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

# THIAGO GOMES CORDEIRO

Estratégias de derivatização fotoquímica de compostos neutros para eletroforese capilar usando sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e construção de reator fotoquímico miniaturizado com TiO<sub>2</sub> imobilizado e LED-UV para o tratamento de amostras

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5840

São Paulo Data de Depósito na SPG: 26/04/2019

# THIAGO GOMES CORDEIRO

Estratégias de derivatização fotoquímica de compostos neutros para eletroforese capilar usando sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e construção de reator fotoquímico miniaturizado com TiO<sub>2</sub> imobilizado e LED-UV para o tratamento de amostras

> Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Ciências (Programa Química)

Orientador: Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz

São Paulo 2019 Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletronico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação: Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

Г

C794e	Cordeiro, Thiago Gomes Estratégias de derivatização fotoquímica de compostos neutros para eletroforese capilar usando sistema UV/H2O2 e construção de reator fotoquímico miniaturizado com TiO2 imobilizado e LED-UV para o tratamento de amostras / Thiago Gomes Cordeiro São Paulo, 2019. 141 p.
	Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Gutz, Ivano Gebhardt Rolf
	1. Eletroforese Capilar de Zona. 2. Derivatização fotoquímica. 3. Tratamento de amostra. I. T. II. Gutz, Ivano Gebhardt Rolf, orientador.

Aos meus pais, Manoel e Irany, por todo apoio e compreensão. Que esse singelo ato me faça sempre lembrar a importância que vocês tiveram nessa caminhada. Não chegaria aqui sozinho. Não chegaria aqui sem vocês. Meu eterno obrigado.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, razão da minha fé, por sua infinita graça e por todas as bênçãos recebidas durante a minha vida;

Aos meus pais, Manoel e Irany, pelo amor incondicional de vocês. Expressar em algumas linhas o peso e a importância desse sentimento não é simples. Obrigado por todo o apoio, carinho, compreensão e pelos "puxões de orelha" quando necessário. Tudo isso, construiu meu caráter e fez de mim quem eu sou. Me orgulho dos pais que tenho e espero ser para os meus filhos, o que vocês são pra mim. À minha irmã, Bruna, por seu apoio e carinho;

Aos meus familiares, pelo apoio e compreensão;

Ao professor e orientador Ivano G. R. Gutz, por seus ensinamentos, conselhos, exigência e confiança. Seu vasto conhecimento é admirável e sua maneira de orientar é exemplar. Hoje eu posso colher os frutos dessa decisão e agradeço por cada ensinamento e cobrança ao longo desses anos, sempre exigindo o melhor de seus alunos;

Ao professor Carlos Garcia, pela confiança no meu trabalho e aceitação para minha ida aos Estados Unidos. Obrigado por todo apoio e ensinamento durante meu período em seu laboratório. Sua generosidade é admirável. Aprendi muito durante esse tempo e sinto-me realizado pela experiência maravilhosa que vivi lá; Aos amigos do laboratório, pelos (vários) momentos de alegria e descontração: desde as filas enormes no "bandejão" até as conversas informais no laboratório com os assuntos mais variados que tornam o ambiente mais leve e divertido. Em especial ao Mauro e Fernando, que me ajudaram muito no desenvolvimento dessa Tese, com dicas, sugestões e colaborações;

À dança, paixão que descobri durante o doutorado e que trouxe equilíbrio para a mente, principalmente nesse último ano, tornando a reta final muito mais leve. Aos amigos que lá conheci, por todo apoio, incentivo e pelos momentos incríveis com a dança;

A CAPES pela oportunidade de estagiar fora do país através do programa doutorado "sanduíche", oportunidade que me fez crescer não só profissionalmente, mas, como pessoa, como se humano. Tudo que pude vivenciar lá teve início aqui. Ao CNPq, pelo apoio financeiro durante o doutorado.

A todos que de alguma forma colaboraram e me incentivaram para na conclusão dessa Tese, meu muito obrigado!

## RESUMO

CORDEIRO, T. G., Estratégias de derivatização fotoquímica de compostos neutros para eletroforese capilar usando sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e construção de reator fotoquímico miniaturizado com TiO<sub>2</sub> imobilizado e LED-UV para o tratamento de amostras, 2019, 141p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós Graduação em Química. Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Processos Oxidativos Avancados (POAs), em especial, os sistemas UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV/TiO<sub>2</sub> vêm encontrando uso crescente como procedimentos alternativos de preparo de amostra para a remoção de matéria orgânica, por oferecerem uma abordagem mais limpa e verde que os convencionais (p. ex., digestão ácida e digestão assistida por micro-ondas). Com intuito de estender essa abordagem, investigou-se nessa tese de doutorado a viabilidade da combinação de POAs-UV com a eletroforese capilar como ferramenta auxiliar para o monitoramento dos produtos de fotodegradação e como etapa de derivatização fotoguímica. Para isso, foi estudada a oxidação fotoquímica e fotocatalítica do 1-propanol em fase aquosa utilizando, inicialmente, uma lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de irradiação e monitoramento dos produtos formados por CE-C<sup>4</sup>D em sistema off-line. Soluções de 1-propanol 1 mmol L<sup>-</sup> <sup>1</sup> foram irradiadas em cubetas de quartzo e plástico (para bloqueio da radiação UV-B e UV-C), em um digestor fotoguímico, construído em laboratório, equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (400 W). Os efeitos da adição de TiO<sub>2</sub> P25 (50 – 750 mg L<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,05 – 2,0 % v/v) foram avaliadas em função do tempo de irradiação (1 – 60 min). As separações foram realizados utilizando um capilar de sílica de 50 µm d.i. e 55 cm de comprimento (10 cm de caminho efetivo). O tempo de injeção foi de 10 segundos (5 kPa) e a separação foi realizada aplicando-se 30 kV. O eletrólito de corrida (BGE), composto por CHES 30 mmol L<sup>-1</sup> e NaOH 15 mmol L<sup>-1</sup> (pH 9,2) foi utilizado para a separação dos produtos de oxidação. Para a conversão fotoquímica do 1-propanol aos correspondentes ácidos carboxílicos, as reações fotoquímicas promovidas na região UV-C e UV-B foram mais efetivas em relação somente ao uso de UV-A (em cubeta de plástico) na presença de TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador. A adição de  $H_2O_2$  (0,1 % v/v) praticamente triplicou a geração dos carboxilatos após 10 minutos de irradiação em cubeta de guartzo. Nas condições selecionadas, propionato, acetato, formiato e malonato foram identificados, apresentando concentrações de 50, 400, 50 e 200 µmol L<sup>-1</sup>, respectivamente, o que corresponde, em termos de balanço de massa, a cerca de 70 % da concentração inicial de 1-propanol (1 mmol L<sup>-1</sup>). A formação de malonato a partir do 1-propanol, aparentemente, não reportado antes na literatura, pode sugerir um método alternativo mais simples e verde para a síntese de ácido malônico (ou malonato).

Noutra vertente, buscando utilizar o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como método alternativo de derivatização fotoquímica, foi proposta, pela primeira vez, uma metodologia simples e rápida para a determinação de álcoois em amostras reais baseado na oxidação fotoquímica de etanol usando irradiação por LED-UV, em substituição à lâmpada de vapor de mercúrio, e com posterior separação e detecção realizada por CE-UV (indireta). Soluções de etanol 1 mmol L<sup>-1</sup> foram irradiadas por 15 minutos em cubetas (vidro ou quartzo) na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 % v/v e HCl 10 mmol L<sup>-1</sup>, e posicionadas sobre uma matriz de LED 3x3 ( $\lambda$  = 367 nm, E = 10V, i = 700 mA), fixada num dissipador

com ventoinha para refrigeração. A eficiência de conversão do etanol em ácido acético foi reprodutível e próxima a 16 %. O eletrólito de corrida (BGE) selecionado para a separação foi composto de His 30 mmol L<sup>-1</sup> e ácido benzoico (BA) 15 mmol L<sup>-1</sup> na presença de CTAB 0,2 mmol L<sup>-1</sup> (inversor de EOF). Aplicando-se um potencial de 30 kV entre as extremidades de um capilar de 50 µm de d.i. e 60 cm de comprimento (50 cm ao detector UV ( $\lambda$  = 214 nm)), o pico do acetato foi obtido em menos de 3 minutos. Para a quantificação do acetato gerado, uma curva de calibração (0,1 a 2 mmol L<sup>-1</sup>) de etanol irradiado foi construída nas condições selecionadas. O método proposto foi aplicado à análise, em duplicata, de 12 tipos de bebidas alcoólicas, cujo teor de etanol variou de 5% v/v (cerveja) até 53 % v/v (whiskey).

Seguindo a crescente tendência de miniaturização de sistemas analíticos, um método rápido, simples e barato para imobilização de TiO2 em PMMA (acrílico) por drop coating foi desenvolvido visando a construção de dispositivos miniaturizados de tratamento de amostra por irradiação LED-UV. Para isso, canais em "zigzag" foram gravados em uma peça de acrílico (15x30x3 mm) com uma cortadora a laser de CO2 (100 W) ajustada com potência de 20 %, fora de foco, e a uma velocidade de 10 mm s<sup>-</sup> <sup>1</sup>. Um orifício (2 mm diâmetro) foi perfurado em cada extremidade do canal para entrada/saída de solução. Para a etapa de imobilização, 25 mg de TiO<sub>2</sub> (P25) foram dispersos em 1 mL de uma mistura 1:1 v/v de acetato de etila e acetona na presença de uma gota de um dispersante comercial (Disperbyk 110) para estabilizar a suspensão. Após 1 hora de secagem à temperatura ambiente, uma fina camada de TiO<sub>2</sub> permaneceu fortemente aderida nos canais. Para selagem do *chip* com uma janela para irradiação, numa abordagem inovadora, utilizou-se película de protetor de tela de smartphone, que consiste de uma fina camada de vidro temperado com uma camada adesiva em uma das faces (T > 80 %, para  $\lambda_{max}$  = 367 nm). O reator miniaturizado foi testado para a avaliação da degradação de EDTA, poluente orgânico reconhecido por ser estável e de baixa biodegradabilidade. Uma solução de EDTA 0,1 mmol L<sup>-1</sup> (pH 6) foi bombeada pelos canais em diferentes vazões com o LED ligado ou desligado. As amostras foram reforçadas com a adição de 100 µmol L-1 de MES como padrão interno. As áreas de pico normalizadas obtidas por CE-C<sup>4</sup>D indicaram uma diminuição de 63,5 % do sinal de EDTA (RSD = 8,4 %, n = 3) durante irradiação com vazão de 192 µL (tresid = 60 s), não sendo observado pico detectável do EDTA remanescente para vazões menores. Os resultados são bastante promissores, vez que nenhum oxidante auxiliar e/ou  $O_2$  foi utilizado, e encorajam novos estudos para o aprimoramento e aplicação desses dispositivos.

**Palavras-chave:** Fotodegradação, Derivatização fotoquímica, Análise de álcoois, Ácidos carboxílicos, Eletroforese Capilar, Imobilização de TiO<sub>2</sub>, LED-UV

## ABSTRACT

CORDEIRO, T. G., Strategies of photochemical derivatization of neutral compounds for capillary electrophoresis using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system and construction of miniaturized photochemical reactor with immobilized TiO<sub>2</sub> and UV-LED for sample treatment, 2019, 141p. Doctoral Thesis - Graduate Program in Chemistry. Department of Fundamental Chemistry, Institute of Chemistry, University of Sao Paulo, São Paulo - Brazil.

Advanced Oxidative Processes (AOPs), mainly, the systems UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub> are finding increased use as alternative sample preparation procedures for the decomposition of organic matter, since they offer a cleaner approach compared to conventional ones (e.g. acid digestion and microwave-assisted acid digestion). Aiming toextend this approach, in this thesis the feasibility of combining AOPs-UV with Capillary Electrophoresis was investigated as an auxiliary tool of analysis for the monitoring of photodegradation products as well as for photochemical derivatization purposes. In this sense, the photodegradation products of 1-propanol in aqueous phase were studied by identifying and guantifying by CE-C<sup>4</sup>D the carboxylic acids formed under off-line irradiation with a mercury lamp. For the described experiments, 1 mmol L<sup>-1</sup> 1-propanol solutions were dispensed in either quartz or plastic cuvettes (as barrier to block UVB and UVC) and placed inside a photoreactor (10 cm apart from an air-cooled 400 W high pressure UV mercury lamp). The effects of the addition of P25 TiO<sub>2</sub> (50 – 750 mg L<sup>-1</sup>) and/or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.05 – 2.0 % w/w) were evaluated as a function of the irradiation time (1 - 60 min). All CE experiments were carried out using a silica capillary of 50 µm i.d. and 55 cm length (10 cm effective). Injection time was 10 s under 5 kPa and the separation voltage was 30 kV. To achieve the separation of the oxidation products, 30 mmol L<sup>-1</sup> CHES and 15 mmol L<sup>-1</sup> NaOH, pH 9.2, was used as background electrolyte. The photochemical reactions promoted in the UVC and UVB spectral regions were more effective in converting 1-propanol into carboxylic acids than in the UVA-Vis regions in presence of TiO<sub>2</sub> as photocatalyst. The addition of  $H_2O_2$  (0.1% w/w) roughly tripled the generation of carboxylic acids so much so that after just 10 min of irradiation in quartz cuvettes, besides of propionate, acetate and formate, also malonate was determined by CE-C<sup>4</sup>D at concentrations of 50, 400, 50 and 200 µmol L<sup>-</sup> <sup>1</sup> respectively, thus accounting for 70 % of the initially available 1-propanol (1 mmol L<sup>-</sup> <sup>1</sup>). Besides of the environmental significance of all the results attained by CE-C<sup>4</sup>D, the photochemical double carboxylation of 1-propanol to malonic acid, apparently not previously reported, may deserve further investigation as a cleaner alternative for the production of this important chemical building block.

Aiming to use the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system as an alternative method of photochemical derivatization a fast, simple and clean analytical approach was proposed for the determination of primary alcohols based on the photochemical oxidation of ethanol using UV-LED irradiation in the presence of 2 % (v/v) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 10 mmol L<sup>-1</sup> HCl, followed by CE separation with UV indirect detection. Standard solutions of 1mmol L<sup>-1</sup> ethanol were irradiated for 15 min in a cuvette (glass or quartz) placed on a matrix of 3x3 LEDs ( $\lambda$  = 367 nm, E = 10V, I = 700 mA) mounted on a aluminum heat sink with cooling fan. The conversion efficiency of ethanol to acetic acid was reproducible and close to 16 %. The electrolyte (BGE) selected for CE was composed of 30 mmol L<sup>-1</sup> His and 15 mmol L<sup>-1</sup> of benzoic acid in the presence of 0.2 mmol L<sup>-1</sup> CTAB (EOF inverter). By applying 30 kV to the ends of a capillary of 50 µm of i.d, 60 cm of length

with 50 cm to the UV detector ( $\lambda = 214$  nm), the peak of the acetate was observed in less of 3 min. The linear range extended from 0.1 to 2 mmol L<sup>-1</sup> of acetic acid generated after UV irradiation. The proposed method was successfully applied to the analysis, in duplicate, of 12 different types of alcoholic beverages with an alcohol content ranging from 5 % v/v (beer) to 53 % v/v (whiskey).

In line with the trend towards miniaturization of analytical systems, a simple, fast and inexpensive method of TiO<sub>2</sub>-immobilization on PMMA by drop coating was developed for a new microfluidic UV-LED photocatalytic reactor. Firstly, a zigzag micro-channel were engraved in a PMMA chip (15x30x3 mm) with a 100 W CO<sub>2</sub> laser set at 20 % of power and out of focus, at a speed of 10 mm s<sup>-1</sup>. A hole (2 mm of diameter) was drilled at each end of micro-channel for input/output of solution. A dispersion of 25 mg TiO<sub>2</sub> (P25 Evonik) in 1 mL of ethyl acetate plus a commercial dispersing additive (Disperbyk 110) was applied to the channels. After one hour of drying at room temperature a thin and strongly adhered TiO<sub>2</sub>-layer remained in the micro-channels. The innovative window sealed on the microfluidic chip was a smartphone screen protector consisting of a thin tempered glass blade with self-adhesive underside (UV-transmittance > 80 % at the LED peak  $\lambda$  of 367 nm). The photocatalytic reactor chip was tested with a solution of EDTA, a stable and poorly biodegradable water pollutant. A 0.1 mmol L<sup>-1</sup> EDTA solution at pH 6 was pumped through the micro-reactor at various flow rates with the LED ON or OFF. Samples of 100 µL of effluent were spiked with 100 µmol L<sup>-</sup> <sup>1</sup> MES solution (internal standard) and injected in a mass spectrometer. The normalized peaks indicated an average decrease of 63.5 % (RSD = 8.4 %, n = 3) of [EDTA] under irradiation at a flow rate of at 192 µL min<sup>-1</sup> (60 s residence time in the reactor) and undetectable concentration at lower flow rates. The promising first results (with no auxiliary oxidant other than dissolved oxygen) encourage further studies with the new photocatalytic microfluidic reactor with TiO<sub>2</sub> coated channels.

**Keywords:** Photodecomposition, Photochemical derivatization, Alcohol analysis, Carboxylic acids, Capillary Electrophoris, TiO<sub>2</sub> immobilization, UV-LED

## SUMÁRIO

1.	IN	TRODUÇÃO	12
	1.1.	Preparação de amostras em Química Analítica	12
	1.2.	Aspectos gerais dos Processos Oxidativos Avançados	16
	1.2	2.1. Processos Oxidativos Avançados baseado em sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	18
	1.2	2.2. Fotocatálise heterogênea	20
	1.3.	O uso de diodos emissores de luz (LEDs) como fonte de radiação	para
	proce	essos fotoquímicos	24
	1.4.	Aplicações de Processos Oxidativos Avançados baseado em sist	ema
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2/UV e UV/TiO2 como método alternativo de tratamento de amostra	27
	1.5.	Aspectos Gerais da Eletroforese Capilar (CE)	30
	1.5	5.1. Breve Histórico da CE	31
	1.5	5.2. Fluxo Eletroosmótico (EOF)	34
	1.6.	Estratégias para análise de compostos neutros por CZE	36
	1.7.	Utilização de POAs como método alternativo para degradação	e/ou
	deriv	vatização fotoquímica de álcoois combinada a Eletroforese Capilar	39
2.	OE	BJETIVOS	42
2. 3.	OE PA	BJETIVOS ARTE EXPERIMENTAL	42 43
2. 3.	OE PA 3.1.1	BJETIVOS ARTE EXPERIMENTAL Reagentes e soluções	<b>42</b> <b>43</b> 43
2. 3.	OE PA 3.1.1 3.2.	BJETIVOS. ARTE EXPERIMENTAL Reagentes e soluções Instrumentação	<b>42</b> <b>43</b> 43 44
2. 3.	OE PA 3.1.1 3.2. 3.2	BJETIVOS. ARTE EXPERIMENTAL Reagentes e soluções Instrumentação 2.1. Espectrofotometria de absorção molecular e de fibra ótica	<b>42</b> 43 43 44 44
2. 3.	. OE 9A 3.1.1 3.2. 3.2 3.2	ARTE EXPERIMENTAL Reagentes e soluções Instrumentação 2.1. Espectrofotometria de absorção molecular e de fibra ótica 2.2. Eletroforese Capilar com detecção por condutividade sem contato (	<b>42</b> 43 44 44 (CE-
2. 3.	OE PA 3.1.1 3.2. 3.2 C <sup>4</sup>	ARTE EXPERIMENTAL Reagentes e soluções Instrumentação 2.1. Espectrofotometria de absorção molecular e de fibra ótica 2.2. Eletroforese Capilar com detecção por condutividade sem contato ( <sup>1</sup> D)	<b>42</b> 43 44 44 (CE- 45
2. 3.	<ul> <li>OE</li> <li>PA</li> <li>3.1.1</li> <li>3.2.</li> <li>3.2</li> <li>C<sup>4</sup></li> <li>3.2</li> </ul>	<ul> <li>BJETIVOS.</li> <li>ARTE EXPERIMENTAL</li> <li>Reagentes e soluções</li> <li>Instrumentação</li> <li>2.1. Espectrofotometria de absorção molecular e de fibra ótica</li> <li>2.2. Eletroforese Capilar com detecção por condutividade sem contato (</li> <li><sup>4</sup>D).</li> <li>2.3. Eletroforese Capilar com detecção UV indireta</li> </ul>	<b>42</b> <b>43</b> 43 44 (CE- 45 45
2. 3.	OE PA 3.1.1 3.2. 3.2 C <sup>4</sup> 3.2 3.2	<ul> <li>BJETIVOS.</li> <li>ARTE EXPERIMENTAL</li> <li>Reagentes e soluções</li> <li>Instrumentação</li> <li>2.1. Espectrofotometria de absorção molecular e de fibra ótica</li> <li>2.2. Eletroforese Capilar com detecção por condutividade sem contato (<sup>4</sup>D).</li> <li>2.3. Eletroforese Capilar com detecção UV indireta</li> <li>2.4. Espectroscopia de massas com fonte de ionização por electrospray (</li> </ul>	<b>42</b> <b>43</b> 43 44 (CE- 45 45 ESI-
2.	OE PA 3.1.1 3.2. 3.2 C <sup>4</sup> 3.2 3.2 MS	<ul> <li>BJETIVOS</li> <li>ARTE EXPERIMENTAL</li> <li>Reagentes e soluções</li> <li>Instrumentação</li> <li>2.1. Espectrofotometria de absorção molecular e de fibra ótica</li> <li>2.2. Eletroforese Capilar com detecção por condutividade sem contato (</li> <li><sup>4</sup>D)</li> <li>2.3. Eletroforese Capilar com detecção UV indireta</li> <li>2.4. Espectroscopia de massas com fonte de ionização por electrospray (</li> <li>S)</li> </ul>	<b>42</b> <b>43</b> 43 44 (CE- 45 45 ESI- 46
2.	OE PA 3.1.1 3.2. 3.2 C <sup>4</sup> 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2	<ul> <li>BJETIVOS.</li> <li>ARTE EXPERIMENTAL</li> <li>Reagentes e soluções</li> <li>Instrumentação</li> <li>2.1. Espectrofotometria de absorção molecular e de fibra ótica</li> <li>2.2. Eletroforese Capilar com detecção por condutividade sem contato e</li> <li><sup>4</sup>D)</li> <li>2.3. Eletroforese Capilar com detecção UV indireta</li> <li>2.4. Espectroscopia de massas com fonte de ionização por electrospray (</li> <li>S)</li> <li>Reator fotocatalítico com lâmpada de vapor de mercúrio para a oxida</li> </ul>	42 43 43 44 (CE- 45 ESI- 46 ação
2.	OE PA 3.1.1 3.2. 3.2 C <sup>4</sup> 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 5.2 MS 3.3. fotoq	<ul> <li>BJETIVOS</li></ul>	42 43 44 44 (CE- 45 ESI- 45 ESI- 46 ação 47
2.	OE PA 3.1.1 3.2. 3.2 3.2 C <sup>4</sup> 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2	<ul> <li>BJETIVOS.</li> <li>ARTE EXPERIMENTAL</li> <li>Reagentes e soluções</li> <li>Instrumentação</li> <li>2.1. Espectrofotometria de absorção molecular e de fibra ótica</li> <li>2.2. Eletroforese Capilar com detecção por condutividade sem contato (<sup>1</sup>D)</li> <li>2.3. Eletroforese Capilar com detecção UV indireta</li> <li>2.4. Espectroscopia de massas com fonte de ionização por electrospray (</li> <li>S)</li> <li>Reator fotocatalítico com lâmpada de vapor de mercúrio para a oxida química e fotocatalítica de 1-propanol</li> <li>Construção do protótipo de irradiação por sistema LED-UV</li> </ul>	42 43 44 44 (CE- 45 ESI- 45 ESI- 46 ação 47 49
2.	OE PA 3.1.1 3.2. 3.2 3.2 C <sup>4</sup> 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2 3.2	<ul> <li>BJETIVOS.</li> <li>ARTE EXPERIMENTAL</li> <li>Reagentes e soluções</li></ul>	42 43 43 44 (CE- 45 ESI- 45 ESI- 46 ação 47 49 ando

Construção de uma célula fluídica utilizando película de vidro e avaliação de 3.6. um método para imobilização de TiO2 aplicado ao tratamento de amostra por irradiação LED-UV......55 RESULTADOS E DISCUSSÃO......60 4. 4.1. Degradação fotoquímica e fotocatalítica de 1-propanol investigada por eletroforese capilar com detecção de condutividade sem contato (CE-C<sup>4</sup>D)......60 4.1.1. Avaliação do eletrólito de corrida (BGE).....61 4.1.2. Avaliação dos parâmetros experimentais para oxidação fotoquímica e/ou fotocatalítica de 1-propanol......64 4.1.3. Comparação dos resultados obtidos para a oxidação fotoquímica e fotocatalítica de 1-propanol nas condições estudadas......78 4.2. Avaliação do sistema LED-UV/TiO<sub>2</sub> na oxidação fotocatalítica do sistema modelo azul de metileno......81 4.3. Oxidação fotoquímica de etanol usando sistema LED-UV/H2O2 como estratégia alternativa de derivatização para análise por eletroforese capilar ......86 4.3.2. Avaliação dos parâmetros experimentais na oxidação fotoquímica de etanol utilizando o sistema LED-UV/H2O2.....92 4.3.3. Aplicação do método de oxidação fotoquímica LED-UV/H2O2 para a derivatização e determinação de etanol em amostras reais ......102 4.4. Avaliação da oxidação fotocatalítica de um protótipo de cela com canais micrométricos e TiO2 imobilizado utilizando o dispositivo LED-UV......108 4.4.1. Estudos iniciais da eficiência fotocatalítica da cela de canais micrométricos e TiO2 imobilizado na oxidação do sistema-modelo EDTA......110 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS......122 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS......128

## 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1. Preparação de amostras em Química Analítica

Em Química Analítica, a etapa de preparo de amostra representa o conjunto de procedimentos necessários para compatibilizar uma amostra com a técnica escolhida para a determinação quantitativa do(s) analito(s) a mais precisa e exata possível.<sup>(1)</sup> Esses procedimentos podem representar, muitas vezes, em uma sequência analítica, uma das principais e mais complexas etapas para o sucesso de uma análise.<sup>(2)</sup> A título de exemplo, pode-se citar as técnicas de separação tais como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a eletroforese capilar (CE), que, em alguns casos, dependendo da complexidade da matriz, podem exigir a utilização de múltiplas etapas operacionais de tratamento (p. ex., extração sólido-líquido ou líquido-líquido, clean-up e pré-concentração) antes da introdução da amostra no equipamento.<sup>(3)</sup>

Embora o avanço na instrumentação desses equipamentos permita, em sua maioria, a execução de procedimentos de análise automatizados, a compatibilização da amostra ainda é frequentemente realizada de forma manual, o que demanda consumo de tempo, muitas vezes, superior ao da própria análise química (estima-se que, em média, cerca de dois terços do tempo total de análise são destinados à etapa de preparo),<sup>(4)</sup> além de constituir a principal fonte de erros em uma sequência analítica, podendo prejudicar a precisão e exatidão dos resultados obtidos.<sup>(2)</sup> Nesse sentido, é crescente o interesse no desenvolvimento de estratégias novas e/ou aperfeiçoadas de acoplamento *on-line* para tratamento de amostra, especialmente, mas não só, para técnicas de separação, a fim de superar essas limitações.<sup>(5)</sup>

Outra abordagem de preparo de amostra bastante comum, imprescindível na análise elementar, particularmente quando se deseja a determinação quantitativa de metais em nível traço, diz respeito à eliminação de interferentes orgânicos por meio de procedimentos de digestão por via seca ou via úmida. Esse último, inclusive, é o mais usual por apresentar maior eficiência, menor tempo de tratamento e melhor compatibilização dos solventes utilizados com a técnica analítica. Via de regra, realizase a solubilização de amostras sólidas por adição de ácidos minerais concentrados (p. ex., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>), muitas vezes, em combinação com oxidantes auxiliares (p. ex., H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), e sob condições de aquecimento.<sup>(2, 6, 4)</sup> Contudo, esse tipo de procedimento não requer o uso de temperaturas tão altas quanto nos processos por via seca (p. ex., combustão, cuja temperatura é de aproximadamente 800 °C).

Idealmente, visa-se alcançar a completa decomposição da matéria orgânica (*DOM – Dissolved Organic Matter*) com o objetivo de minimizar ou eliminar esses interferentes da matriz, de modo que seus resíduos não mais interfiram na determinação total dos metais. Além disso, particularmente para as técnicas espectrométricas envolvendo atomização (p. ex., emissão ou absorção atômica), a presença de *DOM* pode ocasionar problemas de interferência física (p. ex. mudança na viscosidade da solução), alterando significativamente a aspiração e a eficiência de nebulização da amostra. Isso porque a introdução da amostra geralmente é realizada por nebulizadores pneumáticos, dispositivos bastante suscetíveis a esse tipo de interferência.

Vale ressaltar que, além de serem amplamente utilizados para a compatibilização da amostra com a análise por técnicas espectrométricas, os procedimentos de digestão por via úmida também são aplicados a técnicas eletroanalíticas (p. ex. voltametria de redissolução), igualmente ou até mais

suscetíveis a presença de *DOM*, sendo imprescindível a realização de uma etapa prévia de tratamento para a eliminação desse interferente, com exceção de certos estudos de especiação.<sup>(1, 7)</sup> Isso porque *DOM* podem formar complexos com os íons metálicos, deslocando seu potencial de redução ou mesmo impedindo-os de se reduzirem na superfície do eletrodo. Além disso, outras limitações inerentes a presença de *DOM* estão na possível ocorrência de processos de transferência de carga entre *DOM* e a superfície do eletrodo resultando no aumento da corrente de fundo, ou até na adsorção irreversível da matéria orgânica na superfície, com consequente bloqueio da sua área ativa, sendo necessário o uso de procedimentos eletroquímicos ou mecânicos (p. ex., polimento) para reativação do eletrodo.

Tradicionalmente, a remoção da matéria orgânica dissolvida era conduzida em sistemas abertos (p. ex., blocos digestores) com aquecimento por condução e convecção térmica, sendo, atualmente, mais usual promover o aquecimento por irradiação com micro-ondas. De modo geral, as digestões em sistemas abertos permitem o uso de massas maiores de amostra (p. ex., 1 - 2 g) frente ao sistema fechado (geralmente, até 0,5 g) embora sua eficiência de decomposição seja relativamente limitada devido à baixa temperatura de ebulição do ácido nítrico (T<sub>eb</sub> ~ 110 °C), resultando, muitas vezes, num procedimento moroso, dependendo da complexidade da matriz. Dessa forma, é comum o uso de maiores quantidades de ácido concentrado para compensar a perda por volatilização, o que, consequentemente, resulta em limitações como maiores valores de branco afetando o limite de detecção (LOD) da técnica, além de ser mais suscetível a perda de analito e contaminação da amostra.<sup>(6)</sup>

Por essas razões, a digestão em sistema fechado rapidamente se consolidou como procedimento convencional para o tratamento de amostra em substituição aos

procedimentos em sistema aberto.<sup>(6, 8)</sup> Uma vez que nesse tipo de operação o frasco de reação está hermeticamente fechado (para os fornos utilizados atualmente) e suporta elevada pressão interna, o sistema pode ser levado a uma temperatura superior à de ebulição do ácido (p. ex., HNO<sub>3</sub>) em pressão ambiente, o que aumenta consideravelmente a eficiência de decomposição e reduz o tempo de digestão. Além disso, esse tipo de abordagem eliminou problemas comuns à digestão em sistema aberto (p. ex. perda por volatilização e elevado consumo de reagente). Nos últimos anos, também tem sido explorada o uso de digestão por micro-ondas em condições mais brandas (p. ex., ácido nítrico diluído), em alinhamento com o uso de procedimentos menos agressivos.<sup>(9)</sup> Essa abordagem é eficiente em muitos casos e minimiza os inconvenientes de altos valores de branco e risco de contaminação. Além disso, estratégias de pré-concentração e/ou extração dos analitos assistida por radiação micro-ondas também se tornaram possíveis.<sup>(2)</sup>

Por outro lado, a digestão assistida por radiação micro-ondas apresenta algumas limitações como: (i) os ácidos utilizados podem ser potenciais fontes de contaminação e expõe o analista ao risco de periculosidade ao manuseá-los (ainda que bastem somente alguns mililitros); (ii) por exigir o uso de materiais para suportar elevadas pressões e sistemas de segurança para evitar potenciais riscos de acidente (p. ex., explosão por excessiva geração de gases), esses sistemas requerem alto custo para manutenção; (iii) a elevada acidez do meio pode ser prejudicial na etapa de determinação quantitativa, dependendo do tipo de análise.

Nesse contexto, é crescente o interesse na busca por métodos novos e/ou aperfeiçoados que possibilitem cada vez mais a mínima manipulação durante o preparo da amostra, reduzindo problemas quanto à perda do analito e/ou contaminação, e que visam o mínimo consumo de reagentes e geração de resíduos, atendendo ao conceito de química verde, cada vez mais exigido e discutido na comunidade científica.<sup>(10, 11)</sup> Além disso, também é desejada a obtenção de características como maior rapidez, eficiência e simplicidade instrumental por essas metodologias. Nesse sentido, o uso da digestão fotoquímica na região UV para a formação de radicais altamente oxidantes tem emergido nos últimos anos como método alternativo aos tratamentos convencionais para digestão e/ou abertura de amostra, sendo efetiva tanto na decomposição de poluentes e/ou interferentes orgânicos (p. ex., DOM), bem como na derivatização de analitos para a análise de rotina, sendo, portanto, discutido em maiores detalhes na próxima seção.

#### 1.2. Aspectos gerais dos Processos Oxidativos Avançados

Embora os tratamentos baseados no uso de radiação ultravioleta para a decomposição de matrizes orgânicas e, principalmente, direcionado a remediação e/ou descontaminação de água tenham surgido na década de 60<sup>(12)</sup>, originalmente, a expressão Processos Oxidativos Avançados (POAs) foi implementado por Glaze et al.<sup>(13)</sup> em trabalho publicado no final da década de 80, ao relatarem as potencialidades e as principais diferenças quanto a eficiência entre os variados tipos de metodologias utilizadas.

Os POAs constituem uma classe de tratamento baseado na geração *in situ* de espécies radicalares em fase aquosa, visando a oxidação/degradação do poluentealvo orgânico.<sup>(14)</sup> À princípio, esse tipo de tratamento envolvia especialmente a geração de radicais OH<sup>•</sup>, mas o conceito de POA foi estendido, posteriormente para o uso de outros radicais tais como o sulfato (SO<sub>4</sub>-<sup>2</sup>•) e cloreto (CI<sup>•</sup>).<sup>(7)</sup> O radical hidroxila (OH<sup>•</sup>) é reconhecido por ser um dos agentes oxidantes com maior potencial de oxidação em água, variando entre 2,8 V (pH 0) e 1,95 V (pH 14) vs. ECS (Eletrodo de Calomelano Saturado).<sup>(15)</sup> Por ser uma espécie instável e não seletiva, reage rapidamente com numerosas espécies presentes em solução, com cinética estimada na ordem de 10<sup>8</sup> - 10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.<sup>(16, 17)</sup>

No entanto, o rendimento da reação é significativamente melhorado pela presença de oxidantes auxiliares adicionados em solução (p. ex. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ou gerados *in situ* (p. ex. O<sub>2</sub>••) podendo resultar até na mineralização total (formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) do substrato orgânico. Além dos métodos clássicos de geração de radicais (p. ex., Fenton e/ou Foto-Fenton, ozonização/ozonólise, fotocatálise heterogênea e ultrassom),<sup>(18,19,20,21)</sup> outros menos convencionais, também já foram explorados como, por exemplo, POAs baseados em plasma, feixe de elétrons e micro-ondas.<sup>(22)</sup>

Contudo, a utilização de POAs baseados em UV tem despertado maior interesse no campo da química analítica, como método alternativo de preparo de amostra, por apresentar características atrativas tais como (i) a possibilidade de realizar o tratamento à temperatura e pressão ambiente, minimizando o custo operacional bem como a formação de compostos voláteis tóxicos; (ii) eliminação de ácidos minerais concentrados (p. ex., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>), comum em procedimentos de digestão por via úmida, tanto em sistemas abertos quanto fechados, minimizando o risco de contaminação da amostra, além de possibilitar a obtenção de LODs mais baixos, fundamental para a análise elementar em nível de traço.

#### 1.2.1. Processos Oxidativos Avançados baseado em sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

POAs baseados em UV fazem uso, principalmente, de radiação UV-C  $(\lambda < 280 \text{ nm})$  em combinação com determinados agentes oxidantes para a formação de radicais hidroxila. Tipicamente são utilizadas, como fonte de radiação ultravioleta, lâmpadas de vapor de mercúrio de média ou baixa pressão, cuja emissão é gerada a partir do relaxamento de átomos de Hg excitados (e parcialmente ionizados) presentes no interior de um bulbo de quartzo, preenchido com um gás nobre, em geral, argônio. Dessa forma, ao forçar a passagem de corrente elétrica no interior do bulbo, o processo de excitação ocorre pela ionização de átomos de Hg via colisão elástica (transferência de energia cinética) de átomos de argônio ionizados pela passagem de corrente (etapa de ignição da lâmpada), ou pela colisão direta com os elétrons (etapa de operação da lâmpada), ou pela colisão direta com os elétrons (etapa na região ultravioleta, no qual as intensidades e larguras das principais linhas de emissão no espectro (UV-B e/ou UV-C) irão depender do tipo de lâmpada (baixa ou média pressão) utilizado.

De modo geral, as reações de foto-oxidação são mediadas a partir de radiação UV de um determinado comprimento de onda com energia suficiente para promover a absorção por grupos cromóforos presentes (Eq. 1). Os cromóforos atuam como fotossensibilizadores ao reemitirem a radiação absorvida para outras moléculas, principalmente, oxigênio molecular (O<sub>2</sub>) (Eq. 2), responsável pela formação dos principais intermediários reativos como, por exemplo, oxigênio singlete (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) e íons superóxido (O<sub>2</sub>-•).<sup>(7, 23)</sup> Além disso, a reação fotoquímica pode envolver a clivagem direta de uma determinada ligação química da molécula-alvo (Eq. 3), levando à formação de intermediários, denominados carbonos centrais radicalares. Estes

também reagem com O<sub>2</sub> (Eq. 4) para a formação de radicais peroxil, responsáveis por auxiliarem na degradação do poluente-alvo.<sup>(23)</sup>

$$C \xrightarrow{hv} C^* \tag{1}$$

$$C^* + O_2 \to C^{\bullet +} + O_2^{\bullet -}$$
 (2)

$$R - X \xrightarrow{hv} R^{\bullet} + X^{\bullet}$$
(3)

$$R^{\bullet} + O_2 \to RO_2^{\bullet} \tag{4}$$

Por outro lado, a absorção de radiação UV ( $\lambda = 254$  nm) por moléculas de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) leva à ruptura homolítica da molécula para a formação de dois radicais hidroxila. Basicamente, a reação de decomposição via radicais OH<sup>•</sup> pode ser definida em etapas que incluem: (i) formação do radical; (ii) abstração de hidrogênio; (iii) transferência de elétrons (Eq. 5-7).<sup>(23)</sup> Assim, ao reagirem com compostos orgânicos, produzem os carbonos centrais radicalares (Eq. 3 e 6) que, na presença de O<sub>2</sub>, podem levar novamente à formação de radicais orgânicos peroxil (RO<sub>2</sub>•) (Eq. 4). Além da abstração de hidrogênio, reações envolvendo transferência de elétrons (Eq. 7) também constituem um mecanismo alternativo para oxidação fotoquímica de moléculas orgânicas.

$$H_2O_2 \xrightarrow{hv} 2 OH^{\bullet}$$
 (5)

$$OH^{\bullet} + R - H \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \tag{6}$$

$$OH^{\bullet} + R - X \rightarrow R^{\bullet+} + OH^{-}$$
(7)

Com base nas reações apresentadas, fica evidente que a eficiência da oxidação fotoquímica depende de duas características principais: (i) energia necessária para clivar uma determinada ligação química; (ii) e da quantidade de

oxigênio molecular dissolvido. Entretanto, como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> possui um elevado coeficiente de absorção molar em  $\lambda$  = 254 nm ( $\epsilon$  = 18,6 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), apenas uma pequena fração de peróxido (aproximadamente, 10 %) é convertida em radicais OH<sup>•</sup>.<sup>(22)</sup> Estudos demonstraram que a fotólise de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é dependente do pH e aumenta consideravelmente em condições alcalinas.<sup>(23)</sup> Outra possibilidade, diz respeito ao aumento da concentração de peróxido de hidrogênio ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5 - 20 mg L<sup>-1</sup>), principalmente, ao utilizar lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão (cuja linha de emissão em  $\lambda$  = 254 nm é a mais intensa). Porém, é reconhecido que a geração de radicais OH• em altas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, irá resultar em sua dimerização para formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molecular (Eq. 8), e/ou na formação de radicais hidroperoxil (Eq. 9), que possuem reatividade muito baixa e, portanto, não contribuem significativamente para o processo de degradação.<sup>(23)</sup>

$$2 \text{ OH}^{\bullet} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \tag{8}$$

$$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{OH}^{\bullet} \to \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + \mathrm{HO}_{2}^{\bullet} \tag{9}$$

#### 1.2.2. Fotocatálise heterogênea

Os estudos de degradação fotoquímica de substratos orgânicos catalisada sobre semicondutores sólidos têm sido direcionados principalmente, mas não só, ao tratamento de efluentes industriais/residenciais.<sup>(24)</sup> O fenômeno de fotocatálise acontece pela ativação de um semicondutor (p. ex. dióxido de titânio, TiO<sub>2</sub>), ocasionada pela incidência de radiação eletromagnética, que não necessita apresentar comprimentos de onda tão curtos quanto na fotodegradação somente por irradiação UV (para TiO<sub>2</sub>,  $\lambda \leq 387$  nm).

Para isso, a ativação de um semicondutor pode ser compreendida a partir do conceito de bandas. Uma banda é caracterizada pela combinação infinitesimal de orbitais moleculares (originários pela sobreposição de orbitais atômicos), com níveis de energia permitidos (orbitais ligantes) e proibidos (orbitais anti-ligantes), tão próximos que podem ser aproximados a um nível contínuo de energia. Embora seja uma aproximação razoável, é importante ressaltar que as bandas são na verdade compostas de um número finito de níveis de energia muito próximos.<sup>(25)</sup>

A banda de menor energia constituída por orbitais ligantes é denominada banda de valência (BV), com alta probabilidade de ocupação de elétrons. Por outro lado, a banda de maior energia constituída por orbitais antiligantes é denominada banda de condução (BC), esta, com baixa probabilidade de ocupação de elétrons. A diferença de energia entre o estado ocupado mais alto em BV e o estado desocupado mais baixo em BC é denominada *band-gap*. De modo geral, a largura do *gap* formado entre as bandas irá definir se um material será condutor, semicondutor ou isolante.<sup>(25)</sup>

A transição eletrônica de um elétron de BV para BC acontece quando a energia fornecida for igual ou superior à energia discriminatória entre as bandas (*band gap*). Por exemplo, se um elétron absorve um fóton com energia suficiente, ocorre a formação de fotolacunas (h<sup>+</sup>) em BV e elétrons "fotogerados" (e<sup>-</sup>) em BC. Para o TiO<sub>2</sub>, as lacunas (ou cavidades) possuem um alto potencial de redução (+3,2 V *vs.* EPH),<sup>(20)</sup> sendo suficiente para dar início à degradação de espécies presentes nas imediações do semicondutor. É geralmente aceito que o processo de oxidação pode ocorrer por duas vias: ou pela oxidação direta do orgânico-alvo pela lacuna formada em BV; ou por oxidação indireta pela sua reação com íons hidroxila ancorados à superfície do semicondutor para respectiva formação de radicais OH<sup>•</sup>.

Por outro lado, os elétrons promovidos à BC, podem participar de reações de redução (E° = -0,5 V *vs.* ENH, pH = 7), formando espécies reativas (p. ex.  $O_2^{-\bullet}$ ) que, por sua vez, promovem a oxidação de outras espécies orgânicas presentes no meio,<sup>(20)</sup> sendo o oxigênio,  $O_2$ , o principal aceptor (*scavenger*) de elétrons gerados. Porém, na ausência de um *scavenger*, os e<sup>-</sup> promovidos à BC podem recombinar com h<sup>+</sup> na BV (decaimento espontâneo ao estado fundamental), dissipando a energia em forma de calor, fenômeno este que compromete a eficiência fotocatalítica e é uma das principais limitações quanto ao uso de semicondutores catalíticos.

Dentre os semicondutores utilizados para aplicações fotocatalíticas, o TiO<sub>2</sub> figura como um dos principais catalisadores para essa finalidade. Disponível comercialmente no produto P-25 TiO2 Evonik® (anteriormente, Degussa®), ele é constituído por um pó branco, finamente dividido, numa mistura contendo duas estruturas cristalográficas (anatase e rutilo), com predominância da fase anatase (fotoativa) numa proporção aproximada de 80/20 %. Geralmente, o material é produzido a partir da hidrólise de TiCl4 em chama alimentada por hidrogênio e oxigênio, seguida de etapa de remoção de impurezas (p. ex. Cl.) e calcinação, o que confere ao material uma pureza  $\geq$  99,5 % e área superficial ativa de 50±15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.<sup>(26)</sup> Por ser considerado um material barato, relativamente atóxico, quimicamente inerte em uma ampla faixa de pH e temperatura e, principalmente, por possuir propriedades óticas atraentes (p. ex., capacidade de absorção e espalhamento de luz), além de aplicações fotocatalíticas para degradação de compostos orgânicos, o TiO<sub>2</sub> é muito aplicado em diversos setores comerciais e tecnológicos, tais como pigmento branco em formulações de tintas e cosméticos e filtros fotocatalíticos em combinação com lâmpadas UV germicidas para oxidação de compostos voláteis.<sup>(26)</sup>

Um aspecto importante na utilização de semicondutores em tratamento fotocatalítico está no modo de utilização do catalisador, que pode ser aplicado em forma de suspensão, ou imobilizado na forma de filme fino aplicado sobre um suporte sólido. Em suspensões, como a área de contato interface semicondutor/solução é maior, as partículas atuam em todo o volume irradiado, aumentando a eficiência do processo fotocatalítico sem uso de convecção, porém, até certo ponto, pois a concentração da suspensão coloidal é limitada pelo crescente bloqueio e/ou espalhamento da radiação incidente. Além disso, o fotocatalisador não pode ser facilmente removido e/ou reciclado por filtração ou centrifugação, aumentando a probabilidade de perda do substrato-alvo por adsorção.

Em relação à imobilização, ela só é efetiva ao utilizar células de camada delgada ou em sistemas microfluídicos, que, por apresentarem elevada razão área/volume viabilizam o acesso convectivo e difusional das moléculas orgânicas à superfície do semicondutor, favorecendo a formação de espécies reativas em período de tempo razoável. Isso porque a utilização de reatores convencionais em sistemas imobilizados tende a limitar a velocidade de tratamento da amostra (baixa razão área/volume).

Outra forma de aplicação do TiO<sub>2</sub> explorada para o preparo de amostra visando a degradação de matéria orgânica dissolvida é a imobilização em substratos condutores (p. ex. eletrodo de ouro, pasta de carbono) em um procedimento denominado de fotoeletrocatálise.<sup>(27, 28, 29)</sup> Em resumo, esse procedimento é realizado pela aplicação de um potencial ao substrato condutor que suporta o filme imobilizado, ajudando a drenar os elétrons "fotogerados" para um circuito eletrônico externo até o contra-eletrodo da célula durante etapa de irradiação. Dessa forma, o processo de recombinação e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> é minimizado, estabelecendo maior disponibilidade de h<sup>+</sup>, que favorece a degradação de orgânicos.

## 1.3. O uso de diodos emissores de luz (LEDs) como fonte de radiação para processos fotoquímicos

Como resultado do desenvolvimento tecnológico de semicondutores de estado sólido, diodos emissores de luz ou LEDs (*Light Emitting Diodes*) de alta potência e elevada eficiência energética passaram a ser produzidos, em anos recentes, também para a região ultravioleta do espectro eletromagnético. Com isso, os LEDs vêm emergindo como fonte de radiação ultravioleta alternativa às lâmpadas de vapor de mercúrio, por exemplo, em fotopolimerização e em processos de tratamento de água como os fotocatalíticos, promovidos na região do UVA. Isso porque os preços dos LEDs potentes com emissão máxima entre 365 a 370 nm declinaram ao ponto de se tornarem atraentes em aplicações em maior escala, suscitando amplas pesquisas.<sup>(30)</sup> De modo geral, os LEDs são constituídos pela junção de dois materiais semicondutores (do tipo p e do tipo n), que, em outras palavras, representa uma classificação para materiais semicondutores dopados com excesso de carga negativa (tipo n), ou com excesso de cargas positivas (tipo p). Para a confecção de semicondutores tipo p, é feita a substituição (ou mais usualmente, a dopagem), em pequena quantidade de átomos com um elétron de valência a menos do elemento correspondente à composição do material semicondutor (p. ex. fósforo para o silício) o que leva a formação de uma deficiência de elétrons (formação de lacunas, h<sup>+</sup>) na rede cristalina do material semicondutor. Da mesma forma, semicondutores do tipo n são constituídos pela dopagem de átomos com um elétron a mais na banda de

valência (p. ex. boro por silício) promovendo, agora, a formação de elétrons livres na camada de valência.<sup>(31)</sup>

A junção *p-n*, também conhecida como região ativa, é o componente central do dispositivo LED que irá emitir luz quando submetido a um potencial adequado.<sup>(31)</sup> Dessa forma, quando uma diferença de potencial, V<sub>x</sub>, é aplicada, elétrons da região "n" migram em direção a região "p", de modo a ocorrer um rearranjo entre os portadores de carga (elétrons e lacunas), e criando uma diferença de potencial,  $\varphi$ , na interface da junção "p-n" denominada de região de depleção. Quando a diferença de potencial,  $\varphi$ , é sobreposta por V<sub>x</sub>, então a corrente irá começar a fluir pelo circuito com consequente recombinação entre os portadores de carga (elétrons e lacunas). Em outras palavras, essa recombinação corresponde à redução do nível de energia dos elétrons, que é associada à liberação de energia eletromagnética em forma de fóton, cuja região de emissão (infravermelho, visível ou ultravioleta) é dependente das características do material semicondutor, tais como a composição e dopagem.<sup>(31, 32)</sup>

Dentre os materiais utilizados na confecção de LEDs, geralmente, são utilizados Fosfato de Alumínio e Gálio (GaAIP), para emissão na região do vermelho (620 nm  $\leq \lambda \leq$  750 nm) e Nitreto de Gálio (GaN), para emissão na região azul (400 nm  $\leq \lambda \leq$  450 nm).<sup>(31)</sup> Mais recentemente, com a introdução de novos materiais semicondutores a partir de compostos contendo nitreto, (p. ex. InGaN e AIN), foi possível o desenvolvimento de LEDs-UV com emissão em uma ampla faixa do espectro ultravioleta (200 nm  $\leq \lambda \leq$  400 nm), em que a linha de emissão correspondente irá depender das proporções utilizadas entre os materiais.<sup>(31, 32)</sup>

Além da possibilidade de manipular o comprimento de onda de emissão, as principais vantagens desses dispositivos em comparação com as convencionais lâmpadas de mercúrio estão na redução significativa do consumo de energia (fontes dc simples de 5 – 10 V podem ser utilizadas); minimização da emissão de calor; eliminação do uso de mercúrio (e gases nobres) na fabricação e na destinação pósuso; eliminação do tempo de *warm-up* (tempo para ignição e estabilização da lâmpada de vapor de mercúrio); alta flexibilidade e compatibilidade para a construção de reatores fotoquímicos devido ao pequeno tamanho do diodo (~ 1 mm<sup>2</sup>), facilitando a produção de *chips* com diodos dispostos matricialmente e que podem ser conectados entre si até ser alcançada a área e potência desejadas; emissão quase monocromática com largura de banda inferior a 10 nm; e tempo de vida útil significativamente longa dependendo do tipo de LED-UV (3.000 horas,  $\lambda$  = 250 nm e 30.000 horas,  $\lambda$  = 367 nm).<sup>(32)</sup>

Em geral, o desempenho de um LED é caracterizado a partir de parâmetros que envolvem tanto propriedades elétricas quanto óticas tais como, largura de banda de emissão, relação entre potencial/corrente, fluxo radiante/corrente, fluxo radiante/temperatura e grau de espalhamento de luz (ou intensidade de radiação em ângulo específico).<sup>(31)</sup> Dentre elas, a temperatura é o parâmetro chave em sua construção, em especial para LEDs-UV, uma vez que a baixa dissipação de calor influencia diretamente na eficiência de conversão dos transportadores de carga em luz, ocasionando também, problemas de deslocamento espectral da linha de emissão desejada.

# 1.4. Aplicações de Processos Oxidativos Avançados baseado em sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e UV/TiO<sub>2</sub> como método alternativo de tratamento de amostra

A maioria dos métodos de tratamento utilizando POAs-UV em combinação com oxidantes auxiliares tem sido aplicada para a decomposição de matéria orgânica em procedimentos de preparo de amostra, como etapa alternativa aos métodos convencionais de digestão, especialmente para a análise elementar. Por exemplo, Buldini et al.<sup>(33)</sup> construíram um digestor fotoquímico utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão e com controle de temperatura, para a digestão de amostras de vinho e determinação de diferentes metais. As amostras digeridas foram analisadas por técnicas tais como por cromatografia de íons, voltametria por pulso diferencial, e GF-AAS. Para a mesma matriz (vinho), dos Santos et al.<sup>(34)</sup> reportaram o uso do sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> visando à determinação quantitativa de ferro e manganês por F-AAS (Flame – Atomic Absorption Spectrometry). A digestão foi realizada utilizando três lâmpadas de mercúrio de baixa pressão (20 W), e com tempo de irradiação de 30 minutos, sendo a metodologia comparada ao procedimento por digestão ácida convencional. Além desse tipo de matriz, a literatura abrange outras aplicações do uso de POAs-UV para amostras biológicas,<sup>(35)</sup> ambientais<sup>(36)</sup> e alimentícias. (37, 38)

O sinergismo da oxidação fotoquímica com a digestão auxiliada por microondas também foi explorada pela primeira vez por Florian e Knapp.<sup>(39)</sup> Nesse procedimento, o tratamento de algumas matrizes líquidas (p. ex., água de efluente, urina e bebidas) foi realizado dentro de um frasco selado aquecido por radiação microondas e que continha em seu interior, uma lâmpada de descarga sem contato de Cd para emissão na região UV. Esse tipo de abordagem permitiu o uso de ácidos diluídos, com grande eficiência de digestão, e sua aplicação tem crescido nos últimos anos para determinação multielementar em amostras alimentícias,<sup>(40)</sup> ambientais,<sup>(41)</sup> entre outras.<sup>(42, 43)</sup>

Além da aplicação de POAs-UV para a remoção de matéria orgânica visando à determinação total de metais, a oxidação fotoquímica também tem sido utilizada para estudos de especiação, com a adaptação de reatores fotoquímicos para o tratamento pós-coluna visando à derivatização de compostos organometálicos prévia ao interfaceamento com a geração de hidretos (HG) e detecção, geralmente, por técnicas espectroscópicas.<sup>(44)</sup> Nesse procedimento, após etapa de separação, as espécies organometálicas não suscetíveis a formação de hidreto são submetidas à oxidação fotoquímica para conversão à sua respectiva forma inorgânica, possibilitando dessa forma, a formação ao hidreto correspondente. Essa abordagem foi aplicada para a especiação de diferentes metais e derivados organometálicos tais como arsênio,<sup>(45, 46)</sup> antimônio,<sup>(47)</sup> selênio<sup>(48)</sup> e estanho.<sup>(49)</sup>

A técnica de geração de hidreto tem sido utilizada como etapa de introdução de amostra para estudos de especiação e/ou determinação total de metais e semimetais em baixas concentrações por apresentar vantagens tais como: (i) eficiente separação analito/matriz, reduzindo significativamente o efeito de matriz; (ii) alta eficiência de conversão com rendimentos próximos a 100 % (em condições otimizadas); (iii) melhora considerável no LOD (p. ex., 0,2 – 0,8 ng L<sup>-1</sup>, dependendo das condições experimentais e tipo de detecção); (iv) alta seletividade em razão do número limitado de elementos suscetíveis à conversão ao seu respectivo hidreto.<sup>(50, 51)</sup> No entanto, o uso de reagentes agressivos e/ou corrosivos, tais como borohidreto de sódio (NaBH4) e HCl, muitas vezes empregados em altas concentrações é uma das limitações dessa técnica. Nesse sentido, Guo et al.<sup>(52)</sup> desenvolveram um método

pioneiro baseado na geração fotoquímica de hidretos, como método alternativo de derivatização. A partir de uma solução de Se(IV) irradiada na presença de diferentes ácidos orgânicos de baixo peso molecular (p. ex. ácido fórmico, acético e propiônico), os autores conseguiram demonstrar, ainda que com eficiência inferior ao método convencional (eficiência ~ 50 %  $\pm$  10), a formação de diferentes tipos de hidreto, de acordo com o ácido correspondente. Essa abordagem também tem sido aplicada para estudos de especiação e/ou determinação para outras espécies tais como arsênio<sup>(53, 54)</sup> e mercúrio,<sup>(54)</sup> além de aplicações envolvendo o uso de TiO<sub>2</sub>.<sup>(54)</sup> Outras aplicações da utilização de POAs-UV para a análise elementar por técnicas espectroscópicas de absorção e/ou emissão em diferentes tipos de matrizes, abrangendo a remoção de matéria orgânica, degradação de compostos organometálicos prévia a derivatização química por HG. O crescente uso da geração fotoquímica de hidreto pode ser verificado em trabalhos de revisão sobre o assunto.<sup>(44, 55)</sup>

No campo da eletroanalítica, a digestão fotoquímica para a remoção de matéria orgânica tem sido explorada há décadas, especialmente para a determinação total de metais em água, como reportado em trabalho de revisão por Golimowski et al.<sup>(7)</sup> Em 2006, Yong et al.<sup>(56)</sup> reportaram pela primeira vez a utilização de POAs-UV na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para o pré-tratamento de amostras de sangue após desativação da enzima catalase com HNO<sub>3</sub> (inibidora da ação oxidante do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para a determinação quantitativa de crômio por voltametria de adsorção catódica. O mesmo grupo apresentou, anos mais tarde, um procedimento aprimorado desse método, reduzindo o tempo de análise e o volume de amostra para a determinação quantitativa de crômio

Em relação à utilização de POAs-UV em fase heterogênea, Cavicchioli e Gutz<sup>(58)</sup> propuseram, pela primeira vez, um modelo de digestor fotocatalítico usando TiO<sub>2</sub> em suspensão, integrado a um sistema por injeção em fluxo automatizado com detecção voltamétrica para a determinação de metais em água. Para simular o efeito inibidor da matéria orgânica na determinação de metais, uma amostra de água foi enriquecida com 125 µL de Cd<sup>2+</sup> 0,001 mol L<sup>-1</sup> na presença do agente complexante EDTA 0,1 mol L<sup>-1</sup>, causador da supressão total do pico de corrente no voltamograma do metal. Após período de irradiação de 155 segundos, a recuperação do sinal foi completa. Posteriormente, outras aplicações envolvendo o uso de TiO<sub>2</sub> também foram exploradas.<sup>(59)</sup> Mais recentemente, Lejbt et al.<sup>(60)</sup> demonstraram a aplicabilidade do TiO<sub>2</sub> imobilizado em suporte de quartzo, para a determinação de cádmio e chumbo em amostras de água com alto teor de matéria orgânica. Embora seja mais amplamente aproveitado o efeito fotocatalítico de TiO<sub>2</sub>, outras abordagens recorrem a diferentes semicondutores tais como SnO<sub>2</sub>,<sup>(61)</sup>, ZnO,<sup>(61)</sup> F<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(62)</sup> e WO<sub>3</sub>.<sup>(63)</sup>

#### 1.5. Aspectos Gerais da Eletroforese Capilar (CE)

Eletroforese Capilar (CE – *Capillary Electrophoresis*) é considerada uma técnica eletroquímica de separação, visto que o mecanismo de separação consiste na migração diferenciada de espécies iônicas ou ionizáveis quando submetidas a um elevado campo elétrico (p. ex., 300 V cm<sup>-1</sup>), aplicado entre as extremidades de um tubo capilar. Em função de suas características e vantagens, que serão sucintamente apresentadas adiante, a CE é uma técnica bastante utilizada para a separação de biomoléculas (p. ex., aminoácidos, proteínas), tendo sido fundamental para a conclusão do projeto Genoma, pesquisa destinada a realizar o mapeamento da

sequência exata dos deoxinucleotídeos em uma molécula de DNA. Em razão disso, atualmente, a CE é muito utilizada na área biológica, clínica e forense.<sup>(64)</sup>

Devido a sua simplicidade, versatilidade instrumental e compatibilidade com miniaturização, a CE tem sido investigada até mesmo como potencial ferramenta analítica para futuras missões espaciais visando à determinação de aminoácidos (moléculas de "bioassinatura") e cátions, que são elementos-chave na busca por vida além da Terra.<sup>(65)</sup> Na exploração de corpos celestes que possuam potenciais reservatórios de água subterrânea, tais como Encedalus e Europa, a CE também poderá auxiliar na determinação dos solutos iônicos.

#### 1.5.1. Breve Histórico da CE

Historicamente, a Eletroforese surgiu do pioneiro trabalho realizado por Tiselius,<sup>(66)</sup> no final da década de 30, que demonstrou a separação, ainda que parcial, de algumas proteínas em plasma sanguíneo utilizando uma placa de gel como suporte de separação. A partir desse trabalho, ficou evidenciada a potencialidade da técnica como ferramenta analítica para a determinação de moléculas biológicas.<sup>(67)</sup> O reconhecimento da importância da eletroforese culminou com a concessão do prêmio Nobel de 1948 a Tiselius. Todavia, problemas quanto à baixa resolução, considerável consumo de amostra, além da necessidade de aplicação de baixos potenciais de separação para evitar aquecimento excessivo eram limitações comuns da instrumentação utilizada à época. Dentre elas, a baixa eficiência na dissipação de calor gerado durante a passagem de corrente elétrica (efeito Joule) era, sem dúvida, a mais crítica. Uma vez que a dissipação de calor não é uniforme no interior dessas matrizes porosas clássicas, a formação de gradientes de temperatura era recorrente, resultando, entre outros problemas, em convecção indesejada, com consequente dispersão de zona da amostra (alargamento de banda) e possível degradação das espécies analisadas, com consequente limitação na resolução do método.<sup>(67)</sup>

Com a introdução dos tubos capilares, realizada primeiramente por Hjertén,<sup>(68)</sup> que utilizou um tubo de guartzo de 300 µm e voltagens de 3 kV, e posteriormente, aprimorada por Jorgenson e Lukacs,<sup>(69)</sup> com o uso de capilares de 100 µm, a eletroforese pôde alcançar uma posição de destaque na área de separações, tendo permitido o avanço em aplicações analíticas de interesse clínico, farmacêutico e ambiental. Os capilares de sílica fundida atualmente empregados em CE apresentam vantagens como elevada rigidez dielétrica (470-670 MV m<sup>-1</sup>), além de elevada transmitância na região UV-Vis, conveniente para o acoplamento de detectores ópticos. Usualmente, são revestidos externamente por uma camada polimérica (poliimida), que confere excelente flexibilidade e resistência mecânica ao capilar. Por apresentar características únicas, como elevada razão área superficial/volume, dada a geometria cilíndrica dos tubos (d.i. = 20 a 100  $\mu$ m, e d.e. = 375  $\mu$ m aproximado), a qual proporciona uma eficiente dissipação do calor gerado durante a passagem de corrente, problemas de convecção da amostra (alargamento de banda) relacionados ao efeito Joule foram drasticamente reduzidos.<sup>(67)</sup> Além disso, devido à elevada rigidez dielétrica do capilar de sílica fundida, a aplicação de campos elétricos elevados (100 a 500 V cm<sup>-1</sup>) se tornou viável, o que resultou diretamente na diminuição no tempo de análise.

Além das vantagens obtidas frente às clássicas matrizes porosas de separação, o uso de capilares possibilitou também à eletroforese competir com técnicas cromatográficas como a HPLC. Isso devido a características como: reduzido dispêndio de solvente (poucos mililitros do eletrólito de corrida), dadas as pequenas dimensões do capilar, e mínima necessidade de amostra para injeção, da ordem de 1

a 10 nL; dispensa do uso de bombas de alta pressão como as requeridas em HPLC, vez que a separação ocorre em pressão atmosférica e as lavagens do capilar (*flush*) são realizadas com pressões aplicadas da ordem de 140 kPa (~ 20 psi). Para injeções hidrodinâmicas, por substituição temporária pela amostra do reservatório com BGE situado no extremo oposto ao do detector e aplicando diferença de pressão, é comum o uso de bombas de baixa pressão da ordem de 35 kPa, o que simplifica e reduz o custo do equipamento por exigir conexões e sensores mais simples e baratos. O tempo de separação por CE são, em boa parte, inferiores, e com resolução de picos superior à técnica HPLC. Por outro lado, para diversos tipos de detector, os limites de detecção da HPLC são mais favoráveis.

Alternativamente à injeção hidrodinâmica, a introdução da amostra no capilar pode ser forçada estabelecendo um campo elétrico ao longo do capilar por determinado período de tempo (injeção eletrocinética). Nessa modalidade de injeção em que os constituintes da amostra com carga inversa à do eletrodo no lado oposto do capilar migram para o interior do capilar sob efeito do campo elétrico, levam vantagem os íons com maior carga e, para os de mesma carga, os com menor raio hidrodinâmico; já os compostos neutros ingressam somente se arrastados pelo fluxo eletroosmótico, explicado a seguir. Dessa forma, por ser não seletiva e apresentar maior repetibilidade na injeção (constatada pela área e/ou altura dos picos) frente ao método eletrocinético, a injeção hidrodinâmica é preferida para introdução de amostra, salvo quando mais difícil de praticar, como CE em dispositivos microfuídicos.

#### 1.5.2. Fluxo Eletroosmótico (EOF)

Uma característica intrínseca à utilização de capilares de sílica fundida em CE está na formação do fluxo eletroosmótico (EOF – Electroosmotic Flow).<sup>(67, 70)</sup> Esse fenômeno depende do grau de desprotonação de grupos silanóis (SiOH), presentes na superfície interna do tubo capilar. Devido ao caráter ácido da superfície da sílica, que apresenta pK<sub>a</sub> =  $5\pm1$  (a incerteza do pKa se deve à sua natureza amorfa), esses grupamentos sofrem dissociação crescente com o aumento de pH (cerca de 50 % em pH 5) deixando cargas negativas na superfície do capilar e dando margem à adsorção de cátions com afinidade pela superfície do capilar a fim de compensar o excesso de cargas negativas formadas nessa região. Com isso, uma dupla camada elétrica é formada, podendo ser descrita pelo modelo proposto por Gouy-Chapman-Stern-Grahame.<sup>(67, 71)</sup> Esse modelo distingue uma camada compacta, essencialmente estática, adjacente à superfície, e uma camada difusa. A camada compacta abrange espécies ditas especificamente adsorvidas (i.e., dessolvatada ao menos do lado da interface), definindo o assim denominado plano interno de Helmholtz (IHP - Inner Helmholtz Plane) e situado a uma distância da interface sólido/líquido que corresponde ao raio dessas espécies, e/ou de cátions adsorvidos de forma não específica (preservam a bainha de solvatação), por cujos centros passa o plano externo de Helmholtz (OHP - Outer Helmholtz Plane). A camada difusa, como a denominação sugere, apresenta maior entropia e o gradiente de concentração de cátions solvatados diminui com a distância em relação à interface até igualar-se à concentração desses íons no âmago da solução.

A delimitação entre a camada compacta (IHP e OHP) e a difusa da dupla camada elétrica é denominada de plano de cisalhamento. Assim, quando um campo

elétrico é estabelecido ao longo do capilar, cátions hidratados da camada difusa migram em direção ao eletrodo negativo (cátodo), e o movimento desse envoltório tubular rente às paredes do capilar arrasta consigo o âmago (*bulk*) da solução.

Como resultado, o que se observa é o bombeamento de toda a solução em direção ao eletrodo negativo. Dessa forma, é evidente que a velocidade do EOF se soma vetorialmente à mobilidade de todas as espécies presentes na solução, ou seja, enquanto moléculas neutras são arrastadas no mesmo sentido e com velocidade similar do EOF, a velocidade efetiva das espécies catiônicas em direção ao cátodo é incrementada, visto que ambos possuem o mesmo sentido de movimento. Da mesma forma, espécies aniônicas que, naturalmente, migram em direção ao eletrodo positivo (ânodo), são desaceleras, ou até, dependendo da intensidade do EOF, podem apresentar inversão no sentido de movimento efetivo, passando a serem arrastadas em direção ao cátodo (Figura 1). Devido a essa característica, a presença do EOF permite, por exemplo, realizar a separação simultânea de cátions e ânions em uma única separação.<sup>(67, 70)</sup>





Entretanto, uma vez que a extensão de dissociação dos grupos silanóis é dependente do pH do eletrólito de corrida, a intensidade do EOF pode ser manipulada
de acordo com a composição do BGE utilizado na separação. Além disso, o uso de modificadores químicos que alteram a superfície do capilar, suprimindo a formação do EOF ou invertendo o seu sentido é também explorado.<sup>(67)</sup> Para a separação de ânions, é comum a utilização de aditivos (p. ex. surfactantes catiônicos) no BGE para inverter o sentido natural do EOF, a fim de reduzir o tempo de análise.<sup>(72)</sup> Surfactantes catiônicos que adsorvam especificamente (adsorção química) não só recobrem a camada negativa da parede interna como conferem carga positiva à nova interface em contato com a solução. Assim sendo, a atração de ânions do BGE pelo surfactante possibilita o estabelecimento de dupla camada elétrica que, sob o efeito do campo elétrico, promove o EOF em direção ao ânodo, útil para acelerar a separação das espécies de carga negativa que migram no mesmo sentido.

### 1.6. Estratégias para análise de compostos neutros por CZE

Entre as modalidades de separação existentes em CE,<sup>(70)</sup> a eletroforese capilar em zona (CZE - *Capillary Zone Electrophoresis*), ou, em solução livre (FSCE – *Free Solution Capillary Electrophoresis*), é, sem dúvida, o modo mais simples. O mecanismo de separação ocorre com base na diferença de mobilidade das espécies carregadas em solução na presença de um campo elétrico. Essas diferenças são influenciadas, principalmente, por fatores como tamanho e razão massa/carga da espécie hidratada. Devido à fácil otimização experimental (em suma, é feita a escolha adequada de um BGE com o controle de fatores como pH, viscosidade, força iônica e concentração do tampão), a CZE tem sido amplamente utilizada para a separação de uma variedade de analitos, dentre elas, espécies inorgânicas, proteínas e peptídeos.<sup>(67, 70)</sup> No entanto, uma limitação da CZE, diz respeito à separação de espécies carregadas, vez que misturas de espécies neutras (de mobilidade zero) se deslocam no capilar somente em função do EOF, permanecendo como uma banda única. A separação de espécies neutras tornou-se viável apenas com a implementação do método desenvolvido por Terabe et al.<sup>(73)</sup> em 1984, denominado MEKC (*Micellar Electrokinetic Chromatography*). Nessa modalidade de corrida, agentes tensoativos iônicos são adicionados ao eletrólito de corrida em concentração superior à concentração micelar crítica (CMC) para formação de micelas. Dessa forma, as micelas iônicas além de migrarem devido à ação do campo elétrico, interagem de forma diferenciada com os compostos neutros (incorporam essas espécies à estrutura micelar em maior ou menor extensão), permitindo, assim, a separação desses compostos. A separação entre diferentes analitos neutros se correlaciona coma diferença dos coeficientes de partição entre o eletrólito e as micelas carregadas.<sup>(67, 74)</sup>

Alternativamente ao MEKC, métodos para derivatização *on-line* como a adição de agentes complexantes ao eletrólito de corrida tem sido reportada,<sup>(75, 76)</sup> viabilizando a separação por CZE a partir de complexos carregados. Paralelamente, a prévia conversão química de espécies neutras em uma forma ionizável, além da utilização de métodos de derivatização eletroquímica combinada à CE também foram exploradas.<sup>(77, 78, 79, 80)</sup>

Esaka et al.<sup>(81)</sup> foram os primeiros a realizar o acoplamento de uma célula eletroquímica ao CE, possibilitando o monitoramento de produtos provenientes da redução de quinona em meio de acetonitrila. No mesmo período, Matysik et al.<sup>(82)</sup> avaliaram a conversão de espécies neutras via derivatização eletroquímica com posterior separação por CE utilizando o ferroceno como sistema-modelo. No entanto, uma desvantagem do uso de célula eletroquímica acoplada ao CE era a baixa

reprodutibilidade do posicionamento do eletrodo de trabalho com relação ao capilar. Gutz e colaboradores<sup>(83)</sup> propuseram a lapidação da ponta do capilar em bisel (em ângulo adequado), possibilitando que o capilar posicionado perpendicularmente ao eletrodo pudesse tocar sua superfície sem obstruir o orifício de entrada do capilar. Dessa forma, alta reprodutibilidade no posicionamento do capilar em relação ao eletrodo de trabalho é assegurada sem o uso de microposicionadores, vez que basta encostar suavemente a ponta do capilar no eletrodo. Após a aplicação inédita à determinação quantitativa de metais pesados em nível de traço por pré-concentração eletroquímica (EC) seguida de redissolução, separação eletroforética (CE) e determinação condutométrica sem contato (C<sup>4</sup>D), o sistema em fluxo FIA-EC-CE-C<sup>4</sup>D desenvolvido abriu outras vertentes de pesquisa ao grupo do autor, incluindo o estudo de produtos de reações eletroquímica, como o estudo de eletro-oxidação do glicerol<sup>(77)</sup> e a derivatização eletroquímica de álcoois por conversão em carboxilatos susceptíveis à separação por CE.<sup>(78)</sup>

Nesse contexto, tendo já sido apresentados os aspectos gerais sobre os fundamentos e aplicações de Processos Oxidativos Avançados bem como da Eletroforese Capilar, na próxima seção passar-se-á a introduzir as vantagens da combinação de métodos oxidação fotoquímica, em especial o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com o CE, tema central de estudo que originou a presente tese, avaliando a possibilidade tanto para a investigação de produtos de degradação de poluentes-alvo quanto para a sua aplicação como método alternativo de derivatização de compostos neutros, em especial, álcoois alifáticos.

# 1.7. Utilização de POAs como método alternativo para degradação e/ou derivatização fotoquímica de álcoois combinada a Eletroforese Capilar.

Alcoois primários, e em particular álcoois primários alifáticos, estão entre os compostos orgânicos mais comumente usados na indústria. Eles são solventes valiosos, usados para a síntese de outros reagentes (formaldeído, resinas, éter, etc.) e de combustíveis.<sup>(84)</sup> Por exemplo, o 1-propanol (ou álcool propílico), produzido comercialmente por oxidação de hidrocarbonetos alifáticos é amplamente utilizado como solvente e como intermediário sintético em várias indústrias farmacêuticas, químicas e alimentícias.<sup>(85)</sup>. Dessa forma, é considerado um composto modelo para simular a reatividade química de álcoois alifáticos sob uma variedade de condições ambientais.

Embora a oxidação química de álcoois primários em aldeídos e/ou ácidos carboxílicos, e álcoois secundários em cetonas é uma das transformações mais importantes devido à versatilidade destes produtos, a maioria dos procedimentos utilizados para essa finalidade faz uso de catalisadores específicos,<sup>(86, 87, 88)</sup> altas temperaturas, adição de ácidos ou bases concentrados, e/ou excesso de oxidantes (p. ex., hipoclorito, cromato, permanganato, etc.).<sup>(89, 90, 91)</sup> Em geral, os processos não são apenas relativamente caros, mas também costumam usar solventes orgânicos e levar à geração de resíduos de metais pesados.<sup>(92)</sup> Ademais, como esses álcoois não possuem grupos cromóforos e apresentam pontos de ebulição relativamente baixos, técnicas como a cromatografia gasosa (GC) acoplada à detecção por ionização por chama (FID)<sup>(93, 94)</sup> ou espectrometria de massa (MS)<sup>(95)</sup> e a cromatografia líquida

acoplada a detectores de índice de refração,<sup>(96)</sup> tem sido comumente usados para acompanhar as reações desses compostos e de seus produtos de degradação.

Outras abordagens baseadas em espectrofotometria,<sup>(97)</sup> densidade,<sup>(98)</sup> calorimetria,<sup>(99)</sup> eletroquímica<sup>(100)</sup> ou a oxidação por enzimas<sup>(101, 102)</sup> também foram reportadas, mas frequentemente apresentam deficiências como faixas lineares estreitas ou seletividade limitada quando amostras complexas estão envolvidas. Além disso, a maioria dos métodos utilizados requer o uso de instrumentação analítica complexa e/ou etapas de tratamento de amostra relativamente longas, o que abre espaço para a busca de métodos alternativos que forneçam características como maior rapidez, eficiência, simplicidade e portabilidade, sempre evitando a perda de analito ou contaminação da amostra. Dessa forma, a utilização de POA em combinação com a Eletroforese Capilar (CE) pode suprir essas limitações ao fornecer um método simples, barato e rápido para a determinação de produtos de degradação e/ou derivatização.

A oxidação fotoquímica tem emergido como método alternativo para a degradação de poluentes orgânicos, principalmente, direcionado ao tratamento de efluentes industriais,<sup>(7, 103)</sup> por apresentar vantagens já discutidas anteriormente. Como exemplo, Duffy et al.<sup>(104)</sup> demonstraram a possibilidade de realizar o tratamento de contaminantes químicos, (p. ex. 1-propanol), em água potável doméstica, usando um reator solar de desinfecção baseado em TiO<sub>2</sub>. Outros trabalhos descreveram o uso de tratamento fotoquímico e/ou fotocatalítico na foto-oxidação do 1-propanol, tanto em fase gasosa,<sup>(93, 95)</sup> quanto em solução aquosa.<sup>(105)</sup>

No mestrado do autor dessa tese<sup>(106)</sup> avaliou-se a viabilidade do tratamento fotocatalítico, na presença de TiO<sub>2</sub> e irradiação por lâmpada de mercúrio, como etapa alternativa de abertura de amostra combinada com a HG-AAS (*Hydride Generation* –

40

*Atomic Absorption Spectrometry*) em sistema *off-line*. O método proposto mostrou potencial para ser aplicado na degradação da arsenobetaína (AsB), um composto orgânico de arsênio que é reconhecido por ser consideravelmente refratário e inerte à reação de formação hidreto volátil. Primeiramente foi realizada, através do tratamento por UV/TiO<sub>2</sub>, a conversão da AsB à íons de arsênio inorgânico, seguida de conversão a seu respectivo hidreto volátil com posterior determinação via AAS.

Por fim, buscou-se nessa tese, melhorar o sistema de tratamento de oxidação fotoquímica com o desenvolvimento de um reator miniaturizado com irradiação por LED-UV. Além disso, investigou-se a viabilidade do uso da eletroforese capilar como ferramenta auxiliar de análise tanto para o monitoramento dos produtos de degradação formados quanto para fins de derivatização fotoquímica. Para isso, foi estudada a degradação fotoguímica e fotocatalítica do 1-propanol em fase aguosa utilizando, inicialmente, uma lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de irradiação com a avaliação dos produtos de degradação realizada por eletroforese capilar com detecção de condutividade sem contato, ou CE-C<sup>4</sup>D, em sistema off-line. Então, com o objetivo de fornecer um método simples e rápido para a determinação de álcoois em amostras de bebidas investigou-se a viabilidade da oxidação fotoquímica como etapa prévia de derivatização para a conversão de etanol em ácidos carboxílicos utilizando um sistema LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em substituição à lâmpada de vapor de mercúrio. Por último, foi realizado um estudo inicial para o desenvolvimento de um método simples, rápido e barato de imobilização de TiO<sub>2</sub> em acrílico (polimetil-metaacrilato – PMMA) para a construção de reatores microfluídicos irradiados por LED-UV, utilizando o EDTA como modelo para simular a matéria orgânica presente.

41

### 2. OBJETIVOS

- Avaliar o uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs) com vista à degradação de 1-propanol via oxidação fotoquímica (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ou fotocatalítica (TiO<sub>2</sub>/UV) para posterior separação e determinação dos produtos de degradação por EC-C<sup>4</sup>D (estudos conduzidos de forma *off-line*);
- Projetar e desenvolver um reator miniaturizado por irradiação LED-UV em substituição à lâmpada de vapor de mercúrio para aplicações analíticas visando o tratamento de amostras;
- 3. Avaliar o uso de oxidação fotoquímica (LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como etapa de préprocessamento de amostra, em especial, compostos neutros (p. ex., etanol) seguida de separação por CE e detecção indireta por UV aplicada na determinação quantitativa do teor de etanol em bebidas alcoólicas;
- 4. Desenvolver um método simples, rápido e eficiente para imobilização de TiO<sub>2</sub> visando a confecção de dispositivos microfluídicos em combinação com o reator por irradiação LED-UV, aplicado à degradação de EDTA como sistemamodelo para simular a presença de matéria orgânica;

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas em água deionizada (resistividade > 18 MΩ cm<sup>-1</sup>), obtida através do sistema de purificação NANOpure UV<sup>®</sup> (Dubuque, IA EUA). Os reagentes utilizados no preparo das soluções apresentam pureza de grau analítico. As soluções do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) foram preparadas por diluição, a partir de uma solução estoque 0,1 mol L<sup>-1</sup>. No preparo das suspensões coloidais de TiO<sub>2</sub> aplicadas ao tratamento fotocatalítico, fez-se o uso do semicondutor Aeroxide<sup>®</sup> P-25 TiO<sub>2</sub> Evonik (São Paulo, SP, Brasil), constituído de anatase e rutilo, sendo 70-80 % anatase em pó finíssimo. Para a imobilização de TiO<sub>2</sub> em substrato de acrílico, o semicondutor foi suspenso em meio a uma mistura de acetato de etila e acetona (1:1 v/v) (Sigma), na presença do dispersante comercial Disperbyk 110, utilizado como estabilizante para evitar floculação. Para os tratamentos por fotooxidação, soluções padrão de metanol, etanol, 1-propanol e dos ácidos selecionados (fórmico, acético e propiônico) foram adquiridos da Merck (Kenilworth, NJ). Para os eletrólitos de corrida (BGE) utilizados, ácido ciclohexilamina etanosulfônico (CHES), ácido benzoico, L-histidina (His), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), ácido 2morpolino-4-etanosulfônico (MES) e NaOH foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO). Ácido clorídrico e Peróxido de hidrogênio (35 % v/v) foram adquiridos da J. T. Baker (Phillipsburg, NJ) e EMD Millipore (Temecula, CA), respectivamente.

### 3.2. Instrumentação

#### 3.2.1. Espectrofotometria de absorção molecular e de fibra ótica

Estudos preliminares com a finalidade de avaliar a eficiência do protótipo de irradiação por LED-UV foram realizados com auxílio de um espectrofotômetro Femto 600 plus (Femto, SP, Brasil), que opera de 325 a 1100 nm com lâmpada de tungstênio-halogênio como fonte de radiação. A confirmação da atividade fotocatalítica por irradiação LED-UV foi feita com a degradação de uma solução de azul de metileno 0,1 mmol L<sup>-1</sup> na ausência e presença de TiO<sub>2</sub>, após remoção da suspensão coloidal. Tanto as irradiações como as medições do descoramento do azul de metileno foram feitas em cubetas de poliestireno em substituição aos convencionais recipientes de quartzo, de custo elevado e mais frágeis, por ter elevada transparência do polímero (T > 70 %), na região espectral de emissão do LED ( $\lambda_{máx}$  = 367 nm) e de absorção do corante ( $\lambda_{max}$  = 660 nm) sendo, portanto, adequado para esse tipo de estudo. Na aquisição dos espectros de emissão do dispositivo LED-UV, utilizou-se um espectrofotômetro portátil Ocean Optics de fibra ótica, cuja fibra foi posicionada a uma distância fixa de 5 cm da superfície do chip. Em relação aos espectros de transmitância para as películas de vidro, fez-se o uso de um espectrofotômetro de feixe simples HP 8452A, com detecção por arranjo de diodos e lâmpada de deutério como fonte de radiação

# 3.2.2. Eletroforese Capilar com detecção por condutividade sem contato (CE-C<sup>4</sup>D)

Um equipamento de eletroforese capilar com detecção por condutividade sem contato (CE-C<sup>4</sup>D), projetado e construído no laboratório,<sup>(107)</sup> foi utilizado para o monitoramento dos produtos de degradação do 1-propanol após etapa de fotooxidação. O CE é equipado com dois detectores C<sup>4</sup>D<sup>(108)</sup> fixados a 10 cm de cada extremidade do capilar. No entanto, somente o primeiro detector (mais próximo doa ponto de injeção) foi utilizado neste trabalho. O detector C<sup>4</sup>D opera a 1,1 MHz e 4 Vpp, otimizado para capilares de diâmetro interno variando de 20 a 100 µm. Um capilar de sílica fundida da Agilent Technologies (Folsom, CA, EUA) de 55 cm de comprimento (d.i. = 50 µm), com comprimento efetivo de 10 cm (distância entre o ponto de injeção e o primeiro detector) foi utilizado nesses experimentos. As injeções das amostras e soluções padrão foram realizadas hidrodinamicamente, aplicando 5 kPa (0,72 psi) durante 10 segundos. A tensão aplicada durante a separação foi de 30 kV. Antes da análise, o capilar era pré-condicionado com solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> (10 min), água deionizada (10 min) e BGE (10 min). Os picos nos eletroferogramas foram atribuídos de acordo com os dados disponíveis na literatura, simulação com o software PeakMaster<sup>®</sup>,<sup>(109)</sup> adição de solução padrão à amostra (*spiking*) e/ou com análises por espectrometria de massas.

### 3.2.3. Eletroforese Capilar com detecção UV indireta

Para a determinação indireta de etanol em bebidas alcoólicas, um eletroforese capilar (Sciex P / ACE MDQ) com detecção UV da AB Sciex Pte. Ltd. (Brea, CA) foi utilizado para todos os experimentos. O detector foi posicionado a 50 cm da ponta de

injecção de um capilar de sílica fundida de 60 cm de comprimento (d.i. 50 μm) da Polymicro Technologies (Phoenix, AZ). Para determinar os ácidos carboxílicos formados após o tratamento com UV recorreu-se à detecção indireta baseada no monitoramento a 214 nm do ácido benzoico (Sigma-Aldrich) presente no BGE. As amostras foram injetadas hidrodinamicamente durante 10 segundos a 6,9 kPa (1 psi). A alta voltagem aplicada durante a separação foi de 30 kV. Antes da análise, o capilar foi pré-condicionado com solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> (Synth), água deionizada e BGE (10 min cada). Os picos nos eletroferogramas foram atribuídos por simulação no software PeakMaster<sup>®(109)</sup> e pela adição de soluções padrão (*spiking*) dos respectivos ácidos carboxílicos.

# 3.2.4. Espectroscopia de massas com fonte de ionização por electrospray (ESI-MS)

A atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> imobilizado na célula foi demonstrada promovendo a fotodegradação de EDTA e monitoramento da efetividade por meio de um espectrômetro de massas 6430 Triple Quad LC/MS acoplado a um equipamento de eletroforese capilar 7100 Capillary Electrophoresis ambos da Agilent Technologies (Santa Clara, CA). A introdução da amostra no espectrômetro de massas com ionização por electrospray (ESI-MS) se deu através do CE, operado em modo de fluxo contínuo (*flush*) e sem aplicação de alta tensão, ou seja, dispensando a separação eletroforética. Uma alíquota da amostra é injetada no capilar hidrodinamicamente durante 10 segundos e, em seguida, deslocada para a fonte do ESI-MS com água deionizada, ambas as etapas com pressão definida em aproximadamente 13 psi. Um capilar de 60 cm (d.i = 50 μm) foi utilizado nessa transferência da amostra para o ESI.

Para diminuir a tensão superficial da água (facilitando a produção do aerossol) e, ainda, auxiliar na produção de íons na fonte de ionização, uma solução contendo metanol/H<sub>2</sub>O 1:1 % v/v na presença de trietilamina (TEA) 10 mmol L<sup>-1</sup> (Sigma) foi continuamente adicionada ao fluxo do capilar como *sheath liquid*, sob vazão de 0,6 mL min<sup>-1</sup>.

### 3.3. Reator fotocatalítico com lâmpada de vapor de mercúrio para a oxidação fotoquímica e fotocatalítica de 1-propanol

O reator fotoquímico utilizado para a degradação fotoquímica e fotocatalítica do 1-propanol (Figura 2) foi construído com base em um trabalho anterior do grupo<sup>(58)</sup> e já utilizado no mestrado do autor.<sup>(106)</sup> Basicamente, o digestor consiste de: (1) uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (Osram 400 W) com bulbo de quartzo de 10 cm de comprimento utilizado como fonte de radiação UV; (2) um tubo cilíndrico preto de 15 cm de diâmetro e 40 cm de comprimento, utilizado para bloquear a fuga de radiação, evitando assim a exposição do operador à radiação; (3) cubetas de quartzo (3,5 mL, percurso ótico de 1,0 cm) para alocar as amostras e inseridas em um carrossel de suporte. A temperatura foi controlada por (4) um sensor inserido próximo à cubeta e conectado a um (5) termostato digital STC-1000 que aciona um ventilador (ventoinha de computador) (6) situado na parte superior do tubo cilíndrico, atuando como exaustor para manter a temperatura em torno de 28 °C. Vale ressaltar que o digestor foi operado dentro de uma capela durante todos os experimentos a fim de eliminar o ozônio produzido durante irradiação.



Figura 2: Representação esquemática do digestor fotocatalítico. (1) Lâmpada de vapor de mercúrio (400 W); (2) Tubo de PVC preto para bloquear irradiação UV; (3) cubetas de quartzo posicionadas em um suporte metálico; (4) sensor de temperatura; (5) Termostato digital para o controle de temperatura; (6) ventoinha de refrigeração acionada pelo controlador de temperatura; (7) Reator para ativação da lâmpada de mercúrio. Imagem reproduzida da dissertação de mestrado do autor.<sup>(106)</sup>

Para avaliar a degradação fotoquímica e fotocatalítica do 1-propanol, soluções contendo 1-propanol 1 mmol L<sup>-1</sup> foram preparados em: i) água deionizada; ii) suspensão de TiO<sub>2</sub>; iii) solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; iv) suspensão de TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Após o tratamento, todas as amostras foram filtradas através de uma membrana de Teflon com porosidade de 0,45  $\mu$ m e transferidas para um *vial* de 1 mL com septo na tampa para posterior injeção no CE-C<sup>4</sup>D. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

### 3.4. Construção do protótipo de irradiação por sistema LED-UV

O dispositivo de irradiação por LED-UV foi projetado e desenvolvido para substituir e aperfeiçoar o reator fotocatalítico com irradiação por lâmpada de vapor de mercúrio. A fonte de radiação do reator miniaturizado consiste num *chip* LED-UV comercial de 10 W (EPISTAR Corporation, Taiwan, China). Consiste de um *chip* com 9 diodos justapostos em forma de matriz 3x3, ocupando área aproximada de 1,8 cm<sup>2</sup> (Figura 3). O *chip* apresenta emissão máxima entre 365 e 370 nm ( $\lambda_{máx medido} = 367 nm$ ) e potência máxima emitida de 2,8 W sob corrente de 0,9 a 1,2 A (se provido de dissipador de calor adequado). Com o auxílio de um sensor infravermelho, mediu-se temperaturas nas imediações do *chip*, superiores a 60 °C, poucos segundos após o acionamento do dispositivo com corrente de 700 mA.



Figura 3: Representação esquemática do *chip* de LED-UV, contendo arranjo de 9 diodos organizados em uma configuração 3x3.

Para proporcionar a dissipação de energia térmica e garantir maior eficiência e tempo de vida útil, o *chip* LED-UV foi adaptado sobre um dissipador com aletas de alumínio e ventoinha, do tipo utilizado na refrigeração de microprocessadores, que foi conectado, também à fonte de alimentação. Dessa forma, foi possível operar o LED-UV em aproximadamente 700 mA, vez que o aumento da intensidade luminosa é proporcional à corrente aplicada, mas a eficiência e a durabilidade diminuem com o aumento da corrente e da temperatura.

O controle do *chip* LED-UV foi desenvolvido a partir de uma placa de circuito impresso (PCB - Printed Circuit Board). A partir de uma matriz, constituída por fibra de vidro cuja superfície em uma das faces é revestida por uma camada de cobre metálico com aproximadamente 35 µm de espessura, uma circunferência de 5 cm de diâmetro (suficiente para adaptar-se à ventoinha), foi recortada com o auxílio de uma cortadora à laser de CO<sub>2</sub> (Work Special 9060) equipada com uma fonte de laser de  $CO_2 (\lambda = 10,6 \,\mu\text{m})$  de 100 W de potência. Para isso, o PCB foi posicionado com a fibra de vidro virada em direção ao feixe do laser (uma vez que a camada de cobre reflete o feixe). Os parâmetros da potência e velocidade de deslocamento da cortadora (20 W e 10 mm s<sup>-1</sup>, respectivamente) foram ajustados somente com o intuito de demarcar a geometria da peça desejada na matriz, pois a face metalizada reflete o feixe de laser ao ser incidida na sua superfície. Como resultado, o laser removeu a camada da fibra de vidro na região desejada, mas, sem concluir o corte total da peça devido à reflexão. Assim, para finalizar, a placa foi cortada na região demarcada utilizando uma tesoura de pressão. Além disso, com o auxílio de uma furadeira e broca de 2 mm foi feita a remoção de uma área de 2x2 cm na região central da matriz (Figura 4b) para adaptação do chip LED-UV na placa.

Após os cortes e furações da placa de circuito impresso, a etapa seguinte foi destinada a corrosão seletiva de parte do cobre do PCB para a criação das trilhas eletrônicas. Para isso, uma máscara correspondente ao circuito eletrônico foi desenhada num *software* de edição de imagens (*Microsoft PowerPoint*) (Figura 4a). A impressão da máscara foi realizada numa impressora comum a base de toner sobre o lado encerado de um papel *transfer*, do tipo que serve de base para etiquetas gomadas (as etiquetas foram previamente removidas). Além disso, vale mencionar

que a máscara deve ser desenhada com sua imagem espelhada, para que se apresente correta após a transferência para a superfície cobreada da placa de PCB.



Figura 4: Representação esquemática da sequência de transferência térmica de uma imagem impressa numa impressora a toner para uma placa de circuito impresso. (A): Imagem invertida do circuito impresso em papel *transfer* (face anti-adesiva); (B): Placa de circuito impresso virgem; (C): Transferência térmica da imagem impressa em "A", para a placa de circuito impresso "B". A folha em "A" foi invertida para que o toner entre em contado com o cobre.

Realizada a impressão da máscara do circuito, a etapa seguinte consistiu na transferência térmica da imagem impressa na face anti-adesiva do papel *transfer* para a superfície metálica da placa de circuito impresso (Figura 4b). No entanto, é recomendado que a superfície seja previamente polida e limpa, utilizando um material abrasivo (p. ex., o lado abrasivo de esponjas cozinha, palha de aço) em conjunto com um emulsificante (p. ex., detergente), a fim de remover o óxido de cobre formado na superfície metálica do PCB, melhorando a aderência da camada de toner em sua superfície. Após secagem da placa, a face do papel com o toner impresso é posicionada adequadamente e fixada sobre a superfície cobreada da placa, com o auxílio de fitas adesivas para evitar que a máscara se desloque durante a etapa de transferência térmica. Então, o molde e a placa são colocados numa prensa térmica por período aproximado de 3 minutos, a uma temperatura aproximada de 200 °C sob

papel permite obter a transferência completa da imagem especular impressa na folha para a superfície de cobre, como ilustrado na Figura 4c.

A etapa seguinte consistiu na remoção completa da superfície de cobre desprotegida pela máscara (região sem depósito da camada de toner) para formação das trilhas do circuito desejadas. A remoção do cobre foi feita por corrosão química usando como agente oxidante, uma solução de cloreto de ferro III (comercialmente conhecido como percloreto de ferro), com teor de 56 %. A corrosão foi realizada por imersão periódica da placa de circuito impresso na solução corrosiva, até observação visual da remoção completa do cobre metálico na matriz (aproximadamente 18 min), como demonstrado na Figura 5a e Figura 5b.



Figura 5: Representação esquemática do processo de oxidação química de uma placa de circuito impresso. (A): Placa do circuito impresso com a máscara de toner sobre a superfície do cobre. (B): Ilustração do PCB após a remoção por oxidação da camada de cobre metálico não protegida pelo toner. (C): Circuito impresso após remoção da camada de toner. Solução oxidante: cloreto de ferro III, 56 %. Tempo de remoção: 15 a 20 minutos (variável conforme o tamanho e a quantidade de material a ser removido).

Finalizada a oxidação química do cobre, a placa foi submetida à lavagem por água corrente e remoção da camada de tinta com o auxílio de uma palha de aço. O resultado é a obtenção do circuito impresso utilizado para o contato elétrico com os terminais do LED (Figura 5c). Então, com a confecção do PCB finalizada, é feita a soldagem dos terminais do dispositivo LED-UV ao PCB, cujo *chip* é posicionado na região central do circuito impresso. Para imobilizar a placa de circuito impresso, este foi prensado entre o dissipador de calor de alumínio com ventoinha e uma placa de acrílico de 3 mm de espessura, confeccionada pela cortadora a laser. A placa foi projetada com dimensões de 100x100x5 mm com um corte central de 20x20 mm para possibilitar a passagem da radiação proveniente do dispositivo LED-UV. Peças de espuma com 3 cm de espessura foram inseridos na parte posterior da placa, a fim de minimizar a pressão exercida sobre o acrílico e evitar eventual dano físico da placa. Por último, o sistema foi fixado por 4 parafusos de 3 mm de diâmetro. A Figura 6 ilustra o dispositivo miniaturizado por irradiação com LED-UV para o tratamento de amostras.



Figura 6: Montagem do reator fotoquímico por irradiação LED-UV adaptado sobre uma ventoinha. (A) *chip* LED-UV de matriz 3x3; (B) ventoinha com dissipador de calor para refrigeração do LED; (c) Fonte de tensão de 10 V d.c para alimentação do *chip* LED-UV e do sistema de refrigeração.Para melhor aproveitamento da radiação, a cubeta é sobreposta com papel alumínio ou por uma placa maleável de algum material refletor (não mostrada).

Com a construção do reator concluída, o monitoramento da temperatura do dispositivo LED-UV indicou valores entre 30 e 35 °C (medidos com o auxílio de um sensor infravermelho apontado diretamente no dissipador do *chip*) após períodos de atividade superiores a 30 minutos. O reator fotoquímico por irradiação LED-UV foi avaliado, inicialmente, quanto à eficiência na decomposição de matéria orgânica em

modo estacionário (com o auxílio de uma cubeta), e posteriormente adaptado a uma célula fluídica em sistema *off-line*. A colocação de um material refletivo com superfície côncava (p. ex., uma placa de alumínio ou uma folha de papel alumínio) posicionada do lado oposto à fonte de irradiação) permitiu aproveitar uma fração dos fótons emitidos que não atingiram a solução ou não foram absorvidos na primeira passagem por ela.

## 3.5. Procedimento de amostragem para oxidação fotoquímica de etanol utilizando sistema LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por tratamento em batelada

Para a determinação de etanol utilizando o procedimento de derivatização fotoquímica, um conjunto de doze amostras comerciais de bebidas alcoólicas foi selecionado para demonstrar a aplicabilidade do método. As amostras utilizadas com o respectivo teor alcoólico foram: Cerveja (Blue Moon Mango, 5,4 % v/v); Licor (Aperol, 11 % v/v); prosecco (La Marca, 11 % v/v); Vinho branco (Kirkland, PinotGrigio, 12,5 % v/v); Vinho tinto (Trapiche Malbec, 13 % v/v); Martini (Extra seco, 15 % v/v); Rum de coco (Capitão Morgan, 21 % v/v); Uísque de pêssego (Evan Williams, 35 % v/v); Conhaque (Courvoisier VSOP, 40 % v/v); Tequila (Patron Añejo, 40 % v/v); *moonshine (Moonshine*, 51 % v/v); e Uísque de malte (Balcones, 53 % v/v). Antes do tratamento, 10 mL de cada amostra foi colocada em banho ultrassônico por alguns minutos para remoção da maior parte do CO<sub>2</sub> presente. Após tratamento por irradiação no sistema LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, as amostras foram diluídas com água deionizada para ajustar o teor alcoólico ao intervalo da curva de calibração, variando de 1:715 (cerveja) a 1:4000 (tequila, bebida alcoólica e uísque). Então, uma alíquota de 750 µL de cada amostra irradiada foi transferida para um frasco e analisada por CE-UV. Para fins de

comparação, todas as amostras foram injetadas no CE-UV antes e após o tratamento com UV em duplicata.

### 3.6. Construção de uma célula fluídica utilizando película de vidro e avaliação de um método para imobilização de TiO<sub>2</sub> aplicado ao tratamento de amostra por irradiação LED-UV

A etapa seguinte foi direcionada ao desenvolvimento de um método rápido, simples e barato para a imobilização de TiO<sub>2</sub> em micro-canais visando a confecção de células microfluídicas para oxidação fotocatalítica de matéria orgânica em regime de fluxo. Para a construção da célula, é imprescindível que o material utilizado como janela ótica apresente elevada transparência à radiação ultravioleta, principalmente, na região de emissão do LED ( $\lambda_{máx} = 367$  nm). Embora o vidro seja, talvez, a matriz mais utilizada para a confecção de canais microfluídicos, polímeros termoplásticos tais como o acrílico também encontram aplicação frequente, por apresentarem características atrativas como alta resistência física e boa resistência química (dependendo do solvente), além de baixo custo de produção e elevada versatilidade quanto a possibilidade de confecção de dispositivos analíticos com uma variedade de formas/geometrias (p. ex., por usinagem, moldagem ou impressão 3D).

Porém, uma limitação que pode inviabilizar sua utilização como "janela óptica encontra-se na baixa transparência do acrílico comercial em chapas na região espectral de interesse (LED UV com  $\lambda$  = 367 nm), em que a transmitância de placa de 3 mm de espessura é de aproximadamente 45 %. Há variedades especiais de polímeros acrílicos com transparência >70 % no UV-A, empregadas na produção de cubetas<sup>(110)</sup>, mas não se equiparam ao vidro, sílica ou quartzo. Investigou-se, como

janela óptica alternativa, películas de vidro do tipo utilizado para a proteção de telas de *smartphones*. Essas películas de baixo custo são constituídas por três camadas: (i) uma película de vidro temperado; (ii) uma fina camada de silicone com face aderente depositada sobre a película de vidro; (iii) plástico para proteção da camada adesiva de silicone, removível.

Para a confecção da célula, uma placa de acrílico com 40x40x4 mm, foi utilizada para gravação dos canais com auxílio da cortadora a laser. O ponto focal do equipamento, altura mínima entre a lente e a superfície do substrato para corte, foi reajustado de 5 mm para 13 mm (avaliado experimentalmente em incrementos de 1 mm). Trabalhos anteriores do grupo mostraram que ao fazer a ablação em modo vetorial, fora de foco e variando os ajustes da cortadora pode-se obter canais com perfil semi-circular, uniformes, transparentes e mais largos.<sup>(111)</sup> Micro-canais com diversas dimensões (p. ex., em largura e profundidade) foram obtidos variando-se parâmetros como potência, velocidade de corte e altura de foco. Canais com aproximadamente 1 mm de largura x 1 mm de profundidade gravados na peça de acrílico foram os mais satisfatórios para a posterior imobilização de TiO<sub>2</sub> e operação sem entupimento e puderam ser obtidos ajustando os seguintes parâmetros: (i) potência do laser de 100 W em 20 %; (ii) velocidade de corte de 10 mm s<sup>-1</sup>; (iii) altura de foco em 13 mm.

Avaliações preliminares mostraram que a gravação de canais estreitos e de maior profundidade dificultam a etapa de deposição do TiO<sub>2</sub>, resultando, por exemplo, na formação de camadas excessivamente espessas do semicondutor (causando entupimento do canal). Portanto, num primeiro momento, a espessura estabelecida para a gravação dos canais se mostrou satisfatória para a formação do filme de TiO<sub>2</sub>, sendo adotada para a construção dos protótipos. Para a etapa de imobilização, prévia

à selagem da célula, foi utilizado TiO<sub>2</sub> repulverizado com o auxílio de um almofariz e pistilo, do qual 25 mg foram pesados para o preparo de uma suspensão em 1 mL de mistura dos solventes acetato de etila e acetona 1:1. A repulverização do semicondutor promove a desaglomeração das partículas de TiO<sub>2</sub> facilitando a estabilização em suspensão aquosa,<sup>(29)</sup> mas não é suficiente para evitar a rápida sedimentação da suspensão. A adição de uma gota de Disperbyk 110,<sup>(112)</sup> dispersante industrial comumente utilizado para o preparo de tintas, composto por poliésteres de ácido fosfórico, permitiu estabilizar as partículas de TiO<sub>2</sub> por um período de 4 horas.

A Figura 7A esquematiza o procedimento de imobilização de TiO<sub>2</sub> em uma peça de acrílico com os canais gravados. A partir de uma suspensão de TiO<sub>2</sub> 25 g L<sup>-1</sup> em presença do dispersante comercial, a imobilização é realizada pela técnica de drop coating. Esse método consiste no recobrimento de um determinado substrato com uma fina camada do material de interesse (p. ex. TiO<sub>2</sub>) por meio da adição de algumas gotas da suspensão seguida da eliminação da fase líquido por evaporação. No presente caso, adicionalmente, a mistura de solventes escolhida provoca um intumescimento superficial do acrílico, favorecendo a fixação das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Assim, algumas gotas da suspensão de TiO<sub>2</sub> foram aplicadas dentro dos canais até preenchimento total do percurso. Em seguida, o chip foi deixado em repouso durante aproximadamente 1 hora, suficiente para a evaporação de praticamente todo o solvente e fixação firme da fina camada de TiO2 na superfície do acrílico dentro do canal, sem acarretar o entupimento. O tempo de secagem pode ser abreviado, via aquecimento, mediante irradiação do chip com lâmpada de filamento de tungstênio ou em uma estufa. Uma única aplicação pelo método de drop coating se mostrou suficiente para a formação e imobilização do filme.



Figura 7: (A) Representação esquemática do procedimento de imobilização de TiO<sub>2</sub> em *chip* de acrílico e (B) vista lateral da célula após selagem com película de vidro.

Após eliminação do solvente, o bloco foi lavado com água deionizada por alguns minutos, não sendo observada perda de TiO<sub>2</sub> imobilizado. Uma vez seco o bloco, procedeu-se a selagem da célula com a película de vidro utilizando o adesivo de silicone de uma das faces, suficiente para aderir à superfície do bloco de acrílico (Figura 7B). Por último, os tubos de conexão de entrada/saída de solução foram fixados com adesivo epóxi nos orifícios feitos no bloco de acrílico.

Todavia, uma limitação do uso de películas está na utilização de vazões muito baixas (ordem de  $\mu$ L min<sup>-1</sup>) a fim de evitar o rompimento da selagem e conseqüente vazamento da solução. Então, uma bomba digital de infusão modelo 11 Elite (Harvard Apparatus), adequada para fornecer vazões da ordem de  $\mu$ L min<sup>-1</sup>, foi utilizada para impulsionar a solução durante a etapa de irradiação. No entanto, como a seringa utilizada (10 mL) não é comum a esse tipo de bomba, fez-se a re-calibração do dispositivo por medição volumétrica para determinar a vazão experimental (fator de proporcionalidade de ~ 3). O esquema geral do sistema LED-UV com TiO<sub>2</sub> imobilizado está ilustrado na Figura 8.



Figura 8: Representação esquemática do sistema LED-UV para o tratamento fotocatalítico, a partir de uma célula fluídica com TiO<sub>2</sub> imobilizado. (A): Bomba de infusão; (B): reator LED-UV miniaturizado; (C): célula fluídica com TiO<sub>2</sub> imobilizado posicionado sobre o arranjo de diodos LED-UV; (D): efluente para descarte; (E) fonte de alimentação.

Além da vantagem da transmitância superior da fina lâmina de vidro adotada frente ao acrílico comercial (PMMA) na região de máxima emissão do LED-UV ( $\lambda_{máx}$  = 367 nm), qual seja, T ≈ 80 % *vs.* ≈ 45 %, a superfície adesivada de uma das faces do vidro facilita muito a selagem da célula. Aparentemente, não foi observado degradação do adesivo (material de composição orgânica) por meio da radiação UV durante funcionamento prolongado do reator, permanecendo estável a fixação da selagem da célula, desde que mantida baixa a vazão.

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Degradação fotoquímica e fotocatalítica de 1-propanol investigada por eletroforese capilar com detecção de condutividade sem contato (CE-C<sup>4</sup>D)

Nessa primeira parte da tese, foi investigada a combinação de processos oxidativos avançados mediados por UV com a CE-C<sup>4</sup>D para separação e detecção de produtos de degradação após oxidação fotoquímica ou fotocatalítica do 1-propanol. Essa proposta foi originada a partir de estudos anteriores direcionados à oxidação eletroquímica combinada a CE-C<sup>4</sup>D pelo grupo de pesquisa do orientador dessa tese, que investigou o monitoramento de intermediários e produtos iônicos (ou ionizáveis) gerados na degradação eletroquímica de glicerol<sup>(77)</sup> e álcoois primários,<sup>(113, 114, 115)</sup> e dos resultados obtidos no desenvolvimento da dissertação de mestrado do autor referente ao uso da fotocatálise heterogênea como etapa alternativa de pré-tratamento de amostra.<sup>(106)</sup>

Nesse contexto, com o objetivo de explorar as vantagens do sistema CE-C<sup>4</sup>D como ferramenta analítica para o monitoramento de subprodutos de oxidação, a degradação fotoquímica e fotocatalítica do 1-propanol em fase aquosa foi estudada por meio dos sistemas UV/TiO<sub>2</sub> e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para esse trabalho, fez-se uso do digestor fotoquímico com irradiação por lâmpada de vapor de mercúrio como descrito na seção 3.3.

### 4.1.1. Avaliação do eletrólito de corrida (BGE)

Para determinar as condições apropriadas para o monitoramento das espécies químicas formadas via oxidação fotoquímica/fotocatalítica, primeiramente foi avaliado o efeito da composição do eletrólito de corrida (Background Electrolyte - BGE). A escolha adequada do BGE tem por objetivo fornecer uma separação eficiente das espécies de interesse, por meio do controle de parâmetros como pH, concentração e capacidade tamponante. Por exemplo, sabe-se que o pH influencia diretamente na distribuição de carga líguida de analitos pouco ionizáveis (ácidos e bases fracas) e, consequentemente na mobilidade efetiva das espécies correspondentes. Usualmente, escolhe-se um pH que favoreça a desprotonação total das espécies, mas guando há problemas de interferência entre espécies com mobilidade similar, se houver suficiente diferença entre os pKas, pode-se reduzir seletivamente a mobilidade de uma das espécies ajustando o pH. Por fim, como a detecção por condutividade sem contato é universal e não seletiva, a intensidade dos picos (positivos ou negativos) é proporcional a diferença de condutividade entre o BGE e o analito, ou seja, quanto maior a diferença entre as mobilidades dessas espécies, maior será a relação sinalruído. Dessa forma, a escolha adeguada dos co-íons do BGE reflete diretamente na possibilidade de alcançar baixos limites de detecção (tipicamente ao redor de unidades de µmol L<sup>-1</sup>). Uma maior compreensão do funcionamento da detecção por condutividade sem contato pode ser encontrada na literatura.<sup>(116, 117, 118)</sup>

Dessa forma, para espécies que apresentam elevada mobilidade tais como formiato e acetato, é desejável a escolha de um co-íon de baixa mobilidade para a composição do eletrólito de corrida.<sup>(115)</sup> Por isso, escolheu-se BGE composto por CHES (-10,56 m<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), na presença de NaOH (pH 9,2), de forma a garantir a desprotonação de todos os ácidos carboxílicos gerados na etapa de oxidação fotoquímica (pKas entre 3,75 e 4,87). Além disso, nessa faixa de pH, a separação é realizada em contrafluxo, que corresponde a uma condição aplicável a ânions com mobilidade inferior à do EOF, que acaba por arrastá-los em direção ao cátodo (eletrodo negativo), posicionado do lado oposto ao ponto de injeção, apesar da migração (mais lenta) em sentido inverso. Dessa forma, todos os cátions bem como os ânions sem mobilidade elevada são direcionados ao detector sem que seja necessário inverter o EOF.

Assim, para avaliar a melhor concentração do BGE na separação eletroforética, uma solução padrão 100 µmol L<sup>-1</sup> dos correspondentes ácidos carboxílicos (propiônico, acético e fórmico) foi injetado hidrodinamicamente no capilar durante 10 s (5KPa). A separação foi realizada aplicando-se um potencial de 30 kV e o efeito do BGE foi avaliado nas seguintes condições: (i) 10 mmol L<sup>-1</sup> NaOH + 20 mmol L<sup>-1</sup> CHES; (ii) 15 mmol L<sup>-1</sup> NaOH + 30 mmol L<sup>-1</sup> CHES; (iii) 20 mmol L<sup>-1</sup> NaOH + 40 mmol L<sup>-1</sup> CHES; (iv) 25 mmol L<sup>-1</sup> NaOH + 50 mmol L<sup>-1</sup> CHES. O tempo de migração e a altura de pico obtido dos correspondentes ácidos estão apresentados, respectivamente, na Figura 9A e B.

A separação das espécies envolvidas foi alcançada independente da concentração de BGE utilizada. Além disso, conforme esperado, maior tempo de análise foi obtido para maiores concentrações do eletrólito devido, principalmente à diminuição do potencial zeta e, consequentemente, da velocidade do EOF. Com base nesses resultados, a composição de BGE utilizando NaOH 15 mmol L<sup>-1</sup> e CHES 30 mmol L<sup>-1</sup> foi selecionada para os experimentos posteriores devido ao compromisso satisfatório entre a eficiência de separação, tempo de análise e resposta do detector.



Figura 9. Efeito da concentração de CHES e NaOH no (A) tempo de migração e (B) altura de pico para a separação de 0,1 mmol L<sup>-1</sup> de ácidos carboxílicos (propiônico, acético e fórmico) em água. As composições do BGE (identificadas pela concentração de NaOH nas abcissas) foram: 10 mmol L<sup>-1</sup> NaOH + 20 mmol L<sup>-1</sup> de CHES; 15 mmol L<sup>-1</sup> NaOH + 30 mmol L<sup>-1</sup> CHES; 20 mmol L<sup>-1</sup> NaOH + 40 mmol L<sup>-1</sup> CHES; e 25 mmol L<sup>-1</sup> NaOH + 50 mmol L<sup>-1</sup> CHES. Um capilar de sílica de 50 μm d.i. e 55 cm de comprimento total (10 cm efetivo) foi utilizado. A injeção hidrodinâmica foi realizada pela aplicação de 5 kPa durante 10 s. O potencial de separação foi de 30 kV.

Definida a composição do BGE, a etapa seguinte foi direcionada para a quantificação dos produtos formados durante o tratamento fotoquímico e fotocatalítico de 1-propanol, através da construção de curvas de calibração para cada ácido

carboxílico observado (propiônico, acético, fórmico e malônico). A partir da análise em triplicata de uma solução padrão contendo uma mistura dos respectivos ácidos em concentração variando de 0,025 a 0,50 mmol L<sup>-1</sup>, obtiveram-se as equações de regressão linear correspondentes a cada espécie bem como o coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) e LOD, parâmetros esses reunidos na Tabela 1. Os LODs para cada ácido foram calculados considerando três vezes o desvio padrão dividido pelo coeficiente angular da reta (3\*SD/slope), sendo os desvios padrão relativos (RSD) das áreas de picos menores do que 4,0 % (n = 7) para todos os analitos na região próxima ao ponto médio das curvas (0,20 mmol L<sup>-1</sup>).

Tabela 1: Equação de regressão linear, coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) e limite de detecção calculado (LOD) para as curvas de calibração de propanoato, acetato, formiato e malonato na faixa de 0,025 a 0,50 mmol L<sup>-1</sup>, calculados a partir das áreas dos picos (eixo Y, expresso em unidade adimensionais).

analitos	equação de	coeficiente de	limite de detecção,
	regressão	determinação, R <sup>2</sup>	LOD (mmol L <sup>-1</sup> )
Propanoato	Y = 60 X + 0,479	0,999	0,015
Acetato	Y = 102 X + 0,919	0,999	0,010
Formiato	Y = 242 X + 4,77	0,998	0,009
Malonato	Y = 645 X + 11,9	0,999	0,005

### 4.1.2. Avaliação dos parâmetros experimentais para oxidação fotoquímica e/ou fotocatalítica de 1-propanol

Inicialmente, a oxidação fotoquímica do 1-propanol foi realizada na presença de TiO<sub>2</sub>, dada sua reconhecida capacidade em acelerar os processos de oxidação mediados por UV, avaliando o efeito da concentração do semicondutor na eficiência de degradação. Dessa forma, soluções padrão de 1-propanol 1,0 mmol L<sup>-1</sup> foram preparadas na presença de suspensão de TiO<sub>2</sub> em diferentes concentrações (50 a

750 mg L<sup>-1</sup>). Em seguida, as amostras foram submetidas ao tratamento UV durante 30 minutos, em cubeta de quartzo, e então filtradas para remoção do material particulado através de uma membrana de Teflon 0,20 μm. Assim, as amostras filtradas foram injetadas no capilar hidrodinamicamente (5 kPa durante 10 s) e separadas com potencial aplicado de 30 kV. Os eletroferogramas e a curva de concentração dos correspondentes carboxilatos gerados em função da concentração de TiO<sub>2</sub>, estão apresentados, respectivamente, na Figura 10A e B. Adicionalmente, o tratamento de uma solução de 1-propanol 1 mmol L<sup>-1</sup> em função da concentração de TiO<sub>2</sub> também foi avaliado em cubeta de plástico, a fim de avaliar possível variação no rendimento dos produtos formados durante o tratamento, e os resultados obtidos (eletroferogramas e curva de concentração) estão apresentados, respectivamente, na Figura 11A e B.



Figura 10: (A) Efeito da concentração da suspensão de TiO<sub>2</sub> na degradação fotocatalítica de uma solução 1 mmol L<sup>-1</sup> de 1-propanol irradiada em cubeta de quartzo para a) 50mg L<sup>-1</sup>; b) 100 mg L<sup>-1</sup>; c) 250 mg L<sup>-1</sup>; d) 500 mgL<sup>-1</sup> e e) 750mg L<sup>-1</sup>. (B) Áreas dos picos (médias das duplicatas de amostra) em função da concentração de TiO<sub>2</sub>. O tempo de irradiação UV foi de 30 minutos usando uma lâmpada de vapor de mercúrio. A composição de BGE foi 15 mmol L<sup>-1</sup> de NaOH + 30 mmol L<sup>-1</sup> de CHES. Um capilar de sílica de 50 µm (d.i.) e 55 cm de comprimento (10 cm caminho efetivo) foi utilizado. A injeção hidrodinâmica foi realizada aplicando 5 kPa por 10 segundos. O potencial de separação foi de 30 kV. Prop<sup>-</sup>: propanoato; Acet<sup>-</sup>: acetato; Carb<sup>-</sup>: carbonato; Form<sup>-</sup>: formiato.

Os sinais observados para o tratamento realizado em cubeta de quartzo (Figura 10A) apresentaram maior intensidade de pico que em cubeta de plástico (Figura 11B), especialmente para acetato, que se formou em concentração aproximadamente 5 vezes maior. O aumento na eficiência já era esperado, uma vez que as cubetas de

quartzo são transparentes em toda a região UV (T  $\ge$  99 % até 180 nm), possibilitando tanto a ocorrência de processos fotoquímicos (mediados, principalmente na região UV-C) quanto fotocatalíticos ( $\lambda$  = 367 nm) durante a etapa de irradiação. Por outro lado, as cubetas de plástico bloqueiam a radiação UV-C e UV-B (corte em aproximadamente,  $\lambda \le$  320 nm), inibindo a formação de radicais gerados pela fotólise UV nessa região do espectro, ou até pela clivagem direta do 1-propanol pela absorção de comprimentos de onda de alta energia. Apesar do baixo rendimento observado para propanoato e formiato no tratamento em cubeta de plástico, um aumento da concentração de acetato formado em meio de suspensão com concentração crescente de TiO<sub>2</sub> pode ser observado na Figura 11B, indicando uma modesta, mas, presente atividade fotocatalítica.

É importante notar que, embora seja bem documentada a oxidação de compostos orgânicos por sistema TiO<sub>2</sub>/UV,<sup>(20)</sup> a conversão fotocatalítica do 1-propanol aos correspondentes ácidos carboxílicos não apresentou rendimento favorável nas condições avaliadas (Figura 10B). Mesmo os processos fotoquímicos mais eficientes promovidos em comprimentos de onda curtos aos quais a cubeta de quartzo é transparente, representam apenas cerca de 10 % da conversão do 1-propanol em carboxilato após 30 minutos de irradiação. O bloqueio dos sítios ativos do TiO<sub>2</sub> pela adsorção de subprodutos da oxidação não parece ser relevante, pois a formação de acetato na cubeta de quartzo permaneceu constante (dentro do erro experimental) independentemente da concentração de TiO<sub>2</sub>. Reações incompletas limitadas pelo oxidante e/ou a formação de compostos neutros que não podem ser detectados por CE (como aldeídos ou mesmo CO<sub>2</sub>) são as explicações mais plausíveis do baixo rendimento observado.

67



Figura 11: (A) Efeito da concentração da suspensão de TiO<sub>2</sub> na degradação fotocatalítica de uma solução 1 mmol L<sup>-1</sup> de 1-propanol irradiada em cubeta de plástico para a) 50 mg L<sup>-1</sup>; b) 100 mg L<sup>-1</sup>; c) 250 mg L<sup>-1</sup>; d) 500 mg L<sup>-1</sup> e e) 750 mg L<sup>-1</sup> de suspensão de TiO<sub>2</sub>. (B) Áreas dos picos (médias das duplicatas de amostra) em função da concentração de TiO<sub>2</sub>. O tempo de irradiação UV foi de 30 minutos usando uma lâmpada de vapor de mercúrio. Os parâmetros experimentais do CE foram idênticos aos da Figura 10. Prop<sup>-</sup>: propanoato; Acet<sup>-</sup>: acetato; Carb<sup>-</sup>: carbonato; Form<sup>-</sup>: formiato.

Dado a baixa contribuição do TiO<sub>2</sub> na oxidação fotocatalítica de 1-propanol, a etapa seguinte consistiu em avaliar a influência da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no rendimento dos carboxilatos gerados fotoquimicamente. Considerando que a molécula de 1-propanol contém apenas um átomo de oxigênio em sua estrutura, a formação de espécies dioxigenadas tais como os ácidos carboxílicos e CO<sub>2</sub> só pode

ser efetuada com a adição de um átomo de oxigênio adicional. Assim, a presença de peróxido de hidrogênio como doador de oxigênio pode favorecer a geração dos correspondentes carboxilatos a partir do 1-propanol. Ademais, quando na presença de luz UV ( $\lambda = 185$  nm), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se dissocia formando radicais OH<sup>•</sup> altamente reativos,<sup>(7, 23)</sup> que são conhecidos por desempenhar um papel importante na oxidação de moléculas orgânicas (incluindo reações de Fenton catalisadas por metais de transição).

Dessa forma, o efeito da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no rendimento da degradação de 1-propanol foi investigado numa faixa de 0,05 a 2,0 % v/v de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para uma solução de 1-propanol 1,0 mmol L<sup>-1</sup> exposto à radiação UV por 10 minutos em cubeta de quartzo sem adição de suspensão de TiO<sub>2</sub> (Figura **12**A).



Figura 12: (A) Efeito da concentração de  $H_2O_2$  na degradação fotoquímica de uma solução 1 mmol L<sup>-1</sup> de 1-propanol na ausência de TiO<sub>2</sub> irradiado em cubeta de quartzo. a) 0,05% v/v; b) 0,1% v/v; c) 0,25% v/v; d) 0,5% v/v; e) 1,0% v/v; f) 2% v/v  $H_2O_2$ . (B) Área dos picos (média das duplicatas de amostra) em função da concentração de  $H_2O_2$ . O tempo de irradiação UV foi de 10 minutos utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio. Os parâmetros experimentais do CE foram idênticos aos da Figura 10. Prop<sup>-</sup>: propanoato; Acet<sup>-</sup>: acetato; Carb<sup>-</sup>: carbonato; Form<sup>-</sup>: formiato; PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>: fosfato; Mal<sup>-</sup>: malonato.

A irradiação na presença de  $H_2O_2$  apresentou rendimento significativamente maior em comparação ao tratamento utilizando somente TiO<sub>2</sub>, apresentando máximo de formação de acetato estimado em 350 µmol L<sup>-1</sup> para  $H_2O_2$  0,1 % v/v (Figura 12B), aproximadamente o sêxtuplo dos 57 ± 8 µmol L<sup>-1</sup> obtidos na presença de TiO<sub>2</sub> (considerando a média de todas as concentrações de TiO<sub>2</sub> avaliadas na Figura 10B).

O mesmo foi observado para propanoato e formiato que, a partir da adição de  $H_2O_2 0,5 \% v/v$ , apresentaram rendimento máximo e aproximadamente constante de 100 µmol L<sup>-1</sup> e 55 µmol L<sup>-1</sup>, respectivamente. O pico observado em t<sub>m</sub> = 1,6 ± 0,1 min foi atribuído à presença de PO4<sup>-3</sup> (fosfato), um estabilizante usualmente presente em soluções comerciais de peróxido de hidrogênio. Assim, como esperado, sua intensidade de pico aumentou proporcionalmente com a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De qualquer maneira, independente da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a presença de fosfato não prejudicou a separação dos demais carboxilatos, principalmente, se utilizado em baixas concentrações como observado nos eletroferogramas apresentados.

No entanto, o resultado mais surpreendente diz respeito à formação de malonato em t<sub>m</sub> = 2,2 ± 0,1 min, reação esta, favorecida na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, particularmente, em baixas concentrações, como indica a redução da concentração de malonato de 210 µmol L<sup>-1</sup> para 25 µmol L<sup>-1</sup> ao aumentar a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0,1 % v/v para 1 % v/v. A confirmação do malonato gerado durante tratamento fotoquímico foi realizado por *spiking* de uma solução padrão do ácido carboxílico à amostra irradiada, além da obtenção de espectros de massa após irradiação de uma solução 1-propanol 1 mmol L<sup>-1</sup> na presença de 0,5 % v/v em diferentes tempos de tratamento, como ilustrado na Figura 13.


Figura 13: Espectro de massas obtido de uma solução de 1-propanol 1 mmol L<sup>-1</sup> na presença de  $H_2O_2$  0,5 % após oxidação fotoquímica durante (A) 3 min; (B) 10 min; (C) 60 min. m/z 45: formiato, m/z 59: acetato, m/z 79: propionato e m/z 103: malonato.

Aparentemente, esta é a primeira vez que o malonato é identificado como um subproduto da reação fotoquímica/fotocatalítica do 1-propanol. Estudos complementares realizados por espectrometria de massas (não apresentados nessa tese de doutoramento) mostraram que malonato é o produto majoritário da oxidação fotoquímica de ácido propiônico 1 mmol L<sup>-1</sup> irradiado em função do tempo. Isso sugere que a síntese fotoquímica de malonato, na irradiação de 1-propanol, pode ocorrer a partir da formação de propanoato como intermediário de reação. Embora seja necessário estudo mais detalhado para elucidar o mecanismo de reação envolvido e a influência da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no seu rendimento, este processo poderia viabilizar uma alternativa mais simples e mais verde para a síntese de ácido malônico (ou malonato), frequentemente obtido a partir do ácido cloroacético (na presença de cianeto de sódio) ou por hidrólise de malonato de dietila.<sup>(32, 33)</sup>

Um perfil de rendimento semelhante foi observado para o tratamento de uma solução de 1-propanol 1 mmol L<sup>-1</sup> na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e suspensão de TiO<sub>2</sub> 250 mg L<sup>-1</sup>, na qual a formação de malonato se deu ao lado de outros carboxilatos, como apresentado na Figura 14.



Figura 14: (A) Efeito da concentração de  $H_2O_2$  na degradação fotocatalítica de uma solução 1 mmol L<sup>-1</sup> de 1-propanol em suspensão de TiO<sub>2</sub> 250 mg L<sup>-1</sup> irradiado em cubeta de quartzo. a) 0,05% v/v; b) 0,1% v/v; c) 0,25% v/v; d) 0,5% v/v; e) 1,0% v/v; f) 2% v/v  $H_2O_2$ . (B) Área dos picos (média das duplicatas de amostra) em função da concentração de  $H_2O_2$ . O tempo de irradiação UV foi de 10 minutos utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio. Os parâmetros experimentais do CE foram idênticos aos da Figura 10. Prop<sup>-</sup>: propanoato; Acet<sup>-</sup>: acetato; Carb<sup>-</sup>: carbonato; Form<sup>-</sup>: formiato; PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>: fosfato; Mal<sup>-</sup>: malonato.

Comparando os resultados acima com os da Figura 13, fica evidente que a presença de TiO<sub>2</sub> também não apresentou efeito catalítico significativo, vez que a geração de formiato é relativamente constante na faixa de 0,1 - 2,0 % v/v de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, independentemente da presença de TiO<sub>2</sub>, enquanto que a formação de propanoato exibe apenas um ligeiro crescimento em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,5 % v/v. No entanto, na presença de

TiO<sub>2</sub>, a formação de propanoato foi favorecida para as menores concentrações de  $H_2O_2$  (0,05 e 0,1 % v/v) por um fator de aproximadamente 2. Em relação ao malonato e acetato, embora a adição de  $H_2O_2$  tenha melhorado o rendimento dessas espécies (possibilitando inclusive a formação de malonato, se comparado ao tratamento utilizando somente TiO<sub>2</sub> - Figura 10), ainda assim foi observada redução na concentração estimada para ambos os carboxilatos, cujo máximo foi de 210 mmol L<sup>-1</sup> e 40 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente, para a concentração de  $H_2O_2$  0,1 % v/v (Figura 12B).

Outro parâmetro avaliado diz respeito à influência do tempo de irradiação UV no tipo e no rendimento dos carboxilatos gerados. A partir da oxidação fotoquímica de uma solução de 1-propanol 1,0 mmol L<sup>-1</sup> em soluções contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,5 % v/v, e irradiadas na ausência de TiO<sub>2</sub>, a Figura 15A e B ilustram, respectivamente, o conjunto de eletroferogramas obtidos e a correspondente curva de rendimento das espécies formadas em função do tempo de irradiação.

Os sinais de propanoato e formiato aumentaram entre o intervalo de 1 a 10 minutos, com diminuição do sinal em tempos mais longos, enquanto os sinais de acetato e malonato aumentaram no intervalo de até 30 minutos e, então, permaneceram quase constantes para tempos mais longos de irradiação. Na condição mais favorável de tratamento (t<sub>uv</sub> = 30 min), as concentrações de acetato e malonato formadas foram de aproximadamente 400 e 200 µmol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Considerando a quantidade de propanoato e formiato gerado nesse mesmo tempo (50 µmol L<sup>-1</sup> cada), a geração global dos ácidos carboxílicos é responsável por cerca de 70 % da concentração inicial de 1-propanol (definida em 1 mmol L<sup>-1</sup>). Os 30 % restantes podem ser atribuídos a aldeídos e/ou 1-propanol não reagido (espécies neutras não detectadas por CE-C<sup>4</sup>D), bem como CO<sub>2</sub> (oxidação total de 1-propanol).



Figura 15: (A) Efeito do tempo de irradiação UV na oxidação fotoquímica de uma solução 1 mmol L<sup>-1</sup> de 1-propanol na presença de  $H_2O_2 0,5 \% v/v$  (sem TiO<sub>2</sub>), irradiado em cubeta de quartzo. a) 1 min; b) 3 min; c) 5 min; d) 10 min; e) 15 min; f) 30 min; g) 60 min. (B) Área dos picos (média das duplicatas de amostra) em função do tempo. Os parâmetros experimentais do CE foram idênticos aos da Figura 10. Prop<sup>-</sup>: propanoato; Acet<sup>-</sup>: acetato; Carb<sup>-</sup>: carbonato; Form<sup>-</sup>: formiato; PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>: fosfato; Mal<sup>-</sup>: malonato.

Na tentativa de avaliar uma contribuição mais significativa do TiO<sub>2</sub>, a oxidação fotocatalítica de 1-propanol foi novamente realizada, porém, em meio a suspensão de TiO<sub>2</sub> 250 mg L<sup>-1</sup> e em função do tempo de irradiação (Figura 16). Todavia, os resultados apresentados mostraram um perfil de rendimento bastante similar dos

produtos formados em relação ao tratamento na ausência do semicondutor, com eficiência máxima de formação de propanoato e formiato (120 μmol L<sup>-1</sup> e 90 μmol L<sup>-1</sup>, respectivamente) obtida entre o intervalo de 1 a 10 minutos de irradiação, e de acetato de aproximadamente 400 μmol L<sup>-1</sup> (para UV = 30 min). Em relação à formação de malonato, o rendimento foi um pouco menor durante o tratamento na presença do semicondutor, com uma concentração aproximada de 150 μmol L<sup>-1</sup> para 30 minutos de irradiação, comparado aos 200 μmol L<sup>-1</sup> obtidos na ausência de TiO<sub>2</sub> e mesmo período de irradiação (Figura 15).



Figura 16: (A) Efeito do tempo de irradiação UV na oxidação fotoquímica de uma solução 1 mmol L<sup>-1</sup> de 1-propanol na presença de  $H_2O_2 0,5 \% v/v + TiO_2 250 mg L^{-1}$ , irradiado em cubeta de quartzo. a) 1 min; b) 3 min; c) 5 min; d) 10 min; e) 15 min; f) 30 min; g) 60 min. (B) Área dos picos (média das duplicatas de amostra) em função do tempo. Os parâmetros experimentais do CE foram idênticos aos da Figura 10. Prop<sup>-</sup>: propanoato; Acet<sup>-</sup>: acetato; Carb<sup>-</sup>: carbonato; Form<sup>-</sup>: formiato; PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>: fosfato; Mal<sup>-</sup>: malonato.

### 4.1.3. Comparação dos resultados obtidos para a oxidação fotoquímica e

### fotocatalítica de 1-propanol nas condições estudadas

Para resumir os resultados mais relevantes na oxidação fotoquímica do 1propanol, uma seleção de eletroferogramas registrados em diferentes condições experimentais foi agrupada numa mesma escala, e apresentada na Figura 17A (para cubeta de quartzo) e Figura 17B (para cubeta de plástico, bloqueando UV-C e UV-B). Comparação das intensidades dos picos confirma que a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à solução irradiada aumentou a geração de todos os carboxilatos identificados, especialmente sob irradiação UV-C e UV-B. A contribuição de TiO<sub>2</sub>, restrita ao aproveitamento da região UV-A em cubeta de plástico (Figura 17B), foi praticamente nula, não sendo observado formação de carboxilato fotocatalítico mensurável, resultado este surpreendente, vez que sua contribuição na região UV-A era esperada. Aparentemente, as reações fotoquímicas prevalecem sobre os processos de transferência de carga na interface do fotocatalisador envolvendo lacunas e elétrons fotogerados, que envolvem etapas como a adsorção do álcool em TiO<sub>2</sub>, oxidação do álcool ativado por lacunas e/ou espécies radicalares, transferência de elétrons para o oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e dessorção dos produtos de reação.<sup>(23)</sup> Além disso, problemas relacionados à turbidez e/ou adsorção dos produtos nas partículas em suspensão podem ser uma justificativa adicional, ainda que não conclusiva, para o baixo rendimento observado.

A formação fotoquímica de malonato via contribuição UV-A não foi observada para nenhuma das condições estudadas (p. ex., adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ou na combinação de ambos), o que sugere um mecanismo de oxidação associado à radiação na região UV-B e/ou UV-C, como demonstrado ao se utilizar cubetas de quartzo durante o tratamento (Figura 12). Sua formação a partir de 1-propanol pode ser de interesse prático, visto que o ácido málico é um importante precursor na indústria química, por exemplo, para a produção de polímeros biodegradáveis.



Figura 17: Eletroferogramas para a degradação fotoquímica/fotocatalítica de uma solução 1-propanol 1 mmol L<sup>-1</sup> em cubetas (A) de quartzo e (B) de plástico durante 10 minutos sob luz UV. a) Solução padrão de 0,1 mmol L<sup>-1</sup> de ácidos carboxílicos (propiônico, acético e fórmico) em água; b) 1-propanol em água; c) 1-propanol em suspensão de TiO<sub>2</sub> 250 mg L<sup>-1</sup>; d) 1-propanol em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 0,50 % (v/v); e e) 1-propanol em suspensão de TiO<sub>2</sub> 250 mg L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,50 % (v/v). Prop<sup>-</sup>: propanoato, Acet<sup>-</sup>: acetato, Carb<sup>-</sup>: bicarbonato, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>: fosfato (estabilizador presente na solução estoque de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Form<sup>-</sup>: formiato e Mal<sup>-</sup> : malonato. Os parâmetros experimentais do CE foram idênticos aos da Figura 10.

## 4.2. Avaliação do sistema LED-UV/TiO<sub>2</sub> na oxidação fotocatalítica do sistema modelo azul de metileno

Os estudos apresentados a seguir tratam da utilização do dispositivo de irradiação por LED-UV como fonte de irradiação alternativa, em substituição à lâmpada de vapor de mercúrio utilizada em trabalho anterior. Para condução destes estudos, optou-se por utilizar uma espécie que possibilitasse o monitoramento por espectrofotometria de absorção molecular. Assim, visando simular a decomposição de matéria orgânica pelo reator por irradiação LED-UV, escolheu-se o corante azul de metileno (A.M.), por apresentar elevada absortividade molar ( $\mathcal{E}_{exp} = 50500 \text{ LmoL}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 660 \text{ nm}$ ), o que confere ao composto uma intensa coloração azul e permite avaliar de maneira prática, seu descoramento em função do tratamento fotocatalítico. Inicialmente, avaliou-se a influência do tempo de irradiação UV no descoramento de uma solução de A.M. 1x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> em meio de suspensão de TiO<sub>2</sub> 250 mg L<sup>-1</sup> (pH~2) após tratamento fotocatalítico por LED-UV, cujo resultado está apresentado na Figura 18.



Figura 18: Avaliação da degradação fotocatalítica de uma solução de azul de metileno 10 µmol L<sup>-1</sup> em função do tempo de irradiação por UV-LED no reator da Figura 6 usando cubeta de poliestireno. Condições: Suspensão de TiO<sub>2</sub> 250 mg L<sup>-1</sup>; HNO<sub>3</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup> (pH ~ 2). Soluções filtradas em membrana porosa de 0,45 µm antes da medição de absorbância.

Como se verifica, o tratamento fotocatalítico por irradiação LED-UV apresentou resultados muito satisfatórios, sendo suficientes 2 minutos para atingir um valor de absorbância próximo a zero. No entanto, é imprescindível que após etapa de irradiação seja feita a remoção da suspensão coloidal de TiO<sub>2</sub> adicionado à amostra, vez que a presença do material particulado acarreta problemas relacionados ao espalhamento e/ou bloqueio da radiação incidente, implicando em medidas imprecisas durante a determinação analítica. Para isso, um filtro de membrana de celulose, com porosidade média de 0,45 µm, em forma de cartucho com conector LuerLok adaptável a seringa descartável mostrou-se mais prático que a centrifugação e suficientemente efetivo, a despeito da não eliminação das partículas coloidais mais finas por estes procedimentos, ao observar boa compensação desse efeito residual ao preparar um branco nas mesmas condições da amostra (suspensão de TiO<sub>2</sub> em meio de HNO<sub>3</sub>).

Porém, foi observado que ao remover as partículas de TiO<sub>2</sub> por filtração, ocorre uma retenção, parcial e dependente de pH, de moléculas do corante na membrana celulósica. Estudos evidenciaram que a adsorção do azul de metileno pelo filtro é minimizada quando a solução é preparada em meio ácido e que a parcela relativa de moléculas retidas é tanto menor quanto maior a concentração do corante (comportamento este justificado pela saturação dos sítios de adsorção da membrana seguindo uma isoterma de adsorção). Assim, para uma solução de A.M. 1x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-</sup> <sup>1</sup>, preparada em meio de HNO<sub>3</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup> (sem adição de TiO<sub>2</sub>), a absorbância da solução não filtrada, corresponde a um valor de 0,51 (n = 4, $\lambda$  = 660). Após filtração da solução, o valor obtido decai a 0,41, com perda estimada de aproximadamente 19,6 % (Figura 19).



Figura 19: Efeito da variação do sinal em decorrência da adsorção de azul de metileno na membrana de filtro de celulose após etapa de filtração. Solução de A.M 1x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> na ausência de suspensão de TiO<sub>2</sub>. com pH ajustado em aproximadamente 2.

Outro fator também avaliado envolve a posição da fonte de radiação em relação ao recipiente com a amostra. Visando melhor aproveitamento da radiação emitida pelo

LED, uma solução de A.M. 2x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> em meio de suspensão de TiO<sub>2</sub> 250 mg L<sup>-1</sup> (pH~2) foi exposta à irradiação UV em duas distintas posições: i) irradiação lateral (Figura 20a); ii) irradiação vertical ascendente (Figura 20b). Depois de irradiadas, todas as amostras foram submetidas à etapa de filtração por membrana de celulose 0,45 μm.



Figura 20: Avaliação da posição de irradiação na degradação fotocatalítica de uma solução de azul de metileno 2x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. (a): Irradiação lateral da amostra; (b): Irradiação vertical da amostra com o dispositivo LED-UV posicionado na parte inferior do recipiente. Demais condições foram iguais às da Figura 18.

A alteração da posição de irradiação da amostra resultou em pequeno melhoramento da atividade fotocatalítica. O tratamento da amostra por irradiação na região lateral do recipiente de poliestireno, ou seja, com o feixe emitido orientado horizontalmente em relação à cubeta, propicia uma distribuição menos uniforme dos fótons incididos, pois estes não atingem a região inferior da solução. Para amostras do corante irradiadas por um curto período de tempo (p. ex., 2 minutos) sem convecção, a coloração azulada persistia na parte inferior do recipiente, enquanto o

seio da solução (região central do recipiente de poliestireno) já apresentava descoramento.

Entretanto, guando a cubeta foi posicionada sobre o dispositivo LED-UV (irradiação vertical ascendente), embora uma melhor distribuição dos fótons incididos por todo o volume da amostra sob tratamento foi obtida (o descoramento era homogêneo), apenas uma melhora modesta na eficiência de degradação foi observada após um e dois minutos de irradiação (Figura 20a). Embora nessa posição, possa ocorrer pequena atenuação da radiação ao longo do percurso ótico (p. ex., por espalhamento de luz, vez que quantidade maior de partículas de TiO<sub>2</sub> suspensas recebe o feixe incidente), tal condição, aparentemente, não ocasionou diminuição na eficiência fotocatalítica e foi mantido para os demais experimentos. Ademais, a aplicação de convecção (além da leve convecção térmica), por exemplo, mediante bastão giratório ou borbulhamento de ar sintético pode vir a acelerar um pouco mais a fotodegradação para ambas as posições de irradiação. Na irradiação lateral, eliminaria o acúmulo de material não irradiado no fundo da cubeta; na irradiação vertical ascendente, impediria a sedimentação de partículas maiores que restringem a passagem de radiação (ainda que não tenha sido observada sedimentação de partículas na ausência de convecção mecânica durante o período de irradiação). Embora seja uma avaliação preliminar, os resultados obtidos para a degradação de A.M se mostraram promissores para o sistema por irradiação LED-UV, quando comparados a outros trabalhos da literatura que demonstraram a decomposição do corante azul de Metileno utilizando lâmpada de vapor de mercúrio.<sup>(119, 120)</sup>

# 4.3. Oxidação fotoquímica de etanol usando sistema LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como estratégia alternativa de derivatização para análise por eletroforese capilar

Confirmada a viabilidade de tratamento fotocatalítico do composto modelo azul de metileno utilizando o sistema LED-UV, empregou-se então o processo de irradiação UV como ferramenta de derivatização fotoquímica para análise por eletroforese capilar. Como já discutido, a determinação de álcoois primários (espécies neutras e, portanto, não suscetíveis à separação convencional por CZE), pode ser conduzida após a sua conversão (p. ex., química ou eletroquímica) em espécies carregadas como ácidos carboxílicos dissociáveis.<sup>(80, 113)</sup> A oxidação de álcoois primários pode produzir, além dos respectivos ácidos, CO<sub>2</sub> e produtos intermediários da oxidação incompleta, tais como aldeídos e ácidos de menor cadeia. Tanto a identidade dos produtos como a eficiência de produção de cada um deles, são dependentes da via e condições de oxidação utilizada. Para oxidação química, por exemplo, o processo é influenciado por parâmetros como agente oxidante, tempo, temperatura, pH do meio e outros. Já para a oxidação eletroquímica, parâmetros como material do eletrodo, pH do meio, tempo e potencial de oxidação são os de maior importância.<sup>(121)</sup>

Nesse aspecto, a oxidação fotoquímica por irradiação LED-UV pode também se mostrar uma alternativa versátil de derivatização aos métodos já propostos, já que requer instrumentação simples e acessível, além da baixa adição de reagentes ao meio reacional, sendo, na maioria dos casos, utilizado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e/ou catalisadores heterogêneos como o TiO<sub>2</sub> para essa finalidade. Embora a utilização de processos fotoquímicos como etapa alternativa de pré-processamento de amostra

(particularmente, na degradação de matéria orgânica) já tem sido explorada,<sup>(37, 58)</sup> sua aplicação em processos de derivatização de compostos neutros para posterior determinação por eletroforese capilar foi proposta e investigada pela primeira vez nesta tese. No entanto, uma vez que a utilização de TiO<sub>2</sub> não apresentou resultados satisfatórios para a degradação de 1-propanol, optou-se por removê-lo nessa segunda etapa do trabalho, sendo os experimentos apresentados a seguir conduzidos somente na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidande auxiliar.

#### 4.3.1. Avaliação do eletrólito de corrida (BGE)

Como primeiro passo para avaliar a viabilidade da oxidação fotoquímica de álcoois combinada à CE-UV, a escolha do BGE mais adequado para a separação e determinação das espécies formadas foi realizada. Para isso, como já discutido, fatores como pKas e mobilidades eletroforéticas dos ácidos carboxílicos/carboxilatos gerados após o tratamento fotoquímico (p. ex. íons acetato e formiato), pH, composição e concentração do BGE (que influenciam no tempo total de análise e sensibilidade da etapa de detecção) foram tomados como referência.

Além disso, por ser o detector por absorção no UV o sistema de detecção mais frequentemente disponível para CE, e porque as espécies de interesse não possuem absorção significativa na região UV-Vis, a escolha de ácido benzóico (BA, pKa = 4,2), como co-íon para compor o eletrólito de corrida se justifica por sua característica cromófora, com alta absortividade molar, a saber, log  $\varepsilon$  = 2,96 em  $\lambda$  = 214 nm. Além de viabilizar a detecção indireta dos ácidos alifáticos orgânicos, a presença de ácido benzoico no BGE, também fornece um aumento modesto na resolução, dado que sua mobilidade eletroforética (-33,6 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)<sup>(122)</sup> é relativamente próxima aos dos carboxilatos-alvo.<sup>(123)</sup> Porém, uma limitação diz respeito à baixa sensibilidade do método nesse tipo de análise (indireta), o que representa aumento do LOD, podendo dificultar a determinação de etanol pela metodologia proposta, em matrizes que apresentam baixas concentrações do analito.

Levando em consideração os parâmetros mencionados acima, o BGE selecionado foi composto por uma mistura de histidina (His)/ácido benzoico (BA), que, em solução, fornece pH em torno de 6, valor este, suficientemente acima do pKa dos ácidos carboxílicos (pKa =  $\sim$ 4,7) gerados após etapa de derivatização fotoquímica e, portanto, garantindo que as espécies formadas estejam majoritariamente desprotonadas.

Por último, o EOF foi revertido pela adição de 0,2 mmol L<sup>-1</sup> de CTAB ao BGE, pois, em pH 6,1 (para o tampão HIS/BA) o EOF em direção ao eletrodo negativo (catodo), não tem velocidade suficiente para arrastar os carboxilatos ao detector, vez que, estes, migram com velocidade maior em direção ao eletrodo positivo (anodo). Com a inversão do EOF tanto os carboxilatos carregados negativamente como o próprio fluxo eletrosmótico se deslocam no mesmo sentido, reduzindo assim o tempo de separação. Vale ressaltar que eletrólitos semelhantes contendo BA como cromóforo aniônico, foram previamente relatados na literatura.<sup>(124, 125)</sup>

Assim, a otimização da composição do BGE foi avaliada, considerando os tempos de migração e resolução (largura de pico) dos carboxilatos-alvo. Para isso, uma solução padrão contendo 200 µmol L<sup>-1</sup> dos possíveis carboxilatos presentes após derivatização fotoquímica (formiato, acetato e propanoato) foram selecionados para esse estudo. A separação foi realizada após injeção no capilar durante 10 s (1 psi) e aplicando um potencial de separação de 30 kV. Primeiramente, o efeito da

concentração de His (Figura 21A e B), foi avaliado na faixa de 10 a 50 mmol L<sup>-1</sup>, fixando a concentração de BA em 15 mmol L<sup>-1</sup>.



Figura 21: (A) Efeito da concentração de His no tempo de migração para a separação de propanoato, formiato e acetato, todos em concentração de 200 μmol L<sup>-1</sup>, para His a) 10; b) 15; c) 20; d) 25; e) 30 mmol L<sup>-1</sup>. B) Áreas de pico (média realizada em duplicata) em função da concentração de histidina. Ácido benzoico (BA) 15 mmol L<sup>-1</sup> e CTAB 0,2 mmol L<sup>-1</sup>. Condições: capilar de sílica de 50 μm d.i. e 60 cm de comprimento (50 cm comprimento efetivo); injeção hidrodinâmica por aplicação de 1 psi durante 10 s; potencial aplicado de 30 kV. 1) Formiato; 2) Acetato; 3) Propanoato.

Como pode ser visto, o aumento da concentração de His resultou numa pequena diminuição no tempo de migração (aproximadamente, 10 %) para acetato e

propanoato, efeito que atingiu platô a 30 mmol L<sup>-1</sup>, e com tempo total de análise inferior a 3 minutos. Paralelamente, considerando os eletroferogramas da Figura 21A, fica evidente que a separação entre os carboxilatos-alvo investigados pode ser realizada em amostras reais, vez que resolução adequada para a separação das espécies foi obtida, principalmente, a partir de His 20 mmol L<sup>-1</sup>.

O efeito da concentração de ácido benzoico no tempo de migração também foi investigado numa faixa de 5 a 25 mmol L<sup>-1</sup>, para uma concentração de His fixada em 30 mmol L<sup>-1</sup>, para a qual os eletroferogramas correspondentes e a respectiva curva de tendência estão apresentados na Figura 22A e B. É observado que concentrações crescentes do cromóforo produziram aumentos significativos no tempo de migração de todas as espécies. Esse aumento pode ser justificado considerando o pH do eletrólito de corrida que diminui consideravelmente (de pH 6,8 para 5,5) na faixa de BA 5 mmol L<sup>-1</sup> a 25 mmol L<sup>-1</sup>, com base em cálculo teórico realizado pelo simulador PeakMaster<sup>(R)</sup>.<sup>(109)</sup> Essa variação de pH influencia na diminuição da mobilidade do EOF, e, portanto, na velocidade das espécies em solução (maior tempo de migração). Dessa forma, para a sequência de experimentos, a composição do BGE foi definida em 30 mmol L<sup>-1</sup> His, 15 mmol L<sup>-1</sup> de ácido benzóico e 0,2 mmol L<sup>-1</sup> de CTAB.



Figura 22: (A) Efeito da concentração de ácido benzoico (BA) no tempo de migração para a separação de propanoato, formiato e acetato, todos em concentração de 200  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> para BA a) 5; b) 10; c) 15; d) 20; e) 25 mmol L<sup>-1</sup>. B) Áreas de pico (média realizada em duplicata) em função da concentração de BA. Histidina 30 mmol L<sup>-1</sup> e CTAB 0,2 mmol L<sup>-1</sup>. Um capilar de sílica de 50  $\mu$ m d.i. e 60 cm de comprimento (50 cm comprimento efetivo) foi utilizado. Injeção hidrodinâmica foi realizada aplicando 1 psi durante 10 s. Potencial de 30 kV foi aplicado para a separação. 1) Formiato; 2) Acetato; 3) Propanoato.

Por outro lado, ao avaliar as áreas dos picos em função da concentração de histidina e de ácido benzoico (Figura 23A e B, respectivamente), foi observado que o aumento da concentração de His no BGE, também resultou em diminuição significativa nas áreas dos ácidos selecionados. Por exemplo, para o ânion acetato foi

estimada redução aproximada de 38 % ao variar a concentração de His de 10 mmol L<sup>-1</sup> <sup>1</sup> para 30 mmol L<sup>-1</sup>. Esse decréscimo se mostrou um pouco mais acentuado se comparado à concentração de His 50 mmol L<sup>-1</sup> (~ 45 %). Em relação ao formiato e propanoato, a redução da área nessa mesma concentração foi estimada em 42 % e 55 %, respectivamente. Já para o ácido benzoico, da mesma forma ao que foi observado para a histidina (Figura 23A), obteve-se correspondente diminuição da área do pico dos ácidos carboxílicos com o aumento da concentração de BA (Figura 23B). Assim, a fim de obter um compromisso entre as duas condições (área do pico e tempo de migração), o BGE composto por His 30 mmol L<sup>-1</sup> e BA 15 mmol L<sup>-1</sup>, com adição de CTAB 0,2 mmol L<sup>-1</sup> foi selecionado e usado para os experimentos posteriores.



Figura 23: (A) Efeito da concentração de His e (B) ácido benzoico na área de pico para a separação de propanoato, formiato e acetato, todos em concentração de 200 µmol L<sup>-1</sup> (média das áreas realizada em duplicata). Os parâmetros experimentais do CE foram idênticos aos da Figura 21.

## 4.3.2. Avaliação dos parâmetros experimentais na oxidação fotoquímica de etanol utilizando o sistema LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Definida a composição do BGE, a etapa posterior foi direcionada quanto à viabilidade da derivatização fotoquímica de etanol em acetato (carboxilato de maior

rendimento esperado), avaliando, também, a possível formação de produtos secundários gerados nessa etapa (p. ex. formiato), que poderiam implicar numa limitação ao método por irradiação LED-UV proposto. Para isso, a oxidação fotoquímica de uma solução de etanol 1 mmol L<sup>-1</sup> na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 % v/v foi realizada usando o dispositivo LED-UV. Após etapa de irradiação UV (15 minutos), uma alíquota da solução tratada foi transferida para um vial e, então, injetada no eletroforese capilar. Os resultados estão apresentados na Figura 24.



Figura 24: Avaliação da oxidação fotoquímica de uma solução de etanol 1 mmol L<sup>-1</sup> em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 % v/v (a) sem irradiação (branco) e b) com irradiação pelo sistema LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condições: BGE, His 30 mmol L<sup>-1</sup>, BA 15 mmol L<sup>-1</sup> e CTAB 0,2 mmol L<sup>-1</sup> (inversor de fluxo); tempo de irradiação UV, 15 minutos; capilar de sílica de 50 µm (d.i.) e 60 cm de comprimento (50 cm de comprimento efetivo); injeção hidrodinâmica a 1 psi durante 10 segundos; potencial aplicado, 30 kV. 1) Acetato; 2) H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Comparando os eletroferogramas antes e após etapa de derivatização fotoquímica, verifica-se que, das espécies detectáveis (formiato, acetato e propanoato), somente o pico do acetato ( $t_m = 2,4 \pm 0,1$  min) foi observado como produto da oxidação fotoquímica de etanol. Esse resultado viabiliza a utilização do método por irradiação LED-UV como tratamento alternativo para a derivatização fotoquímica de compostos neutros. Ademais, dentre as espécies determinadas anteriormente, formiato também poderia ser esperado como subproduto de oxidação

fotoquímica, ainda que em menor rendimento. No entanto, nas condições estabelecidas, não foi observado nenhum pico relativo à formação de formiato, subproduto este que, se formado durante a irradiação, não alcançou o LOD do método. Quanto ao propanoato, sua formação não era esperada, se considerada a estrutura do etanol, que apresenta cadeia carbônica inferior ao carboxilato em questão.

Confirmada a derivatização fotoquímica de etanol, a etapa seguinte foi direcionada à otimização experimental dos principais parâmetros que afetam a formação de acetato, como, por exemplo, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o tempo de irradiação UV e o pH. Assim, o efeito da adição de peróxido de hidrogênio (oxidante auxiliar) durante a oxidação fotoquímica de etanol foi avaliado utilizando o sistema LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

É reconhecido que sob radiação UV, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é decomposto para a geração de radicais OH•, espécie radicalar reativa que viabiliza a reação fotoquímica.<sup>(7, 23)</sup> Assim, para avaliar o efeito da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, soluções padrões de etanol 1 mmol L<sup>-1</sup> na presença de diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0, 0,15, 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 % v/v) e HCl 1 mmol L<sup>-1</sup> foram colocadas em uma cubeta de quartzo e expostas à irradiação LED-UV durante 15 minutos. Então, após o tratamento, as soluções irradiadas foram analisadas por CE-UV e os eletroferogramas obtidos correspondentes estão apresentados na Figura 25A.

Além da formação de acetato após etapa de irradiação ( $t_m = 2,4 \pm 0,1 min$ ), foi observado o surgimento de outros dois picos em 1,8 ± 0,1 min e 2,8 ± 0,1 min, atribuídos aos íons Cl<sup>-</sup> e H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, respectivamente. O primeiro corresponde à presença de HCl adicionado ao meio reacional para favorecer a conversão fotoquímica de etanol. Já o fosfato (no caso, presente como dihidrogenofosfato, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, devido ao

pH do BGE) é um aditivo comum em soluções comerciais de peróxido de hidrogênio (como já discutido anterioremente), sendo, também visível que seu crescimento é proporcional à concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado à solução, como observado nos eletroferogramas da Figura 25A. Ademais, para maior clareza da influência desse oxidante auxiliar na oxidação fotoquímica de etanol, na Figura 25B apresenta-se os resultados obtidos em função das áreas correspondentes ao pico do acetato em função da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Figura 25: (A) Eletroferogramas correspondentes a oxidação fotoquímica de uma solução de etanol 1 mmol L<sup>-1</sup> em função da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em a) 0; b) 0,5 % v/v; c) 1 % v/v; d) 2 % v/v; e) 3 % v/v. (B) Área dos picos (média em triplicata) em função da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As condições de análise foram idênticas aos da Figura 24. 1) cloreto; 2) Acet<sup>-</sup>; 3) H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

É possível concluir que a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> possui significativa influência sobre a oxidação fotoquímica do etanol. Essa conclusão se torna ainda mais evidente se o primeiro ponto da curva for tomado como referência, visto que a irradiação de uma solução de etanol 1 mmol L<sup>-1</sup> foi conduzida na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 25A-a) e não foi detectada a formação do carboxilato correspondente. O aumento na conversão de etanol a acetato é observado até concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> próxima a 0,5 % v/v, acima da qual a quantidade de peróxido na amostra não representa mais um fator limitante, sendo observado então um rendimento de acetato aproximadamente constante ao longo da curva. Baseado nestes dados, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 % v/v foi selecionada para os demais experimentos, vez que a mesma apresentou conversão fotoquímica mais estável e reprodutível de etanol em acetato (RSD de 3,7 % para n = 3).

Embora o mecanismo de reação que descreve a formação de acetato a partir da oxidação fotoquímica de etanol em meio de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não esteja totalmente esclarecido, está bem estabelecida na literatura a formação do radical  $\alpha$ hidroxietilperoxil como precursor da reação.<sup>(126, 127)</sup> No entanto, o estágio inicial da reação ocorre através da formação dos chamados carbonos centrais radicalares, espécies formadas a partir da abstração de um átomo de hidrogênio por radicais OH• formados em solução, cujo ataque ocorre, preferencialmente, no carbono C-1 da molécula de etanol (CH<sub>3</sub>C•HOH), com constante de velocidade estimada em  $k = 1,9x10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}.^{(126)}$ 

A reação desse intermediário com oxigênio dissolvido em solução leva à formação do radical denominado α-hidroxietilperoxil que, por sua vez, dependendo das condições do meio (p. ex., pH, concentração de radicais OH<sub>2</sub>• e O<sub>2</sub>•-), resulta na formação de acetaldeído (produto majoritário) e ácido acético como produtos de

reação. Estudos envolvendo radiólise de pulso de etanol em meio aquoso (saturado em  $O_2$ ) reportaram que a rota de formação do ácido acético é favorecida tanto a partir de um mecanismo de reação bimolecular do radical  $\alpha$ -hidroxietilperoxil quanto na sua reação com radicais  $O_2^{\bullet-}$ .<sup>(127)</sup>

Além da presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante auxiliar, o tempo de irradiação UV também influencia diretamente a formação de acetato e, portanto, foi aqui avaliada. Para isso, uma solução de etanol 1 mmol L<sup>-1</sup> na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 % v/v foi colocada em uma cubeta de quartzo e irradiada por diferentes períodos. As áreas dos picos de acetato, correspondentes ao etanol após tratamento UV, são apresentadas em função do tempo de irradiação na Figura 26.



Figura 26: (A) Eletroferogramas correspondentes a oxidação fotoquímica de uma solução de etanol 1 mmol L<sup>-1</sup> em função do tempo de irradiação UV para a) 0; b) 5; c) 10; d) 15; e) 30 e f) 90 min. (B) Área dos picos (média em triplicata) em função do tempo de irradiação. As demais condições de análise foram idênticas aos da Figura 24. 1) cloreto; 2) Acetato; 3)  $H_2PO_4^{-}$ .

Como pode ser observado, a presença da radiação UV é necessária para promover a conversão de etanol em acetato, visto que uma formação detectável desse carboxilato não foi observada no experimento controle, realizado na ausência de radiação UV com a solução tratada em repouso durante 15 minutos (Figura 26A-a). Além disso, também é observado que a conversão fotoquímica de etanol aumentou com o tempo de tratamento. Isso fornece uma estratégia simples para o ajuste dos parâmetros de reação para melhorar o LOD ou, no extremo oposto, determinar concentrações de etanol elevadas sem necessidade de diluição. No entanto, a utilização de longos tempos de tratamento se torna uma limitação para o método para uso rotineiro, vez que a frequência analítica é fortemente comprometida. Dessa forma, a fim de se obter um compromisso entre eficiência e frequência analítica, o tempo de tratamento de 15 minutos foi escolhido para os experimentos subsequentes.

Por último, a influência do pH na oxidação fotoquímica de etanol também foi avaliada. Para isso, soluções padrão de etanol 1 mmol L<sup>-1</sup> contendo 2 % v/v de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram preparadas em meio ácido (HCl 1 mmol L<sup>-1</sup>), meio alcalino (NaOH 1 mmol L<sup>-1</sup>) e sem adição de eletrólito (controle), sendo todas as amostras submetidas à irradiação por 15 minutos. Os resultados obtidos (área do pico) correspondentes ao acetato gerado em cada condição após etapa de irradiação estão mostrados na Figura 27.



Figura 27: Influência do pH na oxidação fotoquímica de etanol 1 mmol L<sup>-1</sup> em meio ácido, neutro e alcalino. As demais condições de análise foram idênticas aos da Figura 24.

Nas condições avaliadas foi observado um rendimento muito maior de ácido acético/acetato para amostras submetidas à irradiação em meio ácido (pH  $\approx$  3) ou em

água que em meio alcalino (pH ≈11). Uma provável justificativa para o resultado observado está na desprotonação do radical α-hidroxietilperoxil (precursor gerado durante oxidação fotoquímica) que é favorecida em meio alcalino, obtendo-se como produto de reação majoritário, acetaldeído e OH<sub>2</sub>•.<sup>(127)</sup> Esse último, por possuir coeficiente de absorção molecular significativamente maior comparado ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em  $\lambda = 367 \text{ nm}$ ,<sup>(23)</sup> afeta a fração de luz absorvida pelo próprio peróxido molecular, podendo limitar a eficiência na oxidação fotoquímica do etanol.

Por outro lado, embora a diferença no rendimento do tratamento com e sem adição de ácido tenha sido pequena, experimentos adicionais mostraram que a presença de HCl favorece, particularmente, a oxidação fotoquímica em concentrações de etanol a partir de 1 mmol L<sup>-1</sup>, com melhora considerável na linearidade e repetibilidade das digestões. Assim, HCl 1 mmol L<sup>-1</sup> foi selecionado para os experimentos posteriores visando melhor correlação dos pontos na construção da curva de calibração para a etapa de determinação quantitativa de etanol.

Como demostrado em outro trabalho, a degradação fotoquímica de álcoois primários (p. ex. 1-propanol) usando lâmpadas de mercúrio de alta pressão (e, especialmente na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pode não apenas levar à formação dos ácidos orgânicos correspondentes, mas, também, levar a formação de outros subprodutos tais como aldeídos, ácidos carboxílicos de cadeia mais curta que a inicial (p. ex. formiato) e CO<sub>2</sub>.<sup>(128, 129)</sup> Essa questão é particularmente importante para a determinação de etanol em bebidas, pois a presença de formiato pode indicar contaminação de metanol (formado como subproduto durante o processo de fermentação). Além disso, acetato é um dos produtos formados após a fotooxidação do 1-propanol e, portanto, pode ser uma limitação ao método por irradiação UV, se presente em quantidades significativas na amostra. Dessa forma, visando determinar

os produtos da reação observáveis por CE, soluções padrão contendo 1 mmol L<sup>-1</sup> de cada álcool (metanol, etanol e 1-propanol) na presença de 2 % v/v de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 1 mmol L<sup>-1</sup> de HCl foram irradiadas durante 15 minutos e os resultados obtidos estão mostrados na Figura 28.



Figura 28: Eletroferogramas correspondentes a oxidação fotoquímica de uma solução 1 mmol L<sup>-1</sup> de etanol, metanol e 1-propanol usando o sistema LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (a): H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 % v/v em HCl 1 mmol L<sup>-1</sup> (branco); (b): solução de etanol 1 mmol L<sup>-1</sup>; (c): solução de 1-propanol 1 mmol L<sup>-1</sup>; e (d): solução de metanol 1 mmol L<sup>-1</sup>. As demais condições de análise foram idênticas aos da Figura 24. 1) Cl<sup>-</sup>, 2) formiato 3) acetato, 4) H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> e 5) propanoato.

O eletroferograma do "branco" (solução contendo HCl 1 mmol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,5 % v/v) apresentou picos em 1,8 ± 0,1 minutos e 2,8 ± 0,1 minutos, atribuídos aos íons Cl<sup>-</sup> e H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, respectivamente, como já discutidos anteriormente. A oxidação fotoquímica de metanol 1 mmol L<sup>-1</sup> nas condições otimizadas resultou em um pico em 2,2 minutos (Figura 28b), que foi atribuído ao formiato. Como discutido, esse resultado é particularmente interessante para a determinação indireta de metanol, vez que sua presença em uma amostra real, não afetaria a aplicação do método para a

determinação de etanol (acetato não é formado a partir da oxidação fotoquímica de metanol), condição confirmada pelo eletroferograma obtido na Figura 28d.

Por outro lado, a oxidação fotoquímica de uma solução de 1-propanol 1 mmol L<sup>-</sup> <sup>1</sup> (Figura 28d), produziu, além do propanoato (com tempo de migração próximo ao H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> - Figura 28d-5), outros carboxilatos tais como formiato e acetato, mostando semelhança entre o resultado sob irradiação UV-A e o que foi reportado para a oxidação fotoquímica de 2-propanol em fase aquosa sob irradiação UV-C com lâmpada de mercúrio.<sup>(130)</sup> Embora as evidências obtidas sugiram a necessidade de experimentos adicionais para processar amostras contendo quantidades significativas de 1-propanol, não se espera que este álcool seja encontrado acima de níveis de traço em bebidas alcoólicas.<sup>(131)</sup>

## 4.3.3. Aplicação do método de oxidação fotoquímica LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a derivatização e determinação de etanol em amostras reais

A determinação quantitativa de etanol em bebidas compreendeu a oxidação fotoquímica com o sistema LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e posterior separação e detecção de acetato via CE-UV. Assim, curvas de calibração a partir de soluções padrão de ácido acético e etanol (após irradiação UV por 15 minutos) foram construídas para o intervalo avaliado de 0,1 a 2,0 mmol L<sup>-1</sup> na presença de 1 mmol L<sup>-1</sup> de HCl e 2 % v/v de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 29). Como pode ser observado, o método forneceu sensibilidade de 1730 ± 20 AU mmol<sup>-1</sup> L (n = 3; R<sup>2</sup> = 0,999), para a solução de etanol irradiada, com limite de detecção calculado (LOD) de 50 µmol L<sup>-1</sup> (3 $\sigma$ ). Na Figura 29 também é possível visualizar a curva de calibração obtida sob condições idênticas, porém, para uma solução padrão de ácido acético. A comparação da inclinação obtida, de

10430 ± 150 AU mmol<sup>-1</sup> L (n = 3,  $R^2 = 0,998$ ) com a anterior permite estimar um rendimento de aproximadamente 16,6 % para a conversão de etanol em acetato nas condições selecionadas. É importante notar que, embora esse valor seja comparável ao obtido por via eletroquímica,<sup>(113)</sup> a quantidade de produto oxidado pode ser aumentada simplesmente estendendo o tempo de reação (Figura 26B). Além disso, a metodologia proposta não requer o acoplamento de um sistema de derivatização eletroquímico, que requer instrumentação mais complexa.



Figura 29: Curvas de calibração para (a) ácido acético e (b) etanol (após oxidação fotoquímica por 15 minutos) na faixa de concentração de 0,1 a 2 mmol L<sup>-1</sup>. As condições de análise foram idênticas aos da Figura 24.

A repetibilidade da metodologia proposta foi avaliada analisando um conjunto de soluções padrão de etanol 1 mmol L<sup>-1</sup> sob as condições otimizadas. Após o tratamento, adicionou-se em cada amostra 0,1 mmol L<sup>-1</sup> de MES como padrão interno para corrigir erros durante a injeção das amostras no CE, sendo cada amostra injetada

10 vezes, e obtendo-se um desvio padrão relativo (RSD) melhor do que 5,5 % para a área do pico (n = 40).

A aplicabilidade do método foi demonstrada na análise de diferentes tipos de bebidas (n = 12) com teores alcoólicos variando de 5 a 55 % v/v. Todas as amostras reais foram devidamente diluídas antes da análise para se ajustarem ao intervalo da curva de calibração (conforme descrito na seção 3.5). Para efeito de comparação, um eletroferograma para cada amostra foi obtido antes e após etapa de irradiação, a fim de demonstrar a inexistência anterior de acetato (acima do LOD) e formação do mesmo via processo fotoquímico, e da mesma maneira para formiato, cuja eventual formação poderia indicar potencial contaminação da amostra com metanol. Na Figura 30A e B, são apresentados os eletroferogramas obtidos para uma amostra real de moonshine (destilado artesanal) e Whiskey comercial, com teores alcoólicos correspondentes a 51 % v/v e 53 % v/v, respectivamente.



Figura 30: Oxidação fotoquímica de uma amostra real de (A) destilado artesanal (moonshine - 51 % v/v) e (B) Whiskey (53 % v/v) a) sem UV e b) após irradiação usando o sistema LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As amostras foram preparadas na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 % v/v HCl 1 mmol L<sup>-1</sup> com irradiação UV por 15 min. As demais condições de análise foram idênticas aos da Figura 24. 1) Cl<sup>-</sup>, 2) Acetato e 3) H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Como pode ser visto, a oxidação fotoquímica da amostra real do destilado caseiro (moonshine), nas condições otimizadas, resultou na formação de acetato (t<sub>m</sub> = 2,7 min). Por outro lado, a identificação de formiato (quando presente), se torna um desafio principalmente para amostras que possuem elevado teor alcoólico (p. ex. moonshine e Whiskey), vez que a diluição realizada dessas amostras para ajuste adequado na curva analítica foi significativamente alto (f<sub>d</sub> = 4000x). Nesse contexto, embora uma pequena alteração na linha base foi observada em t<sub>m</sub> = 2,2 min, sua

atribuição à presença de formiato é imprecisa. Resultado similar foi obtido para a amostra de Whiskey (Figura 30b) submetida ao tratamento UV, com formação esperada de acetato em t = 2,6 min e sutil alteração da linha de base em t = 2,2 min.

Por outro lado, a formação de formiato se tornou evidente quando amostras reais de licor de pêssego (34 % v/v) e rum de coco (21 % v/v) foram submetidas ao tratamento por LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e irradiadas nas mesmas condições (Figura 31A e B). Além de acetato, formiato também foi identificado nas duas amostras que, por sua vez, pode ser um indicativo da presença de metanol residual formado durante o processo de fermentação. Como já mencionado, uma vez que o fator de dilução aplicado para essas amostras foram menores ( $f_d = 2000x$ ), comparado à dilução realizada para moonshine e Whiskey (ambos,  $f_d = 4000x$ ), tal condição justifica a diferença obtida no sinal de pico nos eletroferogramas avaliados. Embora a determinação quantitativa de metanol não foi realizada nesse trabalho, os resultados apresentados evidenciam a potencialidade da metodologia proposta para essa finalidade, abrindo a possibilidade de estudos posteriores para a determinação desse contaminante em bebidas alcoólicas (ou em outras matrizes).

Com relação a amostra de licor de pêssego (Figura 31a), foi observado o aparecimento de um pequeno pico (não identificado), co-migrando com o acetato próximo a 2,6 minutos. Uma possível justificativa, ainda que especulativa, para o resultado observado pode estar relacionado à presença de um corante (ou aromatizante) na bebida analisada (destilado aromatizado sabor pêssego).

Embora o aparecimento desse pico não tenha sido observado para as outras amostras irradiadas, para fins de quantificação, é desejada a obtenção de melhor resolução na separação, a fim de minimizar erros na determinação quantitativa. Nesse caso, uma alternativa seria aplicar um método matemático (p. ex. deconvolução) para estimar a área sobreposta do pico não-identificado e descontá-lo da área de pico do acetato. Na determinação quantitativa de etanol para a amostra em estudo (licor de pêssego), mesmo sem aplicar deconvolução, o valor, após normalizado pelo fator de diluição correspondente, apresentou teor alcoólico bastante próximo ao descrito pelo fabricante, como será demonstrado mais à frente.



Figura 31: Oxidação fotoquímica de uma amostra real de (A) licor de pêssego (34 % v/v) e (B) rum de coco (21 % v/v) a) sem UV e b) após irradiação usando o sistema LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As amostras foram preparadas na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 % v/v HCl 1 mmol L<sup>-1</sup> com irradiação UV por 15 min. As demais condições de análise são idênticas aos da Figura 30. 1) Cl<sup>-</sup>, 2) Formiato 3) Acetato e 4) H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>

A Figura 32 apresenta a correlação obtida ao traçar a área relativa do pico (calculada como área de pico experimental multiplicada pela diluição correspondente a cada amostra) versus o respectivo conteúdo de álcool (cerveja IPA (5,5 % v/v),
Aperol (11 % v/v), Prosecco (11 % v/v), vinho branco (12,5 % v/v), vinho tinto (13 % v/v), Martini (15 % v/v), rum de coco (21 % v/v), licor de pêssego (35 % v/v), conhaque (40 % v/v), tequila (40 % v/v), licor caseiro (moonshine) (51 % v/v) e Whiskey (53 % v/v)). Das amostras avaliadas utilizando o sistema LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, apenas Malbec e Proseco apresentaram maior discrepância do valor experimental com o valor do rótulo.



Figura 32: Análise de amostras reais comparando os valoresencontrados após tratamento UV em função dos valores encontrados no rótulo. Todas as condições utilizadas são idênticas aos da Figura 30. Todas as amostras foram corrigidas com base na diluição realizada.

4.4. Avaliação da oxidação fotocatalítica de um protótipo de cela com canais micrométricos e TiO<sub>2</sub> imobilizado utilizando o dispositivo LED-UV

Como parte do plano de pesquisa dessa tese de doutorado, os estudos apresentados a seguir reportam os resultados iniciais obtidos quanto ao desenvolvimento de um método simples e rápido de imobilização de TiO<sub>2</sub> em suporte

de acrílico visando a construção de reatores miniaturizados em fluxo para o tratamento de amostra com irradiação LED-UV. Como já discutido, a utilização de processos fotocatalíticos para a degradação de poluentes orgânicos em sistemas com TiO<sub>2</sub> imobilizado, ao invés de sua aplicação em suspensão, tem crescido nos últimos anos, principalmente, direcionados a construção de reatores microfluidicos.<sup>(132, 133)</sup> Das vantagens obtidas nesse tipo de tratamento frente aos reatores convencionais (em suspensão), destacam-se a alta razão superfície/volume, a redução no tempo de análise devido à eliminação de um estágio adicional de separação sólido/líquido para a remoção do semicondutor na etapa pós tratamento (p. ex., filtração ou centrifugação), o uso repetido do semicondutor imobilizado, minimizando o descarte no ambiente, bastante comum nas aplicações em suspensão.

Além disso, outro problema que se buscou solucionar foi encontrar um material barato e adequado para ser utilizado como janela ótica, com transparência satisfatória na região UV-A ( $\lambda \leq 367$  nm), em substituição ao uso de janelas de quartzo (de custo elevado). A alternativa proposta foi utilizar película de vidro usado em *smartphones*, como demonstrado na seção 3.6, cujos resultados serão apresentados a seguir. A atividade fotocatalítica da célula com TiO<sub>2</sub> imobilizado foi avaliada a partir de estudos iniciais envolvendo a degradação do sistema-modelo EDTA (utilizado para simular o efeito da matéria orgânica) e o andamento do processo foi monitorada por ESI-MS.

109

# 4.4.1. Estudos iniciais da eficiência fotocatalítica da cela de canais micrométricos e TiO<sub>2</sub> imobilizado na oxidação do sistema-modelo EDTA

Embora a degradação fotocatalítica de EDTA em suspensão já tenha sido reportada,<sup>(134)</sup> para uma avaliação comparativa com a metodologia de imobilização proposta, inicialmente, optou-se por efetuar o tratamento fotocatalítico do sistemamodelo em forma de suspensão e com irradiação realizada em cubeta de plástico utilizando o sistema LED-UV. Dessa forma, se fosse observada a decomposição de EDTA por esse modo, mas não na forma imobilizada, poder-se-ia inferir que a ineficiência decorre do modelo de reator e/ou método de imobilização proposto, e não de fatores inerentes ao sistema-modelo como a sua recalcitrância à decomposição fotocatalítica mediada por LED-UV/TiO<sub>2</sub>.

Assim, a partir de uma solução de EDTA 1 mmol L<sup>-1</sup> em meio de suspensão de TiO<sub>2</sub> 500 mg L<sup>-1</sup>, o tratamento de 2 mL da amostra foi realizado em regime de batelada com uma cubeta de plástico posicionada sobre o arranjo de diodos UV (Figura 33). Após irradiação por 5 e 15 minutos, a amostra foi filtrada com auxílio de uma membrana porosa de celulose 0,45 µm para posterior injeção no ESI-MS. Antes da injeção, MES 100 µmol L<sup>-1</sup> foi adicionado à amostra como padrão interno para correção de flutuações na fonte de ionização.



Figura 33: Avaliação da degradação fotocatalítica de EDTA 1 mmol L<sup>-1</sup> em meio de suspensão de TiO<sub>2</sub> 500 mg L<sup>-1</sup> em função do tempo de irradiação UV de 0, 5 e 15 min. MES 100  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> foi adicionado em todas as amostras como padrão interno.

No espectro da Figura 33 é observado o surgimento de dois picos originários da molécula de EDTA (MxM = 292 g mol<sup>-1</sup>), com razões m/z = 291 e m/z = 145, referentes à desprotonação de um (m<sup>-1</sup>) ou dois (m<sup>-2</sup>) prótons da molécula, respectivamente. Para os primeiros 5 minutos de tratamento, obteve-se redução significativa da intensidade do sinal correspondente à razão m/z = 145 e m/z = 291 (cerca de 92 % para m/z = 145, normalizado pelo padrão interno), com supressão total dos picos após 15 minutos de irradiação. Vale ressaltar que a intensidade de sinal referente ao MES (m/z = 194), adicionado como padrão interno, apresentou flutuação mínima para todas as condições avaliadas, o que deixa comprovada a decomposição de EDTA mediada pelo sistema LED-UV/TiO<sub>2</sub>. Além disso, também é possível observar o aparecimento de um intermediário formado em m/z = 117 (não identificado), durante os primeiros 5 minutos de irradiação, cuja intensidade de sinal é suprimida após exposição UV por 15 minutos, indicando aparente consumo dessa

espécie durante o tratamento. Entretanto, vale ressaltar que os produtos gerados pela degradação fotocatalítica de EDTA não foram investigados nessa tese, vez que trabalhos relacionados à essa temática já foram reportados na literatura,<sup>(134, 135)</sup> sendo, portanto, dado maior interesse na avaliação da eficiência fotocatalítica do reator miniaturizado.

Como descrito na seção 3.6, para a confecção da cela com canais de dimensões milimétricas, propôs-se, pela primeira vez, a utilização de película de vidro (do tipo utilizado em *smartphone*) como janela ótica. A Figura 34A e B apresenta os espectros de transmitância UV-Vis obtidos para três películas de dois fornecedores distintos e o espectro de emissão do LED-UV, respectivamente. Antes da obtenção dos espectros da película, a camada protetora da face adesiva foi removida.



Figura 34: (A) Espectro de transmitância obtidas a partir de diferentes películas de vidro e (B) Espectro de emissão do dispositivo LED-UV.

As películas de vidro avaliadas apresentaram transmitância entre 80 e 85 % no  $\lambda$  de emissão do LED, 367 nm (Figura 34A), valores satisfatórios para o uso como janela ótica. A pequena diminuição na transmitância entre 370  $\leq \lambda \leq$  400 nm para as películas 2 e 3 obtidas de um fornecedor em relação à do outro, provavelmente é

devido as características do material utilizado, porém, essa pequena alteração não implicou em limitação do uso desse material como janela ótica.

Com isso, a etapa seguinte foi direcionada à avaliação da atividade fotocatalítica na cela com TiO<sub>2</sub> imobilizado. Entretanto, antes de qualquer tratamento, avaliou-se a possibilidade de adsorção de EDTA durante a passagem da soluçãoamostra pelo reator miniaturizado. Para isso, um fluxo contínuo de solução de EDTA 0,1 mmol L<sup>-1</sup> (sem adição de TiO<sub>2</sub>) foi mantido por meio de uma bomba de infusão com vazão definida de 192 µL min<sup>-1</sup>, e sem acionamento do LED-UV. Um volume fixo da amostra foi coletado diretamente na saída da célula e recebeu a adição de MES 100 µmol L<sup>-1</sup> antes injeção no ESI-MS. Para efeito de comparação, uma alíquota da mesma solução de EDTA 0,1 mmol L<sup>-1</sup> (sem passagem pelo reator) foi injetada diretamente no ESI-MS na presença de MES 100 µmol L<sup>-1</sup>, obtendo-se os espectros de massa apresentados na Figura 35.

Ao avaliar os espectros obtidos para as duas condições, foi observado que a passagem pelo reator ocasionou uma diminuição de cerca de 25 % na intensidade dos sinais referente ao EDTA (m/z 145 e 291), após normalização com o padrão interno (m/z = 196). A adsorção de EDTA em processos fotocatalíticos envolvendo TiO<sub>2</sub> já foi reportada na literatura, e é dependente de fatores como pH, massa do semicondutor e concentração de EDTA<sup>(136, 137)</sup>. Alkaim et al. demonstraram que, embora a adsorção de EDTA seja mais significativa em pH ~ 5, a eficiência fotocatalítica nesse pH foi superior frente à degradação de EDTA realizada em meio ácido e alcalino (meios esses que apresentaram menores taxas de adsorção).<sup>(137)</sup> Isso pode ser justificado considerando que num processo fotoquímico mediado por catalisadores, a degradação de uma espécie é conduzida, inicialmente, por uma etapa

de adsorção do substrato à superfície do semicondutor, sendo esta, geralmente, determinante para a eficiência do tratamento fotocatalítico.

Portanto, para o experimento apresentado na Figura 35, a adsorção de EDTA já era esperada, vez que a solução foi preparada em pH ~ 5,5, e nessa região, a superfície do TiO<sub>2</sub> está majoritariamente protonada devido ao ponto de carga zero do TiO<sub>2</sub>, que ocorre em pH ~ 6 enquanto que o EDTA se encontra em solução parcialmente desprotonado. Embora seja necessário a realização de experimentos adicionais para uma avaliação mais conclusiva em relação à eficiência de degradação em função do pH, aparentemente, a adsorção observada não representa um fator limitante para a decomposição fotocatalítica de EDTA.



Figura 35: Avaliação da adsorção de EDTA nos canais imobilizados com TiO<sub>2</sub> durante passagem da solução pelo reator miniaturizado e com o LED-UV desligado. Solução padrão de EDTA 0,1 mmol L<sup>-1</sup>(sem adição de TiO<sub>2</sub> ou eletrólitos). Após coleta da amostra, MES 100  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> foi adicionado como padrão interno.

Visando a avaliação da eficiência fotocatalítica da célula, repetiu-se o mesmo procedimento anterior, agora com o dispositivo LED-UV ligado. Nos espectros da massa do efluente do fotorreator apresentados na Figura 36 observa-se expressiva diminuição da intensidade de sinal referente ao EDTA (m/z = 145 e m/z = 291) nos espectros para a solução irradiada frente à não irradiada, confirmando a atividade fotocatalítica alcançada pelo método de imobilização proposto. Também pode ser observado que, devido às condições operacionais do ESI-MS, tanto o pico do padrão interno (MES, m/z = 194) quanto das espécies de interesse apresentaram maior intensidade de sinal quando se obteve o espectro da amostra não irradiada. Após normalização das alturas dos picos e comparação com a solução de EDTA 0,1 mmol L<sup>-1</sup> não irradiada, foi calculada uma redução de 63,5 % da concentração de EDTA após tratamento UV (RSD = 8,4 %; n = 3), rendimento este, promissor, vez que a amostra foi tratada na ausência de quaisquer oxidantes (ou eletrólitos) que auxiliem na etapa de fotodegradação e o tempo de residência da solução na região irradiada do reator foi curto, cerca de 1 minuto.



Figura 36: (A) Avaliação da atividade fotocatalítica da célula com TiO<sub>2</sub> imobilizado para uma solução de EDTA 0,1 mmol L<sup>-1</sup> em água antes e após irradiação por LED-UV e (B) Altura dos picos normalizada pelo padrão interno. Vazão escolhida: 192  $\mu$ L min<sup>-1</sup>. Padrão interno: MES 100  $\mu$ mol L<sup>-1</sup>.

A partir de trabalhos na literatura, era sabido que o processamento fotocatalítico em modo de suspensão apresenta maior área superficial de contato em relação à sistemas imobilizados em superfície bidimensional, cuja região ativa é limitada à camada adjacente de solução em contato com o semicondutor.<sup>(138)</sup> Com isso, já era antecipado um menor rendimento fotocatalítico para o tratamento com TiO2 imobilizado frente ao realizado em suspensão, como observado na Figura 33, que apresentou supressão do pico de EDTA quase completa para uma concentração de EDTA 1 mmol L<sup>-1</sup> (10 vezes maior) em apenas 5 minutos de tratamento. No entanto, para uma comparação mais precisa entre os dois processos, é recomendado estimar a eficiência fotônica,  $\zeta$ , do sistema em questão, que, de forma simplificada, é definida pela razão entre o número de moléculas do produto formado e o número de fótons incidentes a partir de uma fonte monocromática.<sup>(139)</sup> Além disso, a determinação do rendimento quântico,  $\Phi$ , também é frequentemente utilizado para essa finalidade,<sup>(138)</sup> em cujo cálculo se considera o aproveitamento do número de fótons absorvidos (e não incidentes). Todavia, a estimativa a partir do cálculo de  $\phi$  não é recomendada, vez que a reflexão e, principalmente, o espalhamento de radiação pelas partículas do semicondutor são significativos, comprometendo a precisão da determinação do rendimento. Informações mais detalhadas sobre a definição desses parâmetros podem ser encontradas em trabalhos específicos na literatura.<sup>(140, 141)</sup>

Uma alternativa para melhorar a eficiência de degradação está na diminuição da vazão, parâmetro, este, diretamente relacionado ao tempo de residência (TR) da solução sob irradiação durante o trânsito pelos canais. Assim, a Figura 37 apresenta a influência da vazão na degradação fotocatalítica de uma solução de EDTA 0,1 mmol L<sup>-1</sup>, ao normalizar os espectros das amostras antes e após etapa de irradiação (ambas bombeadas no reator miniaturizado), comum a solução de igual

concentração, porém, injetada diretamente no ESI-MS (Figura 37a). Para correção de flutuações na fonte de ionização, MES 100 µmol L<sup>-1</sup> foi utilizado como padrão interno em todas as amostras.



Figura 37: Influência da vazão de circulação de EDTA 0,1 mmol L<sup>-1</sup> na eficiência fotocatalítica da célula com TiO<sub>2</sub> imobilizado, avaliada por ESI-MS. (a) LED-UV desligado; (b): LED-UV ligado. Altura dos picos normalizada pelo padrão interno (MES 100 μmol L<sup>-1</sup>).

Como esperado, a diminuição da vazão resultou em aumento aparente na eficiência de tratamento, decorrente do maior tempo de residência da amostra ao longo dos canais. Considerando o volume interno total dos canais (~ 200 µL), é possível estimar o tempo de residência (TR) a partir da razão entre volume interno/vazão, no caso, TR (min) = ~200/vazão (µL min<sup>-1</sup>). Assim, para as vazões de 38,5; 96; 192; 289 e 384 µL min<sup>-1</sup> o tempo de residência estimado foi de 5,2; 2,1; 1,0; 0,7 e 0,52 min, respectivamente. Operação sob vazão de 38,5 µL min<sup>-1</sup> ou menor, possibilitou a total eliminação do EDTA (ou conversão em subprodutos) enquanto que sob vazão ao redor de 250 µL min<sup>-1</sup> ainda se alcança uma redução do EDTA à metade frente à solução sem irradiação LED-UV. Adicionalmente, vale ressaltar que para

vazões mais elevadas (acima de 500 µL min<sup>-1</sup>), além de apresentarem baixo rendimento na oxidação fotocatalítica de EDTA, resultaram no descolamento da película de vidro fixada contra a peça de acrílico, ocasionando problemas de vazamento da solução, vez que se dispensou a aplicação de adesivos ou suportes adicionais na selagem entre a película e o bloco de acrílico.

A influência da concentração inicial de EDTA na atividade fotocatalítica da célula também foi avaliada. Soluções padrão de EDTA 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 e 1 mmol L<sup>-1</sup> (na ausência de TiO<sub>2</sub> ou qualquer outro oxidante auxiliar) foram comparadas antes e após etapa de tratamento (ambas as soluções bombeadas através da cela) com vazão definida de 96 µL min<sup>-1</sup>. Após coleta das alíquotas tratadas, as mesmas foram diluídas (a partir de EDTA 0,2 mmol L<sup>-1</sup>) por um fator de 2, 4, 8 e 10 vezes, respectivamente. Manteve-se a adição de MES 100 µmol L<sup>-1</sup> antes da injeção no ESI-MS. Para fins de comparação, todas as soluções de EDTA também foram bombeadas pela célula (com o LED-UV desligado) e injetadas no ESI-MS na presença do padrão interno. A Figura 38 apresenta os resultados obtidos para a influência da concentração inicial de EDTA na eficiência de degradação do reator miniaturizado com TiO<sub>2</sub> imobilizado após normalização da altura dos picos em relação ao padrão interno e correção do fator de diluição.



Figura 38: Influência da concentração inicial de EDTA na eficiência fotocatalítica da cela com TiO<sub>2</sub> imobilizado irradiada por LED-UV. Vazão escolhida: 96 μL min<sup>-1</sup>. Altura dos picos normalizada pelo padrão interno (MES 100 μmol L<sup>-1</sup>).

Para as condições estabelecidas foi obtido um rendimento de degradação de aproximadamente 84 % para a concentração de EDTA 0,1 mmol L<sup>-1</sup>, com redução na eficiência para 74 % e 73 % ao aumentar a concentração de EDTA para 0,2 mmol L<sup>-1</sup> e 0,4 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente. No entanto, para as concentrações mais elevadas do substrato ([EDTA] = 0,8 e 1 mmol L<sup>-1</sup>), o rendimento de degradação diminuiu consideravelmente, obtendo-se eficiência estimada em torno de 30 % para ambas as concentrações.

A diminuição na eficiência de degradação em função da concentração de EDTA pode ser justificada pela baixa área superficial atribuída a sistemas imobilizados que, por sua vez, limita o transporte de massa do substrato à superfície do semicondutor.<sup>(142, 143)</sup> Por outro lado, ao comparar a eficiência do tratamento realizado em suspensão (Figura 33) com o obtido no tratamento com TiO<sub>2</sub> imobilizado (Figura 38), ambos para EDTA 1 mmol L<sup>-1</sup>, embora a eficiência fotocatalítica no sistema imobilizado tenha sido inferior, é ainda promissora, considerando que para a vazão utilizada nesse estudo (v = 96  $\mu$ L min<sup>-1</sup>), o tempo de residência estimado foi de 2,1 min, valor, este cerca de metade em relação ao tempo de tratamento realizado em meio de suspensão de TiO<sub>2</sub> 500 mg L<sup>-1</sup> (t = 5 min), que alcançou eficiência de degradação de aproximadamente 92 %. Aumentar o percurso analítico ou reduzir as dimensões do canal (aumentando assim, a razão área de superfície/volume) poderiam ser alternativas interessantes para alcançar eficiência próxima à observado para o tratamento em meio de suspensão.

Por último, a avaliação da repetibilidade do tratamento após consecutivas digestões, utilizando o reator miniaturizado também foi estudada. A partir de uma solução de EDTA 0,1 mmol L<sup>-1</sup>, fez-se a irradiação da solução (n = 6) via sistema LED-UV, com vazão definida em 96 µL min<sup>-1</sup>. Após coleta das alíguotas, MES 100 µmol L<sup>-</sup> <sup>1</sup> foi adicionado a todas as amostras para posterior injeção no ESI-MS. Os resultados, após normalização das alturas pelo padrão interno e comparação ao sinal sem irradiação, estão apresentados na Figura 39 e indicam satisfatória estabilidade do reator, ou seja, a eficiência fotocatalítica é relativamente constante, sendo boa a repetibilidade das digestões (RSD = 10,2%; n = 6), condição, esta, necessária para futuras aplicações. Entretanto, é comum que a longo prazo, a eficiência fotocatalítica do reator seja significativamente comprometida, como demonstrado por Subba Rao et. al.<sup>(144)</sup> Problemas como a perda gradativa do semicondutor imobilizado durante os procedimentos de lavagem do reator, bem como a formação de subprodutos adsorvidos ao TiO<sub>2</sub> que diminuem a área ativa disponível, são os principais fatores atribuídos à diminuição na eficiência a longo prazo, sendo recomendado a substituição do reator após determinado período de uso.



Figura 39: Avaliação da repetibilidade de funcionamento da célula com TiO<sub>2</sub> imobilizado e LED-UV na degradação fotocatalítica de uma solução de EDTA 0,1 mmol L<sup>-1</sup>. Sequência de 6 experimentos sob vazão de 96  $\mu$ L min<sup>-1</sup>. Altura dos picos dos espectros de massa normalizada pelo padrão interno (MES 100  $\mu$ mol L<sup>-1</sup>).

# 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A utilização do CE-C<sup>4</sup>D como ferramenta analítica relativamente simples, rápida e versátil para o monitoramento de múltiplas espécies carregadas geradas a partir de um processo fotoquímico/fotocatalítico foi demonstrada com sucesso. O efeito de variáveis experimentais críticas, como concentração de TiO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, região espectral e tempo de irradiação no tratamento da amostra-modelo 1-propanol, permitiu a definição de condições favoráveis para a geração dos ácidos carboxílicos. Por exemplo, a irradiação com lâmpada de Hg por 10 minutos (em cubeta de guartzo) de uma solução aquosa de 1-propanol 1 mmol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,1 % v/v na ausência de TiO<sub>2</sub>, produziu 400 µmol L<sup>-1</sup> de acetato, 200 µmol L<sup>-1</sup> de malonato, 50  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> de propanoato e 50  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> de formiato, íons que somados explicam a degradação de 70 % da concentração inicial do álcool (Figura 12). Os 30 % restantes possivelmente correspondem ao 1-propanol que não reagiu e à formação de produtos como aldeídos e/ou CO<sub>2</sub>. A síntese fotoquímica de malonato a partir do 1-propanol, não reportada anteriormente, seja, talvez de interesse prático, uma vez que o ácido málônico (dicarboxílico) é um importante precursor na indústria guímica, por exemplo, para a produção de polímeros biodegradáveis. Um estudo mais detalhado poderá trazer melhor compreensão do mecanismo envolvido na formação desse composto a partir de 1-propanol.

A abordagem fotocatalítica, baseada na adição de TiO<sub>2</sub> P25 com o intuito de acelerar a decomposição do 1-propanol na região UV-A, que permitiria a utilização de LEDs-UV ao invés de lâmpadas de vapor de mercúrio, além do uso de cubetas, recipientes ou tubulações de plástico ou vidro (em substituição ao quartzo), não foi bem sucedida em comparação ao processo fotoquímico. Fatores como a adsorção de

carboxilatos nas partículas do semicondutor ou mesmo a formação de espécies neutras (p. ex., aldeídos), não detectáveis por CE-C<sup>4</sup>D, estão entre as possíveis justificativas para os baixos rendimentos obtidos para o processo TiO<sub>2</sub>/UV e esses aspectos podem merecer mais investigação. Por outro lado, a combinação de irradiação UV com a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante auxiliar melhorou consideravelmente o rendimento dos produtos-alvo e pode resultar em processos mais verdes. Além das aplicações em estudos visando a redução de poluentes, essa estratégia abriu perspectivas favoráveis quanto à utilização da oxidação fotoquímica como etapa de derivatização que precede a análise por eletroforese capilar de compostos neutros como álcoois alifáticos em bebidas, alimentos e amostras ambientais.

Nesse contexto, para a segunda etapa dessa tese foi proposta, pela primeira vez, um método analítico rápido, simples e com pouca adição de reagente para o monitoramento do teor de etanol em diferentes bebidas alcoólicas (de cervejas, vinhos à destilados) baseado na oxidação fotoquímica de etanol usando o sistema LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como etapa de derivatização prévia a determinação por CE-UV (detecção indireta). A conversão fotoquímica de etanol no ácido carboxílico correspondente (acetato) foi realizada por irradiação das amostras utilizando um dispositivo LED-UV-A de 10 W. Os arranjos de diodos LED-UV, avaliados como fonte alternativa de irradiação, substituem com muitas vantagens as convencionais lâmpadas de vapor de mercúrio por apresentarem características como maior eficiência energética e durabilidade, menor dissipação de calor, fácil construção e operação, preço acessível, robustez, escalabilidade do reator fotoquímico tanto no sentido da miniaturização como da larga escala.

123

Os estudos apresentados mostraram que a oxidação fotoquímica é favorecida na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, com um máximo de eficiência estimado em 0,5 % v/v. Para maiores concentrações do oxidante auxiliar não foi observada melhora significativa na oxidação fotoquímica de etanol, embora melhor repetibilidade na digestão tenha sido obtida para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 % v/v, condição selecionada para os estudos apresentados. Já para a influência do pH, foi demonstrado que a oxidação fotoguímica é bastante limitada em meio alcalino, vez que íons OH<sup>-</sup> aparentemente favorecem a desprotonação do radical a-hidroxietilperoxil que leva a formação guase predominante de acetaldeído. Apesar da adição de HCl 1 mmol L<sup>-1</sup> à amostra ter apresentado uma mudança modesta no rendimento de acetato gerado (comparado ao tratamento sem adição de eletrólito), sua presença possibilitou melhor reprodução das áreas de pico entre digestões realizadas na mesma concentração, principalmente, a partir de etanol 1 mmol L<sup>-1</sup>, obtendo-se dessa forma, melhora considerável na correlação da curva de calibração e, portanto, adotada para os experimentos. Nas condições estabelecidas, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 % v/v e HCl 1 mmol L<sup>-1</sup>, a oxidação fotoquímica de etanol durante irradiação por 15 minutos, proporcionou uma eficiência reprodutível de cerca de 16,6 % na formação de ácido acético.

O BGE escolhido para a separação, composto por histidina 30 mmol L<sup>-1</sup>, ácido benzoico 15 mmol L<sup>-1</sup> e CTAB 0,2 mmol L<sup>-1</sup> (inversor de fluxo), permitiu a separação dos picos do acetato de formiato (e outros compostos relevantes) em menos de 3 minutos. O intervalo linear estendeu-se de 0,1 a 2,0 mmol L<sup>-1</sup> e o limite de detecção (LOD) expresso em termos de etanol foi de 50 µmol L<sup>-1</sup>. O método foi aplicado com sucesso na determinação do teor de etanol em um conjunto de doze bebidas alcoólicas, variando de cerveja (5 % v/v) a Whiskey (55 % v/v).

Embora não explorado nessa tese, o método proposto também demonstrou potencial para ser adaptado à determinação quantitativa de metanol em amostras de bebidas alcoólicas (Figura 31), contaminante usualmente presente nesse tipo de matriz como produto de fermentação secundária. Considerando o LOD do método, e os resultados obtidos na Figura 28, nas condições estabelecidas, a detecção de formiato só foi observada a partir da oxidação fotoquímica de metanol, e não de etanol, o que sugere a atribuição do pico de formiato, observado para as amostras reais apresentadas na Figura 31, à presença de metanol. Dessa forma, fica em aberto a possibilidade de estudos posteriores para a determinação desse contaminante em bebidas alcoólicas (ou em outras matrizes).

Por último, no que diz despeito às contribuições para a miniaturização do reator fotocatalítico, foi bem sucedido o método simples, rápido e barato para a construção de reatores com TiO<sub>2</sub> imobilizado em canais cobertos por janela (película protetora de telefone celular) irradiada por LED-UV, aplicável ao tratamento de amostras em regime de fluxo contínuo ou intermitente. O método de imobilização proposto se mostrou prático e acessível para a construção desses dispositivos, além de fornecer uma opção atraente para a imobilização do semicondutor, principalmente, em estudos direcionados ao monitoramento de produtos degradação de poluentes orgânicos. Canais com dimensões aproximadas de 1,0 mm x 600 μm (largura e profundidade) gravados em uma peça de acrílico se mostraram adequados para a etapa de imobilização, o uso de uma suspensão de TiO<sub>2</sub> 25 g L<sup>-1</sup> em meio a uma mistura 1:1 v/v de acetona/acetato de etila, e adição do uma gota de Disperbyk 110, utilizado para estabilizar a suspensão e evitar a decantação dos reatores miniaturizados pelo método

proposto. Nessas condições, foi possível realizar a imobilização de TiO<sub>2</sub> nos canais através do seu recobrimento por *drop coating* (com o auxílio de uma micropipeta convencional), sendo suficiente a aplicação de uma única alíquota da suspensão nos canais gravados, para a formação da camada de TiO<sub>2</sub> imobilizada, com tempo de secagem inferior a uma hora.

Películas de vidro comercializadas para proteção de telas de *smartphones*, aqui introduzidas com sucesso com a dupla função de "janela ótica" e fácil selagem do *chip*, se mostraram convenientes à confecção do dispositivo, pois apresentam características atrativas como disponibilidade e baixo custo, presença de adesivo numa das faces, facilitando a selagem, e elevada transparência na região do UV-A frente ao acrílico (PMMA) e/ou policarbonato, resultando em maior aproveitamento da radiação incidente do LED-UV ( $\lambda = 367$  nm).

O reator miniaturizado apresentou atividade fotocatalítica bastante promissora em estudos iniciais realizados com a oxidação fotocatalítica do composto orgânico EDTA. Para uma solução de EDTA 0,1 mmol L<sup>-1</sup> na ausência de quaisquer oxidantes, e sob vazão de 192 μL min<sup>-1</sup>, foi observada redução aproximada de 63 % da concentração inicial de EDTA, valor promissor, porém, abaixo do rendimento observado ao tratamento realizado em suspensão (Figura 33). Mantidas as demais condições, não surpreende que o rendimento do tratamento seja função direta do tempo de residência no reator fotocatalítico, por sua vez, ditado pela vazão quando a operação se dá sob fluxo contínuo. Assim, 100 % de decomposição de EDTA 0,1 mmol L<sup>-1</sup> foi alcançada para TR de 5 min ou 40 μL min<sup>-1</sup>, uma vazão baixa, mas ainda abundante para acoplamento com técnicas como CE.

Em relação ao aprimoramento da eficiência fotocatalítica, destaca-se a busca pela avaliação de novas geometrias do dispositivo (p. ex., gravação de canais em

126

espiral), aumento do comprimento do percurso (que resulta em maior tempo de residência), bem como a diminuição nas dimensões do canal, que possibilita no aumento da razão área superficial/volume, sendo este, um dos parâmetros mais requisitados na confecção de dispositivos microfluídicos.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Cavicchioli, A.; Gutz, I. G. R., Use of UV radiation for sample pretreatment in inorganic analysis. *Quimica Nova* **2003**, *26* (6), 913-921.

2. Krug, F. J., *Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. F. J. Krug: 2008.

3. Cieslarova, Z.; Lopes, F. S.; do Lago, C. L.; Franca, M. C.; Simionato, A. V. C., Capillary electrophoresis tandem mass spectrometry determination of glutamic acid and homocysteine's metabolites: Potential biomarkers of amyotrophic lateral sclerosis. *Talanta* **2017**, *170*, 63-68.

4. de Oliveira, E., Sample preparation for atomic spectroscopy: Evolution and future trends. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2003**, *14* (2), 174-182.

5. Pan, J. L.; Zhang, C. J.; Zhang, Z. M.; Li, G. K., Review of online coupling of sample preparation techniques with liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta* **2014**, *815*, 1-15.

6. Edson I. Müller, M. F. M., Diogo P. Moraes, Maria das Graças A. Korn, Érico M.M. Flores, Chapter 4 - Wet Digestion Using Microwave Heating. In *Microwave*-*Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Elsevier: 2014; pp 99-142.

7. Golimowski, J.; Golimowska, K., UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples. *Analytica Chimica Acta* **1996**, *325* (3), 111-133.

8. Arruda, M. A. Z.; Santelli, R. E., Mechanisation in sample preparation by microwaves: The state-of-the-art. *Quimica Nova* **1997**, *20* (6), 638-643.

9. Cezar A. Bizzi, J. A. N., Juliano S. Barin, Chapter 6 - Diluted Acids in Microwave-Assisted Wet Digestion. In *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Elsevier: 2014; pp 179-204.

10. Armenta, S.; Garrigues, S.; de la Guardia, M., Green Analytical Chemistry. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2008**, *27* (6), 497-511.

11. Galuszka, A.; Migaszewski, Z.; Namiesnik, J., The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2013**, *50*, 78-84.

12. Beattie, J.; Bricker, C.; Garvin, D., Photolytic determination of trace amounts of organic material in water. *Analytical Chemistry* **1961**, *33* (13), 1890-&.

13. Glaze, W. H., Kang, Joon-Wun., Chapi, D. H., The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Science & Engineering* **1987**, *9*, 335-352.

14. Bolton, J. R.; Bircher, K. G.; Tumas, W.; Tolman, C. A., Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems - (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73* (4), 627-637.

15. Deng, Y.; Zhao, R. Z., Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr. Pollut. Rep.* **2015**, *1* (3), 167-176.

16. Turchi, C. S.; Ollis, D. F., Photocatalytic degradation of organic-water contaminants - mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis* **1990**, *122* (1), 178-192.

17. Attri, P.; Kim, Y. H.; Park, D. H.; Park, J. H.; Hong, Y. J.; Uhm, H. S.; Kim, K.-N.; Fridman, A.; Choi, E. H., Generation mechanism of hydroxyl radical species and its lifetime prediction during the plasma-initiated ultraviolet (UV) photolysis. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 9332.

18. Rosenfeldt, E. J.; Linden, K. G.; Canonica, S.; von Gunten, U., Comparison of the efficiency of center dot OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Res.* **2006**, *40* (20), 3695-3704.

19. Gogate, P. R.; Pandit, A. B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* **2004**, *8* (3-4), 501-551.

20. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. Y.; Bahnemann, D. W., environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews* **1995**, *95* (1), 69-96.

21. Oturan, M. A.; Aaron, J. J., Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2014**, *44* (23), 2577-2641.

22. Miklos, D. B.; Remy, C.; Jekel, M.; Linden, K. G.; Drewes, J. E.; Hubner, U., Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. *Water Res.* **2018**, *139*, 118-131.

23. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M., Photochemical processes for watertreatment. *Chemical Reviews* **1993**, *93* (2), 671-698.

24. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F., Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. *Quimica Nova* **1998**, *21* (1), 69-72.

25. University of Cambridge (DoITPoMS): Introduction to Semiconductors Disponível em: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/index.php. Acessado em 05/01/19.

26. Macwan, D. P.; Dave, P. N.; Chaturvedi, S., A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46* (11), 3669-3686.

27. Daniel, D.; Gutz, I. G. R., Microfluidic cell with a TiO<sub>2</sub>-modified gold electrode irradiated by an UV-LED for in situ photocatalytic decomposition of organic matter and its potentiality for voltammetric analysis of metal ions. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9* (3), 522-528.

28. Baccaro, A. L. B.; Gutz, I. G. R., Novel photoelectrocatalytic approach aiming at the digestion of water samples, estimation of organic matter content and stripping analysis of metals in a special UV-LED irradiated cell with a TiO<sub>2</sub>-modified gold electrode. *Electrochemistry Communications* **2013**, *31*, 28-30.

29. Baccaro, A. L. B.; Gutz, I. G. R., Quick cold preparation of TiO<sub>2</sub> nanolayers on gold from P25 suspensions - film structure, voltammetric behavior and photocatalytic performance for the oxidation of EDTA under UVA-LED irradiation. *Electrochimica Acta* **2016**, *214*, 295-306.

30. Song, K.; Mohseni, M.; Taghipour, F., Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review. *Water Res.* **2016**, *94*, 341-349.

31. Chen, J.; Loeb, S.; Kim, J. H., LED revolution: fundamentals and prospects for UV disinfection applications. *Environmental Science-Water Research & Technology* **2017**, *3* (2), 188-202.

32. Matafonova, G.; Batoev, V., Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. *Water Res.* **2018**, *132*, 177-189.

33. Buldini, P. L.; Cavalli, S.; Sharma, J. L., Determination of transition metals in wine by IC, DPASV-DPCSV, and ZGFAAS coupled with UV photolysis. *J. Agric. Food Chem.* **1999**, *47* (5), 1993-1998.

34. dos Santos, W. N. L.; Brandao, G. C.; Portugal, L. A.; David, J. M.; Ferreira, S. L. C., A photo-oxidation procedure using UV radiation/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for decomposition of wine samples - Determination of iron and manganese content by flame atomic absorption spectrometry. *Spectroc. Acta Pt. B-Atom. Spectr.* **2009**, *64* (6), 601-604.

35. Rodman, D. L.; Carrington, N. A.; Xue, Z. L., Conversion of chromium(III) propionate to chromium(VI) by the Advanced Oxidation Process Pretreatment of a biomimetic complex for metal analysis. *Talanta* **2006**, *70* (3), 668-675.

36. Castro, E.; Lavilla, I.; Bendicho, C., Photolytic oxidation of As species for determination of total As (including the 'hidden' As fraction) in coastal seawater by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. *Talanta* **2007**, *71* (1), 51-55.

37. Brandao, G. C.; Aureliano, M. D.; Sauthier, M. C. D.; dos Santos, W. N. L., Photo-oxidation using UV radiation as a sample preparation procedure for the determination of copper in fruit juices by flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Methods* **2012**, *4* (3), 855-858.

38. Cruz, R. A.; Chagas, A. V. B.; Felix, C. S. A.; Souza, R. C.; Silva, L. A.; Lemos, V. A.; Ferreira, S. L. C., A closed inline system for sample digestion using 70%

hydrogen peroxide and UV radiation. Determination of lead in wine employing ETAAS. *Talanta* **2019**, *191*, 479-484.

39. Florian, D.; Knapp, G., High-temperature, microwave-assisted UV digestion: A promising sample preparation technique for trace element analysis. *Analytical Chemistry* **2001**, *73* (7), 1515-1520.

40. Hartwig, C. A.; Pereira, R. M.; Novo, D. L.; Oliveira, D. T. T.; Mesko, M. F., Green and efficient sample preparation method for the determination of catalyst residues in margarine by ICP-MS. *Talanta* **2017**, *174*, 394-400.

41. Limbeck, A., Microwave-assisted UV-digestion procedure for the accurate determination of Pd in natural waters. *Analytica Chimica Acta* **2006**, *575* (1), 114-119.

42. Pereira, J. S. F.; Picoloto, R. S.; Pereira, L. S. F.; Guimaraes, R. C. L.; Guarnieri, R. A.; Flores, E. M. M., High-Efficiency Microwave-Assisted Digestion Combined to in Situ Ultraviolet Radiation for the Determination of Rare Earth Elements by Ultrasonic Nebulization ICPMS in Crude Oils. *Analytical Chemistry* **2013**, *85* (22), 11034-11040.

43. Mesko, M. F.; Picoloto, R. S.; Ferreira, L. R.; Costa, V. C.; Pereira, C. M. P.; Colepicolo, P.; Muller, E. I.; Flores, E. M. M., Ultraviolet radiation combined with microwave-assisted wet digestion of Antarctic seaweeds for further determination of toxic elements by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2015**, *30* (1), 260-266.

44. Capelo-Martinez, J. L.; Ximenez-Embun, P.; Madrid, Y.; Camara, C., Advanced oxidation processes for sample treatment in atomic spectrometry. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2004**, *23* (4), 331-340.

45. Simon, S.; Tran, H.; Pannier, F.; Potin-Gautier, M., Simultaneous determination of twelve inorganic and organic arsenic compounds by liquid chromatographyultraviolet irradiation-hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Chromatography A* **2004**, *1024* (1-2), 105-113.

46. Nakazato, T.; Tao, H., A high-efficiency photooxidation reactor for speciation of organic arsenicals by liquid chromatography - Hydride generation - ICPMS. *Analytical Chemistry* **2006**, *78* (5), 1665-1672.

47. Cabon, J. Y.; Madec, C. L., Determination of major antimony species in seawater by continuous flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *504* (2), 209-215.

48. Vilano, M.; Padro, A.; Rubio, R.; Rauret, G., Organic and inorganic selenium speciation using high-performance liquid chromatography with UV irradiation and hydride generation-quartz cell atomic absorption spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* **1998**, *819* (1-2), 211-220.

49. Tsalev, D. L.; Sperling, M.; Welz, B., On-line UV-photooxidation with peroxodisulfate for automated flow injection and for high-performance liquid

chromatography coupled to hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectroc. Acta Pt. B-Atom. Spectr.* **2000**, *55* (4), 339-353.

50. Takase, I.; Pereira, H. B.; Luna, A. S.; Grinberg, P.; Campos, R. C. d., A geração química de vapor em espectrometria atômica. *Química Nova* **2002**, *25*, 1132-1144.

51. D'Ulivo, A.; Dedina, J.; Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; Wang, Q. Q.; Welz, B., Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *83* (6), 1283-1340.

52. Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J., UV Vapor Generation for Determination of Selenium by Heated Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2003**, *75* (9), 2092-2099.

53. Gao, Y.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Hou, X. D.; Yang, L., Multivariate optimization of photochemical vapor generation for direct determination of arsenic in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2015**, *901*, 34-40.

54. Yin, Y. G.; Liu, J. F.; Jiang, G. B., Photo-induced chemical-vapor generation for sample introduction in atomic spectrometry. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2011**, *30* (10), 1672-1684.

55. Bendicho, C.; Pena, F.; Costas, M.; Gil, S.; Lavilla, I., Photochemistry-based sample treatments as greener approaches for trace-element analysis and speciation. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2010**, *29* (7), 681-691.

56. Yong, L.; Armstrong, K. C.; Dansby-Sparks, R. N.; Carrington, N. A.; Chambers, J. Q.; Xue, Z. L., Quantitative analysis of trace chromium in blood samples. Combination of the advanced oxidation process with catalytic adsorptive stripping voltammetry. *Analytical Chemistry* **2006**, *78* (21), 7582-7587.

57. Bragg, S. A.; Armstrong, K. C.; Xue, Z. L., Pretreatment of whole blood using hydrogen peroxide and UV irradiation. Design of the advanced oxidation process. *Talanta* **2012**, *97*, 118-123.

58. Cavicchioli, A.; Gutz, I. G. R., In-line TiO(2)-assisted photodigestion of organic matter in aqueous solution for voltammetric flow analysis of heavy metals in water samples. *Analytica Chimica Acta* **2001**, *445* (2), 127-138.

59. Guzsvany, V.; Petrovic, J.; Krstic, J.; Papp, Z.; Putek, M.; Bjelica, L.; Bobrowski, A.; Abramovic, B., Renewable silver-amalgam film electrode for voltammetric monitoring of solar photodegradation of imidacloprid in the presence of Fe/TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, *699*, 33-39.

60. Lejbt, B.; Ospina-Alvarez, N.; Miecznikowski, K.; Krasnodebska-Ostrega, B., TiO<sub>2</sub> assisted photo-oxidation of wastewater prior to voltammetric determination of trace metals: Eco-friendly alternative to traditional digestion methods. *Applied Surface Science* **2016**, *388*, 664-669.

61. Kansal, S. K.; Singh, M.; Sud, D., Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *141* (3), 581-590.

62. Wang, C. T., Photocatalytic activity of nanoparticle gold/iron oxide aerogels for azo dye degradation. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353* (11-12), 1126-1133.

63. Sayama, K.; Hayashi, H.; Arai, T.; Yanagida, M.; Gunji, T.; Sugihara, H., Highly active WO<sub>3</sub> semiconductor photocatalyst prepared from amorphous peroxo-tungstic acid for the degradation of various organic compounds. *Appl. Catal. B-Environ.* **2010**, *94* (1-2), 150-157.

64. Evans, E.; Costrino, C.; do Lago, C. L.; Garcia, C. D.; Roux, C.; Blanes, L., Determination of Inorganic Ion Profiles of Illicit Drugs by Capillary Electrophoresis. *J. Forensic Sci.* **2016**, *61* (6), 1610-1614.

65. Santos, M. S. F.; Cordeiro, T. G.; Noell, A. C.; Garcia, C. D.; Mora, M. F., Analysis of inorganic cations and amino acids in high salinity samples by capillary electrophoresis and conductivity detection: Implications for in-situ exploration of ocean worlds. *Electrophoresis* **2018**, *39* (22), 2890-2897.

66. Tiselius, A., A New Apparatus for Electrophoretic Analysis of Colloidal Mixtures. *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33* (0), 524-531.

67. Tavares, M. F. M., Eletroforese Caplilar: Conceitos Básicos. *Quim. Nova* **1996**, *19* (2), 9.

68. Hjertén, S., Free Zone Electrophoresis. *Chromatogr. Rev.* **1967**, *9*(2), 122-219.

69. Jorgenson, J. W.; Lukacs, K. D., Zone Electrophoresis in Open-Tubular Glass Capillaries. *Anal. Chem.* **1981**, *53* (8), 1298-1302.

70. Tavares, M. F. M., Mecanismos de Separação em Eletroforese Capilar. *Quim. Nova* **1997**, *20* (5), 19.

71. Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O., *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. OXford University Press: OXford, 1993; p 464.

72. Tsuda, T., Modification of electroosmotic flow with cetyltrimethylammonium bromide in capillary zone electrophoresis. *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications* **1987**, *10* (11), 622-624.

73. Terabe, S.; Otsuka, K.; Ichikawa, K.; Tsuchiya, A.; Ando, T., Electrokinetic Separations with Micellar Solutions and Open-Tubular Capillaries. *Anal. Chem.* **1984**, *56* (1), 111-113.

74. Terabe, S., Micellar Electrokinetic Chromatography. *Anal. Chem.* **2004**, *76* (13), 240 A-246 A.

75. Mainka, A.; Bächmann, K., UV Detection of Derivatized Carbonyl Compounds in Rain Samples in Capillary Electrophoresis Using Sample Stacking and a Z-Shaped Flow Cell. *J. Chromatogr. A* **1997**, *767* (1), 241-247.

76. Vidal, D. T. R.; Augelli, M. A.; Hotta, G. M.; Lopes, F. S.; do Lago, C. L., Determination of Fluoroacetate and Fluoride in Blood Serum by Capillary Zone Electrophoresis Using Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection. *Electrophoresis* **2011**, *32* (8), 896-899.

77. Lopes, F. S.; Nogueira, T.; do Lago, C. L.; Gutz, I. G. R., Capillary Electrophoresis Assisted Flow System for In Situ Analysis of Products of Heterogeneous Electrocatalytic and Catalytic Processes: Application to the Oxidation of Glycerol. *Electroanalysis* **2011**, *23* (11), 2516-2519.

78. Santos, M. S. F.; Lopes, F. S.; Vidal, D. T. R.; do Lago, C. L.; Gutz, I. G. R., From Sample Processing to Quantification: A Full Electrochemical Approach for Neutral Analyte Derivatization, Capillary Electrophoresis Separation, and Contactless Conductivity Detection. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (18), 7599-7602.

79. Santos, M. S. F. Derivatização Eletroquímica de Álcoois num Sistema em Fluxo para Determinação Quantitativa por Eletroforese Capilar com Detecção Condutométrica Sem Contato. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

80. Santos, M. S. F.; Lopes, F. S.; Gutz, I. G. R., Electrochemical Derivatization-Capillary Electrophoresis-Contactless Conductivity Detection: A Versatile Strategy for Simultaneous Determination of Cationic, Anionic, and Neutral Analytes. *Electrophoresis* **2014**, *35* (6), 864-869.

81. Esaka, Y.; Okumura, N.; Uno, B.; Goto, M., Electrophoretic Analysis of Quinone Anion Radicals in Acetonitrile Solutions Using an On-Line Radical Generator. *Electrophoresis* **2003**, *24* (10), 1635-1640.

82. Matysik, F.-M., Electrochemically Assisted Injection – A New Approach for Hyphenation of Electrochemistry with Capillary-Based Separation Systems. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5* (12), 1021-1024.

83. Lopes, F. S.; Junior, O. A.; Gutz, I. G. R., Fully Electrochemical Hyphenated Flow System for Preconcentration, Cleanup, Stripping, Capillary Electrophoresis with Stacking and Contactless Conductivity Detection of Trace Heavy Metals. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12* (10), 1387-1390.

84. Sheldon, R. A.; Arends, I. W. C. E.; Dijksman, A., New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis. *Catalysis Today* **2000**, *57*(1), 157-166.

85. Papa, A. J., Propanols. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000.

86. Markó, I. E.; Gautier, A.; Dumeunier, R.; Doda, K.; Philippart, F.; Brown, S. M.; Urch, C. J., Efficient, Copper-Catalyzed, Aerobic Oxidation of Primary Alcohols. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (12), 1588-1591.

87. Enache, D. I.; Edwards, J. K.; Landon, P.; Solsona-Espriu, B.; Carley, A. F.; Herzing, A. A.; Watanabe, M.; Kiely, C. J.; Knight, D. W.; Hutchings, G. J., Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO<sub>2</sub> Catalysts. *Science* **2006**, *311* (5759), 362-365.

88. Xu, B.; Lumb, J.-P.; Arndtsen, B. A., A TEMPO-Free Copper-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols. *Angewandte Chemie* **2015**, *127* (14), 4282-4285.

89. Nogueira, S. A.; Lemes, A. D.; Chagas, A. C.; Vieira, M. L.; Talhavini, M.; Morais, P. A. O.; Coltro, W. K. T., Redox titration on foldable paper-based analytical devices for the visual determination of alcohol content in whiskey samples. *Talanta* **2018**.

90. Heidarnezhad, A.; Zamani, F., Chromium containing Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyacrylonitrile– ethylenediamine as a magnetically recoverable catalyst for alcohol oxidation. *Catalysis Communications* **2015**, *60*, 105-109.

91. Ciriminna, R.; Pandarus, V.; Béland, F.; Xu, Y.-J.; Pagliaro, M., Heterogeneously Catalyzed Alcohol Oxidation for the Fine Chemical Industry. *Organic Process Research & Development* **2015**, *19* (11), 1554-1558.

92. Brink, G.-J. t.; Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A., Green, Catalytic Oxidation of Alcohols in Water. *Science* **2000**, *287* (5458), 1636-1639.

93. Araña, J.; Doña-Rodríguez, J. M.; Cabo, C. G. i.; González-Díaz, O.; Herrera-Melián, J. A.; Pérez-Peña, J., FTIR Study of Gas-Phase Alcohols Photocatalytic Degradation with TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B* **2004**, *53* (4), 221-232.

94. Nimlos, M. R.; Wolfrum, E. J.; Brewer, M. L.; Fennell, J. A.; Bintner, G., Gas-Phase Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethanol: Pathways and Kinetic Modeling. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30* (10), 3102-3110.

95. Vincent, G.; Marquaire, P. M.; Zahraa, O., Photocatalytic Degradation of Gaseous 1-Propanol Using an Annular Reactor: Kinetic Modelling and Pathways. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161* (2), 1173-1181.

96. Wiśniewska, P.; Śliwińska, M.; Dymerski, T.; Wardencki, W.; Namieśnik, J., Application of Gas Chromatography to Analysis of Spirit-Based Alcoholic Beverages. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2015**, *45* (3), 201-225.

97. Choengchan, N.; Mantim, T.; Wilairat, P.; Dasgupta, P. K.; Motomizu, S.; Nacapricha, D., A membraneless gas diffusion unit: Design and its application to determination of ethanol in liquors by spectrophotometric flow injection. *Analytica Chimica Acta* **2006**, *579* (1), 33-37.

98. González-Rodríguez, J.; Pérez-Juan, P.; Luque de Castro, M. D., Determination of ethanol in beverages by flow injection, pervaporation and density measurements. *Talanta* **2003**, *59* (4), 691-696.

99. Oliveira, A. S.; Ballus, C. A.; Menezes, C. R.; Wagner, R.; Paniz, J. N. G.; Tischer, B.; Costa, A. B.; Barin, J. S., Green and fast determination of the alcoholic content of wines using thermal infrared enthalpimetry. *Food Chemistry* **2018**, *258*, 59-62.

100. Gomez, F. J. V.; Reed, P. A.; Gonzalez Casamachin, D.; Rivera de la Rosa, J.; Chumanov, G.; Silva, M. F.; Garcia, C. D., Carbon tape as a convenient electrode material for electrochemical paper-based microfluidic devices (ePADs). *Analytical Methods* **2018**, *10* (33), 4020-4027.

101. Barroso, J.; Díez-Buitrago, B.; Saa, L.; Möller, M.; Briz, N.; Pavlov, V., Specific bioanalytical optical and photoelectrochemical assays for detection of methanol in alcoholic beverages. *Biosensors and Bioelectronics* **2018**, *101*, 116-122.

102. Azevedo, A. M.; Prazeres, D. M. F.; Cabral, J. M. S.; Fonseca, L. P., Ethanol biosensors based on alcohol oxidase. *Biosensors and Bioelectronics* **2005**, *21* (2), 235-247.

103. Wang, J. L.; Xu, L. J., Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2012**, *42* (3), 251-325.

104. Duffy, E. F.; Al Touati, F.; Kehoe, S. C.; McLoughlin, O. A.; Gill, L. W.; Gernjak, W.; Oller, I.; Maldonado, M. I.; Malato, S.; Cassidy, J.; Reed, R. H.; McGuigan, K. G., A novel TiO<sub>2</sub>-assisted solar photocatalytic batch-process disinfection reactor for the treatment of biological and chemical contaminants in domestic drinking water in developing countries. *Solar Energy* **2004**, *77* (5), 649-655.

105. Yamashita, H.; Harada, M.; Misaka, J.; Takeuchi, M.; Ikeue, K.; Anpo, M., Degradation of Propanol Diluted in Water Under Visible Light Irradiation Using Metal Ion-Implanted Titanium Dioxide Photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *148* (1), 257-261.

106. Cordeiro, T. G. Estudo da viabilidade da combinação da decomposição fotocatalítica de matéria orgânica com a geração de hidretos voláteis visando a determinação de arsênio por espectrometria de absorção atômica. Universidade de São Paulo, 2011.

107. Saito, R. M.; Brito-Neto, J. G. A.; Lopes, F. S.; Blanes, L.; da Costa, E. T.; Vidal, D. T. R.; Hotta, G. M.; do Lago, C. L., Ionic Mobility of the Solvated Proton and Acid-Base Titration in a Four-Compartment Capillary Electrophoresis System. *Anal. Methods* **2010**, *2* (2), 164-170.

108. Francisco, K. J. M.; do Lago, C. L., A Compact and High-Resolution Version of a Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detector. *Electrophoresis* **2009**, *30* (19), 3458-3464.

109. Jaroš, M.; Soga, T.; van de Goor, T.; Gaš, B., Conductivity Detection in Capillary Zone Electrophoresis: Inspection by PeakMaster. *Electrophoresis* **2005**, *26* (10), 1948-1953.

110.https://www.sarstedt.com/pt/produtos/laboratorio/microbiologia/cubetas/product/67.738/. Acessado em: 20/03/19.

111. COSTA, E. T. d., Processo de fabricação de mini e microdispositivos por ablação a laser de dióxido de carbono. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

112. https://additives.byk.com/output/ag\_download.aspx?file=TDS\_DISPERBYK-110\_US.pdf. Acessado em: 15/03/2019.

113. Santos, M. S. F.; Lopes, F. S.; Vidal, D. T. R.; do Lago, C. L.; Gutz, I. G. R., From Sample Processing to Quantification: A Full Electrochemical Approach for Neutral Analyte Derivatization, Capillary Electrophoresis Separation, and Contactless Conductivity Detection. *Analytical Chemistry* **2012**, *84* (18), 7599-7602.

114. Santos, M. S. F.; Lopes, F. S.; Gutz, I. G. R., Electrochemical derivatizationcapillary electrophoresis- contactless conductivity detection: A versatile strategy for simultaneous determination of cationic, anionic, and neutral analytes. *Electrophoresis* **2014**, *35* (6), 864-869.

115. Santos, M. S. F.; da Costa, E. T.; Gutz, I. G. R.; Garcia, C. D., Analysis of Methanol in the Presence of Ethanol, Using a Hybrid Capillary Electrophoresis Device with Electrochemical Derivatization and Conductivity Detection. *Analytical Chemistry* **2017**, *89* (2), 1362-1368.

116. Fracassi da Silva, J. A.; do Lago, C. L., An Oscillometric Detector for Capillary Electrophoresis. *Anal. Chem.* **1998**, *70* (20), 4339-4343.

117. Fracassi da Silva, J. A.; Guzman, N.; do Lago, C. L., Contactless Conductivity Detection for Capillary Electrophoresis: Hardware Improvements and Optimization of the Input-Signal Amplitude and Frequency. *J. Chromatogr. A* **2002**, *942* (1–2), 249-258.

118. Brito-Neto, J. G. A.; Fracassi da Silva, J. A.; Blanes, L.; do Lago, C. L., Understanding Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection in Capillary and Microchip Electrophoresis. Part 2. Peak Shape, Stray Capacitance, Noise, and Actual Electronics. *Electroanalysis* **2005**, *17* (13), 1207-1214.

119. Zhang, T. Y.; Oyama, T.; Aoshima, A.; Hidaka, H.; Zhao, J. C.; Serpone, N., Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions under UV irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2001**, *140* (2), 163-172.

120. Dariani, R. S.; Esmaeili, A.; Mortezaali, A.; Dehghanpour, S., Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO<sub>2</sub> nano-sized particles. *Optik* **2016**, *127* (18), 7143-7154.

121. Ferreira Santos, M. S.; Silva Lopes, F.; Gutz, I. G. R., Online monitoring of electrocatalytic reactions of alcohols at platinum and gold electrodes in acidic, neutral and alkaline media by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection (EC-CE-C4D). *Electrophoresis* **2017**, *38* (21), 2725-2732.

122. Desiderio, C.; Fanali, S.; Gebauer, P.; Boček, P., System peaks in capillary zone electrophoresis: II. Experimental study of vacancy peaks. *Journal of Chromatography A* **1997**, *772* (1), 81-89.

123. Wu, C. H.; Lo, Y. S.; Lee, Y. H.; Lin, T. I., Capillary electrophoretic determination of organic acids with indirect detection. *Journal of Chromatography A* **1995**, *716* (1), 291-301.

124. Vistuba, J. P.; Dolzan, M. D.; Vitali, L.; de Oliveira, M. A. L.; Micke, G. A., Subminute method for simultaneous determination of aspartame, cyclamate, acesulfame-K and saccharin in food and pharmaceutical samples by capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A* **2015**, *1396*, 148-152.

125. de Jesus, F. F. S.; Coelho, A. G.; de Assis Pallos, L.; da Silva, J. A. F.; Daniel, D.; de Jesus, D. P., Simple and fast method for simultaneous determination of propionate and sorbate in bread by capillary electrophoresis with UV spectrophotometric detection. *Journal of Food Composition and Analysis* **2018**, *72*, 93-96.

126. Popov, E.; Mametkuliyev, M.; Santoro, D.; Liberti, L.; Eloranta, J., Kinetics of UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Advanced Oxidation in the Presence of Alcohols: The Role of Carbon Centered Radicals. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (20), 7827-7832.

127. Schultze, H.; Schultefrohlinde, D., OH radical induced oxidation of ethanol in oxygenated aqueous-solutions: formation of acetic-acid. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1975**, *71* (5), 1099-1105.

128. Aghighi, A.; Haghighat, F.; Zhong, L.; Lee, C.-S., Evaluation of ultraviolet– photocatalytic oxidation of light alcohols at sub-parts per million concentrations. *Science and Technology for the Built Environment* **2015**, *21* (2), 160-171.

129. Ponczek, M.; George, C., Kinetics and Product Formation during the Photooxidation of Butanol on Atmospheric Mineral Dust. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52* (9), 5191-5198.

130. Kawaguchi, H., Photo-oxidation of 2-propanol in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide. *Chemosphere* **1993**, *27* (4), 577-584.

131. Dragone, G.; Mussatto, S. I.; Oliveira, J. M.; Teixeira, J. A., Characterisation of volatile compounds in an alcoholic beverage produced by whey fermentation. *Food Chemistry* **2009**, *112* (4), 929-935.

132. Shan, A. Y.; Ghazi, T. I. M.; Rashid, S. A., Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Appl. Catal. A-Gen.* **2010**, *389* (1-2), 1-8.

133. Byrne, J. A.; Eggins, B. R.; Brown, N. M. D.; McKinney, B.; Rouse, M., Immobilisation of TiO2 powder for the treatment of polluted water. *Appl. Catal. B-Environ.* **1998**, *17* (1-2), 25-36.

134. Mansilla, H. D.; Bravo, C.; Ferreyra, R.; Litter, M. I.; Jardim, W. F.; Lizama, C.; Freer, J.; Fernandez, J., Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2006**, *181* (2-3), 188-194.

135. Metsarinne, S.; Tuhkanen, T.; Aksela, R., Photodegradation of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and ethylenediamine disuccinic acid (EDDS) within natural UV radiation range. *Chemosphere* **2001**, *45* (6-7), 949-955.

136. Roncaroli, F.; Blesa, M. A., Kinetics of adsorption of carboxylic acids onto titanium dioxide. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (33), 9938-9944.

137. Alkaim, A. F.; Kandiel, T. A.; Hussein, F. H.; Dillert, R.; Bahnemann, D. W., Enhancing the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by pH control: a case study for the degradation of EDTA. *Catalysis Science & Technology* **2013**, *3* (12), 3216-3222.

138. Dijkstra, M. F. J.; Michorius, A.; Buwalda, H.; Panneman, H. J.; Winkelman, J. G. M.; Beenackers, A., Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation. *Catalysis Today* **2001**, *66* (2-4), 487-494.

139. Matsushita, Y.; Ohba, N.; Kumada, S.; Sakeda, K.; Suzuki, T.; Ichimura, T., Photocatalytic reactions in microreactors. *Chem. Eng. J.* **2008**, *135*, S303-S308.

140. Serpone, N., Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **1997,** *104* (1-3), 1-12.

141. Serpone, N.; Sauve, G.; Koch, R.; Tahiri, H.; Pichat, P.; Piccinini, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H., Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: Relative photonic efficiencies zeta(r). *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **1996**, *94* (2-3), 191-203.

142. Ray, A. K.; Beenackers, A., Novel photocatalytic reactor for water purification. *Aiche Journal* **1998**, *44* (2), 477-483.

143. Krivec, M.; Žagar, K.; Suhadolnik, L.; Čeh, M.; Dražić, G., Highly Efficient TiO<sub>2</sub>-Based Microreactor for Photocatalytic Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5* (18), 9088-9094.

144. Rao, K. V. S.; Subrahmanyam, M.; Boule, P., Immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalyst during long-term use: decrease of its activity. *Appl. Catal. B-Environ.* **2004**, *49* (4), 239-249.

# CURRICULUM VITAE

#### **THIAGO GOMES CORDEIRO**

#### DADOS PESSOAIS

Nascimento: 08/08/1988 Endereço Residencial: Rua Lutécia, 795, Vila Carrão - São Paulo Tel: (11) 98491-3358 E-mail: tgcord@gmail.com

### FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2019	Doutorado Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil Título da Tese: Estratégias de derivatização fotoquímica de compostos neutros para Eletroforese capilar usando sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e construção de reator fotoquímico miniaturizado com TiO <sub>2</sub> imobilizado e LED-UV para o tratamento de amostras Orientador: Ivano Gebhardt Rolf Gutz
2017	Doutorado Sanduíche Clemson University, Carolina do Sul, USA Título do Projeto: Integração de um sistema microfluídico LED-UV/TiO <sub>2</sub> com a CE- C <sup>4</sup> D visando a derivatização fotocatalítica de compostos neutros Supervisor: Carlos D. Garcia
2014	Mestrado Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil Título: Estudo da viabilidade da decomposição fotocatalítica de baixas concentrações de matéria orgânica seguida de extração de analito por geração de hidretos voláteis visando a determinação de arsênio por espectroscopia de absorção atômica. Orientador: Ivano Gebhardt Rolf Gutz
2010	Graduação em Química. Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, Brasil Título: Desenvolvimento de procedimento em fluxo para determinação espectrofotométrica de CS <sub>2</sub> em processos de flotação Orientador: Jairo José Pedrotti
2006	Ensino Médio. Colégio Santa Isabel, São Paulo, Brasil

### PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

**CORDEIRO, T. G.;** SANTOS, M. S. F.; GUTZ, I. G. R.; GARCIA, C. D. Photochemical Oxidation of Alcohols: Simple Derivatization Strategy for their Analysis by Capillary Electrophoresis. *Food Chemistry*. 2019, v. 292, p.114-120.

SANTOS, M. S. F.; **CORDEIRO, T. G.**; CIESLAROVÁ, Z.; GUTZ, I. G. R.; GARCIA, C. D. Photochemical and Photocatalytic Degradation of 1-Propanol Using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Identification of Malonate as Byproduct. *Electrophoresis.* 2019, v. 0, p. 1-7.

SANTOS, M. S. F.; **CORDEIRO, T. G.**; NOELL, A. C.; GARCIA, C. D.; MORA, M. F. Analysis of inorganic cations and amino acids in high salinity samples by capillary electrophoresis and conductivity detection: Implications for in-situ exploration of ocean worlds. *Electrophoresis*. 2018, v. 39, p. 2890-2897.

**CORDEIRO, T. G.;** HIDALGO, P.; GUTZ, I. G. R.; PEDROTTI, J. J. Flow injection analysis of ethyl xanthate by gas diffusion and UV detection as CS<sub>2</sub> for process monitoring of sulfide ore flotation. *Talanta.* 2010, v.82, p.790-795.

# TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

**CORDEIRO, T. G.;** SANTOS, M. S. F.; GUTZ, I. G. R.; GARCIA, C. D. Determinação de etanol em bebidas alcoólicas após conversão fotoquímica em acetato usando sistema LED-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com análise indireta por CE-UV. *ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica*, Caldas Novas, Brasil, 2018. **(Sessão Pôster)** 

**CORDEIRO, T. G.**; NEVES, C. A., GUTZ, I. G. R.; Photocatalytic Micro-Reactor with TiO<sub>2</sub> Immobilized in Channels of a PMMA Microfluidic Chip with Smartphone Screen Protector as Window and UV-LEDs as Radiation Source. *Pittcon Conference & Expo*, Orlando, USA, 2018. (Sessão Pôster)

SANTOS, M. S. F.; **CORDEIRO, T. G.;** GUTZ, I. G. R.; GARCIA, C. D. Photochemical and Photocatalytic Degradation of 1-Propanol Investigated by CE-C<sup>4</sup>D. *Pittcon Conference & Expo*, Orlando, USA, 2018. (Sessão Pôster)

**CORDEIRO, T. G.;** OLIVEIRA, P. V.; GUTZ, I. G. R. Decomposição Fotocatalítica de baixas concentrações de matéria orgânica seguida de extração de analito por geração de hidreto volátil visando a determinação de arsênio por espectrofotometria de absorção atômica. *ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica*, Santa Catarina, Brasil, 2016. (Sessão Pôster)

**CORDEIRO, T. G.;** HIDALGO, P.; GUTZ, I. G. R.; PEDROTTI, J. J. Método espectrofotométrico em fluxo para determinação de etil xantato na indústria de mineração. *61<sup>ª</sup> Reunião Anual da SBPC*, Manaus, Brasil, 2009. (Sessão Pôster)

**CORDEIRO, T. G.;** HIDALGO, P.; GUTZ, I. G. R.; PEDROTTI, J. J. Método espectrofotométrico utilizando sistema FIA para determinação de baixas concentrações de etil-xantato na indústria de mineração. SBQ - *Sociedade Brasileira de Química,* Águas de Lindoia, Brasil, 2008. (Sessão Pôster)