Emerson Jeronymo Eduardo

Degradação do conservante etilparabeno por processos eletroquímicos e fotoquímicos acompanhados por CLAE utilizando filmes finos baseados em TiO₂

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

São Carlos

2016

**Dedico este trabalho, com muito carinho, respeito e gratidão
a minha mãe, irmãos, filha e amigos, obrigado pela força e
animo nos momentos difíceis da vida. Dedico também,
a todos que sonham e lutam por suas realizações.**

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus, pelo dom da vida, sabedoria e persistência.

E em especial, ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho pela paciência, confiança, orientação e exemplo de profissionalismo ético acadêmico.

Ao Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho e ao Prof. Dr. Eduardo Bessa de Azevedo pelas sugestões e disponibilidade, também, aos técnicos, doutorandos, pós doutorandos e secretárias de cada um dos respectivos laboratórios, pela forma que sempre me trataram, com companheirismo, respeito e honestidade.

A minha mãe, D. Cida e meus irmãos, pelos momentos únicos familiares.

A minha filha Amanda Dandara, pelos momentos de felicidade e paz.

A todos amigos e parentes, pela convivência.

Aos amigos do IQSC, pelas trocas de ensinamento e aprendizado, a ajuda de vocês foi essencial.

Aos técnicos do laboratório de eletroquímica Valdecir, Gabriel, Jonas e Mauro, pelas imprescindíveis colaborações.

Aos membros da secretaria da pós-graduação Andreia, Daniele, Gislei e Gustavo e também, às bibliotecárias Bernadete e Eliana, pela assessoria e tratamento a mim dispensado.

Aos vigilantes que trabalham na portaria do IQSC, em especial ao Ivam, que sempre nos recepcionam com um sorriso amigo e sincero, pelos bons momentos de conversas.

RESUMO

Desreguladores Endócrinos (DE) é um termo dado a todos agentes ou substâncias químicas que promovem alterações no sistema endócrino e hormonal dos seres vivos. Estes compostos são encontrados em quantidades escalares micrométricas ou até mesmo nanométricas, em várias matrizes ambientais aquáticas, oriundos dos mais diferentes meios, notavelmente, dos esgotos das residenciais, industriais e agropecuário. Bem como, são derivados químicos antropogênicos, provenientes de pesticidas, plásticos, detergentes, lacas, tintas e ainda estão presentes em cosméticos, medicamentos e alimentos, dentre outros. Neste trabalho estudou-se a degradação eletroquímica e fotoquímica do DE conservante parabeno, denominado etilparabeno.

A degradação eletroquímica se deu por meio da técnica a potencial controlado, denominada cronoamperometria, enquanto que a fotoquímica se deu por meio das técnicas fotólise, fotocátalise e eletrofotocátalise. Dedicou-se a técnica eletrofotocatalítica uma maior atenção, pois atribui-se a ela a possibilidade de agir de forma extremamente eficaz na degradação de poluentes orgânicos.

O agente catalítico utilizado no revestimento das superfícies dos eletrodos foi, o dióxido de titânio (TiO_2), depositado por técnicas distintas, tanto para a formação dos nanotubos, quanto para aderência das nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ ao substrato.

Nas técnicas fotocátalise e eletrofotocátalise estudou-se comparativamente a eficiência dos eletrodos revestidos de nanopartículas (CNP), nanotubos (CNT) e nanotubos revestidos com nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ (CNT/P).

As degradações do etilparabeno foram acompanhadas por espectrofotometria na região do UV-Vis, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e espectrometria de massas (MS)

Os resultados da degradação fotoquímico e eletroquímico do etilparabeno foram abordados em termos qualitativos por meio de cromatogramas e quantitativos por meio das propriedades da lei cinética das reações, constante da velocidade (k) e tempo de meia vida ($t^{1/2}$).

Por fim, os produtos da degradação foram identificados por meio de espectroscopia de massas MS e COT onde por meio destes resultados foi sugerido um mecanismo para a reação eletrofotocatalítica utilizando o catalisador CNT/P e ainda, testou-se o seu grau de toxicidade por meio do teste fitotóxico com sementes de *lactuca sativa* (alface lisa).

SUMMARY

Desreguladore Endocrine (DE) is a term given to all agents or chemicals that promote changes in the endocrine and hormonal system of living thing. These chemicals are found in scalar quantities (micrometer or even nanometric) in various aquatic environmental matrices, deriving from different means, notably from residential sewage, industrial and agricultural and are derived from anthropogenic chemicals from pesticides, plastics , detergents, lacquers, paints, is still present in cosmetics, medicines and food, among others. In this work we studied the electrochemical and photochemical degradation of DE ethylparaben preservative.

Electrochemical degradation occurred through the controlled potential technique, called chronoamperometry, while the photochemical was through the photolysis, photocatalysis and electro photocatalysis techniques, while the later received more attention due to better performance.

The catalyst used on the surface electrode coating was titanium dioxide (TiO_2), deposited by three different techniques, for both the formation of nanotubes, both of TiO_2 and for the adhesion of the nanoparticles of $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ to the substrate.

The photocatalysis and electro photocatalysis technique were studied comparing the effectiveness of coated electrodes nanoparticles (CNP), nanotubes (CNT) and nanotubes coated with nanoparticles of $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ (CNT/P).

The ethylparaben degradations were accompanied by spectrophotometrically in the UV-Vis region, high-performance liquid chromatography (HPLC) and mass spectrometry (MS).

The results of electrochemical and photochemical degradation of ethylparaben were discussed in qualitative terms by chromatograms and quantitative kinetic law by means of the properties of reaction, rate constant (k) and half-life ($t^{1/2}$).

Finally, the degradation products were identified by mass spectroscopy MS and also tested for its degree of toxicity by the test phytotoxic seed *Lactuca sativa* (butter lettuce).

Lista de figuras

Figura 1 - Rotas da exposição humana aos DE.....	20
Figura 2 – Representação da fórmula estrutural do etilparabeno.....	21
Figura 3: Ilustração do mecanismo de fotoativação de um semiconductor.....	23
Figura 4: Ilustração da foto ativação de um eletrodo.....	24
Figura 5: Esquema ilustrativo do RF.....	34
Figura 6: Detalhes teste de fototoxicidade com semente <i>Lactuca sativa</i>	34
Figura 7: Voltamograma cíclico da da solução de etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando eletrodo de trabalho carbono vítreo em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (—) Solução de etilparabeno, (—) branco.....	42
Figura 8: Voltamograma cíclico da da solução de etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando eletrodo de trabalho carbono vítreo em tampão sulfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (—) solução de etilparabeno, (—) branco.....	42
Figura 9: Voltamograma cíclico da da solução de etilparabeno $1,0 \times 10^{-4}$ utilizando eletrodo de trabalho carbono vítreo em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (—) solução de etilparabeno, (—) branco.....	43
Figura 10: Cromatograma da solução do etilparabeno frente a reação de oxidação do etilparabeno sob eletrodo de trabalho titânio puro.....	44
Figura 11 (a): Espectrómetro MS do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	45
Figura 11 (b): Espectrómetro MS do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	45
Figura 12 : Cromatograma do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	44
Figura 13: Decaimento das bandas espectroscópicas, características das concentrações da degradação eletroquímica do etilparabeno, por cronoamperometria.....	46
Figura 14: Decaimento dos picos cromatográficos característicos do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ referentes a degradação fotolítica.....	51
Figura 15 (a): Decaimento dos picos cromatográficos característico do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ referentes a degradação fotocatalise utilizando o catalisador CNP.....	52
Figura 15 (b): Decaimento dos picos cromatográficos característico do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ referentes a degradação fotocatalítica utilizando o catalisador CNP.....	52

Figura 16 (a): Decaimento dos picos cromatográficos característico do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ referentes a degradação eletrofotocatalítica utilizando o catalisador CNT.....	53
Figura 16 (b): Decaimento dos picos cromatográficos característico do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ referentes a degradação eletrofotocatalítica utilizando o catalisador CNP.....	54
Figura 17: Curva cromatográfica de calibração (u.A. x conc. (%)) das sucessivas diluição do etilparabeno.....	55
Figura 18: Gráfico ilustrativo do decaimento da concentração (%) do etilparabeno em função do tempo em que a medida se realizou (—) fotocátalise CNP, (—) eletrofotocatalise CNP, (—) fotocátalise CNT (—), eletrofotocatalise (CNT)(—) fotólise.....	57
Figura 19 (a): Os gráficos $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus tempo de degradação (CNP).....	59
Figura 19 (b): Os gráficos $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus tempo de degradação(CNP).....	59
Figuras 19 (c): Os gráficos $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus tempo de degradação (CNT).....	60
Figura 19 (d): Os gráficos $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus tempo de degradações.....	60
Figura 20: Micrografias de MEV da superfície de Ti puro.....	62
Figura 21: Micrografias de MEV da superfície da chapa de Ti eletrodepositada nanotubos de TiO_2	61
Figura 22: Difratoogramas DRX da amostra contendo nanotubos de TiO_2 eletrodepositado sobre a placa de Ti e os demais padrões Ti 44-1294 e das fases amórficas anátase 21-1272 e rutilo 21-1276.....	66
A figura 23: Cromatográficos característica dos picos da degradação do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ atribuídos à sua degradação eletrofotocatalítica.....	67
Figura 24: Gráfico das concentrações de etilparabeno presentes no processo versus o tempo de reação da degradação eletrofotocatalítica.....	68
Figura 25 (a): Cromatograma da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno com potencial aplicado de 0,5 V.....	71
Figura 25 (b): Cromatograma da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno com potencial aplicado de 1,0 V.....	71

Figura 26 (a): Concentrações de etilparabeno consumidas versus os tempos do processo eletrofotocatalítico sob potencial de 0,5 V.....	74
Figura 26 (b): Concentrações de etilparabeno consumidas versus os tempos do processo eletrofotocatalítico sob potencial de 1,0 V.....	74
Figura 27 (a): Gráfico do $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo que a medida se realizou para o processo eletrofotocatalítico sob potencial de 0,5 V.....	74
Figura 27 (b): Gráfico do $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo que a medida se realizou para o processo eletrofotocatalítico sob potencial de 1,0 V.....	74
Figura 28: Difrátogramas DRX da amostra contendo nanotubos de TiO_2 eletrodepositado sobre a placa de Ti e os demais padrões Ti 44-1294 e das fases amórficas anátase 21-1272 e rutilo 21-1276.....	80
Figura 29: Cromatograma da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno com potencial aplicado de 0,5 V.....	82
Figura 30 (a): Cromatograma da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno com potencial aplicado de 1,0 V.....	83
Figura 30 (b): Cromatograma da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno com potencial aplicado de 1,5 V.....	83
Figura 31: Gráfico do decaimento da concentração (%) do etilparabeno em função do tempo em que a medida se realizou. (—) Potencial de 0,5 V, (—) potencial de 1,0 V, (—) potencial de 0,5 V.....	85
Figura 32 (a): Gráfico do $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo que a medida se realizou para o processo eletrofotocatalítico sob potencial de 0,5 V.....	87
Figura 32 (b): Gráfico do $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo que a medida se realizou para o processo eletrofotocatalítico sob potencial de 1,0 V.....	87
Figura 32 (c): Gráfico do $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo que a medida se realizou para o processo eletrofotocatalítico sob potencial de 1,5 V.....	88
Figura 33: DRX da amostra do eletrodo contendo as nanopartículas de TiO_2 sintetizada pelo Grupo de Química de Materiais Híbrido da Universidade de São Paulo depositadas sobre a placa de Ti e dos demais padrões Ti 44-1294 e das fases amórficas anátase 21-1272 e rutilo 21-1276.....	89
Figura 34 (a): Micrografias da MEV da superfície da chapa de Ti limpa.....	90
Figura 34 (b): Micrografia da MEV da superfície da chapa de Ti eletrodepositada nanotubos de TiO_2	90

Figura 34 (c): Micrografias de MEV da superfície de Ti eletrodepositada nanotubos recobertos com nanopartículas, ambos de TiO ₂	91
Figuras 35 (a): Espectros contendo as bandas características do produto da degradação fotoquímica e eletrofotoquímica do etilparabeno, ácido p-hidroxibenzoico de massa molecular m/z 136.....	92
Figuras 35 (b): Espectros contendo as bandas características do produto da degradação fotoquímica e eletrofotoquímica do etilparabeno, fenol de massa molecular m/z 94.....	92
Figura 36: Proposta de mecanismo para a degradação fotolítica e eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$. (I) ácido o-hidroxibenzóico, (II) Fenol, (III) cachecol, (IV) benzoquinona, (V) compostos alifáticos, (VI) ácido málico, (VII) ácido tartárico, (VIII) malônico, (IX) ácido 3-hidroxi-propanodióico e (X) ácido oxálico.....	94
Figura 37: fotoativação do eletrodo CNTP.....	104
Figuras 38 (a): Micrografia dos MEV das amostras do eletro CNT/P.....	104
Figuras 38 (b): Micrografia dos MEV das amostras do eletro CNT/P.....	105

Lista de Tabelas

Tabela 1: Características das fases anátase e Rutilo do TiO_2	25
Tabela 2: Concentrações em porcentagem (%) do etilparabeno consumida.....	56
Tabela 3: Valores de k e $t^{1/2}$ para cada uma das técnicas empregadas neste trabalho.....	58
Tabela 4: Concentração de etilparabeno consumida no processo versus o tempo de reação em que as medidas eram realizadas.....	67
Tabela 5: Valores de K e $t^{1/2}$ encontrados para a degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	69
Tabela 6: Concentração de etilparabeno consumida versus o tempo de reação eletrofotocatalítica sob potencial de 0,5 V e 1,0 V e 1,5 V.....	73
Tabela 7: Valores calculados para a constante cinética e para o tempo de meia vida dos processos eletrofotocatalíticos utilizando o catalisador CNT sob os potenciais de oxidação 0,5 V, 1,0 V e 1,5 V.....	76
Tabela 8: Valores calculados para a constante cinética e para o tempo de meia vida dos processos eletrofotocatalíticos utilizando o catalisador CNT sob os potenciais de oxidação 0,5 V, 1,0 V e 1,5 V.....	84
Tabela 9: Valores calculados para a constante cinética e para o tempo de meia vida dos processos eletrofotocatalíticos utilizando o catalisador CNT/P sob os potenciais de oxidação 0,5 V, 1,0 V e 1,5 V.....	86
Tabela 10: Resumo dos dados obtidos por meio da técnica eletrofotocatalítica utilizando o eletrodo CNT/P.....	88
Tabela 11: TOC da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno.....	93

Lista de abreviaturas, símbolos e siglas

BC – Banda de Condução
BV – banda de Valência
CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CNP – Catalisador nanoparticulado
CNT – Catalisador de nanotubo
COT – Carbono Orgânico Total
CV – Voltametria Cíclica
DAD – Arranjo de Diodos
E – Potencial fotocatalítica
DE – Desreguladores Endócrinos ou Desruptores Endócrinos
DRX – Difratorômetro de Raios-X
EFC – eletrocatalítico
EMAR – Espectroscopia de Massas de Alta Resolução
FC – Fotocatalítica
FO – Fotolítica
Ea – Potencial de pico anódico
Ep – Potencial de pico
ETA – Estação de Tratamento de Água
ETE – Estações de Tratamento de Esgoto
ETDI – Estações de Tratamento de Resíduos Industriais
ENH – Eletrodo Normal de Hidrogênio
FTIR – Espectrofotômetro Infravermelho com transformada de Fourier
h⁺ – Lacuna
hν – Energia do fóton da radiação ultravioleta
HTT – Tratamento Hidrotérmico
i – corrente
ip – corrente de pico
ipa – corrente de pico anódico
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
RF – Reator Fotoquímico
POA – Processos Oxidativos Avançados
Δ - Calor
SFI – Sistema fotoquímico de irradiação

[] – Concentração

TiP – Isopropóxido de titânio

Sumário

Capítulo 1 Introdução

1.1 Aspectos gerais do trabalho.....	18
1.2 O Desruptor Endócrino etilparabeno.....	20
1.3 Os Processos Oxidativos Avançados (POA).....	21
1.4 Dióxido de titânio (TiO ₂) nos Processos Oxidativos Avançados.....	24
1.4.1 Principais propriedades fotocatalíticas do Dióxido de Titânio TiO ₂	25
1.4.2 Principais problemas relacionados ao uso de Dióxido de titânio.....	25
1.4.2.1 Transformação de fase anátase para a fase rutilo no TiO ₂	26
1.4.2.2 Aglomeração de nanopartículas.....	26
1.4.2.3 Recuperação do nano catalisador de suspensão aquosa após o uso em processos fotocatalíticos de purificação de água.....	27
1.4.2.4 Rápida recombinação elétron – lacuna no TiO ₂ foto excitado, levando a diminuição do rendimento quântico do processo fotocatalítico.....	27
1.4.3 Os filmes finos de TiO ₂	27
1.4.4 Caracterização dos filmes finos de TiO ₂	27
1.5 Processos eletroquímicos em meio aquoso (cronogoniometria).....	28
1.6 Análises cromatográficas.....	28
1.7 A técnica Carbono Orgânico Total (COT).....	29
1.8 Analise e caracterização dos produtos das degradações por meio da Espectrometria de Massas de Alta Resolução e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	29
1.9 Teste de toxicidade dos produtos da degradação do etilparabeno utilizando sementes de <i>lactuca sativa</i> (alface lisa).....	29
1.10 O sistema fotoquímico de irradiação (SFI).....	30
1.11 Objetivo geral do trabalho.....	30
1.11.1 Objetivo específico do trabalho.....	30

Capítulo 2 Materiais e descrição de técnicas

2.1 Preparações das soluções de trabalho.....	32
2.1.1 Solução estoque do conservante etilparabeno 1,0 x 10 ⁻⁴ g L ⁻¹	32
2.1.2 Solução eletrólito suporte.....	32
2.1.3 Tampão Britton-Robinson (tampão BR).....	33
2.1.4 Tampão fosfato (PBS).....	33

2.2 Sistema fotoquímico de irradiação (câmara de irradiação).....	33
2.3 Preparação dos eletrodos catalíticos baseados em TiO ₂	34
2.3.1 Síntese do catalisador de nanopartículas de dióxido de TiO ₂ (CNT) calcinadas suportadas em Ti.....	34
2.3.2 Síntese de nanotubos de TiO ₂ (CNT).....	35
2.3.3 Síntese de nanopartículas de core@shell (TiO ₂ @SiO ₂).....	36
2.4 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	37
2.5 Carbono Orgânico Total.....	37
2.6 Espectrômetro de massas de alta resolução.....	37
2.7 Difração de Raios-X (DRX).....	37
2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
2.9 Teste de toxicidade dos produtos da degradação do etilparabeno utilizando sementes de alface (<i>lactuca sativa</i>).....	38

Capítulo 3

3.1 Testes preliminares à degradação fotoquímica e eletroquímicas do etilparabeno.....	40
3.1.1 Estudo do meio eletroquímico por meio de Voltamétrica cíclica.....	41
3.1.2 Estudo cronoamperometrico e eletrofotocatalítico do Ti (puro) como eletrodo de trabalho em meio eletroanalítico KCl acompanhado por CLAE.....	43
3.1.3 Caracterização do etilparabeno por Espectrometria de Massas de Alta Resolução (MS) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	44
3.1.5 Estudo da degradação eletroquímica cronoamperometrica do etilparabeno 1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ acompanhado por Espectrofotometria UV-Vis.....	46
3.2 Conclusões parciais referentes aos procedimentos preliminares.....	47

Capítulo 4

4.1 Estudo da degradação fotoquímica e eletrofotocatalítica do etilparabeno 1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	50
4.1.1 Degradação fotoquímica do etilparabeno 1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	50
4.1.2 Degradação fotocatalítica (FC) do etilparabeno 1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	51
4.1.3 Degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno 1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	53
4.2 Comparação entre métodos utilizados fotolítico, fotocatalítico e eletrofotocatalítico.....	54
4.3 Curva analítica de calibração.....	54
4.5 Estudo cinético das técnicas fotolítica, fotocatalítica e eletrofotocatalítica.....	57

4.6 Conclusões parciais.....	61
4.7 Caracterização dos nanotubos deTiO ₂ catalisador CNT.....	61
4.7.1 Caracterização dos nanotubos de TiO ₂	62
4.7.2 Caracterização da fase amórfica do TiO ₂	63

Capítulo 5

5.1 Estudo da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	65
5.2 Estudo cinético comparativo das reações eletrofotocatalíticas realizadas com o analito etilparabeno sob os potências aplicados de 0,5 V, 1,0 V e 1,5 V.....	68
5.3 Estudo do potencial aplicado na degradação eletrofotocatalitica do etilparabeno.....	69
5.4 Estudo cinético comparativo das reações eletrofotocatalíticas realizadas com o analito etilparabeno 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ sob os potências aplicados de 0,5 V, 1,0 V e 1,5 V.....	75
5.5 Conclusões parciais.....	77

Capítulo 6

6.1 Estudo da degradação eletrofotocatalitica do etilparabeno 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ por meio do eletrodo revestido com nanopartículas de core@shell (TiO ₂ @SiO ₂).....	79
6.2 Continuação do estudo da degradação eletrofotocatalitica do etilparabeno 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ por meio do eletrodo revestido com nanopartículas de TiO ₂ @SiO ₂	81
6.3 Estudo cinético comparativo das reações eletrofotocatalitica utilizando o eletrodo CNT/P do etilparabeno 1,0 x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ sob os potências aplicados de 0,5 V, 1,0 V e 1,5 V.....	86
6.4 Conclusões parciais.....	89
6.5 Estudo da superfície do eletrodo CNT/P utilizado na degradação eletrocatalítico do etilparabeno 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	89
6.6 Identificação dos produtos das reações fotoquímica e eletrofotocatalitica do etilparabeno 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	92
6.7 Proposta de mecanismo para as reações fotoquímica e eletrofotocatalitica do etilparabeno 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	94
6.8 Teste de toxicidade dos produtos da degradação eletrofotocatalitica utilizando o eletrodo CNT/P do etilparabeno 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ utilizando sementes de <i>lactuca sativa</i> (alface lisa).....	96

7 Capítulo

Conclusões.....	99
Perspectivas futuras.....	101
Referências bibliográficas.....	102
Apêndice.....	106

Capítulo 1

Introdução

1.1 Aspectos gerais do trabalho

O termo Desruptores Endócrinos (DE) ou desreguladores endócrinos (termo mais apropriado) é uma denominação dada a todas as substâncias capazes de desajustar o sistema endócrino de qualquer espécie de vida animal, pois promovem uma série de alterações no sistema endócrino e hormonal. São derivados químicos antropogênicos, presentes em pesticidas, plásticos, detergentes, lacas, tintas, além de outros materiais derivados de resíduos industriais ou domésticos, neste caso, destacamos os cosméticos e os medicamentos e até mesmo nos alimentos dentre outros^{1,2}.

Os recentes estudos em química ambiental, no que se refere à qualidade da água, estão sendo direcionados com maior enfoque para as questões referentes à presença dos DE em quantidades micro e/ou nanométricas encontrados em diferentes meios aquáticos^{3,4,5}. Esses poluentes poderão levar os seres vivos, especificamente os humanos, as aves e os peixes a graves problemas relacionados à saúde. De uma forma geral, os DE são substâncias estáveis e persistentes tendo uma ampla e rápida dispersão no meio aquático.

O comportamento dos DE nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), solo e sedimentos marinhos, assim bem como sua via de transporte e destino dispersivo no meio ambiente têm sido motivo de vários estudos acadêmicos. O conhecimento do destino e dos processos de transportes é essencial para avaliar os seus potenciais impactos no solo e principalmente em ambientes aquáticos.

Atualmente, as maiores preocupações em relação à exposição de seres humanos e outros animais aos DE são:

- Quais os níveis de concentrações que causam efeitos tóxicos;
- Quais substâncias estão associadas aos seus efeitos tóxicos;
- Quais são os níveis de concentrações dessas substâncias, que presentes no meio ambiente são relevantes para ameaçar à saúde;
- Quais são os efeitos dessas substâncias no organismo;
- Entender o mecanismo da reação, transporte e ação dessas substâncias no organismo;
- Monitoramento do meio ambiente em relação a essas substâncias e eliminação das mesmas dentre outros motivos.

Na Figura 1 estão representadas as diferentes rotas de origem e a relação da exposição

humana aos DE, destacando as principais matrizes ambientais em que esses compostos podem ser encontrados. No Brasil, as pesquisas que abordam a ocorrência de agentes contaminantes ditos desreguladoras endócrinas nessas matrizes ambientais ainda são pouco estudadas⁵.

Figura 1 - Rotas da exposição humana aos DE

Fonte: Adaptação de Aquino S. Francisco; et al, p. 187, 2013⁵.

Os efeitos nocivos a saúde dos seres vivos causados pelos DE, citados na literatura, são⁶:

Nos humanos:

- Aumento na incidência de câncer de mama;
- Redução da quantidade de esperma;
- Aumento na incidência de câncer de testículo;
- Aumento na incidência de câncer de próstata;
- Aumento na incidência endometriose;
- Alguns estudos apontam que os DE podem causarem infertilidade;

Nos animais em geral;

- Diminuição de eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas;
- Feminização e problemas no sistema reprodutivo de peixes; Répteis, pássaro e

mamíferos;

- Alterações no sistema imunológico de mamíferos aquáticos.

Devido à dificuldade de identificação e tratamento para a eliminação desses poluentes (DE) no meio ambiente, muitos métodos analíticos estão sendo desenvolvidos para detectar e quantificar essas substâncias em matrizes ambientais complexas, tais como águas superficiais e subterrâneas, esgotos domésticos, efluentes de (ETE) sedimentos marinhos, solo e lodo biológico. Adicionalmente, a necessidade de se conhecer os efeitos potenciais dos DE tem conduzido a uma grande demanda por ensaios *in vitro* e *in vivo* para identificar os efeitos biológicos desta grande variedade de substâncias naturais e sintéticas presentes no meio ambiente.

1.2 O Desruptor Endócrino etilparabeno

Neste trabalho optou-se estudar a degradação de agentes conservantes parabenos, por meio, especificamente do composto químico etilparabeno. Este composto químico está presente nos esgotos dos mais diversos meios urbanos e industriais, principalmente, nos oriundos das indústrias de cosméticos, alimentos e medicamento. Os parabenos são produtos químicos naturais ou sintéticos e sua utilização é crescente e bastante comum nos mais diferentes meios urbanos e industriais.

Os parabenos depois de processado nas indústrias ou utilizados nos mais diferentes produtos químicos domésticos são eliminados para o esgoto necessitando de um prévio tratamento antes de serem conduzidos para os rios, lagos ou mares, já que tais compostos se enquadram perfeitamente na classe dos DE. A presença de tais substâncias nos mais diversos meios de descarte é preocupante e desta forma o estudo do tratamento e eliminação desses compostos do meio ambiente vem se tornando de grande interesse no meio acadêmico⁷.

Os tipos mais comuns de parabenos são o metilparabeno, o propilparabeno, o etilparabeno e o butilparabeno. Entre os produtos que podem conter parabenos estão às maquiagens, desodorantes, hidratantes, loções, esmaltes, óleos e loções infantis, produtos para o cabelo, perfumes, tinta para tatuagens e até mesmo, cremes de barbear. Além dos cosméticos, podemos também encontrar os parabenos em alguns tipos de alimentos e medicamentos⁷. Os parabenos são compostos orgânicos pertencentes às funções dos ésteres do ácido 4-hidroxibenzoico com alcoóis de cadeia curta. Na figura 2 esta representada a fórmula estrutural do etilparabeno (C₉H₁₀O₃).

Figura 2 – Representação da fórmula estrutural do etilparabeno.

Fonte: Autoria própria

A presença dos DE em fontes de água potáveis e estações de tratamento de esgoto (ETE) demonstra que é necessária uma avaliação dos processos de tratamento já existentes e a busca por novos métodos que sejam mais eficazes na remoção dessas substâncias desses sistemas.

1.3 Os Processos Oxidativos Avançados (POA)

Neste trabalho pesquisaremos os processos degradativos Eletroquímicos, Fotoquímicos e Oxidativos Avançados (POA) que são técnicas promissoras na oxidação e consequente eliminação de compostos orgânicos, aludidos DE, por meio do etilparabeno.

As reações eletroquímicas por meio dos Processos Oxidativos Avançados (O_3/H_2O_2), a destacar a fotocatalise e a eletrofotocatalise, também é chamada de foto assistida, são tecnologias bastante promissoras na oxidação de DE, agindo deste modo eficazmente no tratamento de água e de esgoto, domésticos e industriais.

Os POA, a destacar a fotocatalise e a eletrofotocatalise, ocorrem devido a reações fotoquímicas iniciadas pela adsorção de irradiações eletromagnéticas por uma molécula. A irradiação possui energia muito elevada, sendo capaz de quebrar ligações, levando assim a formação de intermediários que promovam a degradação de moléculas.

Ressalta-se que a fotólise é a decomposição de compostos químicos pela ação da luz, mas não se enquadra nos POA devido na sua reação não ocorrer a formação de radicais hidroxilas ($OH\cdot$) que é um agente altamente oxidante dos materiais orgânicos. Atualmente a aplicação deste método é incorporada a catalise por meio da fotocatalise, onde vem sendo muita utilizada, como já mencionamos, com resultados satisfatórios para a degradação de moléculas orgânicas.

O princípio da fotocatalise envolve a ativação de um semicondutor, onde as reações fotocatalíticas redox se processam seguindo as seguintes etapas:

- Excitação com energia maior que a “band gap” do semicondutor;
- Geração de pares elétrons/lacunas (e^-/h^+);
- Reação redox entre espécies adsorvidas e cargas fotogeradas;

- d) Dessorção dos produtos da reação redox com a consequente regeneração do semiconductor para reiniciar o processo. A figura 3 ilustra o mecanismo de fotoativação de um semicatalisador.

Figura 3: Ilustração do mecanismo de fotoativação de um semiconductor.

Fonte: ROLOFF, G. A, 2007. p. 72 ⁸.

Os elétrons e as lacunas podem sofrer recombinação interna ou participar da reação de oxi-redução. A recombinação interna ocorre com liberação de calor.

As reações que ocorrem nos processos fotocatalíticos se processam na superfície do eletrodo, podendo-se observar a formação de radicais hidroxilas pelas lacunas (h^{+}) geradas nas bandas de valências e nos deslocamentos dos elétrons para a banda de condução.

Os radicais hidroxila, espécie de vida curta, apresenta elevado poder oxidante.

Ou

Os elétrons da banda de condução reagem com oxigênio ou água na superfície do catalisador, fazendo a redução dos mesmos.

Ou

Entretanto, devido à dificuldade da remoção das partículas dos fotocatalisadores da fase aquosa depois de terminado o tratamento, faz-se necessário imobilizar os fotocatalisadores em diferentes materiais, por exemplo, titânio recoberto com nanocamadas de TiO_2 pela técnica de formação de nanotubos por processo de oxidação anódica^{3,1}.

A eletrofotocatálise é um processo fotocatalítico que tem a eficiência aumentada devido à aplicação de um potencial positivo fixo combinado com a irradiação UV, uma vez que esta retarda a recombinação de cargas no semicondutor, aumentando, o tempo de vida do par e^-/h^+ . Adicionalmente, se for realizada a adição de baixas quantidades de pequenas impurezas metálicas no semicondutor (dopagem) existe a possibilidade de aumentar a velocidade de transferência de carga, aumentando a eficiência do processo.

Assim, a eletrofotocatálise de uma substância orgânica pode ocorrer na superfície do eletrodo, por exemplo, de TiO_2 (anodo), iluminado e mantido sob potencial positivo constante. Neste caso, a água adsorvida sobre a superfície do TiO_2 doa elétrons às lacunas vazias sobre o fotocatalisador, gerando radicais hidroxila que oxidam as substâncias orgânicas. Neste sistema, o oxigênio dissolvido na água pode ser aceptor de elétrons e estes são transportados da banda de condução até o contra eletrodo (catodo) conforme ilustra a Figura 4.

Figura 4: Ilustração da foto ativação de um eletrodo.

Fonte: ROLOFF, G. A, 2007. p. 72 ⁸.

1.4 Dióxido de titânio (TiO₂) nos Processos Oxidativos Avançados⁷

O dióxido de titânio é um material semicondutor amplamente utilizado como fotocatalisador na degradação de poluentes orgânicos. O dióxido de titânio, principalmente o nanoparticulado, tem sido utilizado tecnologicamente na purificação do ar, da água e em superfícies autolimpantes entre outros exemplos. Tais exemplos dependem exclusivamente das propriedades físicas tais como, área da superfície, cristalinidade, morfologia a fase cristalina, rugosidade da superfície e o tamanho das partículas do TiO₂ na forma de pó ou filmes.

Vários polimorfos do TiO₂ são encontrados na natureza, mas as principais fases cristalinas encontradas são três, a anátase, o rutilo e a brookita. Devido a sua escassez na natureza a fase cristalina brookita não é muito utilizada, sendo o rutilo e a anátase as fases mais estudadas em reações fotoquímicas com destaque para a anátase por apresentar melhor eficiência como fotocatalisadora.

A tabela 1 mostra algumas características das duas principais fases cristalinas anátase e rutilo do TiO₂, tais características, dentre outras, estabelecem as propriedades encontradas nesses dois materiais.

Tabela 1: Características das fases anátase e Rutilo do TiO₂.

Fase cristalina	Distancia Ti – Ti (Å)	Distancia Ti – O (Å)	Densidade (g.cm ⁻³)	Energia de band-gap (eV)	Estabilidade termodinâmica x tamanho das partículas (nm)
Anátase	3,79 e 3,04	1,93 e 1,98	3,894	3,2	>11
Rutilo	3,57 e 2,96	1,95 e 1,98	4,52	3,2	<35

Fonte: Autoria própria.

1.4.1 Principais propriedades fotocatalíticas do Dióxido de Titânio TiO₂

Nas reações catalíticas, utilizou-se o fotocatalisador Dióxido de Titânio, que como já mencionado anteriormente é um semicondutor muito utilizado em processos fotoquímicos,

pois possui várias características comerciais e ambientais interessantes, onde podemos destacar:

- Estabilidade fotoquímica;
- Potencial da espécie adequado para catalisar a reação redox;
- Baixo custo;
- Estabilidade química numa ampla faixa de pH;
- Insolubilidade em água;
- Possibilidade de imobilização sobre sólidos;
- Promove a formação de radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$) que são agentes altamente oxidante. ($E = +2,72 \text{ V vs. ENH}$)⁸;
- Pode ser reutilizado;
- A radiação solar pode ser utilizada como fonte de luz.

1.4.2 Principais problemas relacionados ao uso de Dióxido de titânio¹⁰

O dióxido de titânio apresenta várias vantagens comerciais e ambientais como apresentamos no item 1.4.1, porém, existem alguns problemas relacionados a utilização do TiO_2 em escalas nanométricas que podem impossibilitar a utilização deste material em aplicações práticas, dentre as quais se destacam:

- Transformação de fase anátase para rutilo;
- Aglomeração de nanopartículas;
- Recuperação do nano catalisador de suspensão aquosa após o uso em processos fotocatalíticos de purificação de água;
- Rápida recombinação elétron – lacuna no TiO_2 foto excitado, levando a diminuição do rendimento quântico do processo fotocatalítico;
- Alta energia de band – gap (3,2 eV) do TiO_2 , o que leva a formação de radiação elétrica na faixa do UV, que corresponde a apenas 5% do espectro solar total;

A seguir descreveremos, sucintamente, quais as possíveis soluções para os problemas relacionados ao uso do TiO_2 ⁹.

1.4.2.1 Transformação de fase anátase para a fase rutilo no TiO₂

Em diversas reações foto assistidas, dependendo das condições reacionais, a transformação da fase anátase para rutilo pode ocorrer por um mecanismo de nucleação interfacial, por mecanismo de dissolução/precipitação ou ainda por ambos¹⁰. O processo de nucleação interfacial pode ser inibido mantendo o tamanho das partículas de TiO₂ abaixo de 14 nm e reduzindo o seu grau de agregação. Já o mecanismo de dissolução e precipitação ocorre inicialmente devido ao crescimento de nanocristais de anátase em suspensão, que se dissolvem devido à sua instabilidade termodinâmica e desencadeiam a nucleação homogênea da fase rutilo. Neste mecanismo, a taxa de transformação anátase/rutilo depende da solubilidade de ambos na solução, tal condição pode ser controlado observando os fatores tamanho dos cristais, estado de agregação, temperatura de envelhecimento, pH da suspensão, força iônica e o tipo de solvente.

1.4.2.2 Aglomeração de nanopartículas

A aglomeração de nanopartículas resultando na queda da área de superfície efetiva do nano catalisador. Existem várias abordagens que podem ser empregadas para minimizar a aglomeração de nanopartículas, dentre as quais, destacam-se o ajustamento do pH da suspensão de forma que o potencial zeta seja menor que -30 mV ou maior que +30mV^{11,12} e a modificação da superfície das partículas de TiO₂ com polieletrólitos como o cloreto de poli (alilamina).

1.4.2.3 Recuperação do nano catalisador de suspensão aquosa após o uso em processos fotocatalíticos de purificação de água

A fim de reduzir o custo e esforço em recuperar o nano catalisador da suspensão aquosa após o uso em processos fotocatalíticos de purificação o estudo de imobilização de TiO₂ em diversos substratos é muito pertinente. Desta forma, buscou-se neste trabalho, também, desenvolver metodologias simples eficazes para a formação e imobilização de filmes nanoparticulados de TiO₂ em diferentes substratos¹³.

1.4.2.4 Rápida recombinação elétron – lacuna no TiO₂ foto excitado, levando a diminuição do rendimento quântico do processo fotocatalítico

Uma maneira de dificultar os processos de recombinação elétron/lacuna é com a adição de dopantes ou a combinação de TiO₂ com outros metais ou semicondutores, estes processos são tratados em diversos trabalhos literais acerca do tema. Sabe-se também que tal recombinação, elétron – lacuna pode ocorrer internamente no catalisar¹³. Dessa forma o processo de recombinação pode ser minimizado aplicando potenciais adequados ao fluxo de elétrons, tal procedimento foi objeto de estudo deste trabalho e será demonstrado no capítulo 6 deste trabalho.

1.4.3 Os filmes finos de TiO₂^{14,15}

Um dos principais problemas relacionados ao uso do TiO₂ em meios aquosos é em relação a sua recuperação, que pode ser devidamente solucionada, pela fixação das nanopartículas de dióxido de titânio na forma de filmes, sobre diferentes substratos adequados para cada tipo de aplicação. Há muitas aplicações para os filmes finos de TiO₂, das quais destacam-se no uso em dispositivos auto limpantes,^{16,17} revestimentos bactericidas, reatores fotoquímicos, dentre outros e desta forma, ocorre a necessidade de formação de revestimentos uniformes e/ou porosos de dióxido de titânio, que por sua vez, ocorre uma carência no meio acadêmico de estudos e metodologias apropriadas à formação de camadas uniformes de TiO₂ em diferentes substratos e sob os mais diversos meios de condições.^{18,19} As técnicas e metodologias de formação dos filmes finos de TiO₂ empregadas neste estudo serão descritas nos itens 2.3.1, 2.3.2 e 2.3.3 deste trabalho.

1.4.4 Caracterização dos filmes finos de TiO₂

Caracterizou-se a ocorrência da formação do filme de TiO₂, bem como sua textura e morfologia utilizando as seguintes técnicas analíticas:

- Espectroscopia de Difração de Raios-X (DRX): Foi empregada, especificamente, na análise da fase cristalina formada nos recobrimento tanto dos nanotubos, quanto das nanopartículas de TiO₂ sobre a superfície do substrato.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Foi empregada para observar e analisar a ocorrência do filme e a textura dos catalisadores formados pelo recobrimento tanto dos eletrodos de nanotubos quanto os de nanopartículas de TiO_2 sobre a superfície do Ti (substrato).

1.5 Processos eletroquímicos em meio aquoso (cronogoniometria)^{20,21}

A degradação eletroquímica dos DE é um método promissor para o tratamento de efluentes industriais. Desde a década de 70, muitos trabalhos de pesquisa têm voltado seu foco na eficiência da oxidação de diversos poluentes em diferentes materiais eletroquímicos (eletrodos) explorando, principalmente, a atividade catalítica e a sua estabilidade eletroquímica.

A técnica eletroquímica a potencial controlado cronoamperometria, consiste na aplicação de uma corrente elétrica em uma célula eletroquímica composta de um ou mais pares de eletrodos (ânodos e cátodos), gerando assim um campo elétrico. Os pares de eletrodos polarizados atuam nas reações de redução, que ocorrem na zona do cátodo, e nas reações de oxidação, as quais ocorrem na zona do anodo.

Busca-se por meio desta técnica avaliar os fatores que afetam o desempenho dos processos eletroquímicos, além da investigação dos mecanismos e a cinética das reações de degradação dos poluentes, dentre os quais destacamos os DE.

1.6 Análises cromatográficas²²

A degradação do agente conservante etilparabeno foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) acoplada ao espectrofotômetro UV-vis.

O objetivo da cromatografia é separar individualmente os diversos constituintes de uma mistura de substâncias seja para identificação, quantificação ou obtenção da substância pura para os mais diversos fins. Tal separação dá-se através da migração da amostra através de uma fase estacionária por intermédio de um fluido (fase móvel). Após a introdução da amostra no sistema cromatográfico, os componentes da amostra se distribuem entre as duas fases e viajam mais lentamente que a fase móvel devido ao efeito retardamento da fase estacionária. O equilíbrio de distribuição determina a velocidade com a qual cada componente migra através do sistema.

1.7 A técnica Carbono Orgânico Total (COT)²³

Existem, basicamente, três formas de expressão de carbono na natureza: carbono em sua forma elementar, tal qual carvão e grafite, carbono inorgânico (CI), que é definido como toda espécie de sais de carbonatos (CO_3^{2-} e bicarbonatos HCO_3^-), como dióxido de carbono (CO_2) dissolvido em água, e o carbono orgânico (CO), definido como todo átomo de carbono ligado covalentemente a uma molécula. Em amostras aquosas a quantidade de carbono elementar é desprezível, considerando-se somente a quantidade de carbonos orgânicos e inorgânicos que somados constituem a totalidade de carbono presente em meio aquoso ou carbono total (CT).

O carbono orgânico total (COT) é uma expressão que denomina toda a matéria orgânica presente em uma amostra aquosa.

A determinação de COT é realizada em diferentes áreas de pesquisa, tanto ambientais, como industriais dentre outras e com diferentes objetivos. A determinação de carbono orgânico em amostras líquidas pode indicar: Contaminação de água por compostos sintéticos, fluxo de carbono no sistema, presença de contaminantes biológicos pela formação de biofilmes, mau estado de conservação e ineficiência de um sistema de purificação. Já neste trabalho, utilizou-se a técnica de determinação COT, especificamente, para determinar o grau de mineralização dos produtos da degradação do etilparabeno.

1.8 Análise e caracterização dos produtos das degradações por meio da Espectrometria de Massas de Alta Resolução e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Para analisar e caracterizar os produtos formados na degradação fotoquímica e eletrofotocatalítica do etilparabeno, bem como, os seus produtos formados utilizou a técnica Espectrometria de Massas de Alta Resolução e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

1.9 Teste de toxicidade dos produtos da degradação do etilparabeno utilizando sementes de *Lactuca sativa* (alface lisa)

Para estudar a toxicidade dos produtos da degradação do etilparabeno utilizou-se o teste com sementes de alface lisa (*Lactuca sativa*).

O ensaio com *Lactuca sativa* é, relativamente, rápido, durando apenas, aproximadamente, 120 horas. É largamente utilizado devido a sua sensibilidade a agentes químicos, onde as sementes germinam rapidamente e são de baixo custo.

Com este ensaio é possível avaliar os efeitos fitotóxicos de compostos puros ou de

misturas complexas por meio do processo de germinação das sementes e no desenvolvimento das plântulas durante os primeiros dias de crescimento.^{24,25}

O teste com as sementes de alface foi realizado para determinar a ecotoxicidade dos produtos das degradações fotoquímica e eletrofotocatalítica do etilparabeno.

1.10 O sistema fotoquímico de irradiação (SFI)

Os primeiros trabalhos realizados pelo grupo de eletroquímica IQSC na área de degradação eram realizados, algumas vezes, em sistemas experimentais improvisados e eventualmente, era necessário que os alunos buscassem recursos estruturais, para viabilização dos seus projetos em outros laboratórios do próprio IQSC ou até mesmo de outras instituições. Com o propósito de oferecer e melhorar a infraestrutura para a realização de degradações fotoquímicas e eletrofotocatalíticas, confeccionou-se o sistema fotoquímico de irradiação, também chamado de câmara de irradiação, idealizado e cedido gentilmente pelo grupo de pesquisa em Processos Oxidativos Tradicionais e Avançados coordenados pelo Prof. Dr. Eduardo Essa Azevedo.^{26,27}

A metodologia da confecção do sistema fotoquímico de irradiação está descrito no item 2.2 do capítulo 2 deste trabalho.

1.11 Objetivo geral do trabalho

Tendo em vista o que foi exposto nesta introdução, este trabalho tem por objetivo geral, estudar e viabilizar formas eficiente para a degradação do conservante etilparabeno, utilizando diversas técnicas fotoquímicas e eletroquímicas auxiliadas pelos processos oxidativos avançados (POA).

1.11.1 Objetivo específico do trabalho

Pode-se especificar o objetivo deste trabalho nos seguintes tópicos:

- Aperfeiçoar as técnicas eletroquímicas e fotoquímicas desenvolvidas em estudos anteriores.
- Desenvolver novas técnicas de degradação, levando em considerando os processos de oxidação avançada (POA).
- Preparar filmes finos e fotoativos de Dióxido de Titânio.

- Avaliar e quantificar os produtos gerados pelas degradações utilizando CLAE.
- Identificar os produtos gerados pelas degradações utilizando CLAE-MS.
- Testar a toxicidade dos produtos da degradação do etilparabeno.

Capítulo 2

Materiais e descrição de técnicas

2.1 Preparações das soluções de trabalho

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (PA) e usados sem previa purificação. A água utilizada na preparação das soluções era ultrapurificada em sistema Milli-Q (Milipore).

O estudo envolveu a preparação de diversas soluções, com destaque para as soluções de etilparabeno, bem como, dos eletrólitos suportes testados a fim de se encontrar o melhor meio eletroquímico para as degradações do analito.

2.1.1 Solução estoque do conservante etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$

Para preparar a solução de estoque do conservante, dissolveu-se 0,0166 g de etilparabeno, grau analítico (99%) adquirido pela Sigma-Aldrich, em 3 ml de etanol e completou-se o volume para 1 litro com água Milli-Q.

2.1.2 Solução eletrólito suporte

Para as medidas eletroquímicas, foram testados os seguintes eletrólitos suportes: Tampão BR, tampão fosfato (BPS) e KCl.

2.1.3 Tampão Britton-Robinson (tampão BR)

Foi preparado o eletrólito suporte tampão Britton-Robinson (pH 4,0) adicionando-se as seguintes soluções: $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ortofosfórico, $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido bórico, $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético e $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio até que se atingisse o pH requerido.

2.1.4 Tampão fosfato (PBS)

Para preparar 1 L da solução-estoque do eletrólito Tampão fosfato dissolvendo-se 80 g de NaCl, 2,0 g de KCl, 14,4 g de Na_2HPO_4 e 2,4 g de KH_2PO_4 em 0,8 L de água destilada. Após a total dissolução, o volume foi completado adicionando-se água destilada. O pH da solução resultante foi de $\sim 6,8$.

2.2 Sistema fotoquímico de irradiação (câmara de irradiação)^{26,27}

Para as reações fotoquímicas foi construído um sistema fotoquímico de irradiação (câmara de irradiação). Neste sistema, foi acoplado um agitador magnético e o reator fotoquímico. Para minimizar o calor e a formação de ozônio dentro da unidade reacional, foi utilizado um sistema de circulação de ar, produzido por duas ventoinhas, uma localizada na lateral direita da unidade, responsável pela insuflação de ar e a outra na parte superior, responsável pela exaustão de ar.

O Reator Fotoquímico (RF) foi confeccionado em vidro borossilicato (vidro pyrex®). Utilizando-se um béquer encamisado com dimensões de 55 mm de diâmetro interno, 80 mm de diâmetro externo e 130 mm de altura. Para que o anárito não aquecesse devido ao calor emitido pela lâmpada, o reator fotoquímico possuía entrada e saída para a realização de um fluxo contínuo de água.

Na tampa do RF, confeccionada em teflon®, foi devidamente acoplado um tubo de quartzo, onde foi introduzida a lâmpada de mercúrio para irradiação luminosa e também foram realizados furos para a retirada de alíquotas para análise por CLAE e o encaixe dos eletrodos de trabalho, do contra e de referência, o esquema ilustrativo do RF esta representado na figura 5.

Para as mediadas eletroquímicas, por meio do eletrofotocatalisador, acoplou-se ao sistema fotoquímico de irradiação um potenciômetro Autolab, modelo PGSTAT 30, conectado a um microcomputador controlado pelo programa GPES-4.9.

Figura 5: Esquema ilustrativo do RF.

Fonte: Grupo de eletroquímica

2.3 Preparação dos eletrodos catalíticos baseados em TiO₂

As degradações fotocatalíticas e eletrofotocatalíticas foram realizadas utilizando-se três eletrodos fotocatalíticos distintos. As metodologias utilizadas nas sínteses e deposições dos filmes finos das nanopartículas bem como dos nanotubos de TiO₂ sobre os eletrodos estão descritas nos itens abaixo:

2.3.1 Síntese do catalisador de nanopartículas de dióxido de TiO₂ (CNT) calcinadas suportadas em Ti^{8,26}

Para a preparação o filme do catalisador (CNP) Ti/TiO₂ foi utilizado o tetraidroxidiadipato de titânio (Aldrich). O tetraisopropóxido de titânio foi adicionado a uma solução de ácido nítrico em água, de modo que a razão molar se manteve na seguinte proporção, 1:0, 5:200 de Ti/H⁺/H₂O. O precipitado obtido foi agitado continuamente até completa peptização para obtenção de uma suspensão estável. Esta suspensão foi dialisada em água, utilizando-se uma membrana de diálise Micropore® (3.500 MW), o pH da solução final foi de 3,5.

O eletrodo de dióxido de titânio foi montado empregando-se uma chapa de titânio de 0,5 mm de espessura e dimensões de 3,5 cm de comprimento por 5 cm de largura. A chapa de Ti foi lavada com detergente e acetona, após foi submetido ao banho de ultrassom e então lavada com água, foi secada em estufa e depois se calcinou a 350 °C por três horas.

A deposição da camada de TiO₂ sobre a chapa de Ti limpo foi realizada pela técnica de “dip coating”. Por esta técnica, a chapa de Ti foi imerso e retirado sucessivamente por diversas vezes da suspensão anteriormente preparada. Esta técnica é adequada para preparar filmes finos de TiO₂. O filme de TiO₂ depositado sobre o Ti, após o ciclo de imersão, foi seco em estufa e calcinado a 350 °C por três horas. Foram realizados cinco ciclos adicionais para se obter uma camada de dióxido de titânio uniforme e homogênea. Esta síntese foi realizada no laboratório do grupo de eletroanalítica da Universidade Estadual Paulista, Júlio de Mesquita Filho – UNESP de Araraquara sob orientação da Prof. Dra. Maria Valnice Boldrié Zanoni.

2.3.2 Síntese de nanotubos de TiO₂ (CNT)^{29,30}

O catalisador de nanotubos (CNT) de Ti/TiO₂ foi preparado pela anodização de placas de titânio. Esse tratamento é feito através da utilização de um ânodo de titânio e um catodo de

platina, prata ou aço inoxidável, etc., com o objetivo de produzir uma camada de óxido estável e biocompatível sobre a superfície do substrato. Na anodização do titânio ocorre a adsorção dos ânions da solução sobre a camada de óxido em formação. Este fenômeno desencadeará também outras reações que poderão promover o crescimento do óxido de titânio. Para a anodização, as folhas de Ti foram cortadas (4 cm por 2,8 cm), manualmente polidas com lixas de carvão de silício de diferentes granulometrias (80, 100, 180, 280, 360, 500, 600, 1200 e 2000) e lavadas em quatro etapas: primeiramente com detergente em água da torneira, seguida de lavagem em água deionizada e detergente em banho de ultrassom, depois água deionizada e finalmente álcool etílico PA (Dinâmica), cada etapa durou em média 1 hora. As placas foram secas em temperatura ambiente. Depois de devidamente limpas, as placas de Ti foram submetidas à anodização. Para tanto, as placas (anodos) foram imersas em uma solução de ácido fluorídrico 0,1% em massa. Como contra eletrodo (cátodo) foi utilizada outra placa, também de Ti, com as mesmas dimensões da placa anodizada. O processo ocorreu sob um potencial de 20 V durante 25 minutos. Após a anodização, as placas foram lavadas apenas com água milli-Q e calcinadas em alto-forno sob temperatura de 400 °C durante 2 horas. Síntese de produção própria do grupo de eletroquímica do IQSC.

2.3.3 Síntese de nanopartículas de core@shell ($\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$)¹⁰

A fim de obter uma boa estabilidade térmica e uma melhor dispersão de TiO_2 , uma amostra de sílica, previamente preparada, foi revestida com uma camada de TiO_2 obtido a partir da hidrólise de isopropóxido de titânio, (TiP), e a casca amorfa de TiO_2 foi cristalizada usando o tratamento hidrotérmico (HTT)³¹.

Após secagem à 105° C por 1 hora, 0.2 g da sílica foi dispersa em 30 mL de isopropanol num tubo tipo Falco, com capacidade de 50 mL, por ultrassom durante 1 h. Esta suspensão de sílica foi transferida para um reator de Teflon (capacidade=120 mL) e mais 50 mL de isopropanol foi adicionado (volume total de isopropanol=80mL). Essa suspensão foi colocada em agitação magnética por 5 minutos. Diferentes quantidades de isopropóxido de titânio foram rapidamente adicionadas e a tampa do reator foi bem fechada.

A mistura (SiO_2 + TiP em isopropanol) foi mantida sob agitação magnética durante 19 horas. Após esse passo de adsorção durante 19 h, 9 mL de uma mistura de álcool-água (6 mL de isopropanol: 3 mL de água) foi adicionado lentamente (2 mL/min) e deixada sob agitação magnética durante 1h. A suspensão coloidal resultante de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ foi, em seguida,

centrifugada a 3500 rpm durante 10 min, o sobrenadante foi descartado e o precipitado foi lavado pelo menos duas vezes com água deionizada pelo método suspensão-centrifugação, descartando o sobrenadante todas as vezes.

Para cristalizar a casca de titânio amorfo, as amostras $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ foram suspensas em 50 mL de água num reator de Teflon, com capacidade de 120 mL, e submetido ao tratamento hidrotérmico (HTT) a 105 °C durante 24 h numa estufa comum de laboratório. Após o HTT, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm durante 10 min. A parte precipitado contendo nanopartículas de $\text{TiO}_2 @ \text{SiO}_2$ foi seca em ar a 100 °C.

A deposição das nanopartículas de $(\text{TiO}_2 @ \text{SiO}_2)$ sobre a lâmina de Ti, limpo e seco, foi realizada por imersão/retirada três vezes sucessivas do eletrodo em uma solução contendo as nanopartículas utilizando a técnica dip coating. Esta técnica já se demonstrou em outros trabalhos bastante adequada para revestimento de filmes finos de TiO_2 . Após, secou-se a superfície depositada as nanopartículas de $\text{TiO}_2 @ \text{SiO}_2$ à temperatura ambiente. Adotou-se o mesmo procedimento para a deposição das nanopartículas $\text{TiO}_2 @ \text{SiO}_2$ sobre eletrodo revestido com os nanotubos, agora como substrato.

A síntese e deposição das nanopartículas de $\text{TiO}_2 @ \text{SiO}_2$ descritas neste tópico foram realizadas no laboratório do Grupo de Química de Materiais Híbrido da Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos – USP sob orientação do Prof. Dr. Ubirajara Rodrigues Pereira Filho.

2.4 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Para analisar o decréscimo referentes à diminuição da concentração de etilparabeno, foram coletadas amostras de 5 em 5 min da solução tratada e utilizando cromatográfico líquido de alta resolução (CLAE) Shimadzu modelo LC 10ADPV, com detector de UV da Shimadzu SPD-10 VIP ajustado em $\lambda = 270 \text{ nm}$ e coluna de fase reversa LC – 18 Kromasil® fase móvel constituída de água, metanol na proporção 30/70 em ácido acético 0,5% sob fluxo de 1 mL min^{-1} . A temperatura da coluna foi de 30 °C e o tempo de varredura foi de 17 min.

2.5 Carbono Orgânico Total

Para observar a ocorrência da mineralização nas reações fotoquímicas e eletrofotoquímicas da degradação do etilparabeno utilizou-se um analisador de carbono shimadzu TOC-V Total Organic Analyser acoplado a um microcomputador utilizando o softer

TOC Control V.

2.6 Espectrômetro de massas de alta resolução

Para analisar e caracterizar tanto o próprio etilparabeno bem como seus produtos formados nas degradações fotoquímica e eletrofotocatalítica, utilizou-se o Espectrômetro de massas de alta resolução Retro-orbital Velos produzido pela empresa Thermo Fisher. A Bomba de U-HPLC e o Autosampler utilizados foram, respectivamente, uma Accela 1250 pump e um Autosampler Thermo Scientific Accela Open AS.

As condições, específicas, empregadas no manuseamento do equipamento para 1 mL da solução por minutos foram voltagem do eletrospray 3,1 kV no modo negativo, pressão do gás de nebulização de 75 psi, fluxo de gás auxiliar de 20 (arbitrário), temperatura do aquecedor de 500°C temperatura do capilar de 400°C e volume da amostra injetado de 10uL.

2.7 Difração de Raios-X (DRX)

A morfologia das fases cristalinas dos nanotubos e das nanopartículas de TiO₂ foram determinados por DRX. Para este procedimento utilizando-se um difratômetro RIGAKU modelo ULTIMA IV, sendo usada radiação CuK α (com velocidade de 0,20/min.).

2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se MEV para observar e analisar a ocorrência do filme e a textura dos catalisadores formados pelo recobrimento tanto dos eletrodos de nanotubos quanto o de nanopartículas de TiO₂ sobre a superfície do Ti (substrato). O Equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura LEO 440 da Leica – Zeiss (Cambridge, Inglaterra) acoplado a um microanalisador de raios-X 7060 da Oxford operando com feixe de elétrons de 20kV.

2.9 Teste de toxicidade dos produtos da degradação do etilparabeno utilizando sementes de alface (*lactuca sativa*)

Para a avaliação da toxicidade dos produtos da degradação do etilparabeno utilizaram-se o teste com sementes de *Lactuca sativa*, do tipo baba de verão (manteiga) da marca Isla Pacé®. Para o teste com as sementes de *Lactuca sativa* utilizou-se o seguinte procedimento: As sementes foram lavadas com uma solução 0,1% de hipoclorito de sódio por 20 min. e em seguida enxaguadas com água mineral por 10 min. por duas vezes. Colocou-se dez sementes sobre um papel de filtro embebido em 2 mL de amostra, dentro de uma placa de Petri. Esta etapa foi realizada para 5 diferentes concentrações de amostra (100, 70, 50, 30 e 10%) em quadruplicata. As sementes foram incubadas por 120 h (no escuro a $24 \pm 1^\circ\text{C}$). Após esse período, mediu-se o hipocótilo das sementes que germinaram e calculou-se o índice de germinação de cada amostra.

As Figuras 6 (a), (b) e (c) ilustra as diferentes etapas do teste:

- a) Placa de Petri com as 10 sementes de *Lactuca sativas separadas* no papel de filtro embebido com a solução a ser testada;
- b) Placas de Petri após o período de incubação, com as sementes germinadas;
- c) Medição do hipocótilo (parte da plântula entre a radícula e o cotilédono).

A figura 6 mostra as fotografias das principais etapas do teste de foto toxicidade com sementes de *Lactuca sativa*:

Figura 6: Detalhes do teste de fototoxicidade com sementes de *Lactuca sativa*: (a) início do teste, (b) após o período de incubação e (c) medição do hipocótilo.

(a)

(b)

(c)

Fonte: Autoria própria.

Calculou-se o Índice de Germinação, IG(%), conforme mostrado na Equação abaixo, onde G_A é o número de sementes que germinaram, L_A é o comprimento dos hipocótilos nas amostras, G_C é o número de sementes que germinaram no controle e L_C é o comprimento dos

hipocótilos no controle²⁵. O número de sementes que germinam e os respectivos comprimentos dos hipocótilos são inversamente proporcionais à ecotoxicidade de uma amostra:

$$IG() = \frac{(G_A \times L_A)}{(G_C \times L_C)} \times 100$$

Capítulo 3

3.1 Testes preliminares à degradação fotoquímica e eletroquímicas do etilparabeno

Neste capítulo foram realizados os testes preliminares da degradação do etilparabeno por meio do estudo do meio eletroquímico e ainda, foi realizada a caracterização do etilparabeno adquirido e utilizado no trabalho.

O meio eletroquímico foi analisado estudando-se o eletrólito suporte e o Ti puro. Logo após, ocorreu a caracterização do conservante etilparabeno. Antes de se iniciar o estudo da degradação do etilparabeno como proposto neste trabalho, decidiu-se procurar um meio eletrolítico viável para a sua oxidação. Foram estudados três meios eletrolíticos, a destacar, tampão BR, tampão sulfato (PBS) e cloreto de potássio (KCl). Após a este estudo, analisou-se o comportamento do Ti puro frente ao meio eletroanalítico KCl, encontrado pelas análises dos eletrólitos suporte testados como sendo o mais viável.

A caracterização do etilparabeno foi determinada por espectrometria de massas MS e CLAE

3.1.1 Estudo do meio eletroquímico por meio de Voltamétrica cíclica

Estudou-se por meio da voltamétrica cíclica os meios eletroanalítico tampão BR, Tampão Fosfato (PBS) e KCl na degradação do etilparabeno. Os parâmetros voltamétricos utilizados para o analito etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foram velocidades de varredura de 50 mV s^{-1} , entre os potenciais de 0 à 2 V vs o referencia Ag/AgCl. A solução analítica foi desairada por borbulhamento de nitrogênio durante 20 minutos antes do início da varredura e no decorrer do procedimento o fluxo foi mantido, porém, com menor volume do gás. Os voltamogramas com os picos de oxidação do etilparabeno nos três diferentes meios eletroanalíticos examinados, obtiveram os distintos comportamentos eletroquímicos apresentados nas figuras 7, 8 e 9.

Figura 7: Voltamogramas cíclicos da solução de etilparabeno $1,0 \times 10^{-4}$ utilizando elétrodo de trabalho carbono vítreo em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Voltamogramas cíclicos: (—) Solução de etilparabeno, (—) branco.

Fonte: autoria própria.

Figura 8: Voltamogramas cíclicos da da solução de etilparabeno $1,0 \times 10^{-4}$ utilizando elétrodo de trabalho carbono vítreo em tampão sulfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (—) solução de etilparabeno, (—) branco.

Fonte: autoria própria.

Figura 9: Voltamogramas cíclicos da da solução de etilparabeno $1,0 \times 10^{-4}$ utilizando elétrodo de trabalho carbono vítreo em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (—) solução de etilparabeno, (—) branco.

Fonte: autoria própria.

Análizando os voltamogramas cíclicos da solução de etilparabeno $1,0 \times 10^{-4}$ apresentados nas figuras 7, 8 e 9, utilizando o elétrodo de trabalho carbono vítreo nos seguintes meios eletroquímicos tampão BR, sulfato e KCl, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, observa-se, nitidamente, que o potencial de oxidação para o tampão BR é $0,61 \text{ V}$, para o tampão fosfato é $0,46 \text{ V}$ e para o KCl é $0,27 \text{ V}$.

O meio eletroanalítico, eletrólito suporte KCl, comparado com os demais tampão BR e fosfato, apresentou o menor potencial de oxidação, devido a este fato, decidiu-se utiliza-lo nos procedimentos oxidativos deste trabalho, além do mais, há evidências que os íons cloro presentes no meio reativo, também age, de forma concomitantemente oxidativa, na degradação do anárito.³³

3.1.2 Estudo cronoamperometrico e eletrofotocatalítico do Ti (puro) como eletrodo de trabalho em meio eletroanalítico KCl acompanhado por CLAE

Estudou-se o sistema eletroquímicos formados pelo anárito etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando Ti puro como eletrodo de trabalho versus referencia Ag/AgCl e contraeletrodo Pt em eletrólito suporte KCl. Tal procedimento fez-se por meio da técnica de potencial controlado cronoamperometria e eletrofotocatalítico sob o potencial aplicado de $1,5 \text{ V}$. A

reação de oxidação estendeu-se por 180 minutos onde foram retiradas alíquotas das amostras da solução a cada 5 minutos, para serem analisadas por cromatografia líquida de alta resolução, a fim de examinar se degradação do análogo estava ocorrendo em ambos processos. A figura 10 mostra o perfil cromatográfico da solução do etilparabeno frente a reação de oxidação tanto sob condições cronoamperométrica, quanto eletrofotocatalítica do etilparabeno sobre eletrodo de trabalho Ti puro.

Figura 10: Cromatograma da solução do etilparabeno frente a reação de oxidação cronoamperométrica ou eletrofotocatalítica do etilparabeno sob eletrodo de trabalho titânio puro.

Fonte: autoria própria.

Pode se observar, analisando os perfis dos picos cromatográficos no tempo de retenção 10 min referentes ao etilparabeno, apresentados na figura 10, que o titânio puro quando utilizado como eletrodo de trabalho, não apresenta atividade eletroquímica oxidativa em meio salino KCl. Este fato pode ser certificado pela análise dos picos cromatográficos nas concentrações de etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na solução se mantêm constantes durante os 180 minutos das reações, tanto a potencial controlado, quanto eletrofotocatalítica.

3.1.3 Caracterização do etilparabeno por Espectrometria de Massas de Alta Resolução (MS) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

O composto químico etilparabeno, padrão analítico (PA), adquirido da empresa Sigma-Aldrich marca registrada®, foi examinada por meio de Espectrometria de Massas de Alta Resolução e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência a fim de nos certificarmos da sua pureza. A figura 11 (a) e (b), apresentam os espectros MS do etilparabeno.

Figura 11(a): Espectro MS do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ obtido em meio salino KCl 0,1 mol L⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

Figura 11 (b): Espectro MS do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ obtido em meio salino KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

A figura 12, apresenta o pico do cromatograma do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ obtido em meio salino KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 12: Cromatograma do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: autoria própria.

Observando os espectrogramas MS apresentado na figura 11 (a) e (b) podemos certificar

que o composto químico estudado foi realmente o etilparabeno, e o mesmo apresenta um excelente grau de pureza e qualidade analíticas confirmadas pela análise cromatográfica apresentada na figura 12 e ainda, observa-se também, que o tempo de retenção para o pico é 10 minutos.

3.1.5 Estudo da degradação eletroquímica cronoamperometrica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ acompanhado por Espectrofotometria UV-Vis

A degradação oxidativa do etilparabeno foi estudada, previamente, por eletrólise a potencial controlado em meio eletroanalítico KCl. O potencial aplicado foi de 1,5 V, pois como já mencionado anteriormente, nesta condição o analito estaria exposto, teoricamente, em uma condição “drástica” de degradação. O eletrodo de trabalho utilizado foi carbono vítreo e a referência foi prata cloreto de prata. A duração do processo foi de 180 minutos, onde foram retiradas alíquotas da solução a cada 5 minutos para serem analisadas por Espectrofotometria UV-Vis, a fim de certificar-nos da possível degradação do analito.

A figura 13, apresenta o decaimento da banda espectroscópica característica da concentração, bem como, a origem do produto majoritário da degradação eletroquímica, ambos, do etilparabeno.

Figura 13: Espectrograma UV-Vis dos produtos da degradação cronoamperometrica do etilparabeno. (—) 0 min, (—) 15 min, (—) 30 min, (—) 45 min, (—) 60 min, (—) 75 min e (—) 90 min.

Fonte: autoria própria

Observando a figura 13 que ilustra os espectros UV-Vis da reação de oxidação do

etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pode observa-se que após 15 minutos de reação a banda espectroscópica em 255 nm, característica do etilparabeno, sofre um severo declínio concedido ao decaimento da concentração do analito. Logo após a este fato, surge uma banda, acentuada em 295 nm, que pode ser atribuída ao produto majoritário da reação de degradação do etilparabeno. Esta análise foi realizada com o propósito vislumbrar a possibilidade da degradação oxidativa do etilparabeno.

3.2 Conclusões parciais referentes aos procedimentos preliminares

Algumas conclusões observadas neste capítulos foram muito importantes para a continuidade do projeto:

O potencial de oxidação do etilparabeno foi averiguado nos três meios eletroanalíticos tampão BR, tampão fosfato PBS e KCl, por Voltamétrica Cíclica, onde foram obtidos os seguintes e respectivos potenciais 0,61 V, 0,41 V e 0,27 V. Desta forma, foi escolhido o KCl para utilizar como eletrólito suporte a ser empregado no projeto, devido ao seu menor gasto energético frente aos demais meios analisados.

Pela análise por MS, pode-se certificar que o desregulador endócrino etilparabeno utilizado neste trabalho era de excelente qualidade analítica.

O analito etilparabeno não sofre degradação oxidativa frente os processos crono amperométrico e eletrofotocatalítico, quando utiliza-se Ti puro como eletrodo de trabalho.

O analito etilparabeno, sofre degradação oxidativa em meio ao eletrólito suporte KCl e eletrodo de trabalho Carbono Vítreo.

A espectroscopia UV-Vis da solução de etilparabeno mostrou que o pico de absorbância para o analito é de 255 nm e para o produto majoritário da sua degradação é de 295 nm.

Capítulo 4

4.1 Estudo da degradação fotoquímica e eletrofotoquímica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Neste capítulo, demonstrar-se-á o estudo da degradação fotoquímica e eletrofotoquímica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ por meio das técnicas fotólise, fotocátalise e eletrofotocátalise. Nas técnicas catalíticas foram pesquisadas a eficiência degradativa de dois catalisadores, sendo um de nanopartículas (CNP) sintetizado pelo grupo de eletroanalítica da Universidade Estadual Paulista, Júlio de Mesquita Filho UNESP de Araraquara sob orientação da Prof. Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni e outro de nanotubos (CNT) sintetizado pelo próprio grupo de eletroquímica do IQSC, ambos de TiO_2 como descritos, respectivamente, nos itens 2.3.1 e 2.3.2, deste trabalho.

Nas degradações mencionadas acima, foi utilizado o Sistema Fotoquímico de irradiação descrito no item 2.2.

Os resultados obtidos das degradações serão abordados nos tópicos seguintes deste capítulo:

4.1.1 Degradação fotoquímica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Investigou-se a degradação do etilparabeno por meio da fotólise. Este tipo de degradação não se enquadra dentro dos processos oxidativos avançados, pois neste tipo de reação não há desprendimento dos radicais hidroxilas $\text{OH}^\bullet$. Neste procedimento a solução analítica foi irradiada com uma lâmpada de mercúrio 125 W sob agitação constante durante 240 minutos. Foram coletadas amostras da solução a cada 5 minutos no decorrer da reação para a análise da degradação do analito. A figura 14 ilustra decaimento dos picos cromatográficos que aparecem no tempo de retenção de 10 minutos, característicos do etilparabeno resultante da sua degradação fotolítica.

Figura 12: Decaimento dos picos cromatográficos característicos do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ referentes a degradação fotolítica.

Fonte: autoria própria.

Observa-se pela figura 14, que depois de aproximadamente 10 minutos de fotólise o pico característico do conservante etilparabeno sofre sucessivos decréscimos até 80 minutos onde é quase extinto. Já o pico característico do produto da reação que aparece no tempo de retenção 4 minutos tende a aumentar até 40 minutos e após a este tempo, começa a decair, indicando desta forma que, também, está sofrendo degradação.

4.1.2 Degradação fotocatalítica (FC) do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

A fotocatalise é um processo oxidativo avançado, pois gera radical hidroxila que é o agente químico oxidante responsável por este tipo de reação. Os POA vêm sendo utilizados em uma série de estudos relacionados à degradação de poluentes ambientais, principalmente, os orgânicos. A emissão da irradiação UV-vis foi gerada por uma lâmpada de mercúrio 125 W. Neste procedimento foram testados dois tipos catalisadores de TiO_2 , um de nanopartículas (CNP) e o outro de nanotubos (CNT).

As figuras 15 (a) e (b) apresentam os picos cromatográficos característicos do etilparabeno, bem como dos produtos das degradações fotocatalíticas utilizando os catalisadores CNP e CNT.

Figura 15 (a): Decaimento dos picos cromatográficos característico do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ referentes a degradação fotocatalítica utilizando o catalisador CNP.

Fonte: autoria própria.

Figura 15 (b): Decaimento dos picos cromatográficos característico do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ referentes a degradação fotocatalítica utilizando o catalisador CNT.

Fonte: autoria própria.

Observa-se na figura 15 (a) que o pico cromatográfico característico da degradação fotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando o catalisador CNP, que surge no tempo de retenção 10 minutos, decai lentamente no decorrer da reação e vê-se ainda, nitidamente, depois de 180 min ainda há uma quantidade, relativamente, alta do analito. Já pela figura 15 (b), que apresenta o mesmo processo, porém utilizando o catalisador CNT,

apresenta um relativo desgaste do analito superior ao do catalisador CNP.

4.1.3 Degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

A degradação eletrofotocatalítica se ajusta aos POA, pois gera radical hidroxila que é o agente químico oxidante responsável por este tipo de reação, como já mencionado anteriormente. A técnica eletrofotocatalítica acopla três meios de degradação distintos, sendo eles eletroquímico, fotoquímico e fotocatalítico e desta forma, espera-se que ela contribua com uma alta eficiência na degradação de poluentes orgânicos, principalmente a relação após outros métodos mencionados e estudados nos itens anteriores e especificamente na do etilparabeno.

Utilizou-se a técnica eletrofotocatalítica para a degradação do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A condição experimental extra utilizada neste procedimento foram uma lâmpada de mercúrio 125 W sob potencial aplicado de 1,5 V. Testou-se dois eletrodos de trabalho, em eletrólito suporte KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e a referência Ag/AgCl. A duração da reação foi de 180 minutos, onde durante este período foram retiradas alíquotas da solução a cada 5 minutos para posterior análise do degradado por CLAE. As figuras 16 (a) e (b) apresentam os decaimentos dos picos cromatográficos característico do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ referentes a degradação eletrofotocatalítica utilizando, respectivamente, os catalisadores CNP e CNT.

Figura 16 (a): Decaimento dos picos cromatográficos característico do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ referentes a degradação eletrofotocatalítica utilizando o catalisador CNP.

Fonte: autoria própria

Figura 16 (b): Decaimento dos picos cromatográficos característico do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ referentes a degradação eletrofotocatalítica utilizando o catalisador CNP.

Fonte: autoria própria

Pode-se observar, analisando as figuras 16 (a) e (b) que depois de aproximadamente 20 minutos de eletrofotocatálise, utilizando o catalisador CNP o pico cromatográfico característico do conservante etilparabeno, que aparece no tempo de retenção 10 minutos é consumido e o pico característico do produto da reação que aparece no tempo de retenção 4

minutos tende a aumentar, decaindo-se no decorrer do processo assim como ocorreu na fotólise. A eletrofotocatálise realizada com o catalisador CNT é mais lenta se a compararmos a realizada com o catalisador CNP. Os produtos majoritários das reações são consumidos durante o processo, surgindo assim, novos pequenos picos cromatográficos, provavelmente, oriundos, tanto da degradação do analito, quanto do próprio produto majoritário.

4.2 Comparação entre métodos utilizados fotolítico, fotocatalítico e eletrofotocatalítico

Determinou-se as concentrações de etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ consumida em cada uma das degradações fotolítica, fotocatalíticas e eletrofotocatalíticas estudadas, por meio do cálculo das integrais dos picos cromatográficos determinados pela CLAE, desta forma, realizou-se as análises qualitativa e quantitativa das degradações citadas acima, que serão apresentadas nos tópicos seguintes.

4.3 Curva analítica de calibração

A curva analítica para o etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi obtida usando cinco níveis de concentração: 0,0; 12,25; 25,0; 50,0; 75,0; e 100,0 em porcentagem (%). A concentração do padrão interno foi fixada em $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. A condição cromatográfica foi estabelecida utilizando como fase estacionária uma coluna analítica C18 RP Shimatzu CLC-ODS e fase móvel, etanol: água/1% ácido acético (70:40, v/v); Vazão: 1 ml min^{-1} ; Detector: UV-Vis ($\lambda=255 \text{ nm}$); volume de injeção, $20 \mu\text{L}$; temperatura, ambiente e eluição isocrática.

A partir da curva analítica podem-se obter os seguintes parâmetros: faixa linear, linearidade e sensibilidade. Na figura 17 pode-se observar a curva de calibração cromatográfica (u.A. x conc. (%)) das sucessivas diluições para o etilparabeno.

Figura 17: Curva cromatográfica de calibração (u.A. x conc. (%)) das sucessivas diluição do etilparabeno.

Fonte: autoria própria.

Pela análise do gráfico apresentado na figura 17, observa-se que a absorbância (u.A.) cresce linearmente à medida que se aumenta a concentração das diluições do etilparabeno. Com a curva de calibração analítica cromatográfica do etilparabeno, pode-se determinar as quantidades em massa, consumidas referentes a cada um dos tempos de retenção característicos dos produtos das degradações realizadas por meio das técnicas fotolítica, fotocatalítica e eletrofotocatalítica.

4.4 Resumo dos dados obtidos por meio das degradações das técnicas fotolítica, fotocatalítica e eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Por meio do cálculo das áreas dos picos cromatográficos determinou-se a concentração de etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ degradado em cada uma das técnicas apresentadas acima.

O resumo dos dados obtidos das degradações realizadas por meio das técnicas fotolítica, fotocatalítica e eletrofotocatalítica demonstradas nos tópicos anteriores estão compilados na tabela 2.

Tabela 2: Concentrações em porcentagem (%) do etilparabeno consumida nos processos fotolítico, fotocatalítico e eletrofotocatalítico na degradação do etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

	Concentrações consumidas de etilparabeno (%)				
	Fotocatálise		Eletrofotocatalise		Fotólise
Tempo (min)	CNT	CNP	CNT	CNP	FO
0	100	100	100	100	100
20	69.75	92.82	76.87	78.72	79.11
40	22.50	-	35.91	35.82	24.53
60	13.49	82.27	18.33	22.75	5.10
80	6.28	76.92	4.27	16.39	2.28
90	4.27	71.68	3.85	14.67	1.73
120	3.17	55.89	3.03	11.31	1.06
150	2.16	47.57	2.12	9.81	0.78
180	1.97	44.99	2.12	8.07	0.46

Fonte: autoria própria.

Pela análise da tabela 2, pode-se observar, que a reação fotocatalítica e eletrofotocatalítica utilizando o catalisador CNP não teve a mesma eficiência degradativa se a compararmos com as técnicas fotocatalíticas e eletrofotocatalíticas. Das técnicas estudadas, a fotólise, que é uma técnica que ocorre em meio analítico homogêneo, apresentou a maior eficiência degradativa. Este resultado, não pode ser confrontado com os resultados das demais técnicas que ocorreram em meios analíticos heterogêneos. Com os dados apresentados na tabela 2 pode-se confeccionar o gráfico 18 referente as concentrações percentuais versus o tempo em que as medidas ocorreram.

O perfil típico das curvas da concentração (%) versus tempo (min) obtidos por meio dos decaimentos dos picos cromatográficos do etilparabeno para os três processos degradativos estão apresentados na Figura 18.

Figura 18: Gráfico ilustrativo do decaimento da concentração (%) do etilparabeno em função do tempo em que a medida se realizou (—●—) fotocatalise CNP, (—▲—) eletrofotocatalise CNP, (—■—) fotocatalise (—), eletrofotocatalise (—◆—) fotólise.

Fonte: autoria própria

Observando o gráfico apresentado na figura 18 vemos, claramente, que o eletrodo revestido com as nanopartículas de TiO_2 (CNP) no processo fotocatalítico não apresenta a mesma eficiência degradativa, relativamente às demais técnicas estudadas fotolíticas, fotocatalíticas ou eletrofotocatalíticas, quando se utiliza eletrodos revestidos com as nanotubos de TiO_2 (CNT).

As curvas apresentam um decaimento do tipo exponencial referente ao consumo do etilparabeno versus o tempo de reação, este fato é muito importante para o estudo cinético da reação, pois devido a esta relação, podemos constatar que os processos oxidativos aqui estudados se dão por meio de uma reação de primeira (pseudo-primeira) ordem.

4.5 Estudo cinético das técnicas fotolítica, fotocatalítica e eletrofotocatalítica²⁶

A partir do comportamento gráfico da concentração (%) versus o tempo, ilustrados na figura 18, determinado pelas reações fotolítica, fotocatalíticas e eletrofotocatalíticas e considerando-se que a reação apresenta cinética de pseudo-primeira ordem, pode-se obter parâmetros, cinética como a constante de velocidade, k , e o tempo de meia-vida, $t^{1/2}$, calculados por meio de gráficos $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus tempo, onde os

símbolos ∞ e t se referem, respectivamente, ao final da reação e ao tempo em que a medida se realizou. A tabela 3 mostra os valores de k e $t^{1/2}$ calculados para cada uma das técnicas empregadas.

Tabela 3: Valores de k e $t^{1/2}$ para cada uma das técnicas empregadas neste trabalho

Processo	Técnica	K (min^{-1})	$t^{1/2}$ (min)	T ($^{\circ}\text{C}$)
Fotocatalítica	CNT	$3,4 \times 10^{-2}$	20,38	25
Fotocatalítica	CNP	-	-	25
Eletrofotocatalise	CNT	$4,5 \times 10^{-2}$	15,40	25
Eletrofotocatalise	CNP	$2,6 \times 10^{-2}$	26,66	25
Fotólise	FO	$4,8 \times 10^{-2}$	14,44	25

Fonte: autoria própria

Os dados apresentados na tabela 3 assegura que a fotólise é a técnica mais eficiente na degradação do etilparabeno na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pois sua reação apresenta a maior constante de velocidade de $4,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e por consequência $t^{1/2}$ de 14,44 min, que é o menor valor, dentre todos apresentados. Nota-se, também, que a eletrofotocatalise utilizando o eletrodo revestido com os nanotubos (CNT) é a técnica que apresenta melhor eficiência dentre os processos heterogêneos.

Os gráficos $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo devidamente ajustados para o cálculo de k e $t^{1/2}$ referentes as degradações fotolítica, fotocatalítica para o eletrodo CNT e eletrofotocatalítica para os eletrodos CNP e CNT estão ilustrados, respectivamente, nas figuras 19 (a), (b), (c) e (d).

É interessante ressaltar, que, devido ao comportamento não exponencial dos dados da técnica fotocatalítica CNP, não foi possível realizar o mesmo tratamento cinético aplicado as demais técnicas.

Figura 19 (a): Gráfico $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus tempo de degradação fotocatalítica utilizando o catalisador CNP para o etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: autoria própria

Figura 19 (b): Gráfico $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus tempo de degradação eletrofotocatalítica utilizando o catalisador CNP para o etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: autoria própria.

Figura 19 (c): Gráfico $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus tempo de degradação eletrofotocatalítica utilizando o catalisador CNT para o etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: autoria própria.

Figura 19 (d): Gráfico $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus tempo de degradação fotolítica para o etilparabeno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: autoria própria

4.6 Conclusões parciais

Os dados obtidos pelo estudo realizado neste capítulo, sugerem que a fotólise é uma técnica eficiente na degradação do etilparabeno.

O eletrodo de Ti revestido com TiO_2 (CNT) mostrou promissor na degradação do etilparabeno.

A infraestrutura para a realização das praticas degradativas propostas neste trabalho foi consistente no uso das degradações desenvolvida.

A infraestrutura para a realização da degradação fotoquímica e eletro fotoquímicas utilizadas, demonstraram-se favoráveis para a degradação do etilparabeno.

Os processos de oxidação avançados (POA), demonstrado, principalmente pelo processo eletrofotocatalítico utilizando o catalisador (CNT), até o presente momento se demonstraram satisfatórios na degradação do etilparabeno.

O eletrodo de nanopartículas sintetizadas pelo grupo de eletroanalítica da Universidade Estadual Paulista não apresentou grau degradativo considerável. Este fato se deu especificamente, para a degradação do etilparabeno, mas acreditamos que este material apresenta eminente capacidade degradativa para outros compostos orgânicos^{8,32}. O catalisador CNT foi o primeiro adquirido pelo grupo, deste forma, provavelmente, sua ineficiência degradativa em relação ao etilparabeno se deu devido ao tempo e modo de armazenamento do material nanoparticulado.

O eletrodo de nanopartículas sintetizadas pelo grupo de eletroanalítica da Universidade Estadual Paulista apresentou um grau degradativo relativamente baixo para a degradação do etilparabeno, porém para outros compostos orgânicos sua eficiência apresenta-se melhor.^{8,32} Este material foi o primeiro que adquirimos e a sua baixa eficiência, talvez, se deu em virtude do próprio tempo de armazenamento, bem como, da forma imprópria de armazenamento ou ainda, da instabilidade das nanopartículas fotoxidativas do TiO_2 .

4.7 Caracterização dos nanotubos de TiO_2 catalisador CNT

Como demonstrado nos estudos descritos no tópico 4.1.3, o catalisador CNT se demonstrou bastante promissor na degradação do etilparabeno. Este fato leva a acreditar que um estudo minucioso da superfície do catalisador de nanotubo seria pertinente a fim de aprimorá-lo e assim utilizá-lo em futuras degradações oxidativas.

A superfície do substrato Ti limpo e eletrodepositada pelo TiO_2 foi estudada utilizando

4.7.1 Caracterização dos nanotubos de TiO₂

Figuras 20 (a): Micrografias de MEV da superfície de Ti limpa.

Figura 20 (b): Micrografias de MEV da superfície da chapa de Ti eletrodepositada nanotubos de TiO_2 .

Nota-se pela sequência das micrografias MEV ilustradas nas figuras 20 (a) e (b), que comparadamente, a chapa de Ti foi totalmente recoberta uniformemente com nanotubos com

formas similares e bem definidos.

4.7.2 Caracterização da fase amórfica do TiO_2

Sabe-se que a fase cristalina anátase é uma das fases do TiO_2 sensível a ação de luz nos processos fotooxidativos. Para analisar as fases cristalinas formadas na eletrodeposição dos nanotubos fotocatalíticos CNT utilizou-se a técnica analítica Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X. A figura 21 apresenta os espectrogramas DRX da amostra do eletrodo eletrodepositado por nanotubos de TiO_2 conforme a técnica descrita para a síntese de nanotubos de TiO_2 descrita no item 2.3.2 deste trabalho, além dos demais padrões Ti 44-1294 e das fases cristalinas anátase 21-1272 e rutilo 21-1276.

Figura 21: Difratomogramas de raios-X da amostra do eletrodo eletrodepositado nanotubos de TiO_2 e os demais padrões Ti 44-1294 e fases cristalinas anátase 21-1272 e rutilo 21-1276.

Fonte: Autoria própria.

Analisando os espectrogramas da superfície do eletrodo Ti eletrodepositado por nanotubos de TiO_2 , conclui-se, comparativamente com os demais espectros, que há majoritariamente, presença da fase cristalina anátase. Observa-se, também, pequenas bandas provenientes, caracteristicamente da fase cristalina rutilo.

Capítulo 5

5.1 Estudo da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Os estudos das degradações fotoquímica e eletrofotocatalítica apresentados no capítulo 4, demonstraram que as técnicas empregando os nanotubos de TiO_2 , são eficazes na degradação do etilparabeno.

A concentração do analito etilparabeno usadas nas técnicas eletroquímicas deste trabalho eram relativamente alta se compararmos com a encontrada no meio ambiente, como em efluentes industriais. Com a finalidade de aproximar as concentrações do analito às encontradas nos mais diversos meios residuais aquáticos, neste capítulo, trabalhou-se com uma concentração de etilparabeno inferior a estudada anteriormente. Um outro problema que os estudantes de química ambiental, também, se deparam e merece ser examinado é às quantidades mínimas do analito empregados, pois existe um limite mínimo de analito detectado pelos equipamentos utilizados em seus trabalhos e estes muitas vezes não refletem as quantidades mínimas encontradas na natureza.

Com a finalidade de aproximar a concentração do analito das encontradas nos meios aquáticos contaminados por DE e também, trabalhar numa faixa de detecção para os aparelhos eletroanalíticos empregados neste projeto, neste tópico trabalhou-se com concentração de etilparabeno de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, além do mais, esta quantidade já foi utilizada em estudos anteriores realizados pelo grupo^{8,32}.

As condições eletroquímicas experimentais adotadas nos processos foram lâmpada de mercúrio 125 W sob potencial aplicado de 1,5 V vs Ag/AgCl e eletrodo de trabalho CNT. A duração da reação foi de 180 minutos, e ao longo deste período, foram retiradas alíquotas da solução a cada 5 minutos para posterior análise da degradação do analito por CLAE.

A figura 22 apresenta os picos cromatográficos característica do etilparabeno atribuídos à sua degradação eletrofotocatalítica.

A figura 22: Cromatogramas característicos dos picos observados para a degradação do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ atribuídos à degradação eletrofotocatalítica.

Fonte: autoria própria

Analisando a figura 22, observa-se que o decréscimo do pico cromatográfico característico do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ aparece após um tempo de retenção de 10 minutos. Além disso, nos primeiros 5 minutos de degradação eletrofotocatalítica realizada com o eletrodo CNT, há um irrelevante decréscimo do pico cromatográfico, isto se deve, provavelmente, ao tempo mínimo necessário para estabilização da lâmpada.

A partir de 10 minutos, os picos característicos do etilparabeno decrescem acentuadamente até aproximadamente 40 minutos, já de 50 minutos até 120 minutos a degradação ocorre mais lentamente e após 120 minutos, praticamente, não se observa mais a presença do analito.

Em relação ao produto da reação, observa-se que seu pico aparece no tempo de retenção 4 minutos e tem maior magnitude em 20 minutos de degradação, sendo consumido, também, no transcorrer do processo, quando logo parecem novos picos, que provavelmente devem pertencer tanto à degradação do analito, quanto à própria degradação do produto majoritário da reação.

Por meio dos cálculos das áreas dos picos cromatográficos da reação de degradação do etilparabeno, pode-se obter as quantidades do analito consumidas. A tabela 4 apresenta a

concentração de etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ consumida no processo como uma função do tempo de reação em que as medidas foram realizadas.

Tabela 4: Concentração de etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ consumida no processo em função do tempo de reação em que as medidas eram realizadas.

Tempo (min)	Concentração de etilparabeno presente no processo (%)	Tempo (min.)	Concentração de etilparabeno presente no processo (%)
0	0	50	7,25
5	93,96	60	7,55
10	54,69	70	4,87
15	41,67	80	5,01
20	34,16	90	5,54
25	20,34	120	3,58
30	16,58	180	3,20
40	8,33		

Fonte: autoria própria.

Utilizou-se os dados apresentados na tabela 4 para confeccionar o gráfico das concentrações de etilparabeno presentes no processo versus o tempo de reação da degradação eletrofotocatalítica ilustrado na figura 23.

Figura 23: Gráfico do decréscimo das concentrações de etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em função do tempo de reação da degradação eletrofotocatalítica.

Fonte: autoria própria.

Analizando o gráfico da figura 23, observa-se, claramente, que até 40 min a degradação do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ocorre de forma bastante acentuada e que a partir deste tempo de reação de oxidação é atenuada, chegando a sua totalidade em 180 minutos.

5.2 Estudo cinético comparativo das reações eletrofotocatalíticas realizadas com o analito etilparabeno sob os potências aplicados de 0,5 V, 1,0 V e 1,5 V

O gráfico das concentrações de etilparabeno presentes no processo como uma função do tempo de reação apresentado na figura 23, mostra que o processo se realiza em condições cinéticas de pseudossimetria ordem, pois há uma dependência logarítmica da concentração de etilparabeno versus o tempo de reação. Devido a este fato, o comportamento cinético da reação pode ser estudado calculando-se a constante K e o tempo de meia vida $t^{1/2}$. A constante cinética da velocidade para um processo de pseudoprimeira ordem pode ser calculada por meio do coeficiente linear do gráfico $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo que a medida se realizou e o tempo de meia vida ($t^{1/2}$), que é o tempo necessário para degradar a metade da quantidade da concentração do etilparabeno presentes no processo, pode ser encontrado por meio da relação $\ln 2/K$. O gráfico $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o

tempo que a medida se realizou esta representado na figura 24.

Figura 24: O gráfico $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo da medida para o estudo cinético do processo eletrofotocatalítico do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: autoria própria.

Os valores de K e $t^{1/2}$ encontrados no gráfico ilustrado na figura 22, para a degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Valores de K e $t^{1/2}$ encontrados para a degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno.

Constante cinética (min^{-1})	Tempo de meia vida (min)
$6,19 \times 10^{-2}$	11,19

Fonte: autoria própria.

Os valores de K e $t^{1/2}$ para a degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ serão confrontados com os dados cinéticos das demais técnicas abordadas no tópico conclusivo deste trabalho.

5.3 Estudo do potencial aplicado na degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno

Utilizou-se até o presente para a degradação do analito etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ o processo oxidativo eletrofotocatalítica em condições drásticas de degradação.

A condição drástica de degradação consiste em expor o analito em situações eletroquímicas excessivas de um ou mais referenciais adotados nos procedimento. Neste trabalho o parâmetro potencial eletroquímico de 1,5 V foi o escolhido para a degradação em condições drásticas do analito etilparabeno. No tópico 3.1.1, determinou-se por meio de voltamétrica cíclica que o potencial de oxidação do etilparabeno em meio de eletrólito suporte KCl é de 0,27 V, logo o potencial de 1,5 V seria um potencial, relativamente, altamente drástico.

O potencial de oxidação 1,5 V utilizado nos processos eletrofotocatalíticos, embora elevado se o comparamos com o pré-determinado de 0,27 V, as degradações das alíquotas das amostras dos produtos ocorrerão de forma satisfatória e foi este, um dos motivos, foi escolhido, inicialmente, para a degradação do analito etilparabeno.

A economia de energia é um fator preponderante nas degradações eletroquímicas de poluentes, sendo assim, um estudo das condições drásticas de degradação levando-se em conta o parâmetro potencial se fez necessário. Outro fato importante que envolve o potencial nas reações eletrofotocatalíticas utilizando catalisadores de TiO_2 é a questão da rápida recombinação elétron – lacuna na superfície do eletrodo foto excitado, levando assim, a diminuição do rendimento quântico do processo fotocatalítico, como já mencionamos no item 1.4.2.4 deste trabalho, tal processo pode ser minimizado aplicando potenciais adequados ao fluxo de elétrons. Desta forma, estudou-se, também os potenciais de 0,5 V e 1,0 V na degradação do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, a fim de apontarmos para um valor de potencial que fosse mais satisfatoriamente eficiente nos processos eletrofotocatalíticos.

As condições eletroquímicas experimentais adotadas nos processos foram as mesmas propostas no capítulo 4 deste estudo.

As figuras 25 (a) e (b) apresentam os picos cromatográficos característicos da degradação do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ atribuídos à sua degradação eletrofotocatalítica nos potenciais de 0,5 V e 1,0 V, respectivamente.

Figura 25 (a): Cromatogramas da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sob potencial de 0,5 V.

Fonte: autoria própria.

Figura 25 (b): Cromatogramas da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sob potencial de 1,0 V.

Fonte: Autoria própria.

Pela análise dos cromatogramas ilustrados nas figuras 25 (a) e (b), observa-se que o processo eletrofotocatalítico utilizando o catalisador CNT, tanto sob potencial aplicado de 0,5 V, quanto sob potencial aplicado de 1,0 V o pico característico do analito etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ aparece no tempo de retenção de 10 minutos.

Pode-se observar, também, que nos primeiros 5 minutos de degradação eletrofotográfica sob o potencial em 0,5 V há um irrelevante decréscimo do pico cromatográfico, provavelmente este fato ocorreu devido ao tempo necessário para que a lâmpada se estabilizasse, porém após a este tempo o pico decaiu mais acentuadamente.

Os picos característicos do etilparabeno decrescem mais lentamente sob o potencial de 1 V, enquanto que a 0,5 V ocorre um consumo mais efetivo do analito.

A degradação ocorre na sua totalidade mais rapidamente sob o potencial de 0,5, nota-se que a partir de 70 minutos de reação, praticamente, não se observa o pico do analito, e para o potencial de 1,0 V este fato ocorre em 90 minutos.

Já em relação aos produtos da reação, observa-se que aparece um pico no tempo de retenção 4 minutos para ambos potenciais, tanto de 1,0 V, quanto de 0,5 V. Observa-se que para o processo eletrofotocatalítico, sob o potencial de 1,0 V, são gerados vários outros picos dos produtos da degradação. Este fato se deve, provavelmente à reação ocorrer de forma, relativamente, mais lenta sob o potencial de 1,0 V, enquanto que sob o potencial de 0,5 V a degradação ocorre mais abruptamente, formando assim, provavelmente, menor número de produtos. Os picos cromatográficos que aparecem no decorrer em ambos potenciais podem, provavelmente, pertencer tanto à degradação do analito, quanto à degradação do produto majoritário da reação.

As concentrações consumidas do analito podem ser encontradas por meio do cálculo das áreas dos picos dos cromatogramas da reação de degradação do etilparabeno. A tabela 6 apresenta a concentração de etilparabeno consumida versus o tempo de reação em que a medidas foram realizadas nos processos eletrofotocatalíticos sob potencial de 0,5 V e 1,0 V, respectivamente, e para facilitar as análises, incluímos os dados da degradação eletrofotocatalítica sob o potencial 1,5 V na tabela.

Tabela 6: Concentração de etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ consumida versus o tempo da reação eletrofotocatalítica sob potencial de 0,5 V e 1,0 V e 1,5 V.

Tempo (min.)	Concentração de etilparabeno presente no processo (%) versus o tempo (min.) da reação em que as medidas foram realizadas sob o potencial (V)		
	0,5	1,0	1,5
0	100	100	100
5	93,96	86,68	87,58
10	54,69	67,67	66,33
15	41,67	49,71	49,75
20	34,16	44,76	44,73
25	20,34	34,31	34,73
30	16,58	22,42	23,26
40	8,33	16,92	17,12
50	7,55	13,03	13,43
60	7,25	9,09	13,43
70	4,87	8,42	9,50
80	5,01	5,81	8,72
90	0,0	5,41	8,67
120	0,0	0,0	3,58
180	0,0	0,0	0,0

Fonte: Autoria própria

Pelos dados mostrados na tabela 6, observa-se que sob potencial de 0,5 V o processo eletrofotocatalítico é, ligeiramente, mais eficiente quando comparada aos potenciais de 1,0 V e 1,5 V. A concentração de etilparabeno é consumida em aproximadamente 90 min sob potencial de 0,5 V, enquanto que sob 1,0 V a concentração do analito demora 120 min. Constata-se, ainda, que dentre os três potenciais estudados, o potencial de 0,5 V é o que apresenta a melhor eficiência degradativa. Com os dados da tabela 6, pode-se confeccionar os gráficos das concentrações de etilparabeno consumidas versus os tempos de reações dos processos eletrofotocatalíticos sob os potenciais estudados neste tópico apresentado nas figuras 26 (a) e (b).

Figura 26 (a): Gráfico das concentrações de etilparabeno consumidas versus os tempos do processo eletrofotocatalítico sob potencial de 0,5 V.

Fonte: Autoria própria.

Figura 26 (b): Gráfico das concentrações de etilparabeno consumidas versus os tempos do processo eletrofotocatalítico sob potencial de 1,0 V.

Fonte: Autoria própria.

Os gráficos, ilustrados nas figuras 26 (a) e (b), demonstram que dentre os dois potenciais estudados para a degradação eletrofotocatalítica do analito etilparabeno, o processo

que apresenta um melhor decréscimo mais acentuado da concentração de etilparabeno é sob o potencial de 0,5 V.

5.4 Estudo cinético comparativo das reações eletrofotocatalíticas realizadas com o analito etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sob os potências aplicados de 0,5 V, 1,0 V e 1,5 V

Os gráficos das concentrações de etilparabeno consumidas versus os tempos de reação em que as medidas foram realizadas dos processos eletrofotocatalíticos sob potenciais de 0,5 V e 1,0 V ilustrados nas figuras 26 (a) e (b) mostram que há uma dependência exponencial do decaimento da curva do gráfico em relação a concentração. Como já mencionado no item 5.2 deste mesmo capítulo, esta dependência exponencial, remete-nos a uma reação que ocorre em condições cinéticas de pseudoprimeira ordem. Logo as constantes cinéticas k e os tempos de meia vida para os processos em ambas os potenciais podem ser determinados por meio do coeficiente linear do gráfico $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo em que as medidas se realizaram e a relação $\ln 2/k$, respectivamente. As figuras 27 (a) e (b) ilustram os gráficos $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo em que as medidas se realizaram sob os respectivos potenciais de 0,5 V e 1,0 V.

Figura 27 (a): Gráfico do $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo que a medida se realizou para o processo eletrofotocatalítico sob potencial de 0,5 V.

Fonte: Autoria própria.

Figura 27 (b): Gráfico do $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo que a medida se realizou para o processo eletrofotocatalítico sob potencial de 1,0 V.

Fonte: Autoria própria.

O gráfico $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo que a medida se realizou, com seus respectivos valores, calculados para a constante cinética K e o $t^{1/2}$ do processo, estão representados na tabela 7. O estudo eletroquímico para o potencial 1,5 V foi realizado no item anterior e inserido na tabela a fim de facilitar as nossas análises.

Tabela 7: Valores calculados para a constante cinética (k) e para o tempo de meia vida ($t^{1/2}$) dos processos eletrofotocatalíticos utilizando o catalisador CNT sob os potenciais de oxidação 0,5 V, 1,0 V, e 1,5 V.

Potencial (V)	Constante cinética (min^{-1})	Tempo de meia vida (min)
0,5	$5,50 \times 10^{-2}$	12,60
1,0	$5,03 \times 10^{-2}$	13,78
1,5	$6,19 \times 10^{-2}$	11,19

Fonte: Autoria própria.

Os dados apresentados na tabela 7, demonstram que não ha uma grande variação das grandezas constantes cinética e nem do tempo de meia vida para os processos eletrofotocatalíticos estudados sob os potenciais de 0,5 V, 1,0 V e 1,5 V. Pode-se observar

ainda que a constante de velocidade de degradação do analito sob o potencial de 1,5 V é, ligeiramente, maior que sob os demais potenciais, contrariando o que se observa, analisando apenas os gráficos das concentrações consumidas versus o tempo em que as medidas foram realizadas, ilustrados nas figuras 24 e 27 (a) e (b), que nos demonstra que o melhor potencial de degradação eletrofotocatalítica é de 0,5 V.

5.5 Conclusões parciais

Os dados obtidos pelo estudo realizado neste capítulo, sugerem que a eletrofotocatalise é uma técnica degradativa efetiva na degradação do etilparabeno.

O catalisador CNT demonstrou se, novamente, ser eficiente na degradação do etilparabeno.

A melhor condição de degradação eletrofotocatalítica para o etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ é sob o potencial de 0,5 V, pois neste potencial, o processo degradativo ocorreu em aproximadamente 90 min. Por outro lado, o estudo cinético da degradação do etilparabeno, resultou em parâmetros cinéticos, constante de velocidade e tempo de meia vida, que não apresentam grandes variações, levando-nos a concluir que o potencial não influenciou, demasiadamente, no valor destes parâmetros, mas possivelmente na quantidade dos produtos de degradação.

Capítulo 6

6.1 Estudo da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ por meio do eletrodo revestido com nanopartículas de core@shell ($\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$)

A pretensão de encontrar métodos mais persuasivos dentre os POA na degradação dos DE é parte integrante do objetivo deste trabalho. Sendo assim, neste tópico, empenha-se em encontrar métodos mais efetivos de degradação para o analito etilparabeno.

Retomando os principais conceitos que envolvem a problemática que dificultam a eficiência dos catalisadores em escalas nanométricas de TiO_2 , mencionados no item 1.4.2.1 deste trabalho, a detalhar, a transformação da fase anátase para a rutilo, a aglomeração das nanopartículas, a recuperação do nano catalisador da suspensão aquosa após o uso nos processos fotocatalíticos de purificação de água, a rápida recombinação elétron – lacuna no eletrodo TiO_2 foto excitado, levando a diminuição do rendimento quântico do processo fotocatalítico e a alta energia de band – gap (3,2 eV) do TiO_2 ^{10,27}, neste tópico então, buscou-se formas de minimizar tais problemas e assim encontrar um catalisador de TiO_2 que apresente uma alta eficiência na degradação do etilparabeno, relativamente aos métodos já estudados neste trabalho.

Os estudos das degradações eletroquímicas e fotoquímicas realizados neste trabalho, demonstraram que o catalisador CNT apresentou uma relativa eficiência superior comparativamente ao catalisador CNP. Desta forma, empenha-se no estudo deste catalisador, pois acreditou-se que este seria um bom ponto de partida para encontrar um material de TiO_2 que apresentasse um grau de excelência máximo, para o uso em oxidação de poluentes orgânicos.

Em estudo da literatura dos materiais bibliográficos produzidos pelo IQSC, encontrou-se um material constituído de partículas submicrométricas de sílica recobertas com TiO_2 na fase anátase, sintetizado no laboratório do Grupo de Química de Materiais Híbrido, pesquisado pelo até então, doutorando Sajjad Ullah, sob orientação do Prof. Dr. Ubirajara Rodrigues Pereira Filho, que segundo o pesquisador, minimizaria os problemas citados nos parágrafos anteriores referentes ao uso do TiO_2 e assim este material se demonstrava de grande importância para o meio acadêmico no que se referia a degradação de poluentes orgânicos. Este material foi, gentilmente, cedido ao grupo de eletroquímica ambiental para testar a sua eficiência na degradação do etilparabeno. Intrigou-se a forma como iria utilizá-lo, pois esperava-se que o material nanoparticulado aderisse intensamente na chapa de Ti, simplesmente, utilizando a técnica dip coating. Desta forma, submeteu-se a chapa de Ti ao

tratamento em solução com as nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ pela técnica dip coating. O procedimento foi repetido por três vezes. Logo após a, suposta, deposição das nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$, o eletrodo foi seco a temperatura ambiente sobre a bancada. Já com o eletrodo seco e hipoteticamente depositado as nanopartículas, fez-se a primeira tentativa de degradar o analito etilparabeno utilizando este “novo” catalisador.

Utilizou-se na degradação do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ empregando-se o processo electrocatalítico, com o eletrodo de Ti revestido com nanopartículas de TiO_2 como descrito acima, na tentativa de degradar o analito. As demais, condições eletroquímicas experimentais adotadas neste processo foi lâmpada de mercúrio 125 W sob potencial aplicado de 1,5 V vs referencia Ag/AgCl. A duração da reação foi de 180 minutos, onde durante este período foram retiradas alíquotas da solução a cada 5 minutos para posterior análise da degradação do analito por CLAE. Porém o estudo “degradativo” realizado, ocorreu sem sucesso. A fim de encontrar uma explicação para este fato, resolveu-se estudar a superfície do eletrodo, onde, supostamente, havia-se depositadas as nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$.

A superfície do eletrodo, supostamente, depositadas as nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ foi estudada por DRX. A figura 28 apresenta os difratogramas de raios-X da amostra do eletrodo contendo as nanopartículas de TiO_2 sobre a placa de Ti e os demais padrões Ti 44-1294 e das fases amórficas anátase 21-1272 e rutilo 21-1276.

Figura 28: Difratomogramas de raios-X da amostra contendo “nanopartículas de TiO₂ depositado sobre a placa de Ti e os demais padrões Ti 44-1294 e das fases amórficas anátase 21-1272 e rutilo 21-1276.

Fonte: autoria própria

Observa-se, nitidamente, comparando os espectrogramas ilustrados na figura 26 que a amostra do eletrodo, supostamente revestido com nanopartículas de TiO₂@SiO₂, não apresenta a fase cristalina anátase, que, como já descrito é a fase responsável pela atividade fotocatalítica do eletrodo, assim acredita-se que esta foi a causa, possível, do insucesso da oxidação eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ realizada.

6.2 Continuação do estudo da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ por meio do eletrodo revestido com nanopartículas de TiO₂@SiO₂

Neste tópico será demonstrado, novamente, um estudo referente a degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ por meio do catalisador revestido com nanopartículas de TiO₂@SiO₂ sintetizadas pelo grupo do laboratório de Química de Materiais Híbrido da Universidade de São Paulo. Inicialmente pensou-se que uma das principais vantagens da aplicabilidade deste catalisador nanoparticulado sobre o produzido pelo grupo de eletroanalítica da Universidade Estadual Paulista estudado trabalho, seria apenas em relação ao tratamento térmico na deposição das nanopartículas. Pois enquanto que para depositar as nanopartículas sintetizadas pelo grupo de Química de Materiais Híbrido da

Universidade de São Paulo não há necessidade de calcinação, a do grupo de eletroanalítica da Universidade Estadual Paulista necessita. Então, a fim de encontrar um mecanismo concreto de adesão das nanopartículas sintetizadas no IQSC sobre o eletrodo, modificamos o substrato.

No item anterior estudamos a degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno por meio do eletrodo de Ti recoberto com nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$, porém como demonstrado, não obtivemos sucesso no uso da técnica. Pelo estudo da superfície do eletrodo por EDX observamos que não houve, provavelmente a aderência das nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ sobre o substrato Ti, como observado no espectrograma onde não se nota a presença da fase cristalina anátase, que responsável pela atividade fotooxidativa deste catalisador.

Resolveu-se então, depositar nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ sob a superfície do eletrodo de Ti já recoberto com nanotubos de TiO_2 (CNT), pois como exposto acima, acreditávamos que o insucesso da degradação realizada no item anterior, foi em relação a falta de aderência das nanopartículas e assim, provavelmente os nanotubos serviriam como agente ancorador. Então, novamente pela técnica “dip coating” depositou-se as nanopartículas do Grupo de Química de Materiais Híbrido da Universidade de São Paulo no eletrodo CNT e após a este processo, submeteu-se o analito etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a degradação eletrofotocatalítica.

Cabe ressaltar, novamente, o potencial empregado nas medidas eletrofotocatalíticas é muito importante na eficiência do processo, como apresentamos no item 5.3, assim, o potencial mais efetivo para a degradação do etilparabeno, como descrito no item 3.1.1, foi 0,5 V vs. referência Ag/AgCl e portanto, este foi o potencial empregado nas medidas realizadas neste capítulo. As demais, condições experimentais adotadas neste processo foi lâmpada de mercúrio 125 W. A duração da reação foi de 180 minutos, onde durante este período foram retiradas alíquotas da solução a cada 5 minutos para posterior análise da degradação do analito por CLAE.

A figura 2 apresenta os cromatogramas da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sob a ação do eletrodo de nanotubos revestidos com as nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$, denominado catalisador CNT/P.

Figura 29: Cromatograma da degradação eletrofotocatalítica, utilizando o catalisador CNT/P, do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sob potencial aplicado de 0,5 V.

Fonte: Autoria própria.

Como podemos observar na figura 29, o pico cromatográfico característico do etilparabeno aparece no tempo de retenção próximo 10 min. Este pico, decai drasticamente no transcorrer dos primeiros 20 minutos de reação e praticamente desaparece por volta de 25 min. Imediatamente, em relação ao produto da reação observa-se, que seu pico majoritário tem intensidade máxima no tempo de retenção 15 min e após este tempo ocorre o seu decaimento, tendendo ao seu total desaparecimento por volta de 30 min.

Este estudo nos convenceu que a técnica empregada foi muito eficaz na degradação do etilparabeno, pois comparado com as demais degradações descritas nos capítulos anteriores, este processo, visivelmente, ocorre de forma, comparativamente, mais eficiente.

Considerando o parâmetro potencial como sendo de grande relevância para a técnica empregada Como já descrevemos no item 5.3 deste trabalho, resolveu-se estudar a degradação do etilparabeno, também, nos potenciais de 1,0 V e 1,5 V. As figuras 30 (a) e (b) apresentam os cromatogramas das degradações eletrofotocatalíticas do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando o eletrodo CNT/P sob os, respectivos, potenciais 1,0 V e 1,5 V.

Figura 30 (a): Cromatograma da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno sob potencial aplicado de 1,0 V.

Fonte: Autoria própria.

Figura 30 (b): Cromatograma da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno sob potencial aplicado de 1,5 V.

Fonte: Autoria própria.

Os cromatogramas das degradações eletrofotocatalíticas do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ realizadas com o catalisador CNT/P sob o potencial de 1,0 V e 1,5 V apresentados, respectivamente, nas figuras 30 (a) e (b) mostram que os picos característicos do analito que

aparece no tempo de retenção 10 min não apresentam, aparentemente, excessivas diferenças em ambos processos sendo consumidos em praticamente 30 minutos de reação. Concomitantemente ao desaparecimento dos picos característicos do analito etilparabeno, surgem outros picos atribuídos ao produto majoritário da reação. E ainda, o produto majoritário da reação, é consumido no transcorrer, também, em ambos processo e assim, aparecem outros picos, possivelmente, oriundos tanto da oxidação do próprio analito, quanto do produto majoritário do processo. Pelo calculo das áreas dos picos dos cromatogramas da reação eletrofotocatalítica do etilparabeno sob os potenciais de 1,0 V e 1,5 V, pode-se encontrar as concentrações do analito presentes em cada um dos momentos em que as medidas foram realizadas, assim, com os dados obtidos construiu-se a tabela 8.

Tabela 8: Concentração (%) de etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ consumida versus o tempo da reação eletrofotocatalitica utilizando o eletrodo CNT/P sob potencial de 0,5 V e 1,0 V e 1,5 V.

Tempo (min.)	Concentração (%) sob o potencial (V)		
	0,5	1,0	1,5
0	100	100	100
5	97,22	60,40	72,55
10	2,67	28,29	31,66
15	1,44	17,53	20,66
20	1,18	4,78	15,02
25	0,0	3,79	12,29
30	—	2,10	3,00
40	—	0,0	2,39

Fonte: Autoria própria.

Os dados apresentados na tabela 8 exibem, claramente, que dentre todos os processos degradativos, até agora apresentados neste trabalho, o processo eletrofotocatalático utilizando o eletrodo CNT/P apresenta a melhor eficiência degradativa, independentemente dos potenciais aplicados. Observa-se, também, que sob o potencial de 0,5 V a degradação ocorre de maneira mais rápida se a comparar com os demais potenciais. Evidencia-se uma correlação do potencial aplicado com os processos eletrofotocatalíticos, pois constata-se, que quanto menor o potencial, mais eficiente é o processo degradativo.

Com os dados da tabela 8, confeccionou-se o gráfico das concentrações (%) de

etilparabeno consumidas versus os tempos em que as medidas foram realizadas nos processos eletrofotocatalíticos sob potencial de 0,5 V e 1,0 V ilustrados na figura 31. A fim de facilitar as análises, inseriu na tabela os dados obtidos sob potencial 0,5 V estudados anteriormente.

Figura 31: Gráfico do decaimento da concentração (%) do etilparabeno em função do tempo em que a medida foram realizadas sob. (—) Potencial de 0,5 V, (—) potencial de 1,0 V, (—) potencial de 1,5 V.

Fonte: Autoria própria.

Os gráficos ilustrados na figura 31, mostra os decaimentos da concentração (%) do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em função dos tempos em que as medidas foram realizadas para o processo eletrofotocatalítico utilizando o eletrodo CNT/P sob os potenciais de 0,5 V, 1,0 V e 1,5 V.

Observando o gráfico, vemos que embora o consumo da concentração do etilparabeno nos primeiros 5 minutos da reação eletrofotocatalítica utilizando o eletrodo CNT/P, sob o potencial de 0,5 V, é relativamente lento, comparado com os demais e após a este intervalo de tempo a curva decai rapidamente tendendo a zero e em, aproximadamente, 15 minutos de reação o analito é praticamente consumido.

Observa-se, também, que as degradações sob os vários potenciais estudados ocorreram de forma, relativamente, eficientes, concluindo assim, que os processos tanto para a aderência das nanopartículas quanto da própria degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno utilizando o catalisador CNT/P foram bem-sucedidos.

6.3 Estudo cinético comparativo das reações eletrofotocatalítica utilizando o eletrodo CNT/P do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sob os potências aplicados de 0,5 V, 1,0 V e 1,5 V

Como se observa no gráfico ilustrado na figura 29 há uma correlação, dada por meio de uma aparente, proporcionalidade exponencial entre as concentrações consumidas versus o tempo das reações das degradações do etilparabeno, independentemente do potencial. Desta forma pode se estudar o processo sob condições cinéticas de pseudossimetria ordem, como mencionado no item 5.4 deste trabalho. Assim, o comportamento cinético da reação pode ser estudado calculando-se a constante cinética K e o $t^{1/2}$ dados, respectivamente, por meio do coeficiente linear do gráfico $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo em que a medida se realizou e a relação $\ln 2/k$. A tabela 9 apresenta os valores calculados para a constante cinética e para o tempo de meia vida dos processos eletrofotocatalíticos, utilizando o catalisador CNT/P, sob os potenciais de oxidação 0,5 V, 1,0 V, e 1,5 V.

Tabela 9: Valores calculados para a constante cinética e para o tempo de meia vida dos processos eletrofotocatalíticos utilizando o catalisador CNT/P sob os potenciais de oxidação 0,5 V, 1,0 V, e 1,5 V.

Potencial (V)	Constante cinética (min^{-1})	Tempo de meia vida (min)
0,5	$2,67 \times 10^{-1}$	2,59
1,0	$1,80 \times 10^{-1}$	3,85
1,5	$1,30 \times 10^{-1}$	5,33

Fonte: Autoria própria.

Pelo estudo das constantes cinéticas e dos tempos de meia vidas, apresentados na tabela 9, vê-se claramente que os processos eletrofotocatalíticos das degradações do etilparabeno, sob os potenciais de 0,5 V, 1,0 V e 1,5 V, utilizando o catalisador CNT/P é altamente eficiente, comparativamente, com os demais estudos já realizados e expressos neste trabalho.

Constata-se também, que há uma correlação entre o consumo do analito e os potenciais aplicados, pois há um perceptível aumento da velocidade da reação a medida que o se aproxima 0,27 V que foi o potencial oxidativo do etilparabeno determinado e demonstrado por meio do estudo voltamétrico ilustrado na figura 8 do item 3.1.1 deste trabalho.

As figuras 32 (a), (b) e (c), ilustram os gráficos dos $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus os tempos que as medidas se realizaram para os processos eletrofotocatalítico sob potencial de 0,5 V, 1,0 V e 1,5 V.

Figura 32 (a): Gráfico do $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo que a medida se realizou para o processo eletrofotocatalítico sob potencial de 0,5 V.

Fonte: Autoria própria.

Figura 32 (b): Gráfico do $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo que a medida se realizou para o processo eletrofotocatalítico sob potencial de 1,0 V.

Fonte: Autoria própria.

Figura 32 (c): Gráfico do $\ln([\text{etilparabeno}]_{\infty} - [\text{etilparabeno}]_t)$ versus o tempo que a medida se realizou para o processo eletrofotocatalítico sob potencial de 1,5 V.

Fonte: Autoria própria.

6.4 Conclusões parciais

Os resultados obtidos pelo estudo realizado neste capítulo, sugerem que o eletrodo CNT/P (eletrodo de Ti eletrodepositados nanotubos de TiO_2 depositados nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$) apresentam um excelente poder degradativo se o compararmos com os demais catalisadores estudados neste trabalho.

Os nanotubos de TiO_2 eletrodepositados sobre a placa de Ti atuaram de forma adequada como agente ancorador para a deposição das nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ sintetizadas pelo laboratório do Grupo de Química de Materiais Híbrido do IQSC-USP.

Pelo estudo cinético do catalisador CNT/P, foi demonstrado que o mesmo é interessante na degradação do etilparabeno. A tabela 10 apresenta um resumo dos dados obtidos por meio da técnica eletrofotocatalítica utilizando o eletrodo CNT/P.

Tabela10: Resumo dos dados obtidos por meio da técnica eletrofotocatalítica utilizando o eletrodo CNT/P.

Potencial (V)	Tempo aproximado de degradação (min)	Constante cinética (k) (min)	Tempo de meia vida ($t^{1/2}$) (min)
0,5	25	$2,67 \times 10^{-1}$	2,59
1,0	30	$1,80 \times 10^{-1}$	3,85
1,5	40	$1,30 \times 10^{-1}$	5,33

Fonte: Autoria própria.

6.5 Estudo da superfície do eletrodo CNT/P utilizado na degradação eletrocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Como pode-se observar pelos resultados apresentados na conclusão parcial referente a este capítulo, demonstrados no item 6.4, a degradação eletrofotocatalítica utilizando o catalisador CNT/P é relativamente, altamente eficiente. A fim de analisar algumas propriedades que poderiam fundamentar a eficiência oxidativa apresentada pelo eletrodo CNT/P resolveu-se examiná-lo. A fase amórfica cristalina, bem como, a presença e a aderência das nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ sobre o substrato foram estudadas.

A presença da fase cristalina foi estudada por meio da técnica difratograma de raios-X por dispersão em energia. A figura 33 apresenta a DRX da amostra do eletrodo contendo as nanopartículas sintetizada pelo Grupo de Química de Materiais Híbrido da Universidade de São Paulo depositadas sobre a placa de Ti revestida de nanotubos pela técnica dip coating e dos demais padrões Ti 44-1294 e das fases amórficas anátase 21-1272 e rutilo 21-1276.

Figura 33: DRX da amostra do eletrodo contendo as nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ sintetizada pelo Grupo de Química de Materiais Híbrido da Universidade de São Paulo depositadas sobre a placa do substrato de Ti revestido com nanotubos e dos demais padrões Ti 44-1294 e das fases cristalinas anátase 21-1272 e rutilo 21-1276.

Fonte: Autoria própria.

Pela análise dos difratogramas de raios-X ilustrados na figura 33 pode-se observar, que há bandas características, comparativamente, da fase cristalina anátase. Por intermédio deste estudo verificou-se a presença das fases cristalinas das nanopartículas de TiO_2 presentes no substrato, porém não se pode observar a disposição das nanopartículas na superfície do eletrodo.

A disposição das nanopartículas $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ sobre o substrato de Ti eletrodepositado sobre os nanotubos de TiO_2 foi estudado por meio da MEV. A técnica empregada na eletrodeposição dos nanotubos sobre o substrato Ti, bem como a deposição das nanopartículas sobre o mesmo está descrita nos respectivos itens 2.3.2 e 2.3.3 do capítulo 2 deste trabalho. As micrografias da MEV da superfície Ti limpa, dos nanotubos de TiO_2 eletrodepositado sobre Ti e das nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ depositadas sobre os nanotubos, eletrodo denominado CNT/P, podem ser observadas, respectivamente, nas figuras 34 (a), (b) e (c).

Figura 34 (a): Micrografias da MEV da superfície da chapa de Ti limpa.

Fonte: Autoria própria.

Figura 34 (b): Micrografia da MEV da superfície da chapa de Ti eletrodepositada nanotubos de TiO_2 .

Fonte: Autoria própria.

Figura 34 (c): Micrografia da MEV da superfície de nanotubos sobre Ti revestidos nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$.

Fonte: Autoria própria.

Pelas sequencia de micrografias das MEV apresentados nas figuras 34 (a), (b) e (c), observa-se, comparativamente entre as figuras 34 (a) e (b) que há homogeneidade, tanto da forma, quanto da dispersão dos nanotubos sobre a chapa de Ti e sequencialmente, na figura 34 (c) vemos que as deposições das nanopartículas sobre o substrato Ti eletrodepositado nanotubos ocorreram de forma ampla, preenchendo toda a superfície do substrato.

6.6 Identificação dos produtos das reações fotoquímica e eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Como pode-se notar nos estudos realizados neste trabalho, de forma geral, as degradações fotolítica e eletrofotocatalítica utilizando o eletrodo CNT/P, apresentaram as melhores eficiências degradativas. Com o propósito de identificar os principais produtos oriundos das degradações que ocorreram em meios reacionais tão distintos, a destacar, a fotocatalise fotolítico que ocorre em meio homogêneo e o processo eletrofotocatalítico que ocorre em meio eletroquímico heterogêneo, submeteu-se as amostras dos analitos coletados de 5 em 5 min ao estudo por espectroscopia de massas. As figuras 35 (a) e (b) ilustram os espectros das amostras de etilparabeno obtidas em ambos processos. Foram encontradas as bandas características dos dois principais produtos das degradações do etilparabeno, nos diferentes processos homogêneo e heterogêneo, do p-hidroxibenzoico de massa molecular m/z 136 e do fenol de massa molecular m/z 110.

O composto p-hidroxibenzoico foi encontrado nos tempos de 5 até 40 min de reação, enquanto que o composto fenol foi encontrado nos tempos de 15 até 40 min. Observou-se, também, que a partir de 50 min de reação já não pode ser identificado nenhum dos compostos em ambos experimento.

Figuras 35 (a): Espectros contendo as bandas características do produto da degradação fotoquímica e eletrofotofotocatalítica do etilparabeno, ácido p-hidroxibenzoico de massa molecular m/z 136.

Fonte: Autoria própria.

Figuras 35 (b): Espectros contendo as bandas características do produto da degradação fotoquímica e eletrofotocatalítica do etilparabeno, fenol de massa molecular m/z 94.

Fonte: Autoria própria.

Os dois compostos determinados por espectroscopia MS ácido p-hidroxibenzoico e fenol, ambos produtos de reações fotolítica e eletrofotocatalítica do etilparabeno foram encontrados nos mesmos tempos de retenções de 7,2 min.

Nas degradações de compostos orgânicos, por quaisquer processos degradativos,

almeja-se a mineralização dos produtos obtidos nos processos, isto é, deseja-se transformar os produtos em compostos inorgânicos e não tóxicos como, dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O).

Para determinar a ocorrência da mineralização dos compostos orgânicos gerados nas degradações fotolítica e eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ após 2,5 horas para ambos processos, utilizou-se a técnica de determinação de carbono presentes na solução, denominada Teste de Carbono Orgânico Total (COT) descrita no item 1.7 deste trabalho. A tabela 11 apresenta os dados obtidos do COT para a degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno.

Tabela 11: COT da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno.

Teste TOC para a degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$				
	TOC	TC	OC	Erro (%)
[etilparabeno] _i	10,4	9,91	—	2,35
[etilparabeno] _f	2,18	3,68	1,49	2,75
[etilparabeno] (%)	20	37		

Fonte: Autoria própria.

Os dados apresentados na tabela 11, mostram que por meio da técnica TOC os produtos da reação eletrofotocatalítica do etilparabeno se mineralizam-se em CO₂ e H₂O. Ressalta-se, também, que os produtos da degradação fotolítica, também, mineralizam-se.

6.7 Proposta de mecanismo para as reações fotoquímica e eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$

Com o propósito de sugerir um mecanismo viável para as reações fotolítica e eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ utilizou-se os produtos da reação determinados por meio de espectrometria de massas além de estudos relatados na literatura pertinente, bem como, pelo resultado da mineralização apresentado pelo TOC. O período da coleta de cada uma das amostras das degradações fotoquímica e eletrofotocatalítica do etilparabeno foi de 5 em 5 min. Assim, propõem-se o seguinte mecanismo para ambos processos:

Inicialmente, ocorre uma adição nucleofílica do radical hidroxila no carbono do grupo carbonila presente na molécula de etilparabeno, seguido de uma eliminação da etoxila (-

O(CH₃)₂) para a formação do ácido p-hidroxibenzoico (I), este composto foi determinado pela análise espectroscópica MS-MS.

O intermediário (I) pode gerar novos produtos por dois diferentes processos, iniciando-se por uma descarboxilação (-COOH) seguido de uma hidroxilação (•OH): Ora, se o ácido p-hidroxibenzoico sofrer um processo de descarboxilação por um intermediário reativo, forma-se fenol (II), este composto, também, foi identificado pelas análises espectroscópicas MS-MS. Ora segue, se ocorre o processo de hidroxilação, há uma ativação do anel aromático nas posições orto e para, desta forma, pode ocorrer uma reação de substituição, especialmente na posição para do anel devido ao efeito doador do elétron, deste modo ocorre a formação do intermediário catecol (III) e / ou o tautômero benzoquinona(IV)³³.

Após este passo do mecanismo há uma ruptura do anel aromático onde identificar-se os compostos alifáticos (V) que possuem duplas bandas de ligações que pode sofrer uma interação de um radical (•OH), desta forma, pode ocorrer novos caminhos para a formação de dois novos intermediários o ácido málico (VI) e o ácido tartárico (VII)³³.

O intermediário VI pode sofrer hidroxilação seguido de descarboxilação gerando o ácido malônico (VIII) que apresenta C⁺ que é suscetível para o ataque de um radical hidroxila gerando um ácido 3-hidroxi-propanodióico (IX)³³.

Após esta etapa, ambos compostos VII e IX podem ser convertidos para ácido oxálico (X) e este por sua vez, pode ser degenerado ou mineralizado formando CO₂ e H₂O. Estes dois últimos componentes do mecanismo foram determinados por TOC. O mecanismo proposto está ilustrado na figura 36.

Figura 36: Proposta de mecanismo de reação para a degradação fotolítica e eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. (I) ácido p-hidroxibenzoico, (II) Fenol, (III) catecol, (IV) benzoquinona, (V) compostos alifáticos, (VI) ácido málico, (VII) ácido tartárico, (VIII) malônico, (IX) ácido 3-hidroxi-propanodióico e (X) ácido oxálico.

Fonte: Autoria própria.

6.8 Teste de toxicidade dos produtos da degradação eletrofotocatalítica utilizando o eletrodo CNTTP do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando sementes de *lactuca sativa* (alface lisa)

A toxicidade é uma particularidade que demonstra o potencial de uma substância em causar um efeito nocivo a um organismo vivo. Ela depende de alguns fatores, tais como, a concentração, as propriedades da substância química à qual o organismo é exposto e o tempo de exposição. Para estudar a toxicidade dos produtos da degradação do etilparabeno utilizou-se o ensaio com Sementes de Alface (*Lactuca sativa*) como demonstrado no capítulo 1, item 1.9 deste trabalho.

A germinação das sementes de alface se expressa como uma sucessão de eventos

fisiológicos, influenciada especialmente pela água, dentre outros fatores. Por meio da absorção de água e da respiração as várias outras atividades metabólicas das plantas são intensificadas. Este fato, faz com que o grau germinativo de certas espécies susceptíveis a presença de contaminantes eventualmente tóxicos, possam ser utilizados como um indicador do potencial da toxicidade de vários contaminantes. Neste teste, avaliou-se a inibição da germinação e também a inibição do crescimento do hipocótilo da alface frente a presença dos produtos gerados pela degradação do etilparabeno. Por esta técnica, obteve-se resultado **negativo** na avaliação da toxicidade dos produtos da degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ uma vez que o IG das sementes de *lactuca sativa* foi superior a 100%.

7 Capítulo

Conclusões

Conclusões

Tendo em vista o que foi exposto neste trabalho, conclui-se que:

O estudo da degradação e a viabilização de formas eficiente para a degradação etilparabeno, utilizado neste trabalho como modelo de composto DE, ocorreram pelas técnicas fotoquímicas e eletroquímicas. Empenhamo-nos no desenvolvimento do POA eletrofotocatalítico, por meio de três filmes finos de TiO_2 .

A técnica POA eletrofotocatalítica foi aperfeiçoada e desenvolvida, este fato foi, gradativamente, demonstrado no transcorrer do trabalho e evidenciado pela busca de novas métodos de utilização dos filmes finos de TiO_2 , sintetizados e depositados por técnicas diferentes sobre o substrato.

O processo eletrofotocatalítico “exaustivo” utilizando o eletrodo utilizando as nanopartículas $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ (CNT/P) não necessita da utilização de altas fontes de energias, pois observou-se que sob potencial relativamente baixo o processo apresentou as melhores eficiência degradativa. O potencial utilizado no processo eletrofotocatalítico para se tornar exaustivo não necessitou ser relativamente muito elevado, pois acreditamos que ele necessita apenas de energia suficiente para dificultar os processos de recombinação elétron – lacuna. Sabe-se, também, que tal recombinação, elétron – lacuna pode ocorrer internamente no catalisar e assim pode ser minimizada aplicando potenciais adequados ao fluxo de elétrons como foi demonstrado na degradação eletrofotocatalítica do etilparabeno em que se observou que quanto mais próximo do próprio potencial de oxidação do analito, melhor foi a eficiência oxidativa do processo.

O POA eletrofotocatalítico utilizando as nanopartículas $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ é uma técnica bastante promissora para o tratamento de efluentes contendo etilparabeno, pois os resultados por meio da TOC, revelaram que em aproximadamente 150 min de reação, 80% dos produtos gerados se mineralizam se convertendo em CO_2 e H_2O .

A técnica de eletrodeposição dos filmes finos tubulares fotoativos de TiO_2 exposta neste trabalho foi aprimorada e incorporada pelo grupo.

O desenvolvimento de novas técnicas de degradação considerando os POA se deu no uso das nanopartículas depositadas sobre os nanotubos, ambos de TiO_2 .

Foi preocupação, também, neste trabalho montar uma infraestrutura satisfatória para que o grupo de eletroquímica do IQSC, pudesse realizar praticas em pesquisas na área de química ambiental, principalmente no que concerne aos POA. Desta forma, acreditamos que este

propósito foi alcançado, pois este trabalho viabilizou à confecção de materiais e equipamentos adequados para este fim, além de proporcionar uma metodologia de trabalho, dentro do campo de atuação da química ambiental, que poderá ser procedida e aprimorada por outros futuros integrantes do grupo.

Os produtos majoritários gerados nos processos fotolítico e eletrofotocatalítico da degradação do etilparabeno foram identificados e qualificados por espectroscopia MS.

Os produtos gerados pelas degradações fotolítica e eletrofotocatalítica do etilparabeno não apresentaram toxicidade para o teste com sementes de alface (*Lactuca sativa*).

Perspectivas futuras

Os artigos científicos acadêmicos são extremamente importante para a disseminação e divulgação do conhecimento produzido pelas instituições de ensino. Sendo assim um dos próximos passos referentes a este trabalho serão as confecções e publicações de manuscritos científicos em revistas pertinentes, procedentes deste material.

Pequenas adequações terão que ser realizadas no sistema de radiação a fim de se obter melhores condições para uso das técnicas fotos assistidas.

Este estudo demonstrou, em especial, que o processo eletrofotocatalítico, principalmente utilizando o catalisador revestido com as nanopartículas $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$, apresenta relativa eficiência na degradação do composto etilparabeno, desta forma, acreditamos que o sucesso no uso de tal processo ocorrera também para os demais tipos de parabenos, em particular para o metilparabeno e o propilparabeno que conjuntamente com o composto estudado nesta tese são os mais utilizados e encontrados nos diversos produtos vendidos comercialmente.

Este estudo poderá ser estendido às demais substâncias consideradas DE, em particular, mencionamos aqui a substância ácido paraminobenzoico (PABA) que assim como os parabenos é um composto que atualmente, vem sendo muito empregado comercialmente e por este motivo inicia-se uma preocupação no meio acadêmico por despertar como uma potencial poluidora do meio aquático ambiental.

Referências bibliográficas

1. GILLETTE, LBJ.; RAIN, D. A. **Environmental endocrine disruptor**: an evolutionary perspective. New York: Taylor & Francis, 2000. p. 355.
2. NOGUEIRA, J.M.F. Desreguladores endócrinos: efeitos adversos e estratégias para monitorização dos sistemas aquáticos. **Química**, v. 88, p. 65-71, 2003.
3. SNYDER, S. A.; VILLEINAGE, DBL.; SNYDER, E. M.; GIESY, J. P. Identification and quantification of estrogen receptor agonists in wastewater effluents. **Environmental Science & Technology**, v. 35, p. 3620-3625, 2001.
4. RETERGARDH, L. B.; LANGPHASUK, M. Photocatalystica decoloriaztion of reative azo dye: A comparison between TiO₂ and CdS photocatalys. **Chemosphere**, v. 35, p. 585-596, 1997.
5. AQUINO, S. F.; BRANDT E. M. F.; CHERNICHARRO, C. A.L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Eng Sanit Ambient**, v.18 n.3, p. 187-204, 2013.
6. ARAUJO, J. C. **Estudo da eficiência de efluentes domésticos da cidade de Araraquara-SP na remoção de hormônios sexuais**. 2006. 79f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
7. CARREIRA, F. C. **Determinação de parabenos em antitranspirantes empregando voltametria sob eletrodo de diamante e cromatografia líquida de alta eficiência**. 2008. 114f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química - Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2008.
8. ROLOFF, G. A. **Degradação do hormônio estradiol por eletrólise, fotólise e eletrofotocatalise**. 2007. 72f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
9. COLEMAN, H.M.; ROUTLEDGE, E.J.; SUMPTER, J.P.; EGGINS, B.R.; BYRNE, J.A. Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UV. A photolysis and photocatalysis over an immobilized and immobilized titanium dioxide catalyst. **Water Research**, v. 38, p. 3233-3240, 2004.
10. ULLAH, S. **Materiais nanoestruturados e filmes finos baseados em TiO₂ para aplicação em fotocatalise**. 2014. 139f. Tese (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
11. MANDZYN,.; GRULKE, E.; DRUFFEL, T. Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically aqueous dispersions. **Powder Technology**, v. 228, 231-240, 2012.
12. LI, G.; LV, L.; FAN, H.; LI, Y.; ZHAO, X.S. Effect of the agglomerates of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, n. 2, p. 342-347, 2010.

13. LINSEBIGLER, A.L.; LU, G.; YATES J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735-758, 1995.
14. HE, C.; LI, X. Z.; GRAHAM, N.; WANG, Y. Preparation of TiO₂/ITO and TiO₂/Ti photoelectrodes by magnetron sputtering for photocatalytic application. **Applied Catalysis A: General**, v. 305, p. 54-63, 2006.
15. HE, C.; XIONG, Y.; D.; ZHU, X.; LI, X. Preparation and photoelectrocatalytic activity of Pt (TiO₂) TiO₂ hybrid films. **Thin Solid Films**, v. 503, p. 1-7, 2006.
16. ITO, S.; CHEN, P.; COMTE, P.; NAZERRUDDIN, M.K.; LISKA, P.; PECHY, P.; GRATZEL, M. Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitized solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 15, p. 603-6012, 2007.
17. FIRDAUS, C.M.; RIZAM, M.S.B.S.; RUSOP, M.; HIDYAH, S.R. Characterization of ZnO and ZnO: TiO₂ thin films prepared by sol-gel spray-spin coating technique. **Procedia engineering**, v. 41, p. 1367-1376, 2012.
18. ULLAH, S.; ACUNA, J.J.S.; PASA, A.A.; BILMES, S.A.; VELA, M.E.; BENITEZ, G. RODRIGUES-FILHO, U.P. Photoactive layer-by-layer films of cellulose phosphate and titanium dioxide containing phosphotungstic acid. **Applied Surface Science**, v. 277, p. 111-120, 2013.
19. WANG, Z.; HU, X. Fabrication and electrochromic properties of apin-coated TiO₂ thin films from peroxo-polytitanic acid. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1161-1166, 2008.
20. VIELSTICH, W.; PAGANIN, V. A.; LIMA, F. H. B.; TICIANAELLI, E. A. Nanoelectromical pathway of methanol oxidation at a platinum – catalyzed oxygen gas diffusion electrode. **Journal of the electrochemical Society**, v. 148, n. 5, p. 1-4, 2001.
21. BARD, A.J.; FUIKNER, L.R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley, 1980. 718p.
22. RIBANI, M.; BOTTOLI C. B. G.; COLLINS, C. H.; FONTES ISABEL C. S. J.; MELO L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, São Paulo, 2004.
23. SOUZA, F. L. **Processos eletrooxidativos aplicados a degradação de dimetil ftalato**. 2013. 204f. Tese (doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
24. RICCI, T.M. **Mineralização de timol e bisfenol - A via ozônio, radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio**. 2011. 105f. Dissertação (Mestrado em Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo
25. SIMÕES, M. S.; MADAIL, R. H.; BARBOSA, S.; NOGUEIRA, M. L. Padronização de bioensaios para detecção de compostos alelopáticos e toxicantes ambientais utilizando alface. **Biotemas**, v. 26, n. 3, p. 29-36, 2013.

26. SILVA, A. A.; OHE, T. H. K.; FRANCO, D. W. Decaimento de íons cianato e a formação de carbamato de etila. **QuímicaNova**, v. 36, n. 8, p. 1101-1103, 2013.
27. VILELA, W. F. D.; MINILLO, A.; ROCHA, O.; VIEIRA E. M.; BESSA, E. A. Degradation of [D-Leu]-Microcystin-LR by solar heterogeneous photocatalysis (TiO₂). **Elsevier**, 2746–2752, v. 86 2012.
28. PADOVAN, R. N. **Degradação de hormônios em águas de abastecimento público por fotocatalise heterogênea Solar** 2015. 103f. Tese (Doutorado em Química Analítica Inorganica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
29. ZANONI, M.V.B.; SENE, J.J.; ANDERSON, M.A. Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 107, p. 55-63, 2003.
30. XIE, X., HU, J., LIU, X., QIN, H., PERCIVAL-SMITH, A., Rao, Y., Li, S.S. A is essential for Drosophila embryonic development and regulates oxidative stress response. **International Journal of Biological Sciences**, v. 6, n. 3, p. 252-267, 2010.
31. CARNEIRO, J.O.; TEIXEIRA, V.; PORTINHA, A.; MAGALHAES, A.; COUTINHO, P.; TAVARES, C.J.; NEWTON, R. Iron-doped photocatalytic TiO₂ sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 138, n. 2, p. 144 -150, 2007.
32. ROSA, A. P. P.; **Síntese e caracterização de eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂ para aplicação em Fotoeletrocatalise** 2012. 72f. Dissertação (Mestrado) – Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia Campo Grande, 2012.
33. EDUARDO, E. J. **Estudo da degradação eletroquímica, fotolítica, fotocatalítica e eletrofotocatalítica do hormônio etinilestradiol** 2009. 81f. Dissertação (Físico- Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
34. STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; DIONÍSIO, D.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J. Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode. **Electrochimica Acta**, v. 117, p. 127–133, 2014.
35. MULROY, A. When the cure is the problem. **Water Environmental Technology**, v. 13, p. 32-36, 2001.
36. ARSLAN, G.; YAZICI, B.; ERBIL, M. The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 124, p. 37 – 43, 2005.
37. GUOHUA, C. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11-41, 2004.

38. LIU, X.L; WU, F.; DENG, N.S. UV-Light induced Photodegradation of 17 α -ethynylestradiol in aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, p. 311-316, 2003.
39. REHNISCH, P. A.; FUJII, K.; SHIOZAKI, K.; KAWAKAMI, I.; SAKAR, S. Estrogenic and dioxin-like potncy in each step of a controlled landfill leachate treatment plant in Japan. **Chemosphere**, v. 43, p. 977-984, 2001.
40. BARONTI, C.; CURINI, R.; ASCENZO, G. D.; CORCIA, A.D.; GENTILI, A.; SAMPERI, R. Monitoring Natural and synthetx estrogens activated sludge treatment plants and in a receiving river water. **Environmental Science & Technology**, v. 23, p. 5059-5066, 2000.
41. SELUK, H.; SENE, J.J.; ANDERSON M.A. Photoelectrocatalytic humic acid degradation Kinetics and effect of applied and potential and inorganic ions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.78 p. 979-984, 2003
42. HE, C.; SHU, D.; XIONG, Y.; D.; ZHU, X.; LI, X. Comparison of catalytic activity of two platinized TiO₂ films towards the oxidation of organic pollutants. **Chemosphere**, v. 63, p. 183-191, 2006.
43. GHICOV, A.; TSUCHIYA, H.; MACAK, J.M.; SUHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 505-509, 2005.

Apêndice

A figura 37 apresenta a ilustração gráfica da resposta corrente (mA) versus tempo (min) para a degradação eletrofotocatalítica com fotocatalisador CNT/P. da solução de etilparabeno na presença de luz.

Figura 37: fotoativação do eletrodo CNT/P.

Fonte: Autoria própria.

As figuras 38 (a) e (b) apresentam micrografias do eletrodo CNT/P.

Figuras 38 (a): Micrografia dos MEV das amostras do eletro CNT/P.

Fonte: Autoria própria.

Figuras 38 (b): Micrografia dos MEV das amostras do eletro CNT/P.

Fonte: Autoria própria.

Relações de unidades não-SI			
Grandeza	Unidade	Símbolo	Relação com o SI
Tempo	Minuto	min	1 min =60 s
	Hora	h	1 h = 3600 s
volume	litro	L ou l	1L = 1 dm ³

Fonte: Autoria própria.