acta* **590**, 139-144.
- LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* **93**, 671-698.
- LENZI, G. G., FÁVERO, C. V. B., COLPINI, L. M. S., BERNABE, H., BAESSO, M. L., SPECCHIA, S., SANTOS, O. A. A. (2011). Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol-gel and impregnation methods. *Desalination* **270**, 241-247.
- LEOPOLD, N., LENDL, B. (2010). On-column silver substrate synthesis and surface-enhanced Raman detection in capillary electrophoresis. *Anal. Bioanal. Chem.* **396**, 2341-2348.
- LI, X. Z., LI, F. B. (2001). Study of Au/Au³⁺-TiO₂ Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2381-2387.
- LIANG, C.-H., LI, F.-B., LIU, C.-S., LÜ, J.-L., WANG, X.-G. (2008). The enhancement of adsorption and photocatalytic activity of rare earth ions doped TiO₂ for the degradation of Orange I. *Dyes Pigm.* **76**, 477-484.
- LIAO, Q., LI, M.-Y., HAO, R., AI, X.-C., ZHANG, J.-P., WANG, Y. (2007). Surface-enhanced Raman scattering and DFT computational studies of a cyanuric chloride derivative. *Vib. Spectrosc.* **44**, 351-356.

- LINDSEY, M. E., TARR, M. A. (2000). Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. *Chemosphere* **41**, 409-417.
- LINSEBIGLER, A. L., LU, G., YATES, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **95**, 735-758.
- LINTELMANN, J., KATAYAMA, A., KURIHARA, N., SHORE, L., WENZEL, A. (2003). Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **75**, 631-681.
- LOMBARDI, J. R., BIRKE, R. L., LU, T., XU, J. (1986). Charge-transfer theory of surface enhanced Raman spectroscopy: Herzberg--Teller contributions. *The Journal of Chemical Physics* **84**, 4174-4180.
- LOWELL, S., SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area and Porosity**. 2^a. London: Chapman & Hall. 1991
- LOWELL, S., SHIELDS, J. E., THOMAS, M. A., THOMMES, M. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. Kluwer Academic Publishers. 2004
- LU, X., RYCENGA, M., SKRABALAK, S. E., WILEY, B., XIA, Y. (2009). Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **60**, 167-192.
- MARKEY, C. M., LUQUE, E. H., TORO, M. M., SONNENSCHNIG, C. (2001). In Utero Exposure to Bisphenol A Alters the Development and Tissue Organization of the Mouse Mammary Gland. *Biol. Reprod.* **65**, 1215-1223.
- MARTIN-MONTALVO, D., MENGES, G., FERRER, E., ALLENDE, J. L., ALONSO, R., MARTIN, M. (1997). Simazine degradation by immobilized and suspended soil bacterium. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **40**, 93-99.
- MEICHTRY, J. M., QUICI, N., MAILHOT, G., LITTER, M. I. (2011a). Heterogeneous photocatalytic degradation of citric acid over TiO₂. I: Mechanism of 3-oxoglutaric acid degradation. *Applied Catalysis B: Environmental* **102**, 454-463.
- MEICHTRY, J. M., QUICI, N., MAILHOT, G., LITTER, M. I. (2011b). Heterogeneous photocatalytic degradation of citric acid over TiO₂. II. Mechanism of citric acid degradation. *Applied Catalysis B: Environmental* **102**, 555-562.
- MEZCUA, M., FERRER, I., HERNANDO, M. D., FERN, AACUTE, NDEZ-ALBA, A. R. (2006). Photolysis and photocatalysis of bisphenol A: identification of degradation products by liquid chromatography with electrospray ionization/time-of-flight/mass spectrometry (LC/ESI/ToF/MS). *Food Additives & Contaminants* **23**, 1242 - 1251.

- MILLS, A., LE HUNTE, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108**, 1-35.
- MORRISSEY, R. E., GEORGE, J. D., PRICE, C. J., TYL, R. W., MARR, M. C., KIMMEL, C. A. (1987). The developmental toxicity of bisphenol A in rats and mice. *Fundam. Appl. Toxicol.* **8**, 571-582.
- MU, X., RIDER, C. V., HWANG, G. S., HOY, H., LEBLANC, G. A. (2005). Covert signal disruption: Anti-ecdysteroidal activity of bisphenol a involves cross talk between signaling pathways. *Environ. Toxicol. Chem.* **24**, 146-152.
- NEAMTU, M., FRIMMEL, F. H. (2006). Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells. *Water Res.* **40**, 3745-3750.
- NOGUEIRA, A. E., RAMALHO, T. C., OLIVEIRA, L. C. A. (2011). Photocatalytic degradation of organic compound in water using synthetic niobia: Experimental and theoretical studies. *Top. Catal.* **54**, 270-276.
- NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. (1998). A fotocatalise heterogênea se sua aplicação ambiental. *Quim. Nova* **21**, 69-72.
- NOMIYAMA, K., TANIZAKI, T., KOGA, T., ARIZONO, K., SHINOHARA, R. (2007). Oxidative Degradation of BPA Using TiO₂ in Water, and Transition of Estrogenic Activity in the Degradation Pathways. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **52**, 8-15.
- O'SHEA, K. E., BEIGHTOL, S., GARCIA, I., AGUILAR, M., KALEN, D. V., COOPER, W. J. (1997). Photocatalytic decomposition of organophosphonates in irradiated TiO₂ suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **107**, 221-226.
- OBENDORF, S. K., LEMLEY, A. T., HEDGE, A., KLINE, A. A., TAN, K., DOKUCHAYEVA, T. (2006). Distribution of Pesticide Residues Within Homes in Central New York State. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **50**, 31-44.
- OHKO, Y., ANDO, I., NIWA, C., TATSUMA, T., YAMAMURA, T., NAKASHIMA, T., KUBOTA, Y., FUJISHIMA, A. (2001). Degradation of Bisphenol A in Water by TiO₂ Photocatalyst. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2365-2368.
- OKAMOTO, K. I., YAMAMOTO, Y., TANAKA, H., ITAYA, A. (1985). Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO₂ Powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 2023-2028.
- OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. Weinheim: Wiley-VCH. 2003
- PACÁKOVÁ, V., LOUKOTKOVÁ, L., BOSÁKOVÁ, Z., ŠTULÍK, K. (2009). Analysis for estrogens as environmental pollutants – A review. *J. Sep. Sci.* **32**, 867-882.

- PACÁKOVÁ, V., STULÍK, K., JISKRA, J. (1996). High-performance separations in the determination of triazine herbicides and their residues. *J. Chromatogr. A* **754**, 17-31.
- PAZ, Y. (2006). Preferential photodegradation - why and how? *C. R. Chim.* **9**, 774-787.
- PELIZZETTI, E., MINERO, C., PICCININI, P., VINCENTI, M. (1993). Phototransformations of nitrogen containing organic compounds over irradiated semiconductor metal oxides : Nitrobenzene and Atrazine over TiO₂ and ZnO. *Coord. Chem. Rev.* **125**, 183-193.
- PELLER, J., WIEST, O., KAMAT, P. V. (2003). Mechanism of Hydroxyl Radical-Induced Breakdown of the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D). *Chemistry – A European Journal* **9**, 5379-5387.
- POKORNY, R. (1941). New Compounds. Some Chlorophenoxyacetic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1768-1768.
- PROKOP, Z., HANKOVÁ, L., JEŘÁBEK, K. (2004). Bisphenol A synthesis – modeling of industrial reactor and catalyst deactivation. *Reactive and Functional Polymers* **60**, 77-83.
- RANJIT, K. T., WILLNER, I., BOSSMANN, S. H., BRAUN, A. M. (2001). Lanthanide Oxide Doped Titanium Dioxide Photocatalysts: Effective Photocatalysts for the Enhanced Degradation of Salicylic Acid and t-Cinnamic Acid. *J. Catal.* **204**, 305-313.
- RU, E. L., ETCHEGOIN, P. **Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effect.** Elsevier. 2009
- SAAL, F. S., MYERS, J. P. (2008). Bisphenol A and Risk of Metabolic Disorders. *JAMA* **300**, 1353-1355.
- SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho.** Unesp. 1995
- SANT'ANA, A. C., SANTOS, P. S., TEMPERINI, M. L. A. (2004). The adsorption of squaric acid and its derived species on silver and gold surfaces studied by SERS. *J. Electroanal. Chem.* **571**, 247-254.
- SANTANA, H. D., BONANCÊA, C. E., TAKASHIMA, K. (2003). Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Quim. Nova* **26**, 807-811.
- SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. (1993). Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. *Cerâmica* **39**, 11-16.
- SANTOS COSTA, J. C., ANDO, R. A., SANT'ANA, A. C., ROSSI, L. M., SANTOS, P. S., TEMPERINI, M. L. A., CORIO, P. (2009). High performance gold nanorods

- and silver nanocubes in surface-enhanced Raman spectroscopy of pesticides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 7491-7498.
- SERPONE, N. (1997). Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **104**, 1-12.
- SHANLE, E. K., XU, W. (2011). Endocrine Disrupting Chemicals Targeting Estrogen Receptor Signaling: Identification and Mechanisms of Action. *Chem. Res. Toxicol.* **24**, 6-19.
- SHAW, L. J., BURNS, R. G. (2004). Enhanced Mineralization of [U-14C]2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Soil from the Rhizosphere of Trifolium pratense. *Appl. Environ. Microbiol.* **70**, 4766-4774.
- SING, K. S. W. (1982). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure Appl. Chem.* **54**, 2201-2218.
- SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies**. 3rd ed. England: John Wiley & Sons Ltd. 2001. 347 p.
- SOUZA, D. D., TOLEDO, R. A., GALLI, A., SALAZAR-BANDA, G. R., SILVA, M. R., GARBELLINI, G. S., MAZO, L. H., AVACA, L. A., MACHADO, S. A. S. (2007). Determination of triazine herbicides: development of an electroanalytical method utilizing a solid amalgam electrode that minimizes toxic waste residues, and a comparative study between voltammetric and chromatographic techniques. *Anal. Bioanal. Chem.* **387**, 2245-2253.
- STENGL, V., BAKARDJIEVA, S., MURFA, N. (2009). Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **114**, 217-226.
- STILES, P. L., DIERINGER, J. A., SHAH, N. C., VAN DUYNE, R. P. (2008). Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry* **1**, 601-626.
- SZOSTAK, M. M., MISIASZEK, T., ROSZAK, S., RANKIN, J. G., CZERNUSZEWICZ, R. S. (1995). Experimental and Theoretical Studies of Vibrational and Electronic Spectra of the Molecule and Crystal of p-Isopropylphenol. *J. Phys. Chem.* **99**, 14992-15003.
- TAKAI, Y., TSUTSUMI, O., IKEZUKI, Y., KAMEI, Y., OSUGA, Y., YANO, T., TAKETAN, Y. (2001). Preimplantation exposure to bisphenol A advances postnatal development. *Reprod. Toxicol.* **15**, 71-74.
- TANG, W. Z. **Physicochemical Treatment of Hazardous Waste**. Washington: CRC Press 2004

- TEXIER, I., OUAZZANI, J., DELAIRE, J., GIANNOTTI, C. (1999). Study of the mechanisms of the photodegradation of atrazine in the presence of two photocatalysts: TiO₂ and Na₄W₁₀O₃₂. *Tetrahedron* **55**, 3401-3412.
- TIAN, Z.-Q., REN, B., WU, D.-Y. (2002). Surface-Enhanced Raman Scattering: From Noble to Transition Metals and from Rough Surfaces to Ordered Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 9463-9483.
- TONG, T., ZHANG, J., TIAN, B., CHEN, F., HE, D. (2008). Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation. *J. Hazard. Mater.* **155**, 572-579.
- TONG, T., ZHANG, J., TIAN, B., CHEN, F., HE, D., ANPO, M. (2007). Preparation of Ce-TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide based on esterification reaction and study on its photocatalytic activity. *J. Colloid Interface Sci.* **315**, 382-388.
- TRAN, A. T. K., HYNE, R. V., PABLO, F., DAY, W. R., DOBLE, P. (2007). Optimisation of the separation of herbicides by linear gradient high performance liquid chromatography utilising artificial neural networks. *Talanta* **71**, 1268-1275.
- TRUBO, R. (2005). Endocrine-disrupting chemicals probed as potential pathways to illness. *JAMA* **294**, 291-293.
- TURCHI, C. S., OLLIS, D. F. (1989). Mixed reactant photocatalysis: Intermediates and mutual rate inhibition. *J. Catal.* **119**, 483-496.
- UCHIDA, H., FUKUDA, T., MIYAMOTO, H., KAWABATA, T., SUZUKI, M., UWAJIMA, T. (2001). Polymerization of Bisphenol A by Purified Laccase from *Trametes villosa*. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **287**, 355-358.
- VARSANYI, G., SZOKE, S. **Vibrational Spectra of Benzene Derivatives**. New York and London: Academic Press. 1969
- VIVIAN, R., GUIMARÃES, A. A., QUEIROZ, M. E. L. R., SILVA, A. A., REIS, M. R., SANTOS, J. B. (2007). Adsorção e dessorção de trifloxysulfuron-sodium e ametryn em solos brasileiros. *Planta Daninha* **25**, 97-109.
- WANG, C. M., HELLER, A., GERISCHER, H. (1992). Palladium catalysis of O₂ reduction by electrons accumulated on TiO₂ particles during photoassisted oxidation of organic compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5230-5234.
- WAYNE, C. E., WAYNE, R. P. **Photochemistry**. Oxford Science Publications. 1996 (Series sponsor Zeneca)
- WEINTRAUB, R. L. (1953). 2,4-D, Mechanisms of Action. *J. Agric. Food Chem.* **1**, 250-254.

- WILEY, B., SUN, Y., XIA, Y. (2007a). Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties. *Acc. Chem. Res.* **40**, 1067-1076.
- WILEY, B. J., CHEN, Y., MCLELLAN, J., XIONG, Y., LI, Z.-Y., GINGER, D., XIA, Y. (2007b). Synthesis and Optical Properties of Silver Nanobars and Nanorice. *Nano Lett.* **7**, 1032-1036.
- XIAOYING, M., GUANGMING, Z., CHANG, Z., ZISONG, W., JIAN, Y., JIANBING, L., GUOHE, H., HONGLIANG, L. (2009). Characteristics of BPA removal from water by PACl-Al13 in coagulation process. *J. Colloid Interface Sci.* **337**, 408-413.
- YEO, M.-K., KANG, M. (2006). Photodecomposition of bisphenol A on nanometer-sized TiO₂ thin film and the associated biological toxicity to zebrafish (*Danio rerio*) during and after photocatalysis. *Water Res.* **40**, 1906-1914.
- ZALESKA, A. (2008). Doped TiO₂ - A Review. *Recent Patents on Engineering* **2**, 157-164.
- ZAMARION, V. M., TIMM, R. A., ARAKI, K., TOMA, H. E. (2008). Ultrasensitive SERS Nanoprobes for Hazardous Metal Ions Based on Trimercaptotriazine-Modified Gold Nanoparticles. *Inorg. Chem.* **47**, 2934-2936.
- ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F. (1998). Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Quim. Nova* **21**, 319-325.

ANEXO

A. SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Denise de Sales Cordeiro

Local de nascimento: Viçosa/MG -Brasil

Data de nascimento: 11 de novembro de 1980

FORMAÇÃO

Ensino Médio: Escola Estadual Effie Rolfs

Viçosa/MG – 1996-1998

Graduação: Universidade Federal de Viçosa (UFV)

Licenciatura e Bacharelado em Química, 2000-2004

Viçosa/MG, Brasil

Pós-Graduação: Mestrado em Química, área de concentração: Química Analítica; Instituto de Química - Universidade de São Paulo: 2004-2006.

Título: *Estudo de aspectos do comportamento fotoquímico e eletroquímico de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.*

Orientadora: Profa. Dra. Paola Corio

Pós-Graduação: Doutorado em Química, área de concentração: Química Analítica; Instituto de Química - Universidade de São Paulo: 2006-atual.

Título: *Estudo do comportamento químico de desreguladores endócrinos utilizando o efeito SERS e processos fotoquímicos.*

Orientadora: Profa. Dra. Paola Corio

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2010 - 2010 Workshop: “A centralidade do conhecimento na formação inicial em química”.

Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Águas de Lindóia, Brasil

2010 - 2010 Curso de curta duração “Geoquímica Orgânica Ambiental: Avaliação de Contaminantes de Petróleo”.

5º ENQAmb, São Pedro-SP, Brasil

2008- 2008 Curso de “Nanomateriais e Nanotecnologia”.

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brasil

2008- 2008 Curso de “Eletroquímica Ambiental: tratamento de efluentes”.

Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Águas de Lindóia, Brasil

2007 - 2007 Workshop de “Espectroscopia no Infravermelho Próximo”.

14º ENQA, João Pessoa-PB, Brasil

2006 - 2006 Workshop: “Análise Química de Especiação”.

Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Águas de Lindóia, Brasil

2003 - 2003 Curso de curta duração: “Gerenciamento de Resíduos e Perspectivas da Química Verde”.

3º EMEQ, Viçosa-MG, Brasil

2002 - 2003 Estágio no Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa.

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), 2004-2006.

Bolsista do Doutorado do Conselho Nacional de Desenvolvimento e Pesquisa (CNPq), 2006-2010.

PUBLICAÇÕES

Trabalhos Publicados em anais de eventos (Resumos)

1. Cássio, F. L.; **Cordeiro, D. S.**; Corio, P.; Fernandez, C. *O protagonismo dos íons nas transformações químicas em solução por livros didáticos e estudantes de química*. In: VII Encontro Nacional de Pesquisa em Educação em Ciências (ENPEC), 2011, Campinas, SP.
2. Cássio, F. L.; **Cordeiro, D. S.**; Corio, P.; Fernandez, C. *Is the atomic model a model? Constructing a definition of scientific model in the classroom*. In: European Science Education Research Association, 2011, Lion, França.
3. **Cordeiro, D. S.**; Corio, P. *Estudo espectroscópico utilizando o efeito SERS do ácido 2,4 diclorofenoxiácetico* In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis, SC.
4. Cássio, F. L.; **Cordeiro, D. S.**; Corio, P.; Fernandez, C. *Modelos em Química: usos e abordagens de estudantes de graduação*. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia, SP.

5. **Cordeiro, D. S.**; Cássio, F. L.; Corio, P.; Fernandez, C. *O Papel Dos Íons nas Transformações Químicas em Solução nos Livros Didáticos: Protagonista?*. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia, SP.
6. **Cordeiro, D. S.**; Corio, P. *Estudo Fotoquímico e Eletroquímico do Bisfenol A*. In: 5º Encontro de Química Ambiental, 2010, São Pedro, SP.
7. **Cordeiro, D. S.**; Corio, P. *Estudo Espectroeletroquímico do Bisfenol A*. In: 1º Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 2009, São Pedro, SP.
8. Hewer, T. L. R.; **Cordeiro, D. S.**; Corio, P.; Freire, R. S. *Aumento da Adsorção e Atividade Fotocatalítica de TiO_2 Dopado com Íons Pr^{3+} na Degradação do Bisfenol A (BPA)*. In: V Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 2009, São Paulo, SP.
9. **Cordeiro, D. S.**; Corio, P. *Estudo Espectroeletroquímico de Herbicidas Triazínicos através de Espectroscopia Raman*. In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza, CE.
10. Hewer, T. L. R.; **Cordeiro, D. S.**; Corio, P.; Freire, R. S. *Estudo da Influência da Dopagem do TiO_2 com Pr^{3+} no processo de Fotocatalítico do Bisfenol A*. In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza, CE.
11. **Cordeiro, D. S.**; Corio, P. *Investigação do Comportamento eletroquímico do Pesticida Triazínico Ametrina a Através de Espectroscopia Raman*. In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia, SP.
12. **Cordeiro, D. S.**; Costa, J. C. S.; Sant'ana, A. C.; Rossi, L. M.; Temperini, M. L. A.; Corio, P. *Utilização de Substratos SERS como Sensores para Análises*

- de Compostos de Interesse Ambiental*. In: 14º Encontro Nacional de Química Analítica, 2007, João Pessoa, PB.
13. **Cordeiro, D. S.**; Tomita, H. K.; Corio, P. *Investigação De Processos Fotoquímicos do Fluoreno sobre TiO₂ em Solução Aquosa*. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, SP.
14. **Cordeiro, D. S.**; Andrade, G. F.; Corio, P. *Comparação Da Reatividade Entre Os Diferentes Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Frente Ao Processo Fotocatalítico Sobre TiO₂*. In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia, SP.
15. **Cordeiro, D. S.**; Corio, P. *Estudo De Processos Eletroquímicos De Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos*. In: 13º Encontro Nacional de Química Analítica, 2005, Niterói, RJ.
16. **Cordeiro, D. S.**; Corio, P. *Estudo Espectroscópico De Reações Fotoquímicas De Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Sobre TiO₂*. In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Águas de Lindóia, SP.
17. Ramos, W. E. S.; Jordão, C. P.; Pereira, J. L.; Lopes, F. C. B.; **Cordeiro, D. S.** *Determinação De Mercúrio Total Em Águas E Peixe Do Rio Piranga (Ponte Nova-MG) Utilizando A Técnica De Geração De Hidretos*. In: XVII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – MG, 2003, Juiz de Fora, MG.
18. **Cordeiro, D. S.**; Lopes, F. C. B.; Pereira, S. C. *Produção de Água Sanitária Com Material Alternativo E De Fácil Aquisição*. In: 3º Encontro Mineiro de Ensino em Química, 2003, Viçosa, MG.

Artigos completos

1. Cássio, F. L.; **Cordeiro, D. S.**; Corio, P.; Fernandez, C. *O Protagonismo Subestimado dos Íons nas Transformações Químicas em Solução por Livros Didáticos e Estudantes de Química*, submetido.
2. J. C. S. Costa, **D. S. Cordeiro**, A. C. Sant'Ana, L. M. Rossi, P. S. Santos and P. Corio, *Sensing of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Surface-enhanced Raman scattering*, *Vib. Spectrosc.*, 2010, **54**, 133.
3. **D. S. Cordeiro** and P. Corio, *Electrochemical and Photocatalytic Reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Investigated by Raman Spectroscopy*, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2009, **20**, 80.