Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

Estudo da degradação do dietil ftalato por processo eletroquímico com
ânodo dimensionalmente estável em sistemas aquosos

Ana Maria Barbosa Medina

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos - SP

2016

Ana Maria Barbosa Medina

Estudo da degradação do dietil ftalato por processo eletroquímico com
ânodo dimensionalmente estável em sistemas aquosos

Dissertação apresentada ao Instituto de Química
de São Carlos da Universidade de São Paulo como
parte dos requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos - SP

2016

Dedico este trabalho à minha família por me apoiar e acreditar neste sonho e, especialmente, aos meus pais, que estão sempre ao meu lado com todo seu amor, mesmo à distância.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo pela oportunidade de trabalhar no seu grupo de pesquisa, orientação e apoio durante a realização deste trabalho e pelo crescimento científico;

Ao Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo, pela ajuda com o planejamento experimental;

Aos colegas do Grupo de Eletroquímica Interfacial (LEqI) pela ajuda, companhia, ensinamentos e discussões científicas;

Ao Douglas Waychi Miwa, técnico do LEqI, pela ajuda em tudo que precisava para realizar meu trabalho;

À Dra. Ana Luiza de Toledo Fornazari, pela amizade, paciência e ajuda no desenvolvimento desta pesquisa;

À Lia Grace, doutoranda do Grupo de Química Analítica Aplicada a Medicamentos e Ecossistemas Aq (QAAMEAT – IQSC/USP), pela ajuda na preparação das amostras para as análises de espectrometria de massas.

À Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI - IQSC/USP) pelas análises de MEV, EDX e espectrometria de massas.

Ao programa de pós-graduação do Instituto de Química de São Carlos;

Ao meu tio Georges Bougaud por acreditar em mim, pelo apoio e por me dar os recursos necessários para cumprir meu sonho de fazer meu mestrado fora da Colômbia. Fico infinitamente agradecida;

A toda minha família, em especial aos meus pais e ao meu irmão por ser o principal pilar da minha vida.

Ao meu amor Gerson Trujillo por estar sempre presente, por todo seu amor, apoio, paciência, conselhos, incentivo e força para não desistir, por me dar fôlego nesses momentos de forte trabalho, por ser minha alegria nos meus dias, mas principalmente por ser minha família, amigo, cúmplice, e ser muito mais que meu namorado no Brasil.

A minha amiga Marcela Jordan, pela amizade de muitos anos, companhia e cumplicidade nesta aventura;

A minha amiga Alba Lucia Montoya, pela amizade, risadas e ajuda mesmo à distância.

A todos que não foram citados, mas de alguma forma contribuíram na execução deste trabalho, o meu muito obrigada!

RESUMO

Barbosa Medina, A. M. **Estudo da degradação do dietil ftalato por processo eletroquímico com ânodo dimensionalmente estável em sistemas aquosos**. 2016. 69f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlo, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Os ésteres de ftalato (PAEs) são compostos produzidos em grandes quantidades, amplamente utilizados industrialmente como agentes plastificantes. Seus resíduos são lixiviados pela água tornando-se poluentes orgânicos persistentes (POPs) no meio ambiente aquoso, além de apresentar características de interferência endócrina. O dietil ftalato (DEP) é frequentemente encontrado nas amostras ambientais, pois possui elevada solubilidade na água e pode ser gerado durante a degradação de outros PAEs. Assim, este trabalho teve como objetivo a degradação do dietil ftalato em meio aquoso por método eletroquímico utilizando um ânodo dimensionalmente estável (ADE) comercial representado como $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em uma célula do tipo filtro-prensa. As eletrólises foram de 120 minutos contendo uma concentração inicial de $100,3 \text{ mg L}^{-1}$ de DEP, pH inicial igual a 3, a temperatura em 25°C e vazão em 250 mL min^{-1} . Os experimentos foram feitos utilizando planejamento fatorial do tipo 3^2 com duas réplicas no ponto central, apresentando como variáveis independentes a densidade de corrente (10, 25 e 40 mA cm^{-2}) e o logaritmo em base 10 da força iônica do eletrólito suporte, NaCl e Na_2SO_4 ($\mu = 0,05, 0,15$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), com o intuito de estudar o efeito da densidade de corrente, concentração e natureza do eletrólito para determinar a melhor condição de degradação do dietil ftalato. O monitoramento da concentração do DEP foi feito com cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a mineralização foi acompanhada pelas análises de carbono orgânico total (COT). Foram obtidas maiores porcentagens de remoção e mineralização com uso das maiores densidades de corrente e na presença de altas concentrações de NaCl em comparação com Na_2SO_4 . Dessa maneira, se obteve remoção de 63,2 % e mineralização de 63,9 % em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl e densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} , enquanto que para Na_2SO_4 ($\mu = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e 40 mA cm^{-2} foi removido 51,3 % e mineralizado 53,0 % de DEP. O mecanismo de degradação de DEP foi determinado em meio de NaCl e Na_2SO_4 , através de CLAE-MS nas condições citadas anteriormente, identificando-se os íons moleculares de m/z 149 e 177 em ambos eletrólitos, correspondentes ao anidrido ftálico protonado e ao aduto do anidrido ftálico com $\text{C}(2)\text{H}(5)(+)$ respectivamente, íons característicos da fragmentação do DEP, além do íon m/z 239 em Na_2SO_4 correspondente ao dietil 3-hidroxiftalato. A degradação do DEP acontece através da cadeia alifática.

Palavras-chave: dietil ftalato (DEP); ADE; método eletroquímico; degradação; interferente endócrino.

ABSTRACT

Barbosa Medina, A. M. **Estudo da degradação do dietil ftalato por processo eletroquímico com ânodo dimensionalmente estável em sistemas aquosos**. 2016. 69f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlo, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Phthalate esters (PAEs) are compounds produced in large amounts industrially widely used as plasticizers. Their waste are leached by water becoming persistent organic pollutants (POPs) in the aqueous environment, besides having endocrine disrupting characteristics. Diethyl phthalate (DEP) is frequently found in environmental samples, it has high solubility in water and can be generated during the degradation of other PAEs. This work studied the degradation of diethyl phthalate in aqueous media by electrochemical method using a commercial dimensionally stable anode (ADE) represented as $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ in a filter-press flow cell. The electrolysis were carried out during 120 minutes containing an initial concentration of 100.3 mg L^{-1} DEP, initial $\text{pH} = 3$, temperature at 25°C and flow rate of 250 ml min^{-1} . The experiments were performed using factorial design 3^2 with two replicas at the midpoint, with as independent variables the current density (10, 25 and 40 mA cm^{-2}) and the logarithm base 10 of the ionic strength of the electrolyte, NaCl and Na_2SO_4 ($\mu = 0.05, 0.15$ and 0.5 mol L^{-1}), in order to study the effect of current density, concentration and nature of the electrolyte to determine the best diethyl phthalate degradation condition. The monitoring of DEP concentration was made by high-performance liquid chromatography (HPLC) and the mineralization was accompanied by total organic carbon (TOC) analysis. They obtained higher percentages of removal and mineralization with the use of higher current densities and in the presence of high concentrations of NaCl in comparison with Na_2SO_4 . Thus, there was obtained the removal of 63.2 % and 63.9 % mineralization in 0.5 mol L^{-1} NaCl and current density of 40 mA cm^{-2} , whereas for Na_2SO_4 ($\mu = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$) and 40 mA cm^{-2} was removed 51.3 % and 53.0% mineralized DEP. The DEP degradation mechanism was determined in NaCl and Na_2SO_4 , by HPLC-MS under the conditions mentioned above, identifying the molecular ion of m/z 149 and 177 on both electrolytes, corresponding to protonated phthalic anhydride and an adduct of phthalic anhydride with $\text{C}(2)\text{H}(5)(+)$, respectively, characteristic ions of DEP fragmentation, besides the ion m/z 239 over Na_2SO_4 corresponding to diethyl 3-hydroxyphthalate. The DEP degradation takes place through the aliphatic chain.

Keywords: diethyl phthalate (DEP); ADE; electrochemical method; degradation; endocrine disrupter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural geral dos ftalatos.	18
Figura 2 - Consumo mundial de plastificantes.	18
Figura 3 - Fórmula estrutural do dietil ftalato.	20
Figura 4 - Processo de oxidação direta e indireta no tratamento eletroquímico.....	25
Figura 5 - Sistema eletroquímico utilizado nas medidas de voltametrias cíclicas da caracterização do ADE.	33
Figura 6 - Célula eletroquímica de fluxo de compartimento único do tipo filtro-prensa utilizada na degradação do DEP.....	34
Figura 7 - Sistema eletroquímico utilizado no estudo da degradação do DEP com ADE.	35
Figura 8 - Micrografia de MEV do eletrodo $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ utilizado nas degradações do DEP.	39
Figura 9 - Espectro de EDS do eletrodo $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ utilizado nas degradações do DEP.....	39
Figura 10 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	40
Figura 11 - Voltamogramas cíclicos do ADE na presença de eletrólito suporte e na ausência de DEP com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$: (a) NaCl ; (b) Na_2SO_4	41
Figura 12 - Voltamogramas cíclicos do ADE na presença de eletrólito suporte e $100,30 \text{ mg L}^{-1}$ de DEP com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$: (a) NaCl ; (b) Na_2SO_4	41
Figura 13 - Voltamogramas cíclicos do ADE em eletrólito suporte $\mu = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença e na ausência de $100,30 \text{ mg L}^{-1}$ de DEP com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$: (a) NaCl , NaCl e DEP; (b) Na_2SO_4 , NaCl e DEP.	42
Figura 14 - Espectro de absorção do DEP ($100,3 \text{ mg L}^{-1}$) em água na região do ultravioleta (200 a 300 nm).	43
Figura 15 - Curva de calibração do DEP obtida por CLAE em um intervalo de concentração de 1 a $100,30 \text{ mg L}^{-1}$	43
Figura 16 - Cromatograma obtido com o método usado na análise do DEP por CLAE para uma solução de $100,30 \text{ mg L}^{-1}$	44
Figura 17 - Distribuição relativa das espécies de cloro ativo em função do pH.	45
Figura 18 - Superfícies resposta da remoção do DEP em meio de (a) NaCl e (b) Na_2SO_4 , $j = 10, 25$ e 40 mA cm^{-2} e $\mu = 0,05, 0,15$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	48

Figura 19 - Superfícies resposta da mineralização do DEP em meio de (a) NaCl e (b) Na ₂ SO ₄ , j = 10, 25 e 40 mA cm ⁻² e μ = 0,05, 0,15 e 0,5 mol L ⁻¹	48
Figura 20 - Gráficos de Pareto da remoção do DEP em meio de (a) NaCl e (b) Na ₂ SO ₄	49
Figura 21 - Gráficos de Pareto da mineralização do DEP em meio de (a) NaCl e (b) Na ₂ SO ₄	51
Figura 22 - Cromatogramas obtidos na melhor condição de degradação do DEP em meio de (a) NaCl e (b) Na ₂ SO ₄ (j = 40 mA cm ⁻² , μ = 0,5 mol L ⁻¹).	52
Figura 23 - Decréscimo relativo da concentração de DEP em (a) 0,05 mol L ⁻¹ e (b) 0,15 mol L ⁻¹ de NaCl a diferentes densidades de corrente: 5, 10, 20, 30 e 40 mA cm ⁻²	53
Figura 24 - Velocidade de degradação do DEP em 0,15 mol L ⁻¹ de NaCl e j = 20 mA cm ⁻²	53
Figura 25 - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem em função da densidade de corrente para concentrações de 0,05 mol L ⁻¹ e 0,15 mol L ⁻¹ de NaCl.	55
Figura 26 - Energia por ordem em função da densidade de corrente em (a) NaCl e (b) Na ₂ SO ₄ a diferentes μ: 0,05, 0,15 e 0,5 mol L ⁻¹	55
Figura 27 - Espectro de massas da solução inicial de DEP (1 mg L ⁻¹).	57
Figura 28 - Fórmula estrutural do dietil 3-hidroxifitalato.	57
Figura 29 - Análise CLAE-MS da amostra de 30 min de degradação em meio de NaCl (j = 40 mA cm ⁻² , μ = 0,5 mol L ⁻¹): (a) Íons extraídos de m/z 223, 177 e 149; (b) Espectro de massas dos íons m/z 177 e 149.	58
Figura 30 – Análise CLAE-MS da amostra de 45 min de degradação em meio de Na ₂ SO ₄ (j = 40 mA cm ⁻² , μ = 0,5 mol L ⁻¹): (a) Íons extraídos m/z 239, 223, 177 e 149; (b) Espectro de massas dos íons m/z 177 e 149.	59
Figura 31 - Fragmentação característica do DEP.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação dos processos utilizados no tratamento de DEP.....	23
Tabela 2 - Matriz do planejamento fatorial 3^2 da degradação do DEP em meio de NaCl e Na_2SO_4 com os fatores codificados.....	35
Tabela 3 - Condições experimentais dos ensaios do planejamento fatorial 3^2 da degradação do DEP em meio de NaCl e Na_2SO_4	36
Tabela 4 - Resultados de remoção e mineralização do DEP no processo de degradação eletroquímica com ADE em meio de NaCl.	45
Tabela 5 - Resultados de remoção e mineralização do DEP no processo de degradação eletroquímica com ADE em meio de Na_2SO_4	46

LISTA DE ABREVIATURAS

ACA	Adsorção em carvão ativado
ADE	Ânodo dimensionalmente estável
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BBzP	Butilbencil ftalato
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CLAE -MS	Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas
COT	Carbono Orgânico Total
DDB	Diamante dopado com boro
DEHP	Bis(2-etilhexil) ftalato
DEP	Dietil ftalato
DIBP	Diisobutil ftalato
DIDP	Diisodecil ftalato
DINP	Diisonil ftalato
DMP	Dimetil ftalato
DnBP, DBP	Bis(n-butil) ftalato
DnHP	Di-n-hexil ftalato
DnOP, DOP	Di-n-dioctil ftalato
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
E _{EO}	Energia por ordem
EFS	Extração em fase sólida
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
m/z	Massa/carga
OMS	Organização Mundial da Saúde
OSHA	Organização Internacional de Saúde Ocupacional
PAE	Éster do ácido ftálico
POA	Processo Oxidativo Avançado
PVC	Cloreto de polivinil

RDO	Reação de desprendimento de oxigênio
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta Visível
VC	Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO	16
1.1. Interferentes endócrinos.....	16
1.2. Ftalatos.....	17
1.2.1 Dietil ftalato (DEP)	20
1.3 Estudos existentes no tratamento de DEP.....	21
1.4 Processo eletroquímico no tratamento de efluentes aquosos.....	24
1.5 Técnicas e parâmetros utilizados para análise	28
1.5.1 Caracterização de eletrodos.....	28
1.5.1.1 Análises <i>ex situ</i>	28
1.5.1.2 Análises <i>in situ</i>	29
1.5.2 Análises dos compostos orgânicos.....	29
1.5.2.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	29
1.5.2.2 Carbono Orgânico Total (COT).....	29
1.6 Planejamento fatorial	30
1.7 Objetivo e metas	30
CAPÍTULO II. MATERIAIS E MÉTODOS	31
2.1 Reagentes	31
2.2 Eletrodo de trabalho.....	31
2.3 Caracterização do ânodo dimensionalmente estável.....	32
2.4 Degradações do dietil ftalato	33
2.5 Monitoramento da concentração do dietil ftalato	36
CAPÍTULO III. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
3.1 Caracterização do ânodo dimensionalmente estável.....	38
3.2 Caracterização do dietil ftalato	42

3.3	Degradação eletroquímica do dietil ftalato com ADE.....	44
CAPÍTULO IV. CONCLUSÕES		61
	Perspectivas futuras	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		64

PREÂMBULO

A exposição aos poluentes na água provenientes dos produtos químicos que foram identificados como potenciais interferentes endócrinos, levou a um aumento no interesse na análise e desenvolvimento de novos métodos de tratamento de efluentes para garantir uma melhor qualidade de vida, já que estas substâncias podem causar problema no sistema reprodutivo de animais e humanos, bem com aumentar a incidência de câncer de mama, testículo e próstata (WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), 2002).

Os métodos convencionais de tratamento não são eficazes para remover por completo ou tornar inofensivas as concentrações dos poluentes, por isso os métodos eletroquímicos surgem como uma alternativa viável devido a que apresentam maior eficiência de remoção e energia, além de ser versáteis e compatíveis com o meio ambiente.

Geralmente, nos tratamentos eletroquímicos de efluentes aquosos são aproveitados os sais que se encontram dissolvidos naturalmente, tanto nas matrizes aquosas naturais quanto nas residuais, pois estes podem atuar como eletrólito suporte. Assim, em meio contendo cloreto são utilizados eletrodos ADE de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, os quais geram espécies de cloro ativo e, consequentemente aumentam a eficiência da remoção do processo.

Dentre as substâncias com característica de interferência endócrina detectadas na água se encontram os ésteres do ácido ftálico (PAEs), os quais são plastificantes amplamente utilizados. Estes compostos são liberados facilmente para o meio ambiente durante seu processo de fabricação, utilização e disposição final, pois não estão ligados quimicamente ao polímero. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (2003) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) (2003) incluem alguns dos PAEs na lista dos produtos químicos com característica de interferência endócrina e de poluentes prioritários, dentre os quais se encontra o dietil ftalato (DEP).

Um dos ftalatos mais frequentemente encontrados em amostras ambientais, águas de superfícies marinhas, águas doces e sedimentos é o dietil ftalato (DEP), já que além de apresentar uma alta solubilidade em água (1000 mg L^{-1} a 25°C) (CLARA *et al.*, 2010), é adicionado a mais de 67 formulações cosméticas de produtos de cuidado pessoal (U.S. DEPARTMENT OF LABOR

(USDOL), 1994). O DEP tem sido detectado em concentrações de < 1 a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais e $0,01$ - $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em água potável (WHO, 2003).

A degradação do DEP tem sido estudada por processos eletroquímicos tais como UV/H₂O₂/Fe²⁺ (YANG *et al.*, 2005), O₃/UV (OH *et al.*, 2006), UV/H₂O₂ (XU *et al.*, 2007), sendo obtidas porcentagens altas de remoção deste poluente. Também tem sido estudada usando eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) e platina (LI, *et al.*, 2010), além dos ânodos de Pb/PbO₂ e Ti/SnO₂ (VAZQUEZ-GOMEZ *et al.*, 2012).

Devido à importância dos meios salinos nos estudos eletroquímicos, do efeito que tem os íons cloretos em degradações que usam ânodos dimensionalmente estáveis, e sabendo que a acumulação de ftalatos no meio ambiente como o dietil ftalato está se tornando um problema sério, é necessário desenvolver métodos eficazes para a remoção destes contaminantes do ambiente aquático. Por isto o objetivo deste trabalho foi estudar a degradação do dietil ftalato em meio aquoso usando um ânodo dimensionalmente estável comercial de composição nominal Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em uma célula de compartimento do tipo filtro-prensa, onde foram avaliados os efeitos da densidade de corrente, concentração e natureza do eletrólito suporte, e adicionalmente foram identificados os intermediários e produtos finais da degradação.

Assim a partir dos resultados obtidos, o método de tratamento desenvolvido poderá ser uma opção, por exemplo, nas indústrias onde o dietil ftalato é utilizado como matéria prima, para efetuar um pré-tratamento da água que vai ser descartada no meio ambiente, evitando assim a presença desse ftalato nas águas superficiais e subterrâneas.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Interferentes endócrinos

Nos últimos anos, tem sido crescente a preocupação internacional sobre exposição a produtos químicos que são identificados como interferentes endócrinos. Estas substâncias podem desequilibrar o sistema endócrino e afetar o controle hormonal do desenvolvimento em organismos aquáticos e animais. O sistema endócrino refere-se ao conjunto de glândulas de um organismo que segregam hormônios no sistema circulatório para controlar as funções do corpo como, por exemplo, a tireoide ou o pâncreas (LINTELMANN *et al.*, 2003).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (1997) define estes compostos como “agentes exógenos que interferem com a síntese, secreção, transporte, ligação, ação, ou a eliminação de hormônios naturais no corpo, que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e o comportamento”. Os interferentes endócrinos interferem no funcionamento do sistema hormonal mediante a imitação, antagonismo e o aumento ou diminuição da concentração dos hormônios naturais, assim eles podem atuar como estrogênios, androgênios e os seus receptores (SANTAMARTA, 2001).

A presença de interferentes endócrinos no ambiente pode causar a redução da eclosão de ovos de aves, peixes e tartarugas, a feminização de peixes, problemas no sistema reprodutivo em peixes, répteis, aves e mamíferos, e mudanças no sistema imunológico dos mamíferos marinhos, pelo qual em alguns casos, isto pode conduzir à diminuição drástica da população. Até agora, tem se encontrado que nos seres humanos, os interferentes endócrinos reduzem a produção de espermatozoides, aumentam o aparecimento de anormalidades no desenvolvimento do sistema reprodutivo masculino, causam endometriose, efeitos adversos sob o desenvolvimento neurológico, função neuroendócrina e comportamento, alteração da função imune e aumento da incidência de certos tipos de câncer como, por exemplo, de mama, testículo e próstata (WHO, 2002).

Devido à sua ampla aplicação e alta toxicidade, a USEPA (2003) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) (2003) incluem alguns dos ésteres do ácido ftálico (PAEs) ou ftalatos na lista dos produtos químicos com características de interferência endócrina e de poluentes prioritários.

1.2. Ftalatos

Os ésteres do ácido ftálico ou ftalatos são compostos orgânicos derivados do ácido 1,2-benzenodicarboxílico. Sua estrutura consiste de um anel benzênico ligado a dois grupos éster (Figura 1). Seus isômeros *para*- e *meta*- são conhecidos como tereftalato e isoftalato respectivamente, enquanto que o isômero *orto*- é conhecido pelo nome genérico de ftalato (LIANG, 2008). Os ftalatos são sintetizados industrialmente a partir de reações de esterificação do anidrido ftálico com álcoois (STIRTON, 1953). Em forma pura são líquidos geralmente claros e adocicados (USEPA, 2003).

Estes compostos são produzidos em grande quantidade e intensamente utilizados como agentes plastificantes (Figura 2), principalmente para fornecer flexibilidade e durabilidade para alguns plásticos, tais como cloreto de polivinil (PVC). Eles são muito utilizados em materiais de construção, automóveis, vestuário, cosméticos, inseticidas, embalagens de alimentos, produtos farmacêuticos, brinquedos, produtos de vinil (pisos, cortinas de chuveiro e casacos de chuva), em dispositivos médicos (bolsas de sangue de transfusão e tubos intravenosos, aparelhos dentários, sacos de fluido e tubos), aditivos de óleos lubrificantes, aditivos para borracha, látex, cimentos e selantes, tintas, vernizes, solventes e detergentes (USEPA, 2003).

Figura 1 - Fórmula estrutural geral dos ftalatos.

Fonte: CHEMSPIDER, 2015a.

Figura 2 - Consumo mundial de plastificantes.

**Consumo mundial de plastificantes em
2014 = 8 milhões de toneladas métricas**

Fonte: MALVEDA *et al.*, 2015.

Alguns dos ftalatos mais utilizados são o butilbenzil ftalato (BBzP), bis(n-butil) ftalato (DnBP, DBP), bis(2-etilhexil) ftalato (DEHP), dietil ftalato (DEP), diisobutil ftalato (DIBP), diisodecil ftalato (DIDP), di-isonil ftalato (DINP), dimetil ftalato (DMP), di-n-hexil ftalato (DnHP), di-n-diocil ftalato (DnOP, DOP). Seu uso depende em parte da sua massa molecular, assim os ftalatos de maior massa molecular como, por exemplo, o DEHP, DIDP e DINP são utilizados em material de construção, vestuário, brinquedos e mobiliário doméstico. Os ftalatos de massa molecular relativamente baixa, tais como o DBP, DEP e DMP, são usados como solventes em adesivos, tintas, ceras, inseticidas, cosméticos e produtos farmacêuticos (BREAST CANCER & THE ENVIRONMENT RESEARCH CENTERS (BCERD), 2007).

Os ftalatos não se encontram ligados quimicamente ao polímero, de modo que podem ser liberados facilmente para o meio ambiente durante seu processo de fabricação, utilização e disposição final (SOMPORNPAILIN; SIRIPATTANAKUL-RATPUKDI; VANGNAI, 2014).

A toxicidade dos ftalatos está fortemente influenciada pela sua solubilidade na água, devido a que apresenta valores que variam entre 1×10^{-7} até 5200 mg L^{-1} , onde as estruturas com maior massa molecular possuem menor solubilidade por causa da predominância da estrutura lipofílica. Segundo os estudos, os ftalatos com grupos alquil de C6 ou superiores, os quais possuem uma solubilidade menor a 1 mg L^{-1} , não apresentam toxicidade para os organismos aquáticos (BRADLEE; THOMAS, 2003).

A sua degradação também depende da sua massa molecular, assim os ftalatos com maiores cadeias alquil exibem maiores meias-vidas no meio ambiente (ROGERS, 1996).

Os ftalatos apresentam toxicidade aguda baixa, mas existem indícios de toxicidade crônica, principalmente carcinogênica. As rotas de exposição para humanos são através da inalação, ingestão e dérmico (HARRIS; SUMPTER, 2001). Segundo, a Organização Internacional de Saúde Ocupacional (OSHA) os níveis permissíveis de exposição no ambiente de trabalho são de 5 mg m^{-3} para o DMP, DEP, DBP, DEHP e o DnOP (USDOL, 1994). A USEPA (2003) classifica ao DEHP, BBzP e o DBP como poluentes prioritários devido a sua ação de interferência endócrina e outros ftalatos, entre eles o dietil ftalato como substâncias suspeitas de ação nociva. Eles são considerados interferentes endócrinos, pois podem se ligar ao receptor de estrogênio (sexo feminino), receptor de androgênio (sexo masculino) e as proteínas do plasma que estão encarregadas da atividade biológica dos esteroides endógenos (BCERD, 2007). Também são chamados poluentes emergentes, já que são encontrados em amostras ambientais em baixas concentrações e representam um risco para o ambiente e a saúde humana como consequência da sua diversidade e da dificuldade no conhecimento da sua origem e distribuição, além da ausência de regulamentação para seu descarte no meio ambiente (USEPA, 2003).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (1999, p. 20) autoriza o uso de ftalatos como aditivos plastificantes para embalagens plásticas (PVC) em contato com alimentos de acordo com a Resolução 105 de 1999. Seu uso está restringido a, no máximo, 3 % da matéria plástica para que seja aceitável seu contato com os alimentos.

Figura 3 - Fórmula estrutural do dietil ftalato.

Fonte: CHEMSPIDER, 2015b.

1.2.1 Dietil ftalato (DEP)

Os ésteres de cadeia curta, tais como o dietil ftalato (Figura 3), que provêm geralmente da descarga de águas residuais, lixiviação e volatilização dos plásticos durante o seu uso e após a sua eliminação, estão entre os ftalatos mais frequentemente encontrados em amostras ambientais, incluindo águas de superfícies marinhas, águas doces e sedimentos, devido à elevada solubilidade em água (1000 mg L^{-1} a 25°C) (CLARA *et al.*, 2010). Além disso, o DEP pode ser gerado como um resultado da degradação de outros PAEs tais como DEHP (KAPANEN *et al.*, 2007). As concentrações de DEP detectadas na água de superfície vão de < 1 a $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,01$ - $1,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em água potável (WHO, 2003).

O DEP é utilizado como plastificante de filmes de éster de celulose, folhas para fotografia, embalagens, adesivos, produtos odontológicos, moldes e estruturas para cabos de ferramentas e brinquedos, mas seu principal uso é nos produtos de cuidado pessoal, pois se encontra reportado como ingrediente em 67 formulações cosméticas em concentrações que variam entre $< 0,1 \%$ até 25 a 50% , as quais incluem preparações para banho, sombras, águas de colônia, perfumes, sprays de cabelo, produtos para o cuidado de unhas e pele. Também se encontra nos repelentes e no recobrimento da aspirina.

As rotas potenciais de exposição humana ao DEP são através da inalação de ar contaminado, ingestão de alimentos embalados, frutos do mar, água contaminada ou tratamento médico que envolve uso de tubos de PVC, mas sua principal fonte de exposição é por meio do uso de produtos de cuidado pessoal (USDOL, 1994).

1.3 Estudos existentes no tratamento de DEP

Mailhot *et al.* (2002) estudaram a degradação do DEP fotoinduzida por Fe (III) em soluções aquosas sob irradiação solar em um reator coletor parabólico composto na Plataforma Solar de Almeria (Espanha). Demonstraram-se a viabilidade do processo usando concentrações baixas do fotocatalizador para torná-lo compatível com o meio ambiente.

Yang *et al.* (2005) investigaram a cinética da fotodegradação do DEP em solução aquosa usando o reagente Fenton. Os pesquisadores mostraram o aumento da degradação do DEP por irradiação Ultravioleta (UV) com a reação de Fenton e verificaram a dependência do processo do pH e da concentração de H_2O_2 e Fe (II).

Oh *et al.* (2006) avaliaram a eficiência da remoção do DEP e da diminuição da sua atividade estrogênica pelo processo de O_3 /UV, demonstrando que ao aplicar a ozonólise e a radiação UV separadamente, é menos eficaz do que o processo combinado, pois este apresentou uma maior eficiência na remoção do DEP e de seus subprodutos, além da diminuição da sua estrogenicidade. Da mesma forma, Xu *et al.* (2007) estudaram a degradação do DEP usando o processo UV/ H_2O_2 , obtendo resultados semelhantes, pois a combinação dos processos também mostrou a melhor eficiência, já que conseguiram mineralizar completamente o DEP por causa do poder oxidativo do radical hidroxila. Também propuseram um modelo cinético simples para confirmar a reação de pseudo-primeira ordem, assim discutiram a relação linear entre a taxa constante k, a intensidade da radiação UV e a concentração de H_2O_2 .

Huang e Chen (2009) estudaram a degradação do DEP por fotocátalise com TiO_2 . Os resultados mostraram que a taxa de degradação do DEP depende da concentração inicial do analito, quantidade do fotocatalisador, intensidade da luz e pH, no entanto, este processo é eficiente na remoção de DEP de águas residuais.

Li *et al.* (2010) compararam a oxidação eletroquímica do DEP e outros ftalatos com ânodo de diamante dopado com boro (DDB) e platina, onde tanto a degradação como a mineralização dos PAEs foram mais lentas ao usar o ânodo de Pt. Além disso, as taxas de degradação dos PAEs diminuíram com o aumento da cadeia alquila no ânodo DDB, enquanto no ânodo de Pt aumentaram. Este comportamento foi atribuído aos diferentes mecanismos de oxidação nos dois ânodos, pois o DDB contém uma grande quantidade de radicais hidroxila livres na sua superfície inerte, mas tem disponível uma menor energia eletrônica à medida que a cadeia alquila aumenta.

No entanto, na superfície do ânodo de Pt ativo tende-se a adsorver espécies como menor poder oxidativo (PtO_{x+1}). Assim, a oxidação dos PAEs ocorreu primeiro no anel aromático usando DDB e na cadeia alquilo com o ânodo de Pt.

Vazquez-Gomez *et al.* (2012) investigaram a oxidação eletroquímica do DEP usando ânodos de Pb/PbO₂ e Ti/SnO₂. Seus resultados demonstraram que o ânodo tem um papel muito importante na otimização do processo de oxidação, pois os mecanismos e a formação dos subprodutos depende do material do ânodo. Os maiores valores de remoção se obtiveram usando Pb/PbO₂, mas seu uso pode ser limitado devido a sua possível dissolução em água, mesmo sendo considerado um excelente material eletrocatalítico para a utilização de tecnologias eletroquímicas. Neste estudo, nenhuma contaminação por chumbo pela corrosão do ânodo foi detectada através da análise de absorção atômica.

Mansouri e Bousselmi (2012) estudaram a degradação do DEP pelo processo de TiO₂-UV otimizado com uma lâmpada de mercúrio de alta pressão. Os pesquisadores analisaram os efeitos da quantidade e tipo de TiO₂, pH, temperatura, densidade da luz, tipo de irradiação UV (UVA, UVB e UVC). Assim, concluíram que o uso do processo fotocatalítico e sua combinação com outro processo pode ser uma opção para a degradação do DEP nas águas residuais contaminadas. Na *et al.* (2012a) também combinaram processos para degradar o DEP; como o processo de sonólise, fotólise e sonofotólise com dois tipos de lâmpadas UV, UVC (254 nm) e VUV (185 nm + 254 nm). As degradações fotolítica e sonofotolítica foram mais efetivas com a lâmpada VUV porque a foto II (UVC/VUV) resultou significativamente mais rápida do que a foto I (UVC) devido à elevada energia do fóton e à maior produção de radicais hidroxila pela ruptura homolítica da água pela VUV. Os valores de remoção e mineralização mais significativos foram observados no processo sonofotolítico. Adicionalmente, estudaram a degradação do DEP combinando ultrassom com a radiação UV e um catalisador de TiO₂, deste modo analisaram os processos separadamente (sonólise, fotólise e fotocátalise) e combinados (sonofotólise e sonofotocatalise) para confirmar os efeitos sinérgicos, além de propor um possível mecanismo de degradação do DEP. Os valores de remoção e mineralização mais significativos foram obtidos nos processos de sonofotólise e sonofotocátalise. A degradação por sonofotocátalise foi a mais eficiente, devido ao peróxido de hidrogênio gerado a partir da aplicação de ultrassom que foi dissociado a radicais hidroxila pela irradiação UV. Além disso, o efeito sinérgico da sonofotólise e sonofotocátalise foi confirmado através das constantes de degradação do DEP (NA *et al.*, 2012b).

Tabela 1 - Comparação dos processos utilizados no tratamento de DEP.

Autor	Processo	Tempo (min)	C_i DEP (mg L⁻¹)	% Remoção
Mailhot <i>et al.</i> (2002)	Fotocatálise	1440 (24 h)	57,8	100
Yang <i>et al.</i> (2005)	Foto-Fenton	120	10	75,8
Oh <i>et al.</i> (2006)	Foto-ozonólise	30	22,22	100
Xu <i>et al.</i> (2007)	UV/H ₂ O ₂	60	1,0	98,6
Huang e Chen (2009)	Fotocatálise TiO ₂	50	10	100
Li <i>et al.</i> (2010)	Método eletroquímico DDB	20	6,67	100
Vazquez-Gomez <i>et al.</i> (2012)	Método eletroquímico Pb/PbO ₂	90	20	94
Na <i>et al.</i> (2012)	Sonofotocatálise Lâmpadas UVC e VUV	120	10	100
Mansouri e Bousselmi (2012)	Sonofotocatálise Lâmpada de Hg de alta pressão	180	150	78,86
Medellin-Castillo <i>et al.</i> (2013)	O ₃ /ACA	60	100	85

Segundo a literatura, durante o tratamento de DEP é possível sua completa remoção quando são combinados processos, tais como apresentado na Tabela 1. Medellin-Castillo *et al.* (2013) compararam a eficiência das tecnologias convencionais (adsorção em carvão ativado (ACA) e ozonização) com as tecnologias baseadas nos processos oxidativos avançados (POAs) (UV/H₂O₂, O₃/ACA e O₃/H₂O₂) para remover o DEP. Obtiveram-se uma maior taxa de remoção com os processos de O₃/H₂O₂ e O₃/ACA do que usando unicamente O₃. Os processos de ACA, UV/H₂O₂,

O₃/H₂O₂ e O₃/ACA apresentaram os maiores valores de remoção, no entanto, o AC demora muito tempo para atingir a máxima remoção. Assim, o melhor processo foi o O₃/ACA devido a seus altos valores de remoção e mineralização, além da sua baixa toxicidade na água.

1.4 Processo eletroquímico no tratamento de efluentes aquosos

O método mais econômico para a remoção de poluentes orgânicos das águas residuais é o tratamento biológico, o qual consiste na degradação metabólica dos compostos por microrganismos. No entanto, a biodegradação requer um longo tempo para tornar a concentração dos poluentes inofensiva, além do que os microrganismos não conseguem removê-los completamente. Neste contexto, os processos eletroquímicos surgem como uma melhor alternativa. Estes processos fornecem versatilidade, eficiência energética, facilidade de automatização, compatibilidade com o ambiente e uma boa relação custo/benefício (COMNINELLIS; CHEN, 2010). São considerados versáteis porque podem ser adaptados para tratar vários tipos de efluentes e diferentes volumes destes. Como não há a necessidade de altas temperaturas e pressão, a eficiência energética é favorecida. Sua automatização é fácil, pois é possível controlar parâmetros como a diferença de potencial entre os eletrodos e a corrente aplicada. São compatíveis com o meio ambiente já que não é necessário usar reagentes químicos perigosos para causar a oxidação ou redução dos poluentes. Proporcionam uma boa relação custo/benefício porque os materiais usados na sua montagem são eficientes e simples, além de remover com maior eficiência poluentes orgânicos sem gerar compostos mais tóxicos do que os iniciais (RAJESHWAR; IBANEZ; SWAIN, 1994; COMNINELLIS, 1994; CHEN, 2004).

No processo de tratamento eletroquímico se produzem dois mecanismos como se mostram na Figura 4. Na oxidação anódica direta, os poluentes são destruídos na superfície do ânodo através da transferência direta de elétrons, enquanto na oxidação indireta, os mediadores (NaCl, HClO, H₂S₂O₈, etc.) permitem gerar eletroquimicamente espécies oxidantes como por exemplo o radical hidroxila na superfície do ânodo, os quais reagem com os poluentes e causam sua oxidação. É importante saber que durante o tratamento eletroquímico de efluentes aquosos, ambos mecanismos de oxidação podem coexistir (CHIANG; CHANG; WEN, 1995).

Figura 4 - Processo de oxidação direta e indireta no tratamento eletroquímico.

Fonte: Adaptação de CHIANG; CHANG; WEN, 1995, p. 673.

Nos processos de oxidação eletroquímica, o material do eletrodo é muito importante, pois disto depende a eficiência e seletividade do processo, mas este parâmetro afeta muito mais as reações anódicas (KLAMKLANG *et al.*, 2012). Comninellis (1994) apresentou o mecanismo da oxidação anódica, processo fundamental no tratamento eletroquímico. Segundo o mecanismo, o poluente é oxidado pelas espécies oxidantes geradas na descarga de água, formando radicais hidroxila adsorvidos na superfície do ânodo e íons hidrônio como se mostra na seguinte reação:

Os seguintes passos do mecanismo dependem da natureza do material do eletrodo, desta maneira os ânodos podem-se classificar como ativos ou não ativos. Nos ânodos ativos, os radicais hidroxila adsorvidos, $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$, reagem com o oxigênio do óxido metálico do ânodo, causando a transição de oxigênio dos radicais hidroxila adsorvidos para a estrutura do óxido metálico, formando óxidos superiores ou oxigênio ativo quimicamente adsorvido como se apresenta na Equação 2. Estes óxidos superiores, tem um menor poder oxidante, mas promovem a oxidação seletiva de compostos orgânicos conforme a Equação 3. Um exemplo destes eletrodos são os ânodos ativos de carbono, grafite, IrO_2 , RuO_2 e platina dentre outros.

Além disso, durante o processo pode-se originar uma reação de desprendimento de oxigênio (RDO) em paralelo do oxigênio ativo fisicamente adsorvido, $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$, e do oxigênio ativo quimicamente adsorvido, MO_{x+1} , como se apresentam nas Equações 4 e 5, a qual diminui a eficiência da degradação.

Por outro lado, nos ânodos não ativos, como por exemplo os eletrodos de PbO_2 , SnO_2 ou de diamante dopado com boro, não há formação de óxidos superiores, assim os radicais hidroxila fisicamente adsorvidos, $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$, provocam a oxidação não seletiva de compostos orgânicos e levam à completa mineralização, segundo a equação:

1.4.1 Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE)

Dentre os ânodos utilizados nas oxidações eletroquímicas, encontra-se os ânodos dimensionalmente estáveis. Estes são compostos por um suporte metálico como Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W ou suas ligas como por exemplo Ti-Pd, Ti-Ru, o qual funciona como um coletor de corrente, pois é um bom condutor elétrico e possui uma alta estabilidade mecânica e química. Sobre esta base é depositado um filme fino e impermeável de uma mistura de óxidos como TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , NbO_2 , TaO_2 , RuO_2 , PtO_x , IrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_5 e Bi_2O_3 , os quais são resistentes à corrosão, aumentam a condutividade elétrica e apresentam alta atividade eletrocatalítica, estabilidade mecânica e química. Geralmente, o titânio é empregado como metal base nos ânodos deste tipo devido à boa relação custo/benefício que oferece (TURRO *et al.*, 2012).

Um dos ânodos dimensionalmente estáveis mais usado é o Ti/RuO₂-TiO₂. Desenvolvido por Beer em 1966, o qual utiliza o rutênio como catalisador por seu baixo custo e sua disponibilidade comercial. Como regra geral, estes ânodos são fabricados com uma base de metal de titânio coberto por um filme de TiO₂ e RuO₂. Estes ânodos apresentam estabilidade geométrica e potencial constante durante um longo período de tempo (CARDARELLI, 2008). Além disso, são considerados como ânodos ativos, pois o processo de oxidação eletroquímica pode ocorrer por oxidação direta e pela geração indireta de espécies de alto poder oxidativo como, por exemplo, as espécies de cloro ativo (TURRO *et al.*, 2012).

Geralmente, no tratamento eletroquímico aproveita-se do cloro que existe ou tem sido adicionado no meio aquoso para causar sua oxidação anódica (BASHIR *et al.*, 2014). Desta maneira, os eletrodos ADEs podem gerar espécies de cloro ativo em forma de cloro molecular (Cl₂) e ácido hipocloroso (HClO) na presença de cloretos como se apresenta nas Equações 7 a 11, e por conseguinte aumentar a eficiência da remoção do processo (LI, 2009). No entanto, pode não acontecer a completa mineralização do composto orgânico e há a possibilidade de formação de compostos organoclorados, os quais tem uma elevada toxicidade (BOFATTI *et al.*, 2000). Por isto, muitos pesquisadores evitam adicionar cloretos e preferem trabalhar com sulfatos, carbonatos ou nitratos como eletrólitos suporte.

Malpass *et al.* (2012) estudaram o efeito do eletrólito suporte na degradação do herbicida atrazina por método eletroquímico foto assistido em ânodos ADE usando NaCl e Na₂SO₄. Os resultados mostraram uma maior velocidade de remoção da atrazina usando NaCl como eletrólito suporte. Nos estudos de toxicidade utilizando sementes de alface, as soluções contendo NaCl ou Na₂SO₄ não apresentaram toxicidade devido a exposição à radiação ultravioleta.

1.5 Técnicas e parâmetros utilizados para análise

1.5.1 Caracterização de eletrodos

1.5.1.1 Análises *ex situ*

1.5.1.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações sobre a morfologia dos eletrodos. Nesta técnica, o microscópio explora a superfície da amostra ponto a ponto utilizando um feixe de elétrons e transmite o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com a do feixe incidente. O feixe é conduzido por um sistema de bobinas de deflexão para que consiga varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular e, por conseguinte obter o sinal de imagem. Este sinal de imagem é recolhido pelo detector e utilizado para modular o brilho do monitor para permitir a observação. O feixe de elétrons é acelerado e depois focalizado sobre a amostra por uma série de lentes eletromagnéticas, assim interage com a amostra e produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores e convertidas em um sinal de vídeo (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A interpretação das imagens obtidas por MEV é imediata, já que é possível associar a imagem observada às características superficiais da amostra. Geralmente a morfologia dos eletrodos de óxidos metálicos apresenta uma grande quantidade de trincas e poros descritos na literatura como “barro-rachado” (ZERADJANIN *et al.*, 2012)

1.5.1.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) é uma técnica qualitativa e quantitativa que é usada acoplada a MEV para determinar a composição química do recobrimento dos eletrodos de óxidos metálicos. Nesta técnica, um feixe de elétrons incide sobre a amostra provocando a excitação dos elétrons da camada mais externa do átomo e dos íons constituintes, mudando de níveis energéticos. Quando eles voltam para seu nível inicial, liberam energia, a qual resulta em uma emissão de raios X. Na câmara de vácuo do MEV se encontra um detector que mede a energia associada ao elétron específico. As energias dos elétrons de cada átomo são diferentes, por isso é possível determinar as quantidades e os elementos químicos presentes na amostra (EVANS; BRUNDLE; WILSON, 1992).

1.5.1.2 Análises *in situ*

1.5.1.2.1 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica (VC) é utilizada para avaliar qualitativamente e quantitativamente os processos que ocorrem na interface eletrodo/solução. Através do uso de variáveis como a velocidade de varredura e os potenciais iniciais e finais, fornece informações sobre os processos de óxido-redução e adsorção/dessorção, número de etapas em que ocorre o processo e se este é reversível ou irreversível, além de possibilitar a área ativa de alguns eletrodos.

Na VC é medida a corrente em função do potencial aplicado ao sistema, o qual pode variar de modo linear até um valor máximo e a partir deste, acontece a inversão do sentido da varredura e o potencial volta ao valor inicial (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998).

1.5.2 Análises dos compostos orgânicos

1.5.2.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) permite acompanhar a diminuição da concentração do composto orgânico de interesse.

Esta técnica analítica permite efetuar a separação, identificação e quantificação de componentes em uma mistura. A separação acontece pela distribuição diferencial dos analitos entre duas fases, a fase estacionária e a fase móvel líquida. A análise quantitativa é feita através da relação linear entre a magnitude do sinal e a concentração do analito. A intensidade do sinal é fornecida pela área do pico ou por sua altura máxima (SKOOG *et al.* 2015).

1.5.2.2 Carbono Orgânico Total (COT)

Através das análises de carbono orgânico total (COT) é possível determinar a mineralização do composto orgânico durante o processo de degradação eletroquímica.

O COT é definido como a soma de todos os átomos de carbono presentes nos compostos orgânicos dissolvidos e não dissolvidos em matrizes aquosas. Nas análises de COT é detectado o CO₂ produzido na oxidação quantitativa dos compostos orgânicos presentes na amostra por meio de calor, oxigênio, radiação ultravioleta, oxidação química ou uma combinação destes métodos. O

CO₂ produzido está estequiometricamente relacionado ao valor de COT (VISCO; CAMPANELLA; NOBILI, 2005).

1.6 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é uma ferramenta que permite otimizar processos de fabricação, condições de reação, métodos de análises dentre outros. Para isto é necessário conhecer as variáveis que podem afetar o sistema para realizar um número menor de experimentos.

Em um planejamento experimental completo são medidas as respostas com todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores. Ele é representado por b^k , onde k é o número de variáveis e b o número de níveis. Os valores dos níveis devem ser codificados para atribuir a mesma importância para todas as variáveis, assim para o planejamento fatorial mais simples (2^k), o nível superior é representado por “+1” e o nível inferior por “-1”. Desta maneira, as variáveis se mostram em uma mesma escala, independentemente do seu valor original. Para diminuir os erros sistemáticos, é indispensável executar os experimentos em uma ordem aleatória (PEREIRA FILHO, 2015).

1.7 Objetivo e metas

O objetivo deste projeto foi o estudo da degradação do dietil ftalato em sistemas aquosos por método eletroquímico utilizando um ânodo dimensionalmente estável, com a finalidade de estabelecer os parâmetros operacionais mais adequados e identificar os principais intermediários na degradação desta substância nessas condições. Para tal, as seguintes metas foram estabelecidas:

- 1) Análise dos efeitos de densidade da corrente, concentração e natureza do eletrólito suporte (cloreto e sulfato de sódio);
- 2) Estabelecimento da cinética de degradação do dietil ftalato em meio de cloreto de sódio;
- 3) Identificação dos intermediários/produtos finais da degradação do dietil ftalato em meio de cloreto de sódio e sulfato de sódio.

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes

Dietil ftalato (DEP, $C_{12}H_{14}O_4$) grau analítico (99,5 %) da Sigma-Aldrich, cloreto de sódio grau reativo ACS (99 %) da Synth e sulfato de sódio grau reativo ACS (99 %) da Sigma-Aldrich como eletrólitos suporte, ácido sulfúrico grau reativo PA-ISO (96 %) da Panreac, ácido clorídrico grau reativo ACS (37 %) da Qhemis para ajustar os valores de pH, acetonitrila grau CLAE da Panreac para a fase móvel e água deionizada (sistema Milli-Q[®] Academic Milipore - 18,2 M·cm - resistividade nominal $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) para o preparo de todas as soluções. Todas as substâncias foram utilizadas sem purificação prévia. Cartuchos de extração em fase sólida (EFS) da Chromabond®, volume de 3 mL e adsorvente de 500 mg para o preparo das amostras para as análises por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (CLAE-MS).

2.2 Eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho utilizado nas eletrólises eletroquímicas foi um ânodo dimensionalmente estável comercial, fornecido pela De Nora do Brasil Ltda., de composição

nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, cuja área geométrica exposta foi de aproximadamente 14 cm^2 . Para a caracterização por voltametria cíclica foi utilizado uma amostra da mesma placa de ADE, com formato circular e área geométrica de 1 cm^2 . Também foi utilizado como contra-eletródo uma placa de titânio de mesma área e um eletródo de referência de hidrogênio.

2.3 Caracterização do ânodo dimensionalmente estável

A caracterização *ex-situ* do ânodo utilizado nas eletrólises eletroquímicas foi feita por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. Na análise de MEV, a superfície do eletródo foi analisada em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com feixe de elétrons de 15 kV, corrente de 2,82 A e I probe de 200 pA. Enquanto que a análise de EDS foi realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 300), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm^2 , acoplado a um microscópio eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30 %, corrente de 2,82 A e I probe de 2,5 nA. A área da amostra analisada foi de $640 \times 640 \mu\text{m}$.

A caracterização *in-situ* do ânodo foi realizada por voltametria cíclica em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT128N empregando um ADE circular com área geométrica de 1 cm^2 , um contra-eletródo de titânio de mesma área e um eletródo de referência de hidrogênio em um reservatório de 65 mL com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} em um intervalo de potencial de 0,4 a 1,6 V usando NaCl e Na_2SO_4 como eletrólitos suporte em concentrações de $\mu = 0,05, 0,15$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 5).

Primeiro foi avaliado o efeito do condicionamento drástico da superfície do ânodo em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} durante 50 ciclos para limpar as impurezas orgânicas aderidas à superfície deste. Assim, foram analisados os voltamogramas obtidos antes e depois da ativação do eletródo. Depois foram realizadas análises em meio dos eletrólitos suporte (NaCl e Na_2SO_4 $\mu = 0,05, 0,15$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) na presença de $100,30 \text{ mg L}^{-1}$ de dietil ftalato e na ausência dele. Neste caso, o eletródo de hidrogênio foi conectado à célula eletroquímica via solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 inserido em um *Luggin*.

Figura 5 - Sistema eletroquímico utilizado nas medidas de voltametrias cíclicas da caracterização do ADE: (1) Ânodo, ADE® $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ (2) Luggin, (3) Cátodo, eletrodo de titânio (4) Eletrodo de referência de hidrogênio.

Fonte: Autoria própria.

2.4 Degradações do dietil ftalato

Os experimentos foram feitos em uma célula eletroquímica de fluxo de compartimento único do tipo filtro-prensa sob condições galvanostáticas como se mostra na Figura 6. Foram realizadas eletrólises de 120 minutos de volumes de 500 mL contendo uma concentração inicial de 100,30 mg L^{-1} de dietil ftalato e o eletrólito suporte (NaCl ou Na_2SO_4), em pH inicial igual a 3, vazão de 250 mL min^{-1} e agitação constante. A célula foi ligada a uma bomba e um reservatório através de tubos de silicone. A agitação constante da solução eletrolítica foi feita usando um agitador magnético no reservatório. A temperatura foi mantida a 25 °C com o uso de um banho termostático modelo 521/33D da Nova Ética. A corrente aplicada no processo de eletro-oxidação foi mantida constante ao longo de toda a eletrólise com um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT128N. O eletrodo de hidrogênio e a célula eletroquímica estavam em contato elétrico por meio de uma membrana catiônica comercial mergulhada em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Na Figura 7 pode-se observar o sistema eletroquímico utilizado nas eletrólises do estudo da degradação do DEP com ADE.

Para analisar as melhores condições de degradação, foram realizadas eletrólises eletroquímicas de acordo com um planejamento fatorial 3^2 com duas réplicas no ponto central, gerado pelo *software* Statistica® 12.0, no qual foram apresentadas como variáveis independentes o logaritmo em base 10 da força iônica do eletrólito suporte, NaCl e Na_2SO_4 ($\mu = 0,05, 0,15$ e $0,5$ mol L^{-1}) e a densidade de corrente ($j = 10, 25$ e 40 mA cm^{-2}).

Figura 6 - Célula eletroquímica de fluxo de compartimento único do tipo filtro-prensa utilizada na degradação do DEP: (a) célula eletroquímica montada; (b) visão expandida, (1) Suporte de aço inoxidável (2) Suporte de Teflon® (3) Isolante de Viton® (4) Cátodo, placa de titânio (5) Espaçador de Teflon® (6) Membrana catiônica (7) Ânodo, ADE® $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$.

Fonte: Adaptação de GOMES *et al.*, 2011, p. 1300.

O planejamento gerou 11 ensaios que foram executados aleatoriamente, mas na mesma ordem para cada um dos eletrólitos suporte, sendo 22 ensaios em total. Na Tabela 2 e 3 são apresentados os níveis do planejamento fatorial e a ordem em que foram feitos os experimentos segundo o Statistica®. Com o mesmo *software*, foram feitos os cálculos para gerar as superfícies de resposta com o fim de se observar as melhores respostas para o processo de degradação com cada um dos eletrólitos estudados.

Antes de começar as eletrólises, foi realizado o condicionamento do ADE para limpar as impurezas orgânicas aderidas na sua superfície. Durante a eletrólise foram coletadas amostras em tempos diferentes: 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 80, 100 e 120 minutos, para monitorar a concentração do dietil ftalato por cromatografia líquida de alta eficiência e o teor de carbono orgânico total nas amostras inicial e final.

Figura 7 - Sistema eletroquímico utilizado no estudo da degradação do DEP com ADE.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2 - Matriz do planejamento fatorial 3^2 da degradação do DEP em meio de NaCl e Na₂SO₄ com os fatores codificados.

Fatores	Níveis		
	(-1)	0	(+1)
$\log [\mu \text{ (mol L}^{-1}\text{)]}$	-1,30	-0,82	-0,30
$j \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}$	10	25	40

Tabela 3 - Condições experimentais dos ensaios do planejamento fatorial 3^2 da degradação do DEP em meio de NaCl e Na₂SO₄.

Ensaio No.	j (mA cm ⁻²)	log [μ (mol L ⁻¹)]
11	0	0
2	-1	0
8	1	0
1	-1	-1
7	+1	-1
5	0	0
4	0	-1
3	-1	+1
9	+1	+1
6	0	+1
10	0	0

2.5 Monitoramento da concentração do dietil ftalato

Primeiro foi analisada uma solução de 100,30 mg L⁻¹ de DEP no espectrofotômetro MultiSpec-1501 da Shimadzu, usando uma cubeta de quartzo com um caminho óptico de 1 cm com o fim de selecionar o comprimento de onda para monitorar a concentração do dietil ftalato no cromatógrafo líquido de alta eficiência. Assim, o comprimento de onda selecionado foi de 228 nm.

Depois, foi feita a curva de calibração do DEP com o intervalo de concentração de 1 a 100,30 mg L⁻¹, em triplicata através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência utilizando um equipamento da Shimadzu modelo LC- 10ADVP, com detector de UV-Vis ($\lambda = 228$ nm) Shimadzu SPD- 10AVP, ligados em série, com uma coluna de fase reversa Agilent Zorbax SB-C18 (250 mm x 4,6 mm, tamanho da partícula de 5,0 μ m, tamanho do poro de 80 Å), volume de injeção de 20 μ L, fase móvel constituída por uma mistura de acetonitrila e água (70:30, v/v) em modo isocrático, temperatura de 30 °C e fluxo de 0,7 mL min⁻¹ (SOMPORNPAILIN; SIRIPATTANAKUL-RATPUKDI; VANGNAI, 2014). O tempo de retenção do DEP nessas condições de análise foi de 5,6 min.

Para completar a coleta de dados foram realizadas análises de carbono orgânico total com um aparelho modelo TOC – VCPH Total Organic Analyser da Shimadzu para estabelecer o conteúdo de matéria orgânica na solução, antes e após as eletrólises, monitorando o processo de mineralização do dietil ftalato em função do tempo de tratamento eletroquímico.

2.6 Identificação dos intermediários e produtos finais da degradação do dietil ftalato

Para a identificação dos intermediários e/ou produtos finais da degradação do dietil ftalato por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas, foram recolhidas amostras nas melhores condições de degradação para cada eletrólito suporte utilizado.

O preparo das amostras para as análises foi feito através do método de extração em fase sólida. Deste modo, foi acondicionado o cartucho com 2,5 mL de acetonitrila e 2,5 mL de água deionizada. Depois foram adicionados 100 mL da amostra e finalmente foi realizada a eluição do analito com 1 mL de acetonitrila.

As análises foram feitas em um cromatógrafo líquido ultra performance da Thermo Scientific Accela 1250 Pump acoplado a um espectrômetro de massas LTQ-Orbitrap Velos da Thermo Fisher Scientific, com um auto amostrador da Thermo Scientific Accela Open AS, uma coluna de fase reversa Agilent Zorbax SB-C18 (250 mm x 4,6 mm, tamanho da partícula de 5,0 μm , tamanho do poro de 80 Å), volume de injeção de 10 μL , fase móvel constituída por uma mistura de acetonitrila e água 0,1 % ácido fórmico (70:30, v/v) em modo isocrático, temperatura de 25 °C, fluxo de 0,7 mL min⁻¹, voltagem do eletrospray de 3,7 kV no modo positivo, pressão do gás de nebulização de 75 psi, fluxo do gás auxiliar de 20 (arbitrário), temperatura do aquecedor de 500 °C e temperatura do capilar de 400 °C.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foi realizada a caracterização do ânodo dimensionalmente estável e do dietil ftalato. Após as caracterizações, foram iniciadas as degradações eletroquímicas do dietil ftalato em meio de cloreto de sódio e sulfato de sódio. Os experimentos foram feitos através do planejamento fatorial, monitorando-se a concentração do dietil ftalato por cromatografia líquida de alta eficiência, e sua mineralização por carbono orgânico total. No final do estudo, foi feita a identificação dos intermediários e/ou produtos finais da degradação do dietil ftalato em meio de cloreto de sódio e sulfato de sódio através de CLAE acoplada a um espectrômetro de massas.

3.1 Caracterização do ânodo dimensionalmente estável

A caracterização *ex-situ* do ânodo foi feita por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. Por meio da análise de MEV foi possível realizar a caracterização morfológica da superfície do eletrodo. A Figura 8 mostra a micrografia do ADE com uma ampliação de 5000 vezes.

O filme do eletrodo é composto por uma mistura de óxidos de titânio e rutênio. A partir da micrografia de MEV pode-se observar a morfologia do tipo “barro rachado” descrita por

Figura 8 - Micrografia de MEV do eletrodo $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ utilizado nas degradações do DEP com ampliação de 5000 vezes.

Fonte: Autoria própria.

Figura 9 - Espectro de EDS do eletrodo $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ utilizado nas degradações do DEP.

Fonte: Autoria própria.

Zeradjanin *et al.* (2012) característica destes eletrodos. As rachaduras e as fendas encontradas na superfície do eletrodo, aumentam a área superficial de contato e favorecem o acesso do eletrólito na parte mais interna do ânodo. Na análise de EDS foi avaliada a composição química do eletrodo como se observa na Figura 9, obtendo-se 73,20 % de titânio e 26,80 % de rutênio, os quais são próximos aos valores da composição nominal fornecida pelo fabricante, 70 e 30 % respectivamente.

A caracterização *in-situ* do ânodo foi realizada por voltametria cíclica, onde primeiro foi avaliado o efeito do condicionamento da superfície do ânodo, para garantir a estabilidade eletroquímica do filme do eletrodo. Para isso, o eletrodo foi ativado em uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} durante 50 ciclos. Antes e após este

Figura 10 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (—) antes e (....) após do condicionamento.

Fonte: Autoria própria.

condicionamento, foram obtidos voltamogramas cíclicos em um intervalo de potencial de 0,4 a 1,6 V como se mostra na Figura 10.

Quando se compararam os voltamogramas foi possível observar que depois do condicionamento aumentou a área superficial eletroquimicamente ativa, a carga voltamétrica do eletrodo, a corrente na reação de desprendimento de oxigênio e o deslocamento do potencial de RDO para potenciais mais negativos, devido à hidratação dos sítios ativos de difícil alcance do filme de óxidos metálicos. Desta maneira foi possível aumentar a eficiência do processo eletroquímico. Foi necessário realizar o condicionamento drástico antes de realizar cada experimento para evitar as possíveis mudanças na área superficial eletroquimicamente ativa devido à adesão de impurezas no eletrodo (ROSSI *et al.*, 2009).

Também foram realizadas voltametrias cíclicas em meio dos eletrólitos suporte utilizados nas degradações, NaCl e Na_2SO_4 ($\mu = 0,05, 0,15$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), na presença de $100,30 \text{ mg L}^{-1}$ de dietil ftalato e na ausência dele. Nas voltametrias cíclicas de ambos os eletrólitos (Figura 11 e 12) não foi observado nenhum pico de oxidação até $1,4 \text{ V}$ (ERH). Na presença de NaCl e DEP (Figura 13a), houve diminuição na RDO e na reação de desprendimento de cloreto, pois o DEP pode se adsorver sob a superfície do eletrodo, competindo com o oxigênio eletrogerado e as espécies de cloro ativo formadas, porém o processo de oxidação indireta diminuiu. Além disso, quando aumentou a concentração de NaCl , as curvas mostraram uma densidade de corrente anódica e

Figura 11 - Voltamogramas cíclicos do ADE na presença de eletrólito suporte e na ausência de DEP com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$: (a) NaCl: $\mu =$ (—) 0,05, (—) 0,15 e (—) 0,5 mol L^{-1} ; (b) Na_2SO_4 : $\mu =$ (—) 0,05, (—) 0,15 e (—) 0,5 mol L^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

Figura 12 - Voltamogramas cíclicos do ADE na presença de eletrólito suporte e 100,30 mg L^{-1} de DEP com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$: (a) NaCl: $\mu =$ (—) 0,05, (—) 0,15 e (—) 0,5 mol L^{-1} ; (b) Na_2SO_4 : $\mu =$ (—) 0,05, (—) 0,15 e (—) 0,5 mol L^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

Figura 13 - Voltamogramas cíclicos do ADE em eletrólito suporte $\mu = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença e na ausência de $100,30 \text{ mg L}^{-1}$ de DEP com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$: (a) (—) NaCl, (....) NaCl e DEP; (b) (—) Na_2SO_4 , (....) NaCl e DEP.

Fonte: Autoria própria.

catódica ligeiramente maior em torno de 1,4 V (ERH) devido ao aumento da produção de espécies de cloro ativo (Figura 11a e 12a). Por outro lado, utilizando Na_2SO_4 como eletrólito suporte, a curva de voltametria não apresentou uma diferença significativa na presença e na ausência de DEP (Figura 13b).

Conforme aos resultados obtidos nas análises de MEV, EDS e as VC, foi possível observar o bom estado e desempenho do eletrodo ADE, embora os inúmeros usos no laboratório.

3.2 Caracterização do dietil ftalato

A seleção do comprimento de onda para monitorar a concentração do dietil ftalato no cromatógrafo líquido de alta eficiência foi feita através de uma análise espectrofotométrica de uma solução de $100,30 \text{ mg L}^{-1}$ de DEP. No espectro de UV-Visível (Figura 14) pode se observar duas bandas, uma intensa a 228 nm devido a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e uma mais fraca a 276 nm devido a transições $n \rightarrow \pi^*$ (MANSOURI; BOUSSELMI, 2012). Assim, foi selecionado o comprimento de onda de 228 nm e foi construída uma curva de calibração para o DEP, em triplicata, de 1 a $100,30 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 15). O coeficiente de determinação da curva mostra que o método é aceitável e pode

Figura 14 - Espectro de absorção do DEP em água ($100,3 \text{ mg L}^{-1}$) na região do UV (200 - 300 nm).

Fonte: Autoria própria.

Figura 15 - Curva de calibração do DEP obtida por CLAE em um intervalo de 1 a $100,30 \text{ mg L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

Figura 16 - Cromatograma obtido com o método usado na análise do DEP por CLAE para uma solução de 100,30 mg L⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

ser utilizado para a quantificação das amostras, porque está perto do valor 0,999. Na Figura 16 é apresentado o cromatograma do método utilizado para a quantificação do DEP por CLAE.

3.3 Degradação eletroquímica do dietil ftalato com ADE

Nos estudos de degradação do dietil ftalato com ânodo ADE em uma célula do tipo filtro-prensa foram utilizados volumes de 500 mL contendo 100,3 mg L⁻¹ de DEP, mantendo fixo o pH em 3, a temperatura em 25 °C e a vazão em 250 mL min⁻¹.

Para o processo eletroquímico estudado foi escolhido um pH < 4,5, devido a que nesta faixa é favorecida a formação de espécies de cloro ativo em forma de HOCl como se mostra na Figura 17, o qual apresenta o maior poder oxidante e por conseguinte melhora a eficiência do processo (DEBORDE; VON GUNTEN, 2008).

As eletrólises eletroquímicas foram realizadas de acordo com um planejamento fatorial do tipo 3² com duas réplicas no ponto central, no qual variou-se a densidade de corrente e o logaritmo em base 10 da força iônica do eletrólito suporte, NaCl e Na₂SO₄. Os resultados de remoção e mineralização do dietil ftalato nos ensaios são apresentados na Tabela 4 e 5.

Figura 17 - Distribuição relativa das espécies de cloro ativo em função do pH.

Fonte: DEBORDE; VON GUNTEN, 2008, p. 15.

Tabela 4 - Resultados de remoção e mineralização do DEP no processo de degradação eletroquímica com ADE em meio de NaCl.

Ensaio No.	j (mA cm ⁻²)	μ _{NaCl} (mol L ⁻¹)	% Remoção	% Mineralização
1	10	0,05	40,99	43,26
2	10	0,15	52,79	53,04
3	10	0,50	57,35	58,55
4	25	0,05	41,80	42,99
5	25	0,15	54,76	55,21
6	25	0,50	61,26	61,39
7	40	0,05	47,21	47,94
8	40	0,15	58,56	58,65
9	40	0,50	63,19	63,85
10	25	0,15	56,84	56,98
11	25	0,15	55,66	55,62

Tabela 5 - Resultados de remoção e mineralização do DEP no processo de degradação eletroquímica com ADE em meio de Na₂SO₄.

Ensaio No.	j (mA cm ⁻²)	μ _{Na₂SO₄} (mol L ⁻¹)	% Remoção	% Mineralização
1	10	0,05	26,90	27,47
2	10	0,15	39,89	41,29
3	10	0,50	50,13	51,94
4	25	0,05	27,61	28,73
5	25	0,15	45,92	48,36
6	25	0,50	50,98	52,05
7	40	0,05	30,15	31,37
8	40	0,15	49,45	51,32
9	40	0,50	51,30	52,99
10	25	0,15	46,77	49,15
11	25	0,15	48,81	50,98

Observa-se que as maiores porcentagens foram obtidas com uso das maiores densidades de corrente e na presença de altas concentrações de NaCl em comparação com Na₂SO₄. Esta diferença nos resultados pode ser atribuída à ineficiência das espécies oxidantes geradas durante a degradação do DEP em meio de Na₂SO₄. Isto concorda com os resultados já obtidos por Miwa *et al.* (2006) na degradação do carbaril utilizando o mesmo ADE (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂), onde mostraram que o H₂SO₄ e o Na₂SO₄ são eletrólitos ineficazes para a degradação de compostos orgânicos. Malpass *et al.* (2006) também obtiveram baixas porcentagens de remoção da atrazina usando Na₂SO₄, NaNO₃, NaClO₄ e H₂SO₄ como eletrólitos suporte após 120 minutos de eletrólise, enquanto usando NaCl conseguiram remover completamente a atrazina após 60 minutos de eletrólise.

Num estudo realizado em condições semelhantes às do presente trabalho, Souza *et al.* (2014) estudaram a degradação eletroquímica do dimetil ftalato usando uma célula de compartimento do tipo filtro-prensa com eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ na presença de Na₂SO₄ e NaCl (μ = 0,15 mol L⁻¹). Foram obtidas remoções de demanda química de oxigênio (DQO) de 61,8 % (Na₂SO₄) e 66,4 % (NaCl), após 60 minutos de eletrólise, utilizando uma concentração inicial de dimetil ftalato de

161,8 mg L⁻¹, densidade de corrente de 20 mA cm⁻² e pH igual a 2. Os pesquisadores também não conseguiram remover e/ou mineralizar completamente seu ftalato.

Para o desenho das superfícies de resposta do planejamento experimental foram usadas como variáveis independentes o logaritmo em base 10 da força iônica do eletrólito suporte, NaCl e Na₂SO₄ ($\mu = 0,05, 0,15$ e $0,5$ mol L⁻¹) e a densidade de corrente ($j = 10, 25$ e 40 mA cm⁻²), enquanto as variáveis-reposta foram as porcentagens de remoção do DEP obtida pelo monitoramento da concentração por CLAE e a porcentagem de mineralização determinada pelo teor de carbono orgânico. As variáveis independentes foram codificadas da seguinte forma: “+1” nível superior, “0” ponto central e “-1” nível inferior.

Através do planejamento experimental foi possível definir a melhor condição para a degradação do DEP, estimando o efeito das variáveis que foram estudadas e avaliando quais foram estatisticamente significativas (95 % de confiança). A Figura 18 e 19 mostram as superfícies de resposta da remoção e mineralização do DEP usando NaCl e Na₂SO₄ como eletrólito suporte. Nelas pode-se observar que para ambos, tanto a remoção como a mineralização, aumentam conforme aumenta a densidade de corrente e a concentração do eletrólito suporte (faixa vermelha mais intensa). Assim, a melhor condição para a degradação do DEP em meio de ambos os eletrólitos foi com uma densidade de corrente de 40 mA cm⁻² e uma força iônica de 0,5 mol L⁻¹. Para o NaCl se obteve uma remoção de 63,2 % e uma mineralização de 63,9 %, enquanto que para o Na₂SO₄ foi removido 51,3 % e mineralizado 53,0 % de DEP.

Li *et al.* (2010) conseguiram remover completamente o DEP em 20 minutos a 20 °C, utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro com densidade de corrente de 20 mA cm⁻² e uma concentração inicial de 6,67 mg L⁻¹. Vazquez-Gomez *et al.* (2012) removeram 94 % de DEP em 90 minutos a 40 °C utilizando um eletrodo de Pb/PbO₂, com concentração inicial de 20 mg L⁻¹ e densidade de corrente de 40 mA cm⁻². Embora neste estudo não tenha sido utilizado um ânodo não ativo para favorecer a completa remoção do composto orgânico, como os trabalhos anteriormente citados, foi possível obter uma remoção maior ao 50 % (63,2 %) a alta densidade de corrente (40 mA cm⁻²) e alta concentração de NaCl ($\mu = 0,5$ mol L⁻¹).

Figura 18 - Superfícies resposta da remoção do DEP em meio de (a) NaCl e (b) Na₂SO₄, $j = 10, 25$ e 40 mA cm^{-2} e $\mu = 0,05, 0,15$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

Figura 19 - Superfícies resposta da mineralização do DEP em meio de (a) NaCl e (b) Na₂SO₄, $j = 10, 25$ e 40 mA cm^{-2} e $\mu = 0,05, 0,15$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

Os gráficos de Pareto da remoção e mineralização do DEP em meio de NaCl confirmaram que a densidade de corrente e a força iônica do eletrólito suporte, nos níveis estudados, foram variáveis significativas no processo de degradação, como é apresentado na Figura 20a e 21a.

Para o gráfico de Pareto da remoção do DEP, em meio de Na₂SO₄, observou-se que apenas a força iônica do eletrólito suporte foi a variável significativa no processo de degradação, como se mostra na Figura 20b. Ao analisar a variável resposta de porcentagem de mineralização, ambas as variáveis estudadas foram significativas para o processo, como é apresentado na Figura 21b.

Os cromatogramas obtidos para cada eletrólito suporte no ponto ótimo são apresentados na Figura 22. Desta maneira pode se observar a diminuição da área do pico cromatográfico referente ao DEP através do tempo de eletrólises e a possível formação de produtos de degradação, devido ao surgimento de novos picos nos cromatogramas. Foi observada maior diminuição na área dos picos referente à concentração de DEP nos cromatogramas referentes a degradação em meio de cloreto, entretanto, foi observada maior formação de subprodutos nos cromatogramas referentes a degradação em meio de sulfato (Figura 22b), o qual poderá ser verificado utilizando CLAE-MS.

Considerando que o melhor eletrólito suporte neste estudo foi o NaCl, foram realizados estudos cinéticos da degradação de DEP neste meio para avaliar o efeito da concentração de NaCl e da densidade de corrente. Na Figura 23 pode se observar o decaimento da concentração de DEP em função do tempo para todas as densidades de corrente e as concentrações de NaCl, o qual se acentua para maiores densidades de corrente e concentrações do eletrólito suporte. Ao fazer os gráficos de $\ln(C_t/C_0)$ em função do tempo de eletrólise como se mostra na Figura 24, pode-se observar que este decaimento obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem. As reações desta natureza podem ser descritas pela seguinte equação:

$$\frac{dC_t}{dt} = -kC_t \quad (12)$$

onde C_t corresponde à concentração de DEP no tempo t e k é a constante de velocidade para a oxidação do DEP (XU *et al.*, 2007).

Figura 20 - Gráficos de Pareto da remoção do DEP em meio de (a) NaCl e (b) Na₂SO₄.

Fonte: Autoria própria.

Figura 21 - Gráficos de Pareto da mineralização do DEP em meio de (a) NaCl e (b) Na₂SO₄.

Fonte: Autoria própria.

Figura 22 - Cromatogramas obtidos na melhor condição de degradação do DEP em meio de (a) NaCl e (b) Na_2SO_4 ($j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$), sendo: (—) solução inicial de DEP ($100,30 \text{ mg L}^{-1}$), (—) 5, (—) 10, (—) 15, (—) 20, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 80, (—) 100 e (—) 120 min.

(a)

(b)

Fonte: Autoria própria.

Figura 23 - Decréscimo relativo da concentração de DEP em (a) 0,05 mol L⁻¹ e (b) 0,15 mol L⁻¹ de NaCl a diferentes densidades de corrente: (●) 5, (●) 10, (●) 20, (●) 30 e (●) 40 mA cm⁻².

Fonte: Autoria própria.

Figura 24 - Velocidade de degradação do DEP em 0,15 mol L⁻¹ de NaCl e $j = 20$ mA cm⁻².

Fonte: Autoria própria.

A partir dos gráficos de $\ln C_t/C_0$ em função do tempo foi possível determinar as constantes de velocidade da reação de oxidação do DEP para diferentes densidades de corrente e concentrações de NaCl. Na Figura 25 é apresentada a relação linear entre a constante de velocidade e a densidade de corrente, na qual se pode observar que os valores das constantes cinéticas aumentam em função da densidade de corrente e a concentração do eletrólito suporte, já que a quantidade de espécies de cloro ativo aumenta e, por conseguinte, aumenta a remoção do composto orgânico.

Para avaliar o processo eletroquímico como tratamento, foi determinado o consumo energético para todas as degradações em meio de NaCl e Na₂SO₄, pois de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), para os casos onde a degradação de uma substância apresenta cinética de primeira ordem ou pseudo-primeira ordem, é possível calcular a energia por ordem (E_{EO}), a qual é definida por Bolton *et al.* (2001) como “a energia em quilowatts-hora (kWh) necessária para reduzir a concentração de um contaminante C em uma ordem de grandeza em 1 m³ de água ou ar contaminado”.

$$E_{EO} = \frac{P_{el} \cdot t}{V \cdot \log\left(\frac{C_i}{C_f}\right)} \quad (13)$$

onde P_{el} é a potência elétrica em kW, t é o tempo em horas, V é o volume da solução em m³ e C_i e C_f são as concentrações inicial e final da substância de interesse.

A Figura 26 demonstra que quanto maior a densidade de corrente, e menor concentração de eletrólito suporte, maior será o consumo energético para a degradação do DEP. Assim, obtiveram-se menores valores para as degradações do DEP em meio de NaCl (Figura 26a), já que as espécies oxidantes eletrogeradas apresentam maior eficiência em comparação com as espécies geradas pelo Na₂SO₄.

Através dos valores obtidos das porcentagens de mineralização, utilizando-se ambos os eletrólitos suporte (Tabela 4 e 5), observa-se que não há uma diferença significativa utilizando-se as densidades de corrente de 25 e 40 mA cm⁻². Como, dito anteriormente, quanto maior a densidade de corrente, maior o consumo energético. Assim, optou-se em fixar as condições utilizadas no ponto central ($j=25$ mA cm⁻² e $\mu=0,15$ mol L⁻¹) como sendo a melhor condição experimental para esta pesquisa, pois possui uma melhor relação mineralização/custo energético.

Figura 25 - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem em função da densidade de corrente para concentrações de (●) 0,05 mol L⁻¹ e (●) 0,15 mol L⁻¹ de NaCl.

Fonte: Autoria própria.

Figura 26 - Energia por ordem em função da densidade de corrente em (a) NaCl e (b) Na₂SO₄ a diferentes μ : (●) 0,05, (●) 0,15 e (●) 0,5 mol L⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

Para finalizar, foi realizada a identificação dos intermediários e os produtos finais da degradação do dietil ftalato em meio de NaCl e Na₂SO₄ por CLAE-MS se baseando em outros estudos publicados na literatura.

Inicialmente, foi analisada uma solução de DEP 1 mg L⁻¹, na qual se encontrou o íon molecular de massa/carga (m/z) igual a 223, correspondente à massa molecular do DEP, o pico base de m/z 149 assignado à espécie protonada do anidrido ftálico (2-benzofuran-1,3-dione), o qual é característico da fragmentação dos ftalatos, e o íon molecular m/z 177 que corresponde ao aduto do anidrido ftálico com C(2)H(5)(+) que é obtido durante a fragmentação do DEP (YING, 2005). A Figura 27 apresenta o respectivo espectro de massas.

Para os intermediários foram coletadas amostras de 30 min para o NaCl e 45 min para o Na₂SO₄ na melhor condição de degradação ($j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Realizou-se o monitoramento dos íons moleculares m/z 149 e 177 para ambas amostras, pois são característicos da fragmentação do DEP. Além de identificar o íon molecular m/z 239 na amostra de Na₂SO₄ correspondente ao dietil 3-hidroxiftalato (Figura 28) (TAY; RAHMAN; ABAS, 2011). Os espectros de massas de ambas amostras são apresentados na Figura 29 e 30.

Para completar as análises por CLAE-MS, foram analisadas as soluções finais das degradações em ambos os eletrólitos suporte. No espectro de massas da degradação em Na₂SO₄ foram identificados os íons moleculares de m/z 149 e 177, enquanto que na amostra de NaCl não foi detectado nenhum dos íons procurados.

Huang, Chen (2009) e Jung *et al.* (2010) também detectaram o íon molecular m/z 177 na degradação do DEP por fotocatalise com TiO₂ e ozonização, respectivamente. Do mesmo modo, o íon molecular m/z 149 foi detectado por Li *et al.* (2010) utilizando um ânodo de diamante dopado com boro. O íon molecular m/z 239 foi detectado por Tay, Rahman e Abas (2011) na degradação do DEP por processo Fenton.

Figura 27 - Espectro de massas da solução inicial de DEP (1 mg L⁻¹).

Fonte: Autoria própria.

Figura 28 - Fórmula estrutural do dietil 3-hidroxiftalato.

Fonte: NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (NCRI), 2007.

Figura 29 - Análise CLAE-MS da amostra de 30 min de degradação em meio de NaCl ($j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$): (a) Íons extraídos de m/z 223, 177 e 149; (b) Espectro de massas dos íons m/z 177 e 149.

(a)

(b)

Fonte: Autoria própria.

Figura 30 – Análise CLAE-MS da amostra de 45 min de degradação em meio de Na_2SO_4 ($j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$): (a) Íons extraídos m/z 239, 223, 177 e 149; (b) Espectro de massas dos íons m/z 177 e 149.

(a)

(b)

Fonte: Autoria própria.

Figura 31 - Fragmentação característica do DEP.

Fonte: Adaptação de HESSE; MEIER; ZEEH, 2008.

Xu *et al.* (2007) observaram que o radical hidroxila formado no processo UV/ H_2O_2 promove a degradação do DEP através da cadeia alifática em vez de no anel aromático. Portanto, pode se observar que neste estudo foi seguida a mesma rota de degradação do DEP.

O íon mais abundante nos espectros de massas dos ésteres de ftalato é o íon de m/z 149, pois é o resultado de uma reação do tipo ônio, na qual ocorre a saída de um grupo etoxi, m/z 177 (I), através de uma ciclização α -clivagem. Assim, sob a influência do segundo grupo etoxycarbonilo adjacente (*o*-posicionado) ao íon isomérico (II), transfere a carga desde o grupo carbonilo carregado para o *o*-átomo do éster. Finalmente, o íon 149 (III) é produzido por uma transferência de hidrogênio do resíduo alquila ao *o*-átomo (HESSE; MEIER; ZEEH, 2008). Na Figura 31 é apresentada a fragmentação característica do DEP.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

O uso de um eletrodo ADE de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ permitiu a degradação seletiva do dietil ftalato através do mecanismo de oxidação “ativa”, onde foi favorecida a formação de sub-produtos tanto em meio de NaCl como em meio de Na_2SO_4 .

Através do planejamento experimental foi possível estudar o efeito da densidade de corrente, concentração e natureza do eletrólito para determinar a melhor condição de degradação do dietil ftalato em NaCl e Na_2SO_4 por meio dos gráficos de superfície de resposta, obtendo-se melhores resultados de remoção e mineralização com uso das maiores densidades de corrente e na presença de altas concentrações de eletrólito suporte ($j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\mu = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

O processo de degradação do DEP em meio de NaCl foi mais eficiente do que em Na_2SO_4 . Dessa maneira, se obteve remoção de 63,2 % e mineralização de 63,9 % em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl e densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} , enquanto que para Na_2SO_4 ($\mu = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e 40 mA cm^{-2} foi removido 51,3 % e mineralizado 53,0 % de DEP.

O decréscimo da concentração de DEP obedeceu uma cinética de pseudo-primeira ordem. Assim, com o aumento tanto da densidade de corrente como da concentração de eletrólito suporte, se obtiveram maiores valores de constantes cinéticas.

O consumo energético para os experimentos de degradação do DEP aumentou conforme aumentou a densidade de corrente e diminuiu a concentração do eletrólito suporte. Segundo os resultados de consumo energético e das porcentagens de mineralização, a condição de degradação com melhor relação mineralização/custo energético foi usando uma densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} e uma força iônica de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

A degradação eletroquímica do DEP em meio de Na_2SO_4 apresentou um maior consumo energético do que em NaCl . Assim, se obteve um consumo de $14,83 \text{ kW h m}^{-3}$ para Na_2SO_4 com uma força iônica de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} , enquanto que para o NaCl foi de $7,21 \text{ kW h m}^{-3}$ nas mesmas condições.

Nos mecanismos de degradação do dietilftalato em meio de NaCl e Na_2SO_4 , se identificaram dois intermediários para cada eletrólito tendo em comum o íon molecular de m/z 177 correspondente ao aduto do anidrido ftálico com $\text{C}(2)\text{H}(5)(+)$. Os outros íons moleculares identificados foram o m/z 149 para NaCl e m/z 239 para Na_2SO_4 , os quais são assignados ao anidrido ftálico protonado e ao dietil 3-hidroxiftalato respectivamente.

Após o processo de degradação só foi possível identificar os produtos de degradação em meio de Na_2SO_4 , identificando-se os íons moleculares de m/z 149 e 177. Estes íons foram os mesmos detectados como intermediários da degradação em meio de NaCl . Assim o mecanismo de degradação do DEP acontece através da cadeia alifática, no qual ocorre a saída de um resíduo alcoxi m/z 177 e é produzido o íon m/z 149.

O sistema eletroquímico composto pelo eletrodo comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em uma célula do tipo filtro-prensa, apresentou uma boa eficiência de remoção e mineralização na degradação do DEP na presença de íons de cloro ativo, oferecendo uma possibilidade de tratamento de águas residuais das indústrias que usam o DEP como matéria prima.

Perspectivas futuras

Considerando a importância de estudo da degradação de ftalatos devido ao seu impacto no meio ambiente e na saúde humana, e a partir dos resultados do presente trabalho e das suas conclusões, podem ser propostos os seguintes tópicos para a extensão deste estudo:

- Acoplamento da radiação UV e ultrassônica ao processo eletroquímico utilizando ADE e DDB em uma célula do tipo filtro-prensa para a degradação do DEP;
- Acoplamento do processo eletroquímico a reações Fenton e foto-Fenton em uma célula do tipo filtro-prensa para a degradação do DEP;
- Avaliação da toxicidade dos produtos de degradação do DEP;
- Estudo da viabilidade da aplicação destes processos em matrizes reais;
- Desenvolvimento de um reator tipo filtro prensa com eletrodos ADE para tratamento de efluentes das indústrias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BASHIR, M.J.K.; LIM, J.W.; AZIZ, S.Q.; AMR, S.S.A. Electrochemical oxidation process contribution in remediating complicated wastewaters. In: AZIZ, H. A., MOJIRI, A. (Ed.). **Wastewater Engineering: Advanced wastewater treatment system**. Penang: International Journals of Scientific Research Publications, 2014. p. 81-91.

BOFATTI, F.; FERRO, S.; LAVEZZO, F.; MALACARNE, M.; LODI, G.; DE BATTISTI, A. Electrochemical incineration of glucose as a model organic substrate. II. Role of active chlorine mediation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 2, p. 592-596, 2000. Doi: 10.1149/1.1393238.

BOLTON, J.R.; BIRCHER, K.G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C.A. Figures of merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric and solar driven systems (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 627-637, 2001.

BRADLEE, C. A.; THOMAS, P. Aquatic Toxicity of Phthalates Esters. In: STAPLES, C. A. (Ed.) **The handbook of environmental chemistry: Phthalate esters**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. v. 3Q, p. 265-298.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. ANVISA. Resolução n° 105 de 19 de maio 1999. **Diário Oficial da União**, Brasília, 20 de maio 1999. Seção 1, p. 20.

BREAST CANCER & THE ENVIRONMENT RESEARCH CENTERS (BCERD). **Fact Sheets on PHTHALATES: Early life exposure and breast cancer risk in later years**. San Francisco, 2007. p. 21 – 30.

CARDARELLI, F. **Materials handbook: A concise desktop reference**. London: Springer-Verlag, 2008. 1339 p.

CHEMSPIDER: Search and share chemistry. **Chemical structure: Diethyl phthalate**. London, 2015b. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.13837303.html>>. Acesso em: 8 fev. 2016.

CHEMSPIDER: Search and share chemistry. **Chemical structure: Phthalate**. London, 2015a. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.158278.html>>. Acesso em: 8 fev. 2016.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11-41, 2004. Doi: 10.1016/j.seppur.2003.10.006.

CHIANG, L.C.; CHANG, J. E.; WEN, T. C. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 671-678, 1995. Doi: 10.1016/0043-1354(94)00146-X.

CLARA, M.; WINDHOFER, G.; HARTL, W.; BRAUN, K. SIMON, M.; GANS, O.; SCHEFFKNECHT, C.; CHOVANEC, A. Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 78, p. 1078 – 1084, 2010. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.12.052.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994. Doi: 10.1016/0013-4686(94)85175-1.

COMNINELLIS, C.; CHEN, G. **Electrochemistry for the environment**. New York: Springer. 2010. 562 p.

DEBORDE, M.; VON GUNTEN, U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-kinetics and mechanisms: a critical review. **Water Research**, v. 42, n. 1-2, p. 13-51, 2008. Doi: 10.1016/j.watres.2007.07.025.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: Editora da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – EdiPUCRS, 2007. 60 p.

EVANS, C.; BRUNDLE, R.; WILSON, S. **Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, interfaces, thin films**. Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1992. 751 p.

GOMES, L.; MIWA, D.W.; MALPASS G.R.P.; MOTHEO, A.J. Electrochemical degradation of the dye reactive Orange 16 using electrochemical flow-cell. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 7, p. 1299-1306, 2011. Doi: 10.1590/S0103-50532011000700015.

HARRIS, C. A.; SUMPTER, J. P. The endocrine disrupting potencial of phthalates. In: METZLER, M. (Ed.). **The Handbook of environmental chemistry**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. v. 3L, p. 169-198.

HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B. **Spectroscopic methods in organic**. Tradução de Georg Thieme Verlag. 6 ed. Wemding: Appl GmbH, 2008. 453 p.

HUANG, W.B.; CHEN, C.Y. Photocatalytic degradation of diethyl phthalate (DEP) in water using TiO₂. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 207, n. 1, p. 349-355, 2009. Doi: 10.1007/s11270-009-0141-6.

JUNG, Y.J.; OH, B.S.; KIM, K.S.; KOGA, M.; SHINOHARA, R.; KANG, J.W. The degradation of diethyl phthalate (DEP) during ozonation: oxidation by-products study. **Journal of Water and Health**, v. 8, n. 2, p. 290-298, 2010. Doi: 10.2166/wh.2009.301.

KAPANEN, A.; STEPHEN J.R.; BRÜGGEMANN J.; A. KIVIRANTA; WHITE, D.C.; ITÄVAARA, M. Diethyl phthalate in compost: Ecotoxicological effects and response of the microbial community. **Chemosphere**, v. 67, p. 2001 – 2209, 2007. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.12.023.

KLAMKLANG, S.; VERGNES, H.; PRUKSATHON, K.; DAMRONGLERD, S.

Electrochemical incineration of organic pollutants for wastewater treatment: Past, present and prospect. In: PUZYN, T. (Ed.) **Organic pollutants ten years after the Stockholm convention: Environmental and analytical update**. Rijeka: InTECH, 2012. p. 365-382.

LI, G. Degradation of tetracycline by electrochemical oxidation using dimensionally stable anode: In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY AND ENVIRONMENT TECHNOLOGY, 3., 2009, Guilin. **Anais ... Guangxi**, 2009. p. 2069-2072. Doi: 10.1109/ICEET.2009.526.

LI, H.; ZHU, X.; JIANG, Y.; NI, J. Comparative electrochemical degradation of phthalic acid esters using boron-doped diamond and Pt anodes. **Chemosphere**, v. 80, n. 8, p. 845-851, 2010. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.06.006.

LIANG, D.-W.; ZHANG, T.; FANG, H. H. P.; HE, J. Phthalates biodegradation in the environment. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 80, p. 183 - 198, 2008. Doi: 10.1007/s00253-008-1548-5.

LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; SHORE, L.; WENZEL, A. Endocrine disruptors in the environment - (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 75, n. 5, p. 631-681, 2003.

MAILHOT, G.; SARAHA, M.; LAVEDRINE, B.; CÁCERES, J.; MALATO, S. Fe(III)-solar light induced degradation of diethyl phthalate (DEP) in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 49, n. 6, p. 525-532, 2002. Doi: 10.1016/S0045-6535(02)00418-6.

MALPASS, G.R.P.; MIWA, D.W.; SANTOS, R.L.; VIEIRA, E.M.; MOTHEO, A.J. Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl. **Environmental Chemistry Letters**, v. 10, n. 10, p. 177-182, 2012. Doi: 10.1007/s10311-011-0340-4.

MALVEDA, M.; LIU, S.; PASSARARAT, S.; SESTO, B. Plasticizers. In: Chemical economics handbook. New York: IHS Inc., 2015. Disponível em: <<https://chemical.ihs.com/CEH/Public/Reports/576.0000>>. Acesso em: 9 fev. 2016.

MANSOURI, L.; BOUSSELMI, L. Degradation of diethyl phthalate (DEP) in aqueous solution using TiO₂/UV process. **Desalination and Water Treatment**, v. 40, n. 1-3, p. 63-68, 2012. Doi: 10.1080/19443994.2012.671142.

MEDELLIN-CASTILLO, N.; OCAMPO-PÉREZ, R.; LEYVA-RAMOS, R.; SANCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; MÉNDEZ-DÍAZ, J.D. Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ and O₃/activated carbon). **Science of the Total Environment**, v. 442, n.1, p. 26-35, 2013. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.10.062.

MIWA, D.W.; MALPASS, G.R.P.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A.J. Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes. **Water Research**, v. 40, n. 17, p. 3281-3289, 2006. Doi: 10.1016/j.watres.2006.06.033

NA, S.; AHN, Y.G.; CUI, M.; KHIM, J. Significant diethyl phthalate (DEP) degradation by combined advanced oxidation process in aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 101, n. 30, p. 104-110, 2012b. Doi: 10.1016/j.jenvman.2012.01.028.

NA, S.; JINHUA, C.; CUI, M.; KHIM, J. Sonophotolytic diethyl phthalate (DEP) degradation with UVC or VUV irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 1094-1098, 2012a. Doi: 10.1016/j.ultsonch.2011.10.004.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (NCRI). **PUBCHEM Open Chemistry Database**: Diethyl 3-hydroxyphthalate. Bethesda, 2007. Disponível em: <<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/20040839>>. Acesso em: 8 fev. 2016.

OH, B.S.; JUNG, Y.J.; OH, Y.J.; YOO, Y.S.; KANG, J.W. Application of ozone, UV and ozone/UV processes to reduce diethyl phthalate and its estrogenic activity. **Science of the Total Environment**, v. 367, n. 2-3, p. 681-693, 2006. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.02.051.

PEREIRA FILHO, E.R. **Planejamento fatorial em química**: Maximizando a obtenção de resultados. São Carlos: Editora da Universidade Federal São Carlos EdUFSCar, 2015. 88 p.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J.G.; SWAIN, G.M. Electrochemistry and the environment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.24, n. 11, p. 1077-1091, 1994. Doi: 10.1007/BF00241305.

ROGERS, H. R. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. **Science of The Total Environment**, v. 185, n. 1, p. 3-26, 1996. Doi: 10.1016/0048-9697(96)05039-5.

ROSSI, A.; ALVES, V.A.; DA SILVA, L.A.; OLIVEIRA, M.A.; ASSIS, D.O.S.; SANTOS, F.A.; MIRANDA, R.R.S. Electrooxidation and inhibition of the antibacterial activity of oxytetracycline hydrochloride using a RuO₂ electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 3, p. 329-337, 2009. Doi: 10.1007/s10800-008-9676-2.

SANTAMARTA, J. A ameaça dos disruptores endócrinos. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**. v. 2, n. 3, p. 18-29, 2001.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de química analítica**. Tradução de Robson Mendes Matos. 9. ed. Rio de Janeiro: Cengage Learning Editores, S.A., 2015. 950 p.

SOMPORNPAILIN, D.; SIRIPATTANAKUL-RATPUKDI, S.; VANGNAI, A. S. Diethyl phthalate degradation by the freeze-dried, entrapped *Bacillus subtilis* strain 3C3. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 91 p. 138-147, 2014. Doi: 10.1016/j.ibiod.2014.004.

- SOUZA, F.L.; AQUINO, J.M.; MIWA, D.W; RODRIGO, M.A.; MOTHEO, A.J. Electrochemical degradation of dimethyl phthalate ester on a DSA® electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n.3, p. 492-501, 2014. Doi: 10.5935/0103-5053.20140007.
- STIRTON, R. Phthalic acids. **Encyclopedia of Chemical Technology**, v. 10, p. 596 – 597, 1953.
- TAY, K.S.; RAHMAN, N.A.; ABAS, M.R.B. Fenton degradation of dialkylphthalates: products and mechanism. **Environmental Chemistry Letters**, v. 9, n. 4, p. 539-546, 2011. Doi: 10.1007/s10311-011-0317-3.
- TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica**. São Paulo: EDUSP, 1998. 220 p.
- TURRO, E.; GIANNIS, A.; COSSU, R.; GIDARAKOS, E.; MANTZAVINOS, D.; KATSAOUNIS, A. Reprint of: Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DAS electrodes. **Journal of Hazardous Material**, v. 207-208, p. 73-78, 2012. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.083.
- U.S. DEPARTMENT OF LABOR (DOL). Dimethyl Phthalate (DMP) / Diethyl Phthalate (DEP) / Dibutyl Phthalate (DBP) / Di-2-Ethylhexyl Phthalate (DEHP) / Di-n-Octyl Phthalate (DNOP). In: Occupational Safety & Health Administration (OSHA). Washington D.C., 1994. Disponível em: <<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org104/org104.html>>. Acesso em: 9 fev. 2016.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Phthalates: Toxicity and Exposure Assessment for Children's Health (TEACH) Chemical Summary**. Genebra, 2003. 25 p.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Special report on environmental endocrine disruption: An effects assessment and analysis**. Washington, D.C., 1997. 120 p.
- VAZQUEZ-GOZMEZ, L.; BATTISTI, A.; FERRO, S.; CERRO, M.; REYNA, S.; MARTÍNEZ-HUILTE, C.A.; QUIROZ, M.A. Anodic oxidation as green alternative for removing diethyl phthalate from wastewater using Pb/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 40, n. 4, p. 408-415, 2012. Doi: 10.1002/clen.201000357.
- VISCO, G.; CAMPANELLA, L.; NOBILI, V. Organic carbons and TOC in water: An overview of the international norm for its measurements. **Microchemical Journal**, v. 79, n. 1-2, 2005. Doi: doi:10.1016/j.microc.2004.10.018.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Diethyl Phthalate: Concise International Chemical Assessment Document Series No. 52**. Genebra, 2003. 43 p.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors**. Genebra, 2002. Cap. 1, p. 1-3. Disponível em: < bit.ly/1yiXHvy>. Acesso em: 9 fev. 2016.

XU, B.; GAO, N.Y.; SUN, X.F.; XIA, S.J.; RUI, M.; SIMONNOT, M.O.; CAUSSERAND, C.; ZHAO, J.F. Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H₂O₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 1, p. 132-139, 2007. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.026.

YANG, G.P.; ZHAO, X.K.; SUN, X.J.; LU, X.L. Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 126, n. 1-3, p. 112-118, 2005. Doi:10.1016/j.jhazmat.2005.06.014.

YING, G. Chromatographic Analysis of endocrine disrupting chemicals in the environment. In: NOLLET, L. M. L. **Chromatographic analysis of the environment**. 3. ed. Boca Raton: CRC, 2005. v. 3, p. 1241 – 1252.

ZERADJANIN, A. R.; MANTIA, F.; MASA, J.; SCHUHMANN, W. Utilization of the catalyst layer of dimensionally stable anodes-interplay of morphology and an active surface area. **Electrochimica Acta**, v. 82, p. 408-414, 2012. Doi: 10.1016/j.electacta.2012.04.101.