



Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Instituto de Química de Araraquara

Eletroanálise e oxidação fotoeletrocatalítica dos disruptores endócrinos bisfenol A e nonilfenol sobre eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ auto- organizados

Michelle Fernanda Brugnera Dissertação apresentada ao Instituto de Química de Araraquara como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química

> Prof^a. Dr^a. Maria Valnice Boldrin Orientadora

Araraquara 2009

MICHELLE FERNANDA BRUGNERA

Eletroanálise e oxidação fotoeletrocatalítica dos disruptores endócrinos bisfenol A e nonilfenol sobre eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ auto- organizados

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de Araraquara como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Valnice Boldrin

Araraquara 2009

FICHA CATALOGRÁFICA

B891e	Brugnera, Michelle Fernanda Eletroanálise e oxidação fotoeletrocatalítica dos disruptores endócrinos bisfenol A e nonilfenol sobre eletrodo de nanotubos de Ti/TiO ₂ auto- organizados / Michelle Fernanda Brugnera. – Araraquara : [s.n], 2009 141 f. : il.				
	Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Maria Valnice Boldrin				
	 Química analítica. 2. Eletroanalítica. 3. Fotoeletrocatálise. Disruptores endócrinos. I. Título. 				

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

Г

MICHELLE FERNANDA BRUGNERA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraguara, 22 de junho de 2009.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^a Maria Valnice Boldrin (Orientadora) Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Valdir Souza Ferreira Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – UFMS, Campo Grande – MS

Maino Bertoth

Prof. Dr. Mauro Bertotti Instituto de Química – USP, São Paulo

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Florisvaldo e Isabel pelo amor, compreensão, carinho e que sempre me apoiaram nos momentos de decisão. E ao quais honro pelo esforço de formarem dois filhos na faculdade, permtindo-lhes condições de galgar êxito na sociedade letrada.

Ao meu irmão Danilo pelo apoio e carinho dado mesmo estando distante.

Á minha ávo materna Umbelina, que sempre me ensinou desde pequena a acreditar nos sonhos e correr atrás deles.

A todos aqueles que acreditam que a ousadia e o erro são caminhos para as grandes realizações.

AGRADECIMENTO

A Deus, por iluminar meus caminhos e dar a força suficiente pra que eu conseguisse chegar até aqui.

A Prof^a. Dra. Maria Valnice Boldrin, orientadora desta dissertação, por todo empenho, sabedoria, compreensão, discussões e, por acreditar que eu seria capaz e sempre me incentivar.

Aos meus pais e meu irmão por acreditar em mim, sempre me apoiar e me dar os alicerces os quais me possibilitaram chegar até aqui.

Ao meu irmão e a minha cunhada Maíra pelo auxílio e companherismo constante, mesmo a distância.

Aos meus amigos, principalmente Priscila, Thiago, Lívia e Carol por sempre estarem ao meu lado nas horas boas e nas horas mais difíceis, dando o apoio necessário. Muito obrigada, com vocês juntos tudo se tornou mais fácil e divertido.

As meninas do laboratório Paulinha e Elaine (Cunhada) por sempre estarem dispostas a ajudar e suportar todos meus "surtos", pela grande amizade e companherismo. Obrigada meninas, é muito bom estar como vocês!!! Ao Marcelo (IC) pelos bons momentos de descontração.

Ao Magno que me ajudou muito no desenvolvimento dessa dissertação, sempre tirando minhas dúvidas, dando conselhos e forças para que eu seguisse em frente.

A Daniela que me orientou na iniciação científica, me ensinando a dar os primeiros passos na pesquisa.

A todos os integrantes do grupo de eletroanalítica pela convivência, discussões e momentos de descontração.

Ao programa de pós-graduação que permitiu que esta dissertação fosse desenvolvida.

A todos os funcionários do IQ ajudaram diretamente ou indiretamente no desenvolvimento dessa dissertação.

A CAPES, pela bolsa concedida.

Enfim, a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução dessa Dissertação de Mestrado.

"A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original." [Albert Einstein]

> "Não diga que a canção está perdida Tenha fé em Deus, tenha fé na vida Tente outra vez." [Barão Vermelho]

"O que sabemos é uma gota, o que não sabemos é um oceano." [Isaac Newton]

RESUMO

O presente trabalho propõe um método eletroanalítico para determinação dos disruptores endócrinos bisfenol A e nonilfenol em meio micelar utilizando-se eletrodos de carbono vítreo (ECV) e eletrodos de carbono impresso (ECI). Estes disruptores endócrinos têm levantado grande preocupação pois podem promover alterações no sistema endócrino e nível hormonal de humanos, além de sérios efeitos adversos nos organismos aquáticos, mesmo em baixas concentrações. A oxidação do grupo fenólico nos compostos BPA e NP ocorre em potencial 0,42 e 0,56 V, respectivamente em eletrodo de carbono vítreo e em 0,29 e 0,25V para eletrodo de carbono impresso. Curvas voltamétricas obtidas na presença de surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) têm mostrado maior intensidade de corrente, curvas melhores definidas e minimização dos efeitos de envenenamento da superfície do eletrodo provocado pela adsorção do produto oxidado. Usando-se as melhores condições otimizadas para a determinação de BPA: eletrólito suporte tampão BR pH 8, relação [CTAB]/[BPA] = 2:1 (mol L⁻¹), com os parâmetro de VOQ: f = 60 Hz, $\Delta E_s = 6$ mV e $E_{sw} = 50$ mV e para NP : eletrólito suporte tampão BR pH 11, relação [CTAB]/[NP] = 1:2 (mol L⁻¹), com os parâmetro de VOQ: f = 80 Hz, $\Delta E_s = 6$ mV e $E_{sw} = 50$ mV, construiu-se as curvas analíticas para BPA no intervalo de 1×10^{-6} a 1×10^{-5} mol L⁻¹, obtendo-se os limites de detecção e quantificação 7,1×10⁻⁷ e 2,4×10⁻⁷ mol L⁻¹, respectivamente, em ECV e no intervalo de 3×10⁻⁷ a $5x10^{-6}$ mol L⁻¹, com LD= 1,1x10⁻⁷ mol L⁻¹ e LQ= 3,7x10⁻⁷ mol L⁻¹ em ECI. Para NP a curva construida utilizando-se ECV apresentou uma relação linear entre 1×10^{-9} e 1×10^{-7} mol L⁻¹, LD= $9,0x10^{-10}$ mol L⁻¹ e LQ= $2,9x10^{-9}$ mol L⁻¹ e em ECI uma relação linear entre $1x10^{-9}$ e $4x10^{-7}$ mol L⁻¹, LD= 1,0x10⁻⁹ mol L⁻¹ e LQ= 3,3x10⁻⁹ mol L⁻¹. O método proposto foi aplicado na determinação desses em águas de rio e esgoto sem tratamento prévio e os resultados foram bastante satisfatórios. Um método cromatográfico de CLAE/DAD também foi otimizado para determinação desses compostos. As melhores condições cromatográficas foram obtidas utilizando-se acetonitrila/ água como fase móvel e vazão de 0,8 mL min⁻¹. Para o BPA a melhor proporção de FM foi 50:50 (v/v) e construiu-se uma curva analítica no intervalo de $5,0x10^{-8}$ a $5,0x10^{-5}$ mol L⁻¹, com LD= $9,9x10^{-8}$ mol L⁻¹ e LQ= $3,3x10^{-7}$ mol L⁻¹. A melhor fase móvel para NP foi ACN/H2O 87:13 (v/v), para a qual uma curva analítica foi construída no intervalo de 7,5x10⁻⁷ a 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹, LD= 1,1x10⁻⁷ mol L⁻¹ e LQ= 3,4 x10⁻⁷ mol L⁻¹. Os resultados de CLAE/DAD foram comparados com o método proposto e mostraram-se bastante concordantes entre si. Um novo método de tratamento destes compostos é proposto usando oxidação fotoeletrocatalítica com eletrodos nanotubulares de Ti/TiO₂. Estes eletrodos foram preparados por anodização eletroquímica de titânio em meio de fluoreto e os estudos de MEV e XRD mostraram a formação de nanotubos com 150 nm de diâmetro e a forma anatase. A degradação dos compostos foi acompanhada por espectrofotometria, medidas de remoção de carbono total e CLAE/DAD. A máxima degradação fotoeletrocatalítica foi obtida após 180 minutos de tratamento, de soluções 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹ dos disruptores endócrinos BPA e NP em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 6, sob irradiação UV e um potencial aplicado de 1,5 V. Nestas condições experimentais é possível obter 100% de mineralização para ambos os compostos. Eletrodos nanotubulares de Ti/TiO₂ dopados com prata também foram testados, entretanto, apresentaram resultados inferiores ao eletrodo não dopado, uma mineralização de 93,0% foi obtida para BPA e 80,8% para NP, o que indica que é necessário a otimização da proporção de dopante.

ABSTRACT

This paper proposed an electrochemical method for determination of endocrine disruptors bisphenol A and nonylphenol in micellar media using glassy carbon (GCE) and screen printed electrodes (SPE). This endocrine disruptors can promote changes in the endocrine system and hormone levels in humans, and serious adverse effects on aquatic organisms, even at low concentrations. The oxidation of phenolic group of this compounds BPA and NP occurs in potential at 0.42 and 0.56 V, respectively in ECV and at 0.29 and 0.25 V in SP. The hydrophobic film of CTAB positively charged on the electrode surface promotes both preconcentration of NP and acts as antifouling agent facilitating the removal of its oxidized product that usually passivates the electrode surface. Using the best experimental conditions for BPA: B-R buffer pH8, ratio of $[CTAB]/[BPA] = 2:1 \pmod{L^{-1}}$, parameters SWV: f = 60Hz, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$ and $E_{sw} = 50 \text{ mV}$ and for NP: B-R buffer pH 11, ratio of [CTAB]/[NP] = 1:2 (mol L⁻¹), parameters SWV: f = 80 Hz, $\Delta E_s = 6$ mV e $E_{sw} = 50$ mV, the linear calibration graphs were constructed for BPA from 1.0×10^{-6} to 1.0×10^{-5} mol L⁻¹ with detection limit of 7.1×10^{-7} mol L⁻¹ and quantification of 2,4 x10⁻⁷ mol L⁻¹ in GCE and from 3.0x10⁻⁷ to 5.0x10⁻⁶ mol L⁻¹, with LOD= 1.1×10^{-7} mol L⁻¹ and LOQ= 3.7 $\times 10^{-7}$ mol L⁻¹ in SPE. For NP the linear calibration graphs were constructed from 1.0×10^{-9} to 1.0×10^{-7} mol L⁻¹, LOD= 9.0×10^{-10} mol L⁻¹ and LOQ= 2.9×10^{-9} mol L⁻¹ in GCE and from 1.0×10^{-9} to 4.0×10^{-7} mol L⁻¹, LOD= 1.0×10^{-9} mol L⁻¹ and LOQ= 3.3×10^{-9} mol L⁻¹ in SPE. The electroanalytical method developed was applied for analysis of these compounds in river water and sewage without prior treatment and the results were very satisfactory. A chromatographic method HPLC/DAD was also developed for the determination of BPA and NP. The best conditions were established as mobile-phase acetonitrile/water and flow rate 0.8 mL min⁻¹. The best ratio acetonitrile/water for BPA was 50:50 (v/v), a linear calibration graph was constructed from 5.0×10^{-8} to 5.0×10^{-5} mol L⁻¹, which allowed a detection limit of 9.9 $\times 10^{-8}$ mol L⁻¹ and quantification of 3.3 x10⁻⁷ mol L⁻¹. The best mobile-phase for NP was acetonitrile/water 87:13 (v/v), a linear calibration graph was constructed from 7.5×10^{-7} to 1.0×10^{-5} mol L⁻¹, which allowed a LOD= 1.1×10^{-7} mol L⁻¹ and LOQ= 3.4 $\times 10^{-7}$ mol L⁻¹. The HPLC/DAD results were compared with proposed method and both are in agreement. The degradation of these compounds by photoelectrocatalytic oxidation were investigated self- organized TiO_2 nanotubes electrodes. This electrodes grown by anodization of Ti in electrolytes containing fluoride using applied potential of 20V during 50 h, which were characterized by XRD and SEM and showed average pore diameter from 150 nm and faces of anatase. The degradation was monitored by spectrophotometry, measurements of removal of total carbon rand HPLC / DAD. The best condition chosen was Na₂SO₄ 0.1 mol L^{-1} pH 6 as supporting electrolyte and applied potential of +1.5V versus Ag/AgCl under UV irradiation where a maximum degradation was obtained after 180 minutes of treatment. In this conditions is obtained approximately 100% of mineralization for both compounds. Silver doped Ti/TiO₂ nanotubes were also tested, however, showed results below the non-doped electrode, a mineralization of 93.0% was obtained for BPA and 80.8% for NP, which indicates that it is necessary to optimize the proportion of dopant. The degradation was monitored by spectrophotometry, measurements of removal of total carbon rand HPLC / DAD.

LISTA DE ABREVIAÇÕES

BPA- bisfenol A α-CD- 2- ciclodextrina CG/MS- Cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas CLAE/DAD- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de arranjo de diodo **CMC-** concentração micelar crítica COT- Carbono orgânico total CTAB- brometo de cetiltrimetilamônio **CVR-** carbono vítreo reticular **DEHP-** di-(2-etil-hexil)ftalo **DEs-** Disruptores Endócrinos **DES-** dietilestilbestrol DSS- dioctil sulfosuccianato de sódio e⁻ elétron E2- estradiol EE2- etinilestradiol E_{n} - potencial de pico ΔE_s - incremento de varredura de potencial E_{sw} - amplitude de pulso **ECI-** eletrodo de carbono impresso ECV- eletrodo de carbono vítreo EI- Eletrodo impresso *f*- freqüência HTAB- brometo de hexadeciltrimetilamônio **h**⁺- lacuna $I_{\rm p}$ - corrente de pico Kow- coeficiente de partição octanol / água LC-APCI-MS- Cromatografia Líquida com atmosfera de ionização química- espectrometria de massas LC-ESI-MS/MS- Cromatografia Líquida com ionização por eletrospray acoplada com detector massa/massa LD- limite de detecção LQ-limite de quantificação MSPD- dispersão em fase sólida MWCNT- multi-camadas de nanotubos de carbono NP- nonilfenol **NPEOs-** nonilfenois polietoxilados **OP-** octilfenol PCBs- bifenilas policloradas **POAs-** Processos Oxidativos Avançados Q_{ads}- carga de adsorção **SDS-** dodecil sulato de sódio SPE- extração em fase sólida Triton X- 4- octilfenol polietoxilato **VOQ-** Voltametria de Onda Quadrada

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Formação do agregado micelar: (A) monômeros (abaixo da CMC) e (B)
monômeros e micelas (acima da CMC)
Figura 2: Esquema representativo de uma partícula de um semicondutor. BV= banda de
valencia e BC= banda de condução
Figura 3: Representação esquematica de um sistema de reator fotoeletrocatálitico usando um semicondutor tipo n inicido por luz UV de λ <380 nm. (A) fotoanodo, (B) cátodo, (C)
48
Figura 4: Estrutura dos disruptores endócrinos: (a) bisfenol A, (b) nonifenol
voltamétricas. (C) contatos elétricos, (T) eletrodo de trabalho, (R) referência e (A) eletrodo enviliar
Eigure 6: Esqueme de rector fotoeletroestelítico: (1) fotoênede de Ti/TiO (2) rede de
Figura 6: Esqueina do feator fotoefetrocatantico. (1) fotoanodo de $11/110_2$, (2) fede de platina (auxiliar) (3) eletrodo de $\Delta g / \Delta g Cl_{1}$ (4) borbulbador (5) tubo de quartzo (6) saída de
H_0 (7) entrada de H_0 (8) lâmpada de H_0 125 W sem hulho
Figura 7 • Voltamogramas cíclicos com varreduras sucessivas para oxidação de 1 0x10 ⁴ mol
L^{-1} de BPA em tampão BR pH 6 sobre eletrodo de carbono vítreo. Velocidade de varredura= 100 mV s ⁻¹
Figura 8: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de carbono vítreo para eletrólito (a)
sem limpeza prévia do eletrodo. (b) após limpeza e (c) oxidação de BPA 2.5×10^{-5} mol L ⁻¹ .
Velocidade de varredura= 100 mV s^{-1}
Figura 9: Estrutura química dos surfactantes utilizados (a) DSS, (b) SDS, (c) Triton X e (d)
CTAB
Figura 10: Voltamogramas cíclicos obtidos sobre ECV em (a) solução tampão BR pH 6, contendo (b) $1,0x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de BPA e (c) b + 7,3 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de Triton X, (d) b + 7,3 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de SDS (c) b + 1 $x10^{-4}$ mol
$x_{10} \mod L^{-1} \det SDS$, (e) $b + 1x_{10} \mod L^{-1} \det DSS$, (f) $b + 7.3 \times 10^{-1} \mod L^{-1} \det CTAB$.
Velocidade de varredura= 100 mV s
Figura II : Eleito da adição de CTAB na intensidade do pico de oxidação de BPA 2,5X10 $mal L^{-1}$ am tampão foofato pIL 6 Darâmetros: f 60 Hz AE 2 mV a E 50 mV (2)
Figure 12: Influência do pH no potencial de pico (I) e na corrente de pico (II) na faixa de 20
a 12,0 para oxidação de BPA sobre eletrodo de carbono vítre. Parâmetros: $f=60$ Hz, $\Delta E_s=2$ mV e $E_{ss}=50$ mV
Figura 13: Voltamogramas de onda quadrada sucessivos obtidos para oxidação de 6.0×10^{-6}
mol L^{-1} de BPA em tampão BR pH 8.0 sobre ECV. Parâmetros VOO: $f = 60$ Hz. $\Delta E_{e} = 6$ mV e
E_{sw} = 50 mV. [CTAB]/[analito] 2:1
Figura 14: Voltamogramas cíclicos (a) e de onda quadrada (b) obtidos sobre ECV para
oxidação de BPA $2,5 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ em tampão fosfato pH 6, na ausência de CTAB.
Velocidade de varredura= 100 mV s ⁻¹ . Parâmetros VOQ: $f = 60$ Hz, $\Delta E_s = 2$ mV e $E_{sw} = 50$ mV.
Figura 15: Voltamogramas de onda quadrada (a) obtidos para oxidação de BPA 2,5x10 ⁻⁵ mol
L^{-1} em tampão BR pH 8 na presença de CTAB 5,0x10 ⁻⁵ mol L^{-1} variando-se a freqüências no
intervalo de 10 a 200 Hz e (b) relação entre <i>f</i> e corrente de pico. Parâmetros: $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e
$E_{sw} = 50 \text{ mV}.$
Figura 16: Voltamograma de onda quadrada (a) e influência da variação de ΔE_s sobre o
valores de corrente (b) para oxidação eletroquímica de BPA $2,5x10^{-3}$ mol L ⁻¹ em tampão BR
pH 8 na presença de CTAB 5,0x10° mol L ⁻¹ sobre ECV. Parâmetros: $f= 60$ HZ para BPA e
$E_{sw} = 50 \text{ mV}.$
Figura 17: Voltamograma de onda quadrada (a) e influência da variação de E_{sw} sobre os valores de corrente (b) para oxidação eletroquímica de 2,5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de BPA em tampão

BR pH 8 na presença de CTAB $5,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ sobre ECV. Parâmetros: f = 60 HZ para BPA Figura 18: (a) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para ECV, em solução de tampão BR pH 8,0, na presença de diferentes concentrações de BPA, aplicando as condições otimizadas, (b) comparação entre as curvas analíticas obtidas na presenca de CTAB (1) e na Figura 19: Voltamogramas de onda quadrada (a) obtidos para eletrodo de carbono impresso, em solução de tampão BR pH 8.0, na presença de diferentes concentrações de BPA, aplicando as condições otimizadas e (b) curva analítica obtida......73 Figura 20: Voltamogramas de onda quadrada (a) obtidos sobre ECV em amostras de água de rio fortificadas com $3,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ de BPA e adição de CTAB $6,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ e a curva de adição padrão (**b II - IV**), aplicando as condições otimizadas......74 Figura 21: Voltamogramas de onda quadrada (a) obtidos sobre ECI em amostras de água de rio fortificadas com 2,0x10⁻⁶ mol L⁻¹ de BPA e adição de CTAB 4,0 x10⁻⁶ mol L⁻¹ e a curva de Figura 22: Voltamogramas de onda quadrada obtidos na analise do esgoto em pH=8 (curva I) e sucessivas adições de padrão de BPA (curvas II-IV). Parâmetros: $f = 60 \text{ HZ}, \Delta E_s = 6 \text{ mV},$ **Figura 23:**Voltamogramas cíclicos com varreduras sucessivas para oxidação de 2.0×10^{-5} mol L⁻¹ de NP em tampão BR pH 7 sobre eletrodo de carbono vítreo. Velocidade de varredura= Figura 24: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de carbono vítreo para eletrólito (a) sem limpeza prévia do eletrodo, (b) após limpeza e (c) oxidação de oxidação de NP $5,0x10^{-7}$ **Figura 25:** Voltamogramas cíclicos obtidos sobre ECV em (a) solução 2.5×10^{-5} mol L⁻¹ de NP, (**b**) $a + 2.5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de DSS, (**c**) $a + 2.5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de SDS, (**d**) $a + 2.5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de Triton X e (e) a + 2,5x10⁻⁵ mol L⁻¹ de CTAB . Velocidade de varredura= 100 mV s⁻¹.....79 Figura 26:Influência do pH no potencial de pico (I) e na corrente de pico (II) na faixa de 2,0 Figura 27: Voltamogramas (a) cíclicos e (b) de onda quadrada obtidos sobre ECV obtidos para 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹ de NP em tampão BR pH 11. Velocidade de varredura= 100 mV s⁻¹, Parâmetros VOQ: $\Delta E_s = 2 \text{ mV e } E_{sw} = 50 \text{ mV}, f = 60 \text{ Hz}.$ **Figura 28:** Voltamogramas de onda quadrada (a) obtidos para oxidação de NP 2.0×10^{-5} mol L^{-1} em tampão BR pH 11, variando-se a freqüências no intervalo de 10 a 200 Hz e (**b**) relação **Figura 29:** Voltamograma de onda quadrada (a) e influência da variação de ΔE_s (b) sobre o valores de corrente para oxidação eletroquímica de NP 2,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ em tampão BR pH **Figura 30:**Voltamograma de onda quadrada (a) e influência da variação de E_{sw} sobre os valores de corrente (**b**) para oxidação eletroquímica de $2,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ de NP em tampão BR Figura 31:Voltamogramas de onda quadrada (a) e a respectiva curva analítica (b) obtidas para ECV em solução tampão BR pH 11.0, na presença de diferentes concentrações de NP, **Figura 32:** Efeito da adição de CTAB na intensidade do pico de oxidação de NP 5,0x10⁻⁷ Figura 33: Curva analítica obtida para NP sobre ECI, em solução de tampão BR pH 11.0,

Figura 34: Voltamogramas de onda quadrada (a) obtidos sobre ECV em amostras de água de rio fortificadas com 2,0x10⁻⁷ mol L⁻¹ de NP e a curva de adição padrão (**b**), aplicando as Figura 35: Voltamogramas de onda quadrada (a) obtidos sobre ECI em amostras de água de rio fortificadas com 5,0x10⁻⁶ mol L⁻¹ NP e adição de 2,5x10⁻⁶ mol L⁻¹ de CTAB e a curva de Figura 36: Voltamogramas de onda quadrada (a) obtidos na análise do esgoto (curva I) em pH=11. Sucessivas adições de padrão de NP (curvas II-IV) e as respectiva curva de adição padrão (**b**). Parâmetros: f = 80 HZ, $\Delta E_s = 6$ mV, $E_{sw} = 50$ mV, [CTAB]/[analito] = 1:2.....90**Figura 37**: Espectros de absorbância obtidos na região UV/Vis para $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de (a) **Figura 38:** Cromatogramas de $2,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ de BPA eluídos com diferentes proporções da fase móvel Acetonitrila/água, (a) 40:60, (b) 50:50, (c) 55:45, (d) 60:40 e (e) 70:30. Vazão= 1 **Figura 39**: Cromatogramas obtidos para $2,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ de BPA eluidos com diferentes vazões de fase móvel (**a**) 0,6, (**b**) 0,8, (**c**) 1,0, (**d**) 1,2 e (**e**) 1,4 mL min⁻¹. FM= ACN/H₂O 50: $50 \text{ eT} = 40^{\circ}\text{C}, \lambda = 227 \text{ nm}.....93$ **Figura 40:** Cromatogramas obtidos para $2,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ de NP eluidos com diferentes proporções da fase móvel ACN/H₂O, (a) 75:25, (b) 80:20, (c) 87:23, (d) 90:10, (e) 95:5. **Figura 41:** Cromatogramas obtidos para $2,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ de NP eluidos com diferentes fluxos de fase móvel (a) 0,6, (b) 0,8, (c) 1,0 (d) 1,2 mL min⁻¹. FM= ACN/H₂O 87: 13 e T= **Figura 42**: Cromatogramas (a) e curva analítica (b) obtidas para BPA. FM= ACN/H₂O 50: Figura 43: Cromatogramas (a) e curva analíticas (b) obtidas para NP. FM= ACN/H₂O 87: 13, **Figura 44:** (a) Microscopia de varredura eletrônica do eletrodo de Ti/TiO₂ preparado por anodização de placa de Ti em eletrolíto suporte 0,25 % NH₄F em glicerol / 10% H₂O (m /m) aplicando-se 30V durante 50 horas após anelação a T= 450°C, (b) Difratogramas de Raio X, antes (I) e (II) após anelação a 450 °C, sendo A= fase anatase e T= titânio. 100 Figura 45: Curvas de fotocorrente vs potencial para eletrodos de Ti/TiO₂ sem irradiação (a). sob irradiação UV (b) e adicionando-se BPA 1×10^{-4} mol L⁻¹ (c) em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹; v= Figura 46: Quadrado da fotocorrente obtida para eletrodo de nanotubos de TiO₂ fabricados por oxidação anódica em 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ com irradiação UV em função de diferentes Figura 47: (a) Variação da fotocorrente em função da concentração de BPA em eletrodos de nanotubos de TiO₂ sob irradição UV em Na₂SO₄ 0,1 mol L^{-1} obtidas por voltametria linear em Figura 48: Absorção na região UV/Vis em 227 nm em função do tempo para (a) fotólise, (b) fotocatálise e (c) fotoeletrocatálise (E= +1,5V) de 1×10^{-4} mol L⁻¹ BPA antes e após 60 min Figura 49: Cromatogramas de (a) fotólise, (b) fotocatálise e (c) fotoeletrocatalise com nanotubo de Ti/TiO₂ (E= +1.5V) de 1×10^{-4} mol L⁻¹ BPA antes e após degradação por 180 minutos em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6). Fase móvel: ACN/H₂O (50:50), vazão 0,8 mL min⁻¹, Figura 50: Gráfico de porcentagem de mineralização vs tempo para (a) fotólise, (b) fotocatálise, (c) fotoeletrocatalise em eletrodo dopado (E= +1,5V) de 1×10^{-4} mol L⁻¹ BPA antes e após degradação por 180 minutos em Na $^{2}SO_{4}0.1$ mol L⁻¹ (pH 6)...... 106

Figura 51 : Absorção na região UV/Vis em 227 nm em função do tempo para fotoeletrocatálise (E= +1,5V, irradiação UV) usando eletrodos de nanotubos de (a) Ti/TiO ₂ e (b) Ag- Ti/TiO ₂ de $1x10^{-4}$ mol L ⁻¹ BPA antes e após 60 min em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6).
Figura 52: Cromatogramas de fotoeletrocatalíse utilizando-se eletrodos de nanotubos de (a) Ti/TiO ₂ e (b) Ag- Ti/TiO ₂ (E= +1,5V, irradiação UV) de 1×10^{-4} mol L ⁻¹ BPA antes e após degradação por 180 minutos em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6). Fase móvel: ACN/H ₂ O (50:50), vazão 0,8 mL min ⁻¹ , λ = 227 nm
Figura 53 : Gráfico de porcentagem de mineralização vs tempo para fotoeletrocatalise utilizando-se eletrodos de nanotubos de (a) Ti/TiO ₂ e (b) Ag-Ti/TiO ₂ (E= +1,5V, irradiação UV) de 1×10^{-4} mol L ⁻¹ BPA antes e após degradação por 180 minutos em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6)
Figura 54 : Espectros UV/Vis obtidos no intervalo de 0 a 180 min de tratamento, para oxidação fotoeletrocatalítica de BPA $1,0x10^{-4}$ mol L ⁻¹ em eletrodo de nanotubo de Ti/TiO ₂ em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH6), E= 1,5V e irradiação UV
Figura 55: Absorbancia em 227 nm em lunção do tempo para oxidação intoeletrocatantica de $1,0 \ge 10^{-4}$ mol L ⁻¹ de BPA em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6), aplicando-se diferentes potenciais (a) -0,6; (b) 0,0; (c) 0,4; (d) 0,8; (e) 1,0 e (f) 1,5 V utilizando-se eletrodo de nanotubo de TiO2 e irradição UV
Figura 56: Gráfico da constante de velicidade inicial (k) em função de E (potencial aplicado) para oxidação fotoeletrocatalítica de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol } \text{L}^{-1}$ de BPA em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6) utilizando-se eletrodos de nanotubos de TiO ₂ e irradiação UV
mol L ⁻¹ (pH6) e irradiação UV. Fase móvel: ACN/H ₂ O (50:50), vazão 0,8 mL min ⁻¹ , λ = 227 nm
mol L de BPA em em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L (pH 6) utilizando-se eletrodo de nanotubo de Ti/TiO ₂ e irradiação UV aplicando-se (a) -0,6; (b) 0,0; (c) 0,4; (d) 0,8; (e) 1,0 e (f) 1,5 V.112 Figura 59: Gráfico de k <i>vs</i> pH para oxidação fotoeletrocatalítica de BPA 1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em eletrodo de nanotubo de Ti/TiO ₂ em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , E= 1,5V
Figura 60: Espectros UV/Vis obtidos para oxidação fotoeletrocatalítica de 1,0 x 1^{-4} mol L ⁻¹ de BPA em 0,1 mol L ⁻¹ de (a) NaCl, (b) NaNO ₃ e (c) Na ₂ SO ₄ em pH 6 utilizando-se eletrodos de nanotubos de TiO ₂ e irradiação UV
BPA em 0,1 mol L ⁻¹ de (a) NaCl, (b) NaNO ₃ e (c) Na ₂ SO ₄ em pH 6 utilizando-se eletrodos de nanotubos de TiO ₂ e irradiação UV. Fase móvel: ACN/H ₂ O (50:50), vazão 0,8 mL min ⁻¹ , λ = 227 nm
Figura 62: Gráfico de porcentagem de mineralização <i>vs</i> tempo para a oxidação fotoeletrocatalítica de BPA $1,0x10^{-4} \text{ mol } \text{L}^{-1}$ em eletrodo de nanotubo de Ti/TiO ₂ em diferentes eletrólitos suportes (a) NaCl, (b) NaNO ₃ e (c) Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ ,pH 6 e E= 1,5V e irradiação UV
Figura 63: ln A/A ₀ vs tempo para a oxidação fotoeletrocatalítica em eletrodo de nanotubo de Ti/TiO ₂ de 1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de BPA em diferentes concentrações de Na ₂ SO ₄ (a) 0,005, (b) 0,025, (c) 0,01, (d) 0,05, (e) 0,1 mol L ⁻¹ . pH 6, E= 1,5V e irradiação UV
eletrodo de nanotubo de Ti/TiO ₂ de $1,0x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de BPA em diferentes concentrações de

Na ₂ SO ₄ (a) 0,005, (b) 0,025, (c) 0,01, (d) 0,05, (e) 0,1 mol L ⁻¹ . pH 6, E= 1,5V e irradiação UV.
Figura 66: Espectros UV/Vis obtidos para oxidação fotoeletrocatalítica de (a) $1,0 \times 10^{-4}$ e (b) $5,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ de BPA em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6) utilizando-se eletrodos de nanotubos de Ti/TiO ₂ e irradiação UV
Figura 67: Cromatogramas obtidos para oxidação fotoeletrocatalítica de (a) $5,0x10^{-4}$ mol L ⁻¹ e (b) $1,0x10^{-4}$ mol L ⁻¹ de BPA em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6) utilizando-se eletrodos de nanotubos de Ti/TiO ₂ e irradiação UV. Fase móvel: ACN/H ₂ O 50:50,vazão 0,8 mL min ⁻¹ , λ = 227 nm
Figura 68 : Gráfico de porcentagem de mineralização vs tempo para a oxidação fotoeletrocatalítica de BPA em eletrodo de nanotubo de Ti/TiO ₂ em diferentes concentrações (a) $5x10^{-6}$, (b) $1x10^{-5}$, (c) $5x10^{-5}$, (d) $1x10^{-4}$ e (e) $5x10^{-4}$ mol L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 6, E= +1,5V e irradiação UV
Figura 69 : Espectros UV/Vis obtidos no intervalo de 0 a 180 min de tratamento, para oxidação fotoeletrocatalítica de NP $1,0x10^{-4}$ mol L ⁻¹ em eletrodo de nanotubo de Ti/TiO ₂ em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 6, E= 1,5V e irradiação UV
NP antes e após tratamento por 180 minutos em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6), aplicando-se 1,5 V e irradiação UV. Fase móvel: ACN/H ₂ O (87:13), vazão 0,8 mL min ⁻¹ , λ = 224 nm 123 Figura 71: Relação entre ln (ln A/A ₀) e tempo para (a) fotólise, (b) fotocatálise, (c)
fotoeletrocatálise (E= +1,5V) de NP 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6)
Figura 73: Gráfico de porcentagem de mineralização vs tempo para (a) fotólise, (b) fotocatálise, (c) fotoeletrocatalítica ($E=+1,5V$) de NP 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ antes e após degradação por 180 minutos em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6)
Figura 74: Relação entre ln (ln A/A ₀) e tempo para fotoeletrocatalise de NP 1x10 ⁻¹ mol L ⁻¹ utilizando-se eletrodos de nanotubos de (a) Ti/TiO ₂ e (b) Ag- Ti/TiO ₂ (E=+1,5V, irradiação UV) em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6)
para NP 1×10^{-4} mol L ⁻¹ antes e após degradação por 180 minutos em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6). Fase móvel: ACN/H ₂ O (87:13), vazão 0,8 mL min ⁻¹ , λ = 224 nm
fotoeletrocatalítica de NP 1×10^{-4} mol L ⁻¹ com eletrodo de nanotubos de (a) Ti/TiO ₂ e (b) Ag- Ti/TiO ₂ (E= +1,5V, irradiação UV) antes e após degradação por 180 minutos em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Níveis de NP e BPA encontrados no ambiente de acordo com país e literatura
correspondente
Tabela 2 : Principais tipos POAs utilizados para tratamento de águas
Tabela 3: Parâmetros estudados, intervalo avaliado e valores otimizados para a determinação
de $2,5x10^{-5}$ mol L ⁻¹ de BPA por voltametria de onda quadrada utilizando-se ECV
Tabela 4: Resultados dos experimentos de recuperação e tratamento estatístico usando o
procedimento proposto para determinação de BPA utilizando-se eletrodo de carbono vítreo e
eletrodo de carbono impresso75
Tabela 5: Parâmetros estudados, intervalo avaliado e valores otimizados para a determinação
de $2,5 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ de NP por voltametria de onda quadrada utilizando-se ECV
Tabela 6: Parâmetros estudados, intervalo avaliado e valores otimizados para a determinação
de $5,0x10^{-7}$ mol L ⁻¹ de NP por voltametria de onda quadrada utilizando-se ECV
Tabela 7: Resultados dos experimentos de recuperação e tratamento estatístico usando o
procedimento proposto para determinação de NP em água de rio utilizando-se eletrodo de
carbono vítreo e eletrodo de carbono impresso
Tabela 8: Parâmetros cromatográficos obtidos para eluição de BPA em diferentes proporções
de FM. vazão= 1 mL min ⁻¹ e T= 40° C92
Tabela 9: Parâmetros cromatográficos obtidos para eluição de BPA em diferentes valores de
vazão de FM. FM= ACN/H ₂ O 50: 50 e T= 40° C93
Tabela 10 : Parâmetros cromatográficos obtidos para eluição de 2,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ NP em
diferentes proporções de FM. v= 1 mL min ⁻¹ e T= 40° C
Tabela 11: Parâmetros cromatográficos obtidos para eluição de 2,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ NP em
diferentes valores de fluxo de FM. FM= ACN/H ₂ O 87: 13 e T= 40°C, λ =224 nm95
Tabela 12: Resultados obtidos a partir das curvas analíticas pelo método cromatográfico para
BPA e NP
Tabela 13: Resultados experimentais para recuperação de NP e BPA em água de rio
utilizando o método cromatográfico proposto
Tabela 14: Parâmetros analíticos obtidos para os métodos eletroanalítico e cromatográfico
para determinação de BPA e NP

SUMÁRIO

1.	INT	roi	DUÇÃO	20
1.	1.	Disi	ruptores Endócrinos	20
	1.1.	1.	Bisfenol A	22
	1.1.	.2.	Nonilfenol	24
1.	2.	Mét	odos de detecção e quantificação de bisfenol A e nonilfenol	27
	1.2.	.1	Métodos cromatográficos	27
	1.2.	.2	Métodos eletroquímicos	31
1.	3.	Elet	rodos de carbono impresso (ECI)	34
1.	4.	Surf	factantes	35
1.	5.	Mét	odos de tratamento de bisfenol A e nonilfenol	38
2.	OB	JETI	VOS	52
3.	PA	RTE	EXPERIMENTAL	53
3.	1.	Prep	paro das soluções	53
3.	2.	Des	envolvimento do método eletroquímico	53
	3.2.	1.	Desenvolvimento de metodologia para quantificação de BPA e NP	53
	3.2.	.2.	Aplicação do método	54
3.	3.	Des	envolvimento de método cromatográfico	55
3.	4.	Med	lidas de pH	55
3.	5.	Con	nportamento espectrofotométrico	55
3.	6.	Foto	peletrocatálise	56
	3.6.	1.	Preparação dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO ₂	56
	3.6.	.2.	Caracterização dos eletrodos	56
	3.6.	2.1.	Comportamento eletroquímico	56
	3.6.	2.2.	Morfologia	57
	3.6.	.3.	Reator fotoeletroquímico	57
3.	7.	Oxi	dação fotoeletrocatalítica	58
3.	8.	Aná	ilise dos produtos de degradação	58
	3.8.	1.	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	58
	3.8.	.2.	Carbono orgânico total (COT)	58
4. R	ESU	LTA	ADOS E DISCUSSÃO	60
4.	1. A	nalis	e voltamétrica	60
	4.1.	1. C	omportamento eletroquímico de BPA em eletrodo de carbono vítreo	60
	4.1. pres	1.1. sença	Comportamento eletroquímico de BPA em eletrodo de carbono vítreo a de surfactante	na 61
	4.1.	1.2.	Influência da concentração do surfactante CTAB na oxidação de BPA	63
	4.1.	1.3.	Influência do pH na oxidação de BPA	64

4.1.1.4. Otimização dos parâmetros de Voltametria de Onda Quadrada (VOQ) na oxidação de BPA
4.1.1.5. Curvas analíticas
4.1.1.5.1. Obtenção da curvas analítica para BPA utilizando-se eletrodos de carbono vítreo 70
4.1.1.5.2. Obtenção da curva analítica para BPA utilizando-se eletrodos de carbono impresso
4.1.1.6. Aplicação do método proposto
4.1.1.6.1. Análise de BPA em água de rio
4.1.1.6.1. Análise de BPA em esgoto doméstico
4.1.2. Comportamento eletroquímico NP em eletrodo de carbono vítreo
4.1.2.1. Comportamento eletroquímico de NP em eletrodo de carbono vítreo na presença de surfactante
4.1.2.3. Influência do pH na oxidação de NP
4.1.2.4. Otimização dos parâmetros de VOQ na oxidação de NP
4.1.2.5. Curvas analíticas
4.1.2.5.1. Obtenção das curvas analíticas utilizando-se eletrodos de carbono vítreo 83
4.1.2.5.2. Obtenção das curvas analíticas para NP utilizando-se eletrodos de carbono impresso
4.1.2.6. Aplicação do método proposto
4.1.2.6.1. Análise de NP em água de rio
4.1.6.2.2. Análise de NP em esgoto doméstico
4.2. Análise de BPA e NP por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção por arranjo de diodo (DAD)
4.2.1. Otimização dos parâmetros cromatográficos de CLAE/DAD para BPA e NP 91
4.2.2. Curvas analíticas e aplicação do método
4.3. Fotoeletrocatálise
4.3.1. Eletrodo de nanotubos de Ti/TiO ₂
4.3.2. Eficiência do processo fotolítico, fotocatalítico e fotoeletrocatalítico na degradação de BPA sobre eletrodo de Ti/TiO ₂
4.3.3. Eficiência de eletrodos de nanotubos de Ti/TiO2 e Ag-Ti/TiO ₂ (dopados com Ag) na degradação fotoeletrocatalítica de BPA
4.3.3. Otimização das melhores condições para oxidação fotoeletrocatalítica de BPA utilizando-se eletrodos de nanotubos de Ti/TiO ₂
4.3.3.1. Influência do potencial aplicado na oxidação fotoeletrocatalítica de BPA 109
4.3.3.2. Influência do pH na fotoeletrocatálise do BPA 112
4.3.3.3. Influência do eletrólito suporte na fotoeletrocatálise do BPA 114
4.3.3.4. Influência da concentração do eletrólito suporte na fotoeletrocatálise do BPA 117
4.3.3.5. Influência da concentração do BPA na oxidação fotoeletrocatalítica

	4.3.4. Oxidação fotoeletrocatalítica de NP	22
	4.3.4.1. Eficiência do processo fotolítico, fotocatalítico e fotoele trocatalítico degradação de NP sobre eletrodos de nanotubos de Ti/TiO ₂ 12	na 23
	4.3.4.2. Eficiência de eletrodos de nanotubos de Ti/TiO2 e Ag- Ti/TiO2 (dopados co Ag) na degradação fotoeletrocatalítica de BPA	m 26
5.	CONCLUSÕES 12	28
REF	ERÊNCIAS11	30

1. INTRODUÇÃO

1.1. Disruptores Endócrinos

Uma classe de contaminantes emergentes que tem chamado a atenção de pesquisadores e órgãos de fiscalização nos últimos anos tem sido aqueles denominados disruptores endócrinos (DEs).

Os disruptores endócrinos, também conhecidos como perturbadores endócrinos, interferentes endócrinos, desreguladores endócrinos ou interferentes hormonais, são compostos que interferem no funcionamento natural do sistema endócrino. Existe uma grande contradição quanto a definição e substâncias pertencentes a esta classe. Alguns autores consideram disruptores endócrinos somente as substâncias que interagem com sítios receptores de hormônios, enquanto outros entendem como qualquer substância que cause desequilíbrio, interferência ou alteração no sistema endócrino, independentemente se atua diretamente no sítio receptor ou não (BILA e DEZOTTI, 2007). De acordo com a "Environmental Protection Agency" (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1997), um desregulador endócrino é definido como um "agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônio natural no corpo, os quais são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento dos organismos".

Os disruptores endócrinos podem ser divididos em duas classes distintas, a classe das substâncias naturais, que incluem os hormônios presentes no corpo humano (estrogênio, progesterona e testosterona) e fitoestrogênios provenientes de algumas plantas como semente de soja e a classe das substâncias sintéticas, que incluem hormônios sintéticos utilizados como contraceptivos e aditivos na alimentação animal, substâncias utilizadas na indústria, pesticidas, entre outros (GHISELLI e JARDIM, 2007). Embora algumas substâncias naturais de origem vegetal possuam propriedades endócrinas, estas geralmente não causam tantos problemas ao homem porque não se ligam fortemente aos receptores hormonais sendo facilmente excretadas, portanto, não se acumulando nos tecidos corpóreos. As substâncias sintéticas com ação disruptora, por outro lado, são geralmente persistentes no ambiente, acumulam-se no solo e nos sedimentos, são transportadas facilmente para outras regiões pela atmosfera e podem se acumular ao longo da cadeia trófica, expondo os animais superiores a maiores riscos.

O sistema endócrino é constituído por um conjunto de glândulas localizadas em diferentes áreas do corpo, dentre elas podemos citar a tireóide, as gônadas e as glândulas supra-renais, e pelos hormônios por elas sintetizados, tais como a tiroxina, os estrogênios e progestagênios, a testosterona e a adrenalina. Os hormônios têm como função controlar algumas funções como atividades de órgãos completos, níveis de sais, açúcares e líquidos no sangue, o uso e armazenamento de energia, o crescimento e o desenvolvimento de um determinado organismo, sua reprodução, suas características sexuais, etc (GHISELLI E JARDIM, 2007).

Uma vez que as mensagens hormonais organizam muitos aspectos decisivos do desenvolvimento animal, desde a diferenciação sexual até a organização do cérebro, as substâncias químicas disruptoras hormonais representam um perigo especialmente para os embriões e nas primeiras etapas da vida (SANTAMARTA, 2001). Estando os humanos no topo da cadeia alimentar apresentam algumas das maiores concentrações dos disruptores endócrinos, pois eles apresentam efeito acumulativo.

Os primeiros relatos de substâncias químicas disruptoras endócrinas foram relacionados à presença de Dietilestilbestrol (DES), medicamento usado por mulheres entre os anos 50 e 70, prescrito por médicos para evitar abortos e promover o crescimento fetal, o qual apresentou resultado desastroso, uma vez que promoveu câncer de vagina e infertilidade nas filhas nascidas de mães que o usaram, alertando a comunidade para os perigos da utilização e descarte desses produtos. (BOWLER e CONE, 2001; COLBORN et al., 2002). Entretanto, o primeiro disruptor endócrino que se teve notícia foi o DDT e seus subprodutos, um pesticida muito utilizado em todo mundo durante as décadas de 50 e 60, e que ainda hoje é usado em alguns países. Estudos mostraram que o DDT é persistente no meio ambiente, apresenta atividade estrogênica e pode afetar o sistema reprodutivo de mamíferos e pássaros (GUILLETTE et al., 1996). Exemplo disso são as anomalias detectadas no sistema reprodutivo de jacarés em vários lagos da Flórida contaminados com DDT.

Dentres os danos causados pelos DEs relatados na literatura destacam-se disfunção da tireóide em aves e peixes; diminuição da fertilidade em aves, peixes, crustáceos e mamíferos; diminuição do sucesso da incubação em aves, peixes e tartarugas; graves deformidades de nascimento em aves, peixes e tartarugas; anormalidades metabólicas em aves, peixes e mamíferos; anormalidades de comportamento em aves; desmasculinização e feminilização de peixes, aves e mamíferos machos; desfeminilização e masculinização de peixes e aves

fêmeas; e o perigo para os sistemas imunológicos de aves e mamíferos (SANTAMARTA, 2001).

Dentre os efeitos causados ao homem podemos citar a crescente freqüência de anormalidades genitais em crianças, envolvendo testículos não descendidos (criptorquidia), pênis sumariamente pequenos, além de hipospadias, efeito no qual a uretra que transporta a urina não se prolonga até o final do pênis. Além de aumento dos casos de câncer de testículo e de endometriosis, uma doença na qual o tecido que normalmente recobre o útero se move, misteriosamente, para o abdome, os ovários, a vagina ou para o intestino, provocando crescimentos que causam dor, abundantes hemorragias, infertilidade e outros problemas. Um dos sinais mais preocupante dos DEs se encontra nos relatórios que indicam que a quantidade e mobilidade dos espermatozóides dos homens caiu em queda livre nos últimos cinqüenta anos. Nos países ocidentais, 80% dos homens apresentam sinais desta enfermidade aos 70 anos e 45% dos homens sofrem um grave crescimento da próstata. Mas a tendência sanitária mais alarmante, especialmente para as mulheres, é a crescente taxa de câncer da mama, que é o câncer feminino mais comum.

Dentre os enúmeros DEs usado em processos industriais, duas classes de compostos tem recebido grande interesse científico e público como disruptores endocrinos potentes, sendo elas a classe dos bisfenóis, principalmente bisfenol A e dos alquilfenóis, em destaque o nonilfenol.

1.1.1. Bisfenol A

Os bifenóis, pertencentes à classe dos difenilalcanos, têm o bisfenol A (BPA) como principal representante da classe. Sua estrutura é composta por dois anéis de fenol insaturados apresentando pouca homologia estrutural com o estradiol (E2) mas é semelhante ao dietilestilbestrol (DES), ao hexestriol e ao componente bisfenólico do tamoxifeno (GOLOUBKOVA e SPRITZER, 2000). Bisfenol A é amplamente utilizado durante os processos industriais como monômero na produção de polímeros, policarbonatos, resinas epóxi e resinas de poliesterestireno insaturadas, e ainda como fungicidas e agentes retardantes de chama. Ambos são utilizados para uma grande variedade de aplicações, como por exemplo, o policarbonato é utilizado em lentes de contato, equipamentos médicos, mamadeiras, mídias digitais (CDs e DVDs), telefones celulares, equipamentos eletrônicos e automobilísticos. Outras aplicações incluem seu uso como estabilizante na produção de plásticos (inclusive embalagens de alimentos), como revestimento interno nas latas de alumínio usadas em bebidas, como selante dentário, como antioxidante, dentre outras. Este

22

composto ocorre no ambiente como resultado do processo de lixiviação dos produtos finais manufaturados a partir deste, podendo estar presente em vários compartimentos (GHISELLI e JARDIM, 2007).

Estudos têm revelado que uma das fontes de contaminação de BPA na cadeia alimentícia pode estar em embalagens para alimentos, uma vez que é extensamente utilizado como monômero para produção do mesmo (MUNCKE, 2009).

Em estudos *in vitro* foi demonstrado que o BPA é uma substância com ação estrogênica fraca, aproximadamente 1000-15000 vezes menos potente do que o estradiol ou o estriol (MILLIGAN e BALASUBRAMANIA, 1998). A atividade estrogênica do BPA foi descoberta ocasionalmente quando pesquisadores da Universidade de Stanford identificaram uma proteína ligadora de estrogênio em levedura e, posteriormente, estudaram a existência de um ligante endógeno acoplado a esta proteína. Depois do primeiro relato de que a levedura produzia E2 (FELDMAN et al., 1984), esses autores verificaram que a atividade estrogênica não era proveniente da levedura, mas sim do meio de cultura preparado com água autoclavada em frasco de policarbonato (KRISHNAN et al., 1993). A substância foi purificada e identificada como bisfenol A. Aproximadamente 2-3mg L⁻¹ foram detectados em água autoclavada. A seguir, foi demonstrado que o BPA satisfaz todos os critérios para substância estrogênica, com dose mínima efetiva de 10-20 nmol L⁻¹.

No Brasil, o único fabricante do BPA é a Rhodia, que gera cerca de 25 mil toneladas por ano da substância. Segundo a empresa, o produto de uso exclusivamente industrial, é utilizado na fabricação de resinas epoxy e de policarbonato. A Anvisa, que regulamenta as embalagens de alimentos no Brasil, declarou que as normas de utilização do BPA no País foram atualizadas tendo como referência o padrão de segurança da União Européia. O uso da substância é aprovado com restrição de 0,26 mg kg⁻¹ de plástico e seu uso é considerado seguro dentro dessas normas (DUNHAM e KAHN, 2008).

A dose de referência para exposição oral crônica foi estabelecida em 0,05 mg kg⁻¹ de peso corporal/dia, pela Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos para os alimentos. Um limite específico para a migração de BPA proveniente de embalagens foi fixado em 3mg Kg⁻¹ de alimento. Considerando as normas da União Européia para poluentes orgânicos em águas, o limite é de 0,1ng mL⁻¹ para BPA (EU Comission, 1994).

Por ser relativamente hidrofóbico (log K_{ow} 3,4) BPA tende a se acumular principalmente na matéria orgânica, sendo que suas principais fontes no meio ambiente são os

efluentes industriais, os esgotos domésticos, bem como os lodos provenientes das estações de tratamento de esgoto (ETE) (GHISELLI e JARDIM, 2007).

1.1.2. Nonilfenol

A classe dos alquilfenóis compreende os surfactantes não iônicos empregados principalmente na forma de etoxilados e que são sintetizados através da adição de óxido de etileno ao nonilfenol, sob condições alcalinas. Dentre os alquilfenóis o nonilfenol tem recebido grande importância ambiental devido à escala em que está presente no ambiente, a partir de processos de biodegradação dos alquilfenóis etoxilados (GHISELLI e JARDIM, 2007).

Os surfactantes não- iônicos têm sido importante por décadas, sendo utilizados em uma grande variedade de aplicações industriais e domésticas (JOHNSON et al., 2005). Nonilfenóis polietoxilados (NPEOs) são utilizados como agentes dispersantes e emulsificantes em muitos setores industriais, tais como indústrias têxteis e de papel e celulose, em formulação de pesticidas, e em uma variedade de produtos de limpeza, cosméticos, tintas entre outras. Mais de 200 pesticidas de uso corrente no Canada possuem NP e ou NPEOs em sua formulação (Canadian Environmental Protection Act, 1999).

O nonilfenol também tem sido bastante utilizado na produção de poliestireno e cloreto de polivinila (PVC), onde são utilizados como antioxidante para que estes plásticos sejam mais estáveis e menos frágeis (SANTAMARTA, 2001).

Muitos estudos têm demonstrado o efeito do NP, tal como simulação da atividade estrogênica do NP, que se mostrou 1000 a 100000 vezes menor que a do 17 β -estradiol. Estudo *in vivo* demostraram que o NP pode ativar o receptor estrogênico com uma potência de 5.000 a 7.000 vezes menor que o 17 β -estradiol (ROUTLEDGE et al., 1998), sendo que o NP apresenta um potencialidade estrogênica maior que os NPEOs. Várias evidências têm demonstrado que o nonilfenol causa diversas desordens no sistema reprodutor masculino, incluindo redução do tamanho do testículo e da produção de esperma em animais marinhos (GRANMO et al., 1989; EKELUND et al., 1990).

Em países europeus foi firmado um acordo voluntário entre a indústria e governo para reduzir o uso e a produção dos derivados de NP, que passaram a ser classificados como substâncias perigosas e tem seu uso regulamentado pela União Européia. Os Estados Unidos também admitiram os ricos do NP e prepararam um guia recomendando limites de concentrações máximas de 6,6 μ g L⁻¹ para águas doces e de 1,7 μ g L⁻¹ para águas salgadas.

No entanto, compostos formados a partir dessa substância ainda são produzidos em grande escala e usados sem restrições na China, Índia e na América do Sul (CIÊNCIA HOJE, 2008)

Como nonilfenol é relativamente hidrofóbico (log K_{ow} 4,8 a 5,3) e sua solubilidade em água é extremamente baixa (5,43mg L⁻¹ a 20 °C) (YING et al., 2003; KIM et al., 2005), um dos problemas é seu acúmulo em sedimentos, águas subterrâneas e lodos de esgoto.

No Brasil, a toxicidade desses compostos ainda não foi adequadamente discutida pelos órgãos fiscalizadores, como revelam as permissões da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) para o registo de produtos de limpeza contendo NPEOs na sua formulação. Em 2005 o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) aprovou a Resolução 357, que trata da classificação dos corpos d'água e estabelece padrões de lançamento de efluentes, mas o documento não determina valores máximos para o NP e BPA em águas, efluentes industriais ou de estações de tratamento de esgoto. (CIÊNCIA HOJE, 2008). Diversos trabalhos encontrado na literatura relatam a ocorrência de diversos níveis de concentração de NP e BPA em matrizes ambientais como mostrado na **Tabela 1**.

Substância	Concentração no ambiente ($\mu g L^{-1}$)	Condições	Referência
	0,005 - 0,05 μg L-1	Efluente de ETE/Alemanha	KUCH e BALLSCHMITER
	0,0005 - 0,014	Água superficial/Alemanha	2001
	0,0005 - 0,002	Água potável/Alemanha	
	0,14	Água natural/EUA	KOLPIN ET AL., 2002
	0,0005 - 0,41	Água superficial/Alemanha	_
	0,018 - 0,702	Efluente de ETE/Alemanha	FROMME et al
BPA	0,01- 0,19	Sedimento marinho/Alemanha	2002
	0,004- 1,363 mg kg ⁻¹ peso seco	Lodo biológico de ETE/Alemanha	

 Tabela 1: Níveis de NP e BPA encontrados no ambiente de acordo com país e literatura correspondente.

	0,33 - 0,34	Afluente de ETE/Itália	LAGANÀ et al., 2004
	0,013 - 0,036	Efluente de ETE/Itália	2001
	0,015- 0,029	Água superficial/Itália	_
	0,3 - 5,6	Água superficial/Portugal	AZEVEDO et al., 2001
	7 - 58 μg g ⁻¹	Recipiente de PC para alimentos 55	BILES et al., 1997
	0,0001 - 0,0047	Água armazenada em recipientes de PC	
	0,16-1,19	Água superficial/EUA	SNYDER et al., 1999
ND	0,17-37,0	Efluente de ETE/EUA	
NP	0,8	Água natural/EUA	KÖGER et al., 2000
	0,258-0,77	Efluente de ETE/Alemanha	KUCH e BALLSCHMITER
	0,007-0,134	Água superficial/Alemanha	2001
	0,003-0,016	Água potável/Alemanha	
	4,2-8,8	Afluente de ETE/Itália	LAGANÀ et al., 2004
	1,12-2,2	Efluente de ETE/Itália	
	1,3-1,5	Água superficial/Itália	
	0,2-4,0	Água superficial/Portugal	AZEVEDO et al., 2001
	40-343	Afluente de ETE/Espanha	SOLÉ et al., 2000
	6-289	Efluente de ETE/Espanha	
	18-644	Águas superficiais/Espanha	

Um outro problema é a aplicação de lodos de esgoto para o cultivo de solos. As propriedades fertilizantes deste material residual, que é rico em material orgânico, macro e

micronutrientes, têm sido bastante documentada. Por muitas décadas tem sido reportado que a aplicação de matéria orgânica melhora as propriedades biológicas, a funcionalização e a estrutura do solo. No entanto, a ocorrência destes compostos como contaminantes destas matrizes constitui um sério risco.

Sendo assim, a monitoração de NP e BPA em amostras de água e esgoto tem sido necessária. Abaixo são apresentados alguns métodos descritos na literatura para detecção e quantificação de BPA e NP.

1.2. Métodos de detecção e quantificação de bisfenol A e nonilfenol

1.2.1 Métodos cromatográficos

Diante da preocupação causada pela presença de BPA e NP em amostras ambientais vários métodos têm sido propostos na literatura para a determinação dos mesmos, podendo- se destacar os métodos cromatográficos.

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) tem se mostrado bastante promissora para o monitoramento desses compostos, assim vários autores relatam seu uso.

NÚÑEZ et al. (2007) reportam a determinação de NP e NPEOs em amostras sólidas usando-se CLAE com detector de fluorescência (FL) após preparação da amostra através de extração ultrassonica- assistida em pequenas colunas e posterior extração em fase sólida. O método foi otimizado utilizando-se amostras de solo fortificadas em diferentes faixas de concentração (de 0,1 a 100 µg g⁻¹). As recuperações obtidas para NP foram 83 a 88%, 35,4% e 26%, para sedimentos, húmus e lodos, respectivamente. CLAE/FL também é descrita para determinação de BPA em peixes enlatados (PODLIPNA e CICHNA-MARKL, 2007). O procedimento consiste em pré- limpeza da amostra por cromatografia sol-gel de imunoafinidade seguida por análise CLAE/ FL. A concentração de BPA foi determinada em 19 atuns, sardinha e cavala. Nas diferentes matrizes analisadas o limite de detecção variou de 0.2 ng g^{-1} (sardinha) a 1.8 ng ml⁻¹ (óleo) e os limites de quantificação de 0.4 ng g⁻¹ a 3.8 ng mL⁻¹, respectivamente. Na parte sólida (peixe) baixas concentrações de 2 a 4 ng g⁻¹ foram encontradas em cavalinhas, sendo a concentração mais alta (59 ng g^{-1}) encontrada em atum. No óleo encontraram-se concentrações significamente maiores quando comparada a salmoura. No entanto, em todas as amostras analisadas a concentração foi significamente menor que a estabelecida pela Comissão da União Européia (0,6 mg kg⁻¹). CLAE/ FL também é reportado por CHEN et al. (2008) como método de análise de NP em amostras de sangue materno e de cordão umbilical.

A determinação de alquilfenóis (octilfenol (OP) e NP), NPEOs e álcool etoxilato (AEOs) no solo da Floresta Mediterrânea alterado com lodo de seis estações de tratamento de esgoto (ETE), localizada na Comunidade Valenciana é descrita utilizando-se cromatografia líquida com atmosfera de ionização química- espectrometria de massas (LC–APCI-MS) e prélimpeza por extração com líquido pressurizado (ANDREU et al., 2007) . Foram obtidas recuperações na faixa de 89 a 94%, com limite de quantificação de 1 a 100 μ g kg⁻¹. Os dados obtidos para amostras de solo misturadas com biossólidos no laboratório demostraram que estes compostos estão presentes em concentrações na faixa de 0,02 a 5 mg kg⁻¹.

Cromatografia líquida com ionização por eletrospray acoplada a espectrometria de massas (LC-ESI-MS/MS) é proposta por LOOS et al. (2006) e SHAO et al. (2007). Os últimos reportam a determinação simultânea de NP, OP e BPA em ovos e leite. O método utiliza dispersão em fase sólida (MSPD) com C18 como dispersante, e uma subsequente extração em fase sólida usando cartucho amino- propil. A faixa de recuperação para MSPD variou de 79% para BPA a 98% para NP para amostras de ovo e de 86 a 84% para BPA, 90 a 99% para NP e 82 a 103% para OP para amostras de leite. Os limites de deteccão para ovos foram 0,10, 0,10 e 0,25 μ g kg⁻¹ e os limites de quantificação foram 0,10, 0,05 e 0,10 μ g kg⁻¹ para BPA, NP e OP, respectivamente. As amostras comerciais analisadas indicaram que NP estava presente em leite e ovos em níveis de concentrações de 4,24 a 17,60 µg kg⁻¹. LC-MS também é descrito por ZAFRA-GÓMEZ et al. (2008) para determinação simultânea de 14 disruptores endócrinos em águas urbanas resíduas, dentre eles BPA e NP. O método envolve extração da amostra e pré- concentração dos analitos usando extração em fase sólida (SPE). Os limites de detecção encontrados foram na faixa de 12 ng L^{-1} para dietilftalato e 69 ng L^{-1} para 4-(terc-octil)fenol. O método foi satisfatoriamente utilizado para determinação desses compostos em amostras de águas urbanas residuais da cidade de Granada (Espanha).

A determinação de NP e OP em água e amostras biológicas (tecido de peixes) é reportada utilizando-se CLAE com detetor de arranjo de diodo (DAD) após pré- tratamento com extração em fase sólida, banho ultrassônico, extração acelerada por solvente e extração em fase sólida (GADZAŁA-KOPCIUCH, 2008). Os limites de detecção e quantificação foram 0,06 e 0,18 ng L⁻¹ para NP, respectivamente. As melhores recuperações obtidas para amostras de água foram 76,65% (\pm 1,49) para NP, para tecidos de peixe encontrou-se valores inferiores, sendo 72,35% para NP usando acetonitrila. RIBEIRO et al. (2007) também reportam o uso de CLAE/DAD para quantificação de nove disrupotores endocrinos em águas superficiais poluídas. Os compostos selecionados para este estudo foram hormônios naturais

(17β-estradiol e estrone), hormônios sintéticos (17α-etinilestradiol), BPA, alquilfenóis (OP e NP), e fitoestrogenos (daidzein, genisteina, e biochanin A). O método consiste na pré concentração de amostras de água em cartuchos Oasis HLB, seguido por etapa de clean up em cartucho de sílica. Os menores limites de detecção e quantificação foram obtidos para o OP (3,8 ng/L e 12,0 ng/L) e para 17α-etinilestradiol os níveis mais altos (18,0 ng/L e 54.5 ng/L). O método foi aplicado para determinação desses compostos em amostras de rio coletadas de áreas altamente poluídas no rio Douro (Portugal). Os resultados encontrados revelam altas concentrações de estrogenos (acima de 176 ng/L), BPA (acima de 5,1 mg/L), alquilfenóis (acima de 449 ng/L), e fitoestrôgenos (acima de 74 ng/L).

INOUE et. al (2000) descrevem um método utilizando CLAE com detector eletroquímico de arranjo multi- eletrodos para determinação de traços de NP e OP em amostras de sangue humano. Amostras de plasma e soro foram preparadas utilizando-se extração em fase sólida. O limite de detecção para NP foi 1,0 ng mL⁻¹, e recuperação em amostras de plasma humano fortificadas acima de 70,0%. O método pode ser aplicado para determinação de NP e OP em várias amostras de sangue humano, como plasma e soro. A detecção amperométrica também é descrita por WU et al. (2008), o método foi aplicado para determinação de NP e BPA em amostras de esgoto após extração utilizando-se cartuchos C 18. A análise mostrou a presença de BPA em um nível de concentração de l g L⁻¹, enquanto NP não foi detectado. Os limites de detecção obtidos pra BPA e NP foram 3,5 x 10⁻⁶ e $4,0 \times 10^{-6}$ g mL^{-1,} respectivamente.

A cromatografia gasosa também tem sido reportada para a determinação desses compostos em diversas matrizes.

Diversos trabalhos utilizando cromatrografia gasosa com detector de espectrometria de massas (CG/MS) têm sido descritos na literatura (GATIDOU et al. 2007; ZHAO et al. 2009, RIBEIRO et al. 2007, BASHEER, et al. 2005). GATIDOU et al. (2007) propõem um método para determinação simultânea de NP, NPEOs (mono e di), BPA e triclosan (TCS) em águas residuais e lodo de esgoto após derivação com bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA). A extração das amostras de água foi realizada por extração em fase sólida e das amostras sólidas por sonificação. Os limites de detecção obtidos foram 0,03 (NP) a 0,41 µg L–1 (NP₂EO) e de 0,04 (NP) a 0,96 µg kg⁻¹ (NP₂EO) para amostras líquidas e sólidas, respectivamente. O método foi aplicado para determinação desses compostos em amostras reais. GC–MS/MS tem sido reportadada para análise BPA e NP em água e sedimentos, juntamento com mais cinco disruptores (4-*terc*-octilfenol, estrone, 17β-estradiol, 17β-etilnilestradiol and 16β-

hidroxiestrona). O método possibilitou obter limites de detecção da faixa de 0,01 a 0,49 ng L⁻¹ em água e de 0,05 a 0,14 ng g⁻¹ em sedimento. A extração das amostras aquosas foi realizada utilizando-se extração em fase sólida (SPE) e das amostras de sedimentos extração assitida por microondas (MAE). Os extratos finais foram derivados com *N*,*O*-bis(trimetilsili)trifluoroacetamida e piridina (HIBBERD et al., 2009).

A análise de di-(2-etil-hexil) ftalato (DEHP), NP, NP mono e dietoxilatos (NPEs) e bifenilas policloradas (PCBs) em análise rotineiras de lodos nas estações de tratamento de esgoto, após extração por sonicação e análise por CG- MS é reportada por APARICIO et al. (2007). As recuperações obtidas foram entre 105% para DEHP, 61,4–88,6% para NPEs e 55,8–108,3% para PCBs. Os limites de quantificação foram 65 μ g kg⁻¹ para DEHP, 630 a 2504 μ g kg⁻¹ para os NPEOs e 5,4 a 10, 6 μ g kg⁻¹ para PCBs em lodo seco. O método proposto foi aplicado para determinação desses compostos em lodos da estação de tratamento de esgoto de Sevilha (Sul da Espanha).

A determinação de NP e BPA em amostras de leite após extração em fase sólida é descrita por CASAJUANA e LACORTE (2004). Os limites de detecção encontrados para os métodos variaram de 0,06 a 0,36 μ g kg⁻¹ e recuperações entre 73 e 119%. Cinco marcas comerciais de leite processadas e embaladas de diferentes maneiras foram analisadas. Todas as amostras apresentaram esses compostos em concentrações entre 0,28 e 85, 3 μ g kg⁻¹, e a concentração total encontrou-se na faixa de 79,3 a 187,4 μ g kg⁻¹, sendo este nível mais elevado em leites esterelizados.

CG/ MS também tem sido reportada para investigar os resíduos provenientes de noventa produtos farmacêuticos e de higiêne pessoal, incluindo estrogenos naturais e sintéticos e sete disruptores endocrinos em três córregos urbanos e no Pearl River em Cantão, uma megapolis no Delta do Pearl Rive, Sul da China. Os disruptores endócrinos fenólicos (NP, BPA, tricosan, 2-fenilfenol, metilparabeno e propilparabeno) foram encontrados em concentrações bastante elevadas em regiões ribeirinhas do Catão, sendo o NP encontrado em L^{-1} uma faixa de concentração de 36 a 33,231 ng e BPA de 6 а 481 ng L⁻¹ (PENG, X. et al., 2008).

Sendo assim, pode-se observar que diversos métodos têm sido propostos na literatura para determinação de NP e BPA, sendo que as principais técnicas utilizadas envolvem GC– MS e CLAE com detector fluorescência, arranjo de diodo e eletroquímico. As absorções em UV e fluorescência demanda uma tediosa preparação da amostras devido a sua seletividade e sensibilidade limitada em matrizes complexas. Além disso, a derivação tem sido proposta para aumentar a sensibilidade em detectores de fluorescência, aumentando o tempo de extração e reação. Adicionalmente, essas técnicas de indentificação possuem alto grau de incerteza, uma vez que são baseadas apenas na comparação do tempo de retenção de soluções padrão, exceto no caso em que se utiliza DAD. Em contraste, CG-MS permite a identificação com alto índice de confiabilidade, mas um alto tempo para realização da derivação é necessário. Possuem também limitação para aplicação em amostras complexas, uma vez que exigem que uma pré- limpeza seja realizada antes da análise. Assim sendo, os métodos eletroquímicos são promissores por não demandar longos tempos para o preparo de amostras.

1.2.2 Métodos eletroquímicos

Os métodos eletroanalíticos baseiam-se no uso das propriedades elétricas mensuráveis (corrente, potencial e carga) de um analito quando este é submetido a uma diferença de potencial entre eletrodos, em uma célula eletroquímica. Essas medidas podem então ser relacionadas com algum parâmetro químico intrínseco do analito. Existem várias técnicas eletroanalíticas utilizadas para várias aplicações, entre elas monitoramento ambiental, controle de qualidade de produtos e processos industriais e análises biomédicas (SOUZA et al. 2004). Os métodos eletroanalíticos oferecem uma série de vantagens tais como (i) seletividade e especificidade das determinações resultante da oxi-redução das espécies analíticas de interesse em um potencial aplicado específico; (ii) seletividade decorrente dos processos de oxi-redução do analito em eletrodo de trabalho feito com material específico; (iii) grande sensibilidade e baixos limites de detecção resultante das técnicas de pré-concentração e modos de aquisição de sinal que proporciona ambiente com baixo sinal de fundo.

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície (SOUZA et al. 2004). Essa técnica é classificada como dinâmica, pois a cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica (i # 0) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial. Assim, nessa técnica, as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge no eletrodo de trabalho ao se aplicar um potencial entre eletrodo de trabalho e eletrodo auxiliar. A corrente (ou velocidade de reação eletródica) é governada por processos como (i) transferência de massa (transferência da espécie do corpo da solução para a interface eletrodosuperfície); (ii) transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo); (iii) reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons que podem por sua vez ser homogêneos (protonação, dimerização, etc) ou heterogêneos (decomposições catalíticas, adsorção, desorção, cristalização). É indispensável que o transporte de massa seja contínuo, pois, caso contrário, a concentração da espécie eletroativa de interesse na superfície do eletrodo irá decrescer rapidamente, inviabilizando a relação com a concentração do analito no seio da solução (SOUZA et al., 2004).

Dentre as técnicas voltamétricas disponíveis, a voltametria de onda quadrada (VOQ) tem se mostrado bastante promissora, sendo esta uma técnica de pulso, onde a forma do pico de corrente resultante é proveniente da sobreposição de pulsos de potencial com altura E_{sw} (amplitude de pulsos), a potenciais de largura ΔE_s (incremento de varredura de potenciais) e duração 2*t* (período) controladas. As medidas de corrente são feitas no final dos pulsos diretos e reversos e o sinal obtido, após derivação, é dado como uma intensidade da corrente resultante, apresentando excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas (MASARIK et al., 2003).

Uma das grandes vantagens da VOQ em relação às outras técnicas voltamétricas é que sua teoria e os modelos matemáticos utilizados nos critérios de diagnóstico de tipos de processos redox têm sido previamente desenvolvidos, bem como o diagnóstico para espécies eletroativas adsorvidas na superfície eletródica e reações redox totalmente irreversíveis. Tais critérios de diagnóstico são muito importantes em eletroquímica, especialmente na análise de compostos orgânicos, onde os processos de adsorção provocam um efeito complexo nas respostas voltamétricas, efeito este dependente da quantidade em que reagente, produto, ou ambas as espécies adsorvem, da força e da dependência do potencial de adsorção, do eletrólito suporte utilizado e, também, da forma de aplicação do potencial. Além disto, processos redox totalmente irreversíveis são muito comuns em diversos tipos de compostos orgânicos. Tais grupos são ativos na superfície e sofrem reduções e/ou oxidações sob baixa velocidade de transferência de carga (irreversível), ou, muitas vezes, por uma rápida desativação do produto de reação redox, devido a um processo de protonação irreversível seguido por uma transferência de carga (DIAZ-CRUZ et al., 2001).

Dentro deste contexto, há na literatura vários trabalhos baseados em medidas voltamétricas para monitoramento e entendimento do mecanismo redox para BPA e NP, que destacamos a seguir.

O comportamento eletroquímico de BPA (KURAMITZ et al., 2001) e NP (KURAMITZ et al., 2002) foi estudado em eletrodo de carbono vítreo. A oxidação de ambos compostos leva à inativação do eletrodo devido a um filme eletropolimerizado que é formado,

o que impede a construção de um método eletroanalítico, sendo o método então utilizado para a remoção de ambos.

Um imunosensor de fluxo piezoelétrico para rápida determinação de NP em soluções aquosas foi desenvolvido por ERMOLAEVA et al. (2006). Uma proteína aminofenol conjugada (4-AP–GA–BSA) foi imobilizada na superfície de um eletrodo de prata, sendo utilizada como um revestimento bioreceptor do sensor. O sensor permitiu a construção de uma curva analítica no intervalo de concentração de 1 a 20 ng mL⁻¹ e limite de detecção de 0,8 ng mL⁻¹.

A detecção de BPA é reportada baseada em medidas de impedância obtidas com um imunosensor (RAHMAN et al., 2007). O imunosensor foi preparado através de ligações covalentes formadas entre o anticorpo policolonas e o grupo ácido carboxílico funcionalizado sobre uma nano- partícula composta por um polímero condutor. Utilizando-se as condições ótimas, obtendo- se um limite de detecção de 0,3 ng mL⁻¹. O imunosensor proposto foi aplicado para determinação de BPA em amostras de soro humano através do método da adição de padrão.

HUANG et al. (2007) descrevem um filme compósito de AB-DHP (acetileno pretodihexadecil hidrogeno fosfato) formado na superfície do eletrodo de carbono vítreo para determinação BPA. Comparando-se o eletrodo não modificado com o modificado não há um aumento significativo no pico de oxidação, mas o potencial de oxidação é menor, sugerindo que o eletrodo pode ser útil na determinação do BPA. Assim, um método eletroquímico foi desenvolvido e sob as condições otimizadas obteve-se uma faixa linear de 2,0 x 10^{-8} a 5,0 x 10^{-6} mol L⁻¹ e limite de detecção de 6,0 x 10^{-9} mol L⁻¹. O método foi aplicado para análise de BPA em amostras de águas residuais.

A construção e caracterização de um novo eletrodo de feltro de carbono em pequena dimensão é descrito por AGÜÍ et al. (2006). O comportamente voltamétrico de compostos fenólicos com propriedades xenoestrogênicas demostrou adsorção sobre a superfície do feltro de carbono. Assim sendo, estes eletrodos podem ser aplicados para detecção destes compostos fenólicos em análises em fluxo ou utilizado para remoção desses composto.

Um método eletroanalítico para determinação de BPA em eletrodo de carbono vítreo (ECV) modificado com multi- camadas de nanotubos de carbono (MWCNT) é descrito (LU et. al, 2004). Eletrodos modificados com MWCNT exibem um excelente comportamento eletroquímico para oxidação de BPA, no qual um pico de oxidação foi registrado em aproximadamente 0,58 V. Sob as condições otimizadas construiu- se uma curva analítica no

intervalo de concentração de 5,0 x 10^{-8} a 2,0x 10^{-5} mol L⁻¹. Com limite de detecção de 2,0 x 10^{-8} mol L⁻¹. O método proposto foi aplicado pra determinação de BPA em amostras residuais de material plástico.

O comportamente voltamétrico de NP e BPA em eletrodo de platina também foi comparado com o do β -estradiol e outros hormônios naturais (NGUNDI et al., 2003). Um sensor amperométrico com um filme de poli(tionina) também foi estudado pra detecção de disruptores endócrinos (DEMPSEY et al., 2004)

Emboras muitos métodos eletroquímicos tem sido propostos na literatura, a grande maioria apresenta complicações cinéticas, envenenamento do eletrodo ou outras anomalias que inviabilizam a aplicação do mesmo em amostras complexas contendo baixas concentrações dos analitos BPA e NP. Assim, os sensores eletroquímicos descartáveis poderiam ser promissores para a construção de um método analítico mais adequado para determinação destes.

1.3. Eletrodos de carbono impresso (ECI)

Sensibilidade, seletividade, estabilidade, precisão, resposta rápida, facilidade de uso, custo baixo e robustez são as características mais importantes requeridas no desenvolvimento de sensores. Se, por um lado, as infinitas possibilidades de modificação de eletrodos sólidos permitem visualizar o desenvolvimento dos mais variados sensores para atender a crescente demanda, principalmente nas áreas médica, industrial e ambiental, por outro lado, a regeneração da superfície após o uso é o maior entrave para o desenvolvimento de eletrodos sólidos comerciais. Tratamentos físico e químico-eletroquímico, capazes de regenerar eficazmente a superfície, não são apropriados para sensores comerciais, por serem extremamente exaustivos. A solução para o problema seria o desenvolvimento de eletrodos descartáveis, que eliminaria a necessidade de regeneração de superfície. Para este fim, o desenvolvimento de membranas descartáveis e eletrodos de pasta de carbono se apresentaram nas últimas décadas como alternativas. А tecnologia de "screen-printing", mais conhecida como "silk-screen" ou eletrodo impresso tem sido empregada com grande sucesso na fabricação de eletrodos nesta última década. Ao mesmo tempo que possibilita a produção em massa de eletrodos a baixo cuso, é simples, sendo apropriada para produção de eletrodos descartáveis (NASCIMENTO e ANGNES, 1998). O Eletrodo Impresso (EI) é simplesmente um filme depositado sobre um suporte inerte, geralmente de PVC ou cerâmica de alumina. Em geral, este filme é parcialmente coberto por uma segunda camada de um isolante para definir uma área de contato elétrico numa extremidade e outra área para ser a superfície do eletrodo na outra extremidade. Um dos principais aspectos dos EIs, que os tornam extremamente atrativos quando se busca o desenvolvimento de sensores comerciais, é a possibilidade de total automação na fabricação de um sistema completo contendo os eletrodos de trabalho, auxiliar e referência, todos impressos no mesmo suporte. Esta característica, associada à simplicidade de elaboração e às inúmeras possibilidades de modificação dos EIs, tem se mostrado bastante promissores para o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos.

Para que um material seja usado como substrato na confecção de eletrodos voltamétricos este deve apresentar elevada inércia química e eletroquímica, esta última em ampla faixa de potenciais, elevado sobrepotencial para produção de hidrogênio e oxigênio, baixa corrente residual, alta condutividade elétrica e fácil regeneração da superfície. Estas características têm levado o carbono a ser amplamente empregado como matéria prima para confecção de eletrodos (BRAININA e BOND, 1995).

Sendo assim, os ECI tem se mostrado promissores para a construção de método eletroanalítico para compostos que adsorvem na superfície do eletrodo e muitas possibilidades comerciais têm sido encontradas envolvendo diferentes matérias eletródicos, arranjos e tamanhos.

1.4. Surfactantes

O uso de um tipo especial de moléculas anfilílicas, conhecida como surfactantes tem mostrado extensiva aplicação em eletroanálise, devido a sua espontânea adsorção em interfaces ou formação de micelas em solução (HU et al., 2007). A adsorção de surfactantes iônicos pode formar uma camada de surfactante eletricamente carregado na superfície do eletrodo, o que possibilita uma forte capacidade de acúmulo de substratos com carga oposta e repulsão eletrostática entre espécies de mesma carga. A formação de uma camada de surfactantes na superfície do eletrodo pode evitar o contato direto do substrato com a superfície do eletrodo e dar ao eletrodo a capacidade anti-envenenamento. Assim, o aumento da sensibilidade de sensores eletroquímicos devido ao uso de surfactantes é baseado principalmente na adsorção relativamente forte do surfactante na superfície do eletrodo e a acumulação de substrato na camada de surfactante por interações eletrostáticas.

Por outro lado, o uso de surfactantes, também conhecidos como tensoativos, tem também frequentemente propiciado a modificação do meio reacional permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio com capacidade de modificar a velocidade de transferência eletrônica, o equilíbrio das reações químicas e em alguns casos alterar a estereoquímica destas reações. Também dependem do tipo de reagente (eletrofílico, nucleofílico, etc) e do tipo e forma (catiônica, aniônica, etc) da micela (PELIZZETTI e PRAMAURO, 1985). Um tensoativo típico possui a estrutura R-X, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto variando de 8 –18 átomos (normalmente linear) e X é o grupo cabeça, polar (ou iônico). Dependendo de X, os tensoativos podem ser classificados como não iônicos, catiônicos, aniônicos ou anfóteros (PELIZZETTI e PRAMAURO, 1985).

Quando os surfactantes são dissolvidos, eles tendem a formar um agregado espontaneamente, também conhecido com micela. Micelas são agregados moleculares, possuindo regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais. Abaixo da CMC, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros, quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas, **Figura 1** (MANIASSO, 2001). A combinação destas propriedades distintas confere à molécula características únicas na dissolução aquosa. Em concentrações acima da CMC, as micelas possuem um diâmetro entre 3-6 µm o que representa de 30-200 monômeros organizados preferencialmente. Esta CMC depende da estrutura do tensoativo (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura, etc).



Figura 1: Formação do agregado micelar: (A) monômeros (abaixo da CMC) e (B) monômeros e micelas (acima da CMC)

Nos últimos anos os ambientes organizados (micelas normal ou reversa, microemulsões, vesículas, etc.) têm sido empregados em praticamente todo o campo da Química Analítica, tanto na melhoria de métodos já existentes e/ou no desenvolvimento de novas metodologias.
Dentre os trabalhos que relatam o uso de surfactante para análises citados na literatura podemos destacar aplicações em CLAE, extração, filtração com gel, ultra-centrifugação, cromatografia com eletroforese capilar, as quais têm mostrado novas possibilidades de pesquisa na separação das moléculas em diversas áreas como biotecnologia, saúde pública ou no estudo de poluentes ambientais (PINTO et al., 1992; LAESPADA et al., 1993; COLAMBARA et al., 1997).

O efeito da adição de surfacante na solubilidade de BPA em água em diferentes temperaturas, 298,15 K, 303,15 K, 308,15 K, e 313.15 K é reportado (LI et al., 2007). Os resultados mostraram que na presença do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB) tem-se um aumento significativo da solubilidade do BPA. Na adição de surfactante aniônico dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) e sulfato de dodecil sódio (SDS) uma solubilidade mínima de BPA foi encontrada sob baixas concentrações.

A interação entre BPA e surfactantes iônicos, catiônico (brometo de hexadeciltrimetilamonio (HTAB)) e aniônico (dodecisulfato de sódio (SDS)), também é descrita por KOSAKA et al. (2005) através de medidas de tensão interfacial e intensidade de fluorescência da pirina. A concentração micelar crítica decresce com o aumento da concentração de BPA, sendo este efeito mais pronunciado para o HTAB. Nessas micelas, BPA interagem mais fortemente com HTAB do que com SDS. Há um decréscimo da hidrofobicidade da cabeça do surfactante iônico, que interage com o BPA.

O comportamento eletroquímico de tiroxina em eletrodo de pasta de carbono modificado com polivinilpirolidina na presença de brometo de cetiltrimetil amonio é descrito (HE et al., 2004). Tiroxina apresenta um pico de oxidação bem definido em 0,42 V, sendo um processo irreversível. Outros surfactantes também foram testados, no entanto, CTAB apresentou os melhores resultados. Uma relação linear entre pico de oxidação e concentração de tiroxina foi obtida no intervalo de concentração de 2,0x10⁻⁷ a 9,0x10⁻⁶ mol L⁻¹, e um limite de detecção de 8,0 x 10⁻⁸ mol L⁻¹.

A resposta eletroquímica de fenol em eletrodos de carbono vítreo modificados com acetileno preto (AB)-dihexadecil hidrogeno fosfato (DHP) em na presença do surfactante brometo de cetiltrimetrilamônio é descrito por PENG, Y. et al. (2008). As condições experimentais para determinação de fenol foram otimizadas, sendo uma faixa linear entre concentração e corrente do pico observada no intervalo de concentração de 5,0x 10^{-7} a 1,2 x 10^{-5} mol L⁻¹, com limite de detecção de 1,0x 10^{-7} mol L⁻¹. O método foi aplicado para determinação de fenol em amostras de água de lagos com resultados satisfatórios.

1.5. Métodos de tratamento de bisfenol A e nonilfenol

O tratamento de efluentes provenientes de indústrias contendo NP e BPA geralmente ocorre por técnicas convencionais adotadas também no tratamento de outros compostos orgânicos como: adsorção, floculação, cloração, biodegradação, biomassa e processos com membrana, as quais na maioria das vezes não oferecem uma solução viável em termos de remoção da carga orgânica bem como de viabilidade econômica e ambiental. Em muitos casos, embora o tratamento apresente boa remoção, este ainda resulta em um resíduo final através da transferência de fase, conhecido como lodo, que em muitos casos é descartado em aterros podendo contaminar lençóis freáticos, rios e lagos pelo carregamento através das chuvas. Em outros casos a remoção é apenas parcial e os resultados continuam drásticos, pois esses compostos continuam perigosos mesmo em baixíssima concentração (RODRIGUEZ-MOZAZ et al, 2007). Adicionalmente, pesquisas de cloração de BPA indicam que os produtos formados apresentam atividade estrogênica mais alta que o precursor (HU et al., 2002).

Estudos realizados por KIM et al. (2005) mostraram que os processos convencionais de tratamento de água, coagulação, floculação, e sedimentação, não são eficientes na remoção de DEs sendo inferior a 3% para BPA e a 7% para NP. Eles também reportaram que carvão ativado não é uma alternativa aceitável devido a baixa eficiência de remoção, 25 a 40% para BPA e NP para um tempo de contato de 15 min.

Os processos de biodegradação esbarram no fato dessas substâncias serem xenobióticas, ou seja, os sistemas naturais de microorganismos presentes em rios e lagos não contém enzimas ou bactérias específicas para a degradação. Deste modo, a biodegradação ocorre apenas através do desenvolvimento de culturas de microorganismos específicos.

A biodegradação de BPA foi realizada com *Sphingomonas sp.* linhagem BP-7 e *Sphingomonas yanoikuyae* BP-11R, isoladas de água de rios, na presença de carvão ativado (AC). Quando AC está presente, ambos degradam 300 mg L⁻¹ BPA sem formação de 4-hidroxiacetofenona, o intermediário majoritário produzido na degradação do BPA, neste meio (YAMANAKA et al., 2008). A remoção de NP em um reator utilizando *Sphingomonas* sp. também é descrita (SOARES et al., 2003) alimentando o reator com solo lixiviado a 69 mL h⁻¹, sendo um contaminado artificialmente (1 g NP kg⁻¹ solo) e um solo realmente contaminado (0,19 g NP kg⁻¹ solo) obteve-se remoções de 99% para o solo artificialmente, demostrando uma limitação devido a adsorção do NP.

HESSELSØE et al. (2001) reportam a degradação de NP em 38 dias em uma mistura aeróbica homogenizada. Em misturas não homogêneas contendo agregados de lodo, a degradação de NP foi retardada e incompleta após 3 meses (119-126 dias). Os resultados obtidos demonstraram que o tamanho do agregado de lodo e disponibilidade de oxigênio são os fatores primordiais na degradação de NP em solos contaminados com esgoto. A biodegradação aeróbica e anaeróbica também é reportada por YING et al. (2003) para BPA, NP e mais 3 disruptores endócrinos (17 β -estradiol (E2), 17 α -etinilestradiol (EE2), octilfenol (OP)), provenientes de sedimentos e águas subterrâneas de um aqüífero em Bolivar, Sul da Austrália. Sob condições aeróbicas, E2 e NP foram degradados, sendo que em 10 dias obtevese 50% de degradação de NP, enquanto EE2 degradou muito lentamente, BPA e OP não apresentaram qualquer modificação na concentração durante 70 dias.

A biodegradação bacteriana de NP por *Sphingomonas coloacae* imobilizadas em α ciclodextrina como matriz suporte tem sido descrita na literatura (PLUEMSAB et al., 2007). Os testes de degradação usando a bactéria imobilizada nestas pérolas demonstraram 46% de degradação após 10 dias de incubação a 25 ± 2°C.

A biodegradação de BPA tem sido descrita por diversas outras bactérias, *Sphingomonas* sp. AO1 isoladas de solo vegetal, *Pseudomanas paucimobilis* FJ-4 isoladas do lodo ativado de estações de tratamento de esgoto, *Pseudomonas* sp. e *Streptomyces* sp. isoladas de água de rio (IKE et al., 2000; KANG e KONDO, 2002; KANG et al., 2004; SASAKI et al., 2005). Bacterias gram-negativas, incluindo cepas MV1 isoladas de lodos enriquecidos de estações de tratamento de esgoto e cepas WH1 isoladas de sedimentos de córregos (LOBOS et al., 1992; SPIVACK et al., 1994; RONEN and ABELIOVICH, 2000) também tem sido reportadas.

Alguns outras bactérias reportadas na literatura para a degradação de NP são *Candida aquaetexotoris* levando a gerando de acetilfenol (VALLINI et al., 2001), enquanto que bactérias como *Sphingomonas xenophaga* (GABRIEL et al., 2005), *Sphingomonas cloacae* (FUJII et al., 2000), e *Sphingobium amiense* (USHIBA et al., 2003) metabolizam o anel aromático aos alcoóis C₉ correspondentes.

Assim, métodos de tratamento baseados em técnicas de biodegração tem se mostrado insuficiente para que seu uso seja uma alternativa viável. Dentre outros métodos reportados para a degradação de NP e BPA destacam-se os métodos eletroquímicos, fotólise e os processos oxidativos avançados.

Entre os métodos eletroquímicos descritos na literatura pode-se descatar o trabalho de KURAMITZ et al. (2001) que reportam a oxidação eletroquímica aplicada à remoção de BPA usando eletrodos de fibra de carbono. Uma remoção completa foi obtida para 50 mL de uma solução contendo 1×10^{-6} mol L⁻¹ BPA em 10 min, no entanto, a remoção foi inferior a 30% após 60 min de uma solução contendo BPA 22,8 mg L⁻¹.

Tratamento de água e ar atmosférico contendo NP e BPA através de fotólise tem sido descritos por STAPLES et al. (1998). Os autores relatam a fotodegradação de BPA na água e atmosfera por meio de fotólise ou fotooxidação, relatando que BPA é mais facilmente fotooxidado na atmosfera (0,74–7,4 h) do que na água (tempo de meia-vida de 66 h–160 d). Os produtos de fotooxidação podem ser fenol, 4-isopropilfenol, e a semiquinona derivada do BPA (HOWARD, 1989).

Os "Processos Oxidativos Avançados" (POAs) vêm atraindo grande interesse no tratamento de NP e BPA, mas também de outros compostos orgânicos. Os POAs são baseados formação de radicais hidroxila (·OH), agente altamente oxidante, na (E°=2,8 V), radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como CO₂ e água. Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos nos quais os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. A vantagem mais notavél dos POAs em relação aos processos químicos e biológicos é que estes são totalmente "amigos do meioambiente" por não apenas transferirem poluentes de uma fase para outra (como ocorre na precipação química, adosrção e volatilização) mas também por não poduzirem resíduos (como em processos de lodo ativado) (INCE e APIKYAN, 2000). Os principais POAs que vem sendo utilizados utilimamente podem ser agrupados em dois grupos principais, como mostra a Tabela 2.

Processos fotoquímicos	Processsos não fotoquímicos	
Processos por oxidação UV	Ozonização	
UV / H ₂ O ₂	Fenton	
UV / O ₃	Ultrassom (US)	
UV / H ₂ O ₂ / O ₃	US / H ₂ O ₂ , US / O ₃ , US / Fenton	
UV/ ultrassom	Oxidação eletroquímica	
Foto- Fenton	Oxidação por água supercrítica	
fotocatálise	Ionização por irradiação	
Sonofotocatálise	Irradiação por via de elétron	
UV a vácuo	Oxidação ar- molhado	
Microondas	Plasma pulsado	

Tabela 2: Principais tipos PO	OAs utilizados pa	ara tratamento de águas
-------------------------------	-------------------	-------------------------

Abaixo são apresentados alguns dos trabalhos reportados na literatura para degradação de BPA e NP utilizando-se POAs.

A utilização da fotólise para degradação desses compostos vem sendo abordada em diversos trabalhos na literatura. CHEN et al. (2006) tem demonstrado que utilizando-se lâmpada UV de baixa pressão operando a 5000 mJ cm⁻² a remoção de BPA é apenas negligenciável, enquanto a eficâzia aumenta para 80% e 78%, para remoção de BPA e atividade estrogênica, repectivamente, na presença de 10 mg L⁻¹ H₂O₂. Um estudo similar reportado por ROSENFELDT e LINDEN (2004) que estudaram a degradação de BPA utilizando-se lâmpadas de mercúrio a baixa e média pressão e reportaram uma redução de 5% e 10–25% para fotólise direta, respectivamente. Contudo expondo a mesma amostra a UV/H₂O₂ a uma taxa de 1000 mJ cm⁻², taxa de irradiação tipica de estações de tratamento de água, obteve-se mais de 90% de degradação BPA.

NEAMTU e FRIMMEL (2006a) reportam a degradação de BPA utilizando-se irradiação UV (254 nm) sendo que esta se mostrou mais eficiente em águas puras ou superficiais do que em águas de esgoto devido a presença de substâncias competidoras presentes. Os mesmos autores (NEAMTU e FRIMMEL, 2006 b) descrevem a fotólise direta do NP utilizando simulador solar com lâmpada de Xe. O estudo mostrou que a velocidade de degradação aumenta com o aumento do pH como consequência da alta fotoreatividade da molécula desprotonada, mas diminui com a aumento da concentração inicial de NP. O efeito da adição de H_2O_2 (fotólise indireta) acelerou a reação, os produtos intermediários formados foram fenol e 1,4-dihidroxilbenzeno. A adição de íons bicarbonato e nitrato retardou e

aumento a velocidade de degradação, respectivamente. ZHAN et al. (2006) reportam que a degradação de BPA na presença de substâncias húmicas naturais por irradiação solar foi mais rápida do que em água pura.

A reação de Fenton para degradação de BPA foi estudada por KATSUMATA et al. (2004) usando lâmpada de Xe emitindo luz UV a 300 nm. O estudo mostrou que as condições ótimas são pH 3,5–4,0 com uma razão H₂O₂/Fe(II) de 10 (por mol L⁻¹), a qual proporcionou 50% de mineralização após 24 h. A proporção ótima de H₂O₂/Fe(II)/BPA para a degradação completa de BPA foi de 9:9:1. A reação de Fenton também é reportada por ZHOU et al. (2004) que estudaram o impacto da matriz em amostras sintéticas de BPA e complexos de oxalato férrico (Fe-Ox) expostos a lâmpadas de alta pressão de mercúrio. Baseando-se no fenômeno que os complexos Fe-Ox produzem H₂O₂, que reage com Fe(II) para gerar radicias OH de acordo com a reação de Fenton, encontrou-se uma eficiência máxima para o processo em pH 3,5 com uma fração molar Fe/Ox de 10:120. Para uma concentração de 2,0 mg L⁻¹ de BPA, tem-se uma velocidade inicial de degradação 0,06 mg L⁻¹ min⁻¹.

A ozonização para degradação de BPA tem sido descrita por diversos autores. LEE et al. (2003) estudaram a degradação de BPA em pH 2, 7 e 12 e verificaram que a velocidade de degradação é proporcional a taxa de alimentação de ozônio, mas independente do pH e da concentração de BPA. A constante de velocida para a reação BPA–O₃ em pH 2 e 12 foi estimada em $1,3x10^4$ M⁻¹s⁻¹ e $1,6x10^9$ M⁻¹s⁻¹, respectivamente. DEBORDE et al. (2005) encontraram uma degradação mínima em pH 5 e máxima em pH 10. As constantes de velocidade para ozônio com BPA e nos dois pH foram $1,68x10^4$, $1,06x10^9$ e $1,11x10^9$ M⁻¹s⁻¹, respectivamente. LENZ et al. (2004), reportam uma concentração ótima de 1,4 mg L⁻¹ de O₃ para o completa degradação de BPA e 5 min como sendo o tempo necessário para remoção de BPA sem a geração de organoclorados. Por outro lado, IRMAK et al. (2005) demonstraram que em escala laboratorial uma completa conversão de BPA em uma razão molar e o tempo de contato BPA (0.40mM) e ozônio de 14,94 e 80min, respectivamente.

A decomposição por ozonização de NP (200 mg L^{-1}) é descrita por LENZ et al. (2004) em solução contendo 1,4 mg L^{-1} de ozônio, obtendo uma redução para menos de 20 ng L^{-1} em 5 min. Um estudo similar foi realizado por KIM et al. (2005) demostrando a rápida quebra de NP após 1 h de ozonização, entretanto, a concentração de carbono orgânico dissolvido manteve-se constante. A cinética de oxidação de NP utilizando-se ozônio foi estudada por DEBORDE et al. (2005) com pH entre 2,5 e 10,5 na presença de alcool butílico, onde se reportara uma velocidade mínima em pH 5 e máxima em pH 10.

A degradação sonoquímica de BPA em solução aquosa também é descrita (INOUE et al., 2008), sendo 0,50 mmol L⁻¹ completamente degradado após 10, 3 e 2 h de irradiação ultrassônica a uma freqüência de 404 kHz, e intensidades de 3,5, 9,0 e 12,9kW/m², respectivamente. A mineralização foi de 30%, a 404 kHz e 9,0kW/m².

No entanto, os resultados indicam que nenhum método produz 100% de remoção de BPA ou NP.

1.5.1. Fotocatálise heterogênea

Dentre os POAs a fotocatálise heterogênea tem sido amplamente utilizada, tendo sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de FUJISHIMA e HONDA (1972) descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO₂ irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos. A possibilidade de aplicação da fotocatálise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de PRUDEN e OLLIS (1983 a,b) que demonstraram a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO₂. Desde então, a fotocatálise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes.

Dentre os semincondutores utilizados o dióxido de titânio apresenta algumas vantagens significativas quando comparado a outros semi-condutores, como estabilidade química, relativa insolubilidade, potencial redox da banda de valência adequado para catalisar diversas reações, capacidade de gerar lacunas altamente oxidativas e elétrons, além de seu custo relativamente baixo e resistência à corrosão em ampla faixa de pH. A maior desvantagem deste catalisador é a necessidade da utilização da irradiação ultravioleta, com energia superior ao do band gap de 3,2 eV (λ = 380 nm) para exceder os elétrons da banda de valência para a banda de condução possibilitando a reação fotodegradativo, sendo que este comprimento de onda corresponde a apenas 8% da energia da luz solar. Além disso, muito dos métodos desenvolvidos até o presente momento utilizam TiO₂ na forma de pó em

suspensão aquosa e a recuperação desse material da solução no final do processo é muito cara e difícil (FINKLEA, 1988).

O princípio da fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO₂) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de "bandgap". Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na **Figura 2**. A absorção de fótons com energia superior à energia de "bandgap" resulta na promoção de um elétron da banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais ·OH a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatálise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (NOGUEIRA e JARDIM, 1998)



Figura 2: Esquema representativo de uma partícula de um semicondutor. BV= banda de valência e BC= banda de condução

O mecanismo geral para fotocatálise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador segue as etapas descritas pelas equações abaixo (**Equações 1-4**) (ZIOLLI e JARDIM, 1998)

Equação 1: Adsorção na partícula do catalisador

$$Ti^{IV} + H_2 0 \rightarrow Ti^{IV} - H_2 0$$

$$Ti^{IV} + H_2 0 + O_L^{2-} \rightarrow Ti^{IV} - 0H^- + O_L H^-$$

$$sitios + R_1 \rightarrow R_{1ads}$$

Equação 2: Excitação do semicondutor

$$TiO_2 + hv \rightarrow e_{BC}^- + h_{BV}^+$$

Equação 3: Manutenção das cargas

$$\begin{split} Ti^{IV} &- H_2 O + h_{BV}^+ \rightarrow Ti^{IV} (\cdot OH) + H^+ \\ Ti^{IV} &- OH^- + h_{BV}^+ \rightarrow Ti^{IV} (\cdot OH) \\ Ti^{IV} &- \cdot OH + e_{BC}^- \rightarrow Ti^{III} - OH \\ Ti^{IV} &+ e_{BC}^- \rightarrow Ti^{III} \end{split}$$

Equação 4: Recombinação das cargas

$$\begin{array}{c} e^-_{BC} + h^+_{BV} \rightarrow E_{t\acute{e}rmica} \\ e^-_{BC} + Ti^{IV} (\cdot OH) \rightarrow Ti^{IV} - OH \\ h^+_{BV} + Ti^{III} - OH \rightarrow Ti^{IV} - OH \end{array}$$

Onde: $h^+=$ lacuna fotogerada $e^-=$ elétron fotogerado $Q_L^{2-}=$ oxigênio do retículo do TiO₂

Tem sido mostrado que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO_2 são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores. Dependendo das faces cristalinas presentes, as quais vão variar com o prétratamento e preparação do TiO_2 , partículas com estruturas anatase ou rutilo são obtidas (BRENDOW e JUG, 1995 ; MO e CHING, 1995). Muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatase ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos. Em consequência do exposto, a forma anatase é preferencialmente usada.

Existem vários mecanismos propostos com relação às entidades que iniciam a oxidação do composto orgânico, dentre eles destacam-se: mecanismo direto (h_{BV}^+) , mecanismo indireto ($\cdot OH$), mecanismo via ambas as espécies $(h_{BV}^+ e \cdot OH)$ e mecanismo via espécies $O_2^- e O_2^{2-}$.

- Mecanismo indireto (h_{BV}^+)

O mecanismo de oxidação direta do composto orgânico pelas lacuna fotogerada na banda de valência (antes que ela seja captada na superfície do TiO_2) é o menos aceito, embora o potencial de oxidação para muitos compostos orgânicos esteja acima do potencial da banda

de valência do TiO₂ anatase (+2,6V vs NHE). A **Equação 5** mostra o mecanismo de uma reação de oxidação direta.

Equação 5: Oxidação direta

$$R_{1ads} + h_{BV}^+ \to R_{1ads}^+$$

Na oxidação direta (via h⁺) a lacuna fotogerada atua como um oxidante através de transferência de elétrons, enquanto a oxidação indireta (via •OH) comporta-se como radical livre abstraindo átomos de H da molécula orgânica ou adicionando-se às ligações duplas C=C, quando presentes.

- Mecanismo indireto (· *OH*)

A maioria dos pesquisadores considera que a oxidação ocorre indiretamente através do radical hidroxila na superfície do semicondutor (**Equação 6**) o qual é gerado pela lacuna trapeada na superfície do TiO₂ (HOFFMANN e CHOI, 1995; TURCHI e OLLIS, 1990).

Equação 6: Oxidação por meio de radical •OH

 $Ti^{IV}(\cdot OH) + R_{1ads.} \rightarrow Ti^{IV} + R_{2ads.}$ $Ti^{IV}(\cdot OH) + R_1 \rightarrow Ti^{IV} + R_2$ $\cdot OH + R_{1ads.} \rightarrow R_{2ads.}$ $\cdot OH + R_1 \rightarrow R_2$

onde R_1 é um substrato e R_2 o substrato oxidado. O mecanismo acima proposto é sustentado por evidências experimentais, tais como natureza de intermediários de reação hidroxilados e espécies •OH detectadas. No entanto, há ainda controvérsias com relação à origem destes radicais •OH na superfície do catalisador, por serem desconhecidas as funções exatas do O_2 e da H_2O e o mecanismo detalhado da fotorreação.

Há várias possibilidades para a reação entre os compostos orgânicos e os radicais hidroxilas na superfície do fotocatalisador. O radical hidroxila pode atacar uma molécula adjacente adsorvida; pode atacar uma molécula em solução; difundir pela superfície e posteriormente reagir com o adsorbato ou molécula em solução; e pode liberar-se da superfície do semicondutor e migrar para a solução como radical livre.

- Mecanismo via espécies O_2^- e O_2^{2-}

 O_2 molecular pode adsorver-se nos sítios de Ti^{III} e, sob irradiação UV, o O_2 adsorvido pode atuar como receptor de e⁻ e h⁺, produzir O_2^- e/ou O_2^{2-} ou capturando h⁺ para produzir O_2 neutro. As espécies aniônicas são quimicamente reativas e em meio gasoso são capazes de oxidar os compostos orgânicos e o O_2 molecular neutro é dessorvido da superfície. Alguns trabalhos para degradação de BPA e NP utilizando a fotocatálise heterogênea são propostos na literatura, os quais são apresentados abaixo.

A degradação de BPA em suspensão aquosa de TiO₂ utilizando irradiação com lâmpada de Xe é reportada (OHKO et al., 2001). O desaparecimento e mineralização do BPA foram alcançados após 15 e 20 h, respectivamente, e todos os intermediários formados desapareceram neste tempo. WANG et al. (2006) adicionaram α -ciclodextrina (α -CD) e monitoraram a decomposição e mineralização do BPA, nas condições otimizadas (α -CD 4,4x10⁻⁵ M, pH 6), a velocidade de decomposição foi acelerada em 23% após adição de α -CD. Este aumento foi atribuído ao aumento da adsorção de BPA na superfície de TiO₂ e enfraquecimento da energia de ligação entre os átomos da molécula de BPA via "interações de inclusão" com α -CD. IKE et al. (2002) compararam a degradação heterogênea e homogênea de NP por fotocatálise usando TiO₂ em suspensão e ozonização, reportando a degradação 90% e 75–80% em 30 e 6 min, respectivamente.

A utilização de TiO₂ imobilizado também é reportado por LEE et al. (2004) que investigaram a eficiência da degradação de BPA em filmes imobilizados de TiO₂ preparados pelo método sol–gel e depositados na superfície externa de um tubo de vidro. Nas condições ótimas de preparo do filme (3 recobrimentos) 98% de degradação foi observado. XIE e LI (2006) estudaram a degradação de BPA usando (i) eletrodos de TiO₂/Ti; (ii) TiO₂ dopado com Au; e (iii) carbono vítreo reticular (CVR) como eletrodos para continua geração de H₂O₂. Neste estudo demostrou-se que a deposição de ouro aumenta atividade catalítica e fotocatalítica sob irradiação UV e visível pela melhora da eficiência na separação do par e⁻/h⁺. Além disso, o uso de CVR aumenta siginficamente a foteletrocatálise melhorando a velocidade de degradação do BPA.

1.5.1.1.Oxidação fotoeletrocatalítica

Em sistema onde o catalisador está suportado em um substrato a velocidade de fotodegradação pode ser limitada por adsorções superficiais, transferência de carga, transporte de reagente ou produto gerado na superfície do semicondutor e recombinação das cargas fotogeradas. Esta limitação difusional evidencia a baixa eficiência quântica para a geração de radicais na superfície do semicondutor, que é aproximadamente 4%. Como uma primeira aproximação, a origem do baixo rendimento quântico é a velocidade de recombinação entre elétrons e lacunas em relação a transferência de carga e aceptores em solução (BLESA, 2001).

Uma forma de aumentar a eficiência quântica e otimizar o funcionamento do fotocatalisador suportado é minimizar a recombinação do par elétron- lacuna, aumentando a velocidade de transferência de elétrons e buracos e seus respectivos aceptores. Minimizar a recombinação implica aumentar a disponibilidade de portadores de carga para os processos de oxidação e redução que ocorre nos sítios da superfície. A combinação das vantagens da fotocatálise com a eletrocatálise tem sido utilizada par aumentar a eficiência dos processos fotocatalíticos (FINKLEA, 1988). Na fotoeletrocatálise a eficiência do processo fotocatalítico é aumentada, pois sob gradiente de potencial os elétrons são redirecionados para o eletrodo auxiliar (cátodo), retardando a recombinação entre lacunas (h^+) geradas na banda de valência (BV) e elétrons (e⁻) gerados na banda de condução (BC) do semicondutor. Neste caso, aumenta-se a disponibilidade das lacunas reagirem com H₂O ou OH⁻, adsorvidos na superfície do eletrodo para formar radicais hidroxilas, que por sua vez irão atuar na degradação do poluente orgânico, como representado na **Figura 3**.



Figura 3: Representação esquemática de um sistema de reator fotoeletrocatalítico usando um semicondutor tipo n inicido por luz UV de $\lambda < 380$ nm. (A) fotoanodo, (B) cátodo, (C) potenciostato.

Alguns trabalhos são reportados na literatura utilizando-se a fotoeletrocatálise para degradação de compostos orgânicos. Dentre eles destacam a oxidação fotoeletrocatalítica de solução 0,009% (m/v) do surfactante aniônico comercial, Tamol©, investigada em eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ empregando-se ânodos de filme fino de Ti/TiO₂. Utilizando-se as melhores condições experimentais (potencial de +1,0 V, irradiação UV e pH 2,0) foi possível

obter 100% de remoção do dispersante e 94% de remoção de carbono orgânico total (COT) após 90 min de fotoeletrólise. O método foi ainda aplicado para remoção do surfactante na presença do corante ácido vermelho 151 e após 90 min de tratamento observa-se que o método promove a remoção de 98% da cor concomitante e diminuição de 81% do carbono orgânico total da solução (PASCHOAL et al., 2008). A degradação do corante Remazol Brilliant Orange 3R (RBO) usando fotoeletrocatálise também é descrita por ZANONI et al. (2003).Aplicando-se as melhores condições experimentais (pH 6.0 e 1,0 mol L⁻¹ NaCl, E= +1,0 V vs ECS) uma mineralização de 70% foi observada após 3 h de fotoeletrocatalise.

Dentre estes trabalhos a forma de preparação dos fotoanodos constitui a etapa essencial para o sucesso dos trabalhos. Nos últimos anos, alguns autores têm demonstrado que a oxidação fotoeletrocatalítica do poluente orgânico na superfície do eletrodo semicondutor irradiado no compartimento anódico mantido sob potencial controlado tem ainda maior eficiência nos eletrodos constituídos por nanotubos, devido ao aumento significativo da área superficial. A separação de cargas em filmes de nano partículas fotoativas é alcançada pela diferença de velocidade entre transferência de elétrons e lacunas na interface da solução. Diversos autores têm demonstrado que o uso de fotoânodo de TiO₂ pode ser eficiente na decomposição de espécies orgânicas. Sistemas constituídos de nanotubos possuem excelente percolação de elétrons dirigidos por transferência vetorial entre interfaces (MOR et al., 2006). Além disso, a arquitetura dos nanotubos oferece habilidade para influenciar na absorção e propagação de luz através de uma estrutura precisa e parâmetros controlados, como tamanho do poro, espessura da parede e comprimento.

Diversas rotas de fabricação têm sido propostas para a fabricação de estruturas nanométricas, incluindo oxidação anódica (GONG et al., 2001; GONG, GRIMES e VARGHESE, 2001; CHOI et al., 2004), litografia eletroquímica (CHU et al., 2005), cauterização fotoeletroquímica (MASUDA et al., 2003), sol-gel (WIJNHOVEN e VOS, 1998), síntese hidrotérmica (WANG et al., 2004; BAVYKIN et al., 2004; CHEN et al., 2004) e síntese modelo (HOYER, 1996; LI et al., 2005) obtendo-se tubos, fios, pontos e pilares.

Entre os métodos propostos para a preparação de nanoestruturas de TiO_2 , a anodização eletroquímica de titânio em eletrólito contendo fluoreto tem se mostrado relativamente simples para a obtenção de estruturas tubulares altamente organizadas. A composição do eletrólito é uma etapa determinante na morfologia e propriedades do filme anódico formado. Nanotubos uniformes de vários tamanhos de poro (22–110 nm), comprimento (200–6000 nm)

e espessura da parede (7–34 nm) são facilmente obtidos pelo controle das condições. Em 1999, ZWILLING et al. (1999) reportaram filmes porosos de filme de titânio formado em eletrólito fluorado pela anodização de titânio. Logo depois GONG, GRIMES e VARGHESE, (2001) foram os primeiros a reportar a formação de nanotubos uniformes de titânio via oxidação anôdica de titânio no eletrólito ácido fluorídrico. Variando-se o pH e concentração do eletrólito, o mesmo grupo obteve nanotubos de 6,4 mm de comprimento usando solução de fluoreto em pH 5,5 (CAI et al., 2005).

Assim, vários eletrólitos, tais como HF (GONG et al., 2001), mistura HF/ H₂SO₄ (BERANEK et al., 2003), KF/ NaF (CAI et al., 2005), SO₂⁻⁴ contendo pequena concentração de íons fluoreto e ácido cítrico (CAI et al., 2005), mistura ácido crômico/ HF (ZWILLING et al., 1999), solução NF/ Na₂SO₄ (MACAK, SIROTNA e SCHMUKI, 2005), NH₄F/ (NH₄)₂SO₄ (MACAK, TSUCHIYA e SCHMUKI, 2005), (NH₄)H₂PO₄/NH₄F (GHICOV et al., 2005), H₃PO₄/HF (GHICOV et al., 2005) e HF/ácido acético (MOR et al., 2005) têm sido usados para formar nanotubos de TiO₂.

Comparado com eletrólitos a base de água, os eletrólitos viscosos permitem o crescimento de tubos mais longos e regulares, assim a fabricação desses é bastante reportada na literatura.

O crescimento de nanotubos por anodização em eletrólitos viscosos com pequenas quantidades de fluoretos é descrito (MACAK e SCHMUKI, 2006). Camadas nanotubulares homogêneas foram obtidas em eletrólito glicerol a uma temperature entre 0 e 40 °C. Em etileno glicol a melhor condição para o crescimento é 20 °C. A fabricação de nanotubos de TiO₂ usando dimetil sulfoxido (DMSO) como eletrólito suporte na presença de ácido hidrofluorico (HF), fluoreto de potássio (KF) ou fluoreto de amônio (NH₄F) é descrita por YORIYA et al. (2007). Utilizando-se potencial de anodização de 60V com eletrólito suporte de 2% HF em DMSO, por 70 h, os nanotubos apresentaram comprimento de 101 μ m, diamentro interno de 150 nm, espessura da parede de 15 nm, para uma área geométrica calculada de 3475. As propriedades desses nanotubos com comprimento de 45 μ m, cristalizados por analação a 580 °C por 6 h em gás oxigenio, foi testada em luz UV (320-400 nm) e solar (AM 1.5)

Nanotubos de TiO₂ com comprimentos acima de 134 μ m foram obtidos em uma variedade de eletrólitos orgânicos, incluindo dimetil sulfoxido, formamida, etileno glicol, e *N*-metilformamida. Dependendo da voltagem da anodização, o diametro do poro pode variar de 20 a 150 nm. Após anelação a elevada temperature os tubos com comprimento de 45 μ m, a

550 °C, sob irradiação UV mostraram uma notável eficiênica na conversão fotoeletrolítica da água de 16,25% (PAULOSE et al., 2006). A anodização de titânio em eletrólito composto por uma mistura de dimetil sulfóxido e etanol contendo fluoreto (4% m/m) foi investigada por RUAN et al. (2005). A um potencial de anodização de 20 V um diâmetro interno de 60 nm e 40 nm de espessura de parede foi obtido.

A influência da escolha do eletrólito suporte é reportada por XIAO et al. (2007) comparando-se a preparação de nanotubos de TiO₂ por anodização a potencial e temperatura constantes, ambos com 1 h de anodização. As condições estudadas foram eletrólito 0,1 M de KF, aplicando-se 20V o que possibilitou nanotubos com diâmetro de 100 μ m, comprimento de 0,5 μ m e área superficial 8 mm²/mm²; eletrólito 0,1 M KF + 1,0 mol L⁻¹ NaHSO₄ com nanotubos com diâmetro de 110 μ m, comprimento de 1,8 μ m e 26 mm²/mm² e também 0,25% NH₄F+ etileno glicol, aplicando-se 60V, obtendo-se diâmetro de 80 μ m, comprimento de 12 μ m e área superficial de 692 mm²/mm².

Portanto, esses eletrodos são promissores para a degradação dos disruptores endócrinos BPA e NP utilizando-se a técnica de fotoeletrocatálise.

2. OBJETIVOS

Considerando-se os efeitos causados pelos disruptores endócrinos mesmo em baixas concentrações propõe-se investigar no presente trabalho:

- Desenvolvimento de metodologias para determinação e quantificação dos disruptores endócrinos, nonilfenol e bisfenol A (**Figura 4**), utilizando-se técnicas voltamétricas e cromatografia líquida de alta eficiência. Para isso, estudou-se o comportamento voltamétrico de NP e BPA utilizando-se voltametria de onda quadrada sobre eletrodo de carbono vítreo e eletrodo de carbono impresso em meio contendo surfactante o qual foi comparado com o método cromatográfico de alta eficiência CLAE/DAD, visando desenvolver métodos analíticos capazes de monitorar os disruptores endócrinos durante o processo de degradação fotocatalítica em baixos níveis de concentração.



Figura 4: Estrutura dos disruptores endócrinos: (a) bisfenol A, (b) nonilfenol.

- Desenvolvimento de novo método destrutivo para BPA e NP, utilizando-se a oxidação fotoeletrocatalítica sobre fotoeletrodos de titânio metálico recoberto com nanotubos de TiO₂ (forma anatase) via formação de radicais hidroxilas, investigando a possível formação de subprodutos na sua degradação. Os resultados podem contribuir significativamente para o desenvolvimento de novas tecnologias destrutivas de contaminantes orgânicos e descontaminação de águas ajudando na resolução ou fornecendo alternativas para a solução dos problemas ambientais relatados previamente.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Preparo das soluções

Para as medidas eletroquímicas e cromatográficas, as soluções estoques de BPA (Aldrich) e NP (Aldrich) foram preparadas através de diluição do analito em metanol grau ultrapuro (J.T.Baker). As devidas diluições eram realizadas imediatamente antes das medidas em água Milli-Q. As soluções dos surfactantes dioctil sufosuccinato de sódio, dodecil sulfato de sódio, octilfenol polietoxilato e brometo de cetiltrimetilamônio foram preparadas através da diluição do analito em água Milli-Q.

Tampão Britton-Robinson (BR), utilizado como eletrólito nas medidas eletroquímicas, foi preparado pela mistura de ácido acético 0,10 mol L⁻¹ (Merck), ácido bórico 0,10 mol L⁻¹ (Merck) e ácido ortofosfórico 0,10 mol L⁻¹ (Merck), realizando-se o ajuste para o pH adequado com solução hidróxido de sódio (Merck) 1,0 mol L⁻¹.

3.2. Desenvolvimento do método eletroquímico

3.2.1. Desenvolvimento de metodologia para quantificação de BPA e NP

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30 acoplado a um microcomputador e gerenciado pelo software GPES 4.9 para aquisição dos dados.

Um sistema convencional de três eletrodos foi utilizado, composto por um eletrodo de carbono vítreo (diâmetro de 2,0 mm), eletrodo de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência. Utilizou-se também eletrodos de carbono impresso (ECI, **Figura 5**) da Pine Instruments, compostos de base polimérica com 61 mm de comprimento, 15mm de largura e 0,36 mm de espessura, no qual os eletrodos de trabalho e auxiliar são feitos com uma tinta de carbono e o eletrodo de referência é de Ag/AgCl.



Figura 5: Eletrodo de carbono impresso em base polimérica, utilizado para medidas voltamétricas. (C) contatos elétricos, (T) eletrodo de trabalho, (R) referência e (A) eletrodo auxiliar.

O comportamento voltamétrico de BPA e NP foi investigado em sistema eletroquímico convencional de três eletrodos: eletrodo de carbono vítreo (ECV) como eletrodo de trabalho, eletrodo de Ag/AgCl como referência e eletrodo de Pt como auxiliar. A esta célula convencional foi introduzido uma alíquota de 10,0 mL de eletrólito suporte e quantidades apropriadas de surfactante e analito, a solução foi então agitada magneticamente a velocidade constante e submetida a análises voltamétricas. Nas medidas eletroquímicas utilizando-se eletrodo de carbono vítreo o mesmo era polido com alumina 10µm seguido por sucessivas lavagens com extran, acetona e água Milli-Q antes de cada medida voltamétrica. Após otimizar-se as condições construiu-se a curva analítica com adições sucessivas do analito e surfactante sobre eletrodo de carbono vítreo e eletrodos de carbono impresso (ECI), sendo este lavado com água Milli-Q para regeneração da superfície antes de cada medida.

3.2.2. Aplicação do método

A quantificação de NP e BPA em água de rio foi realizada fortificando-se uma alíquota de 1,0 mL de água de rio (coletada no rio Santa Maria do Leme em São Carlos, SP, Brasil), filtrada em membrana 0,45 μ m com 3,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ de BPA ou 2,0x10⁻⁷mol L⁻¹ de NP para análise utilizando eletrodo de carbono vítreo e deixada reagir por 24 horas afim de se verificar o efeito matriz . As mesmas amostras foram fortificadas com 2,0x10⁻⁶ mol L⁻¹ de BPA e 5,0x10⁻⁷mol L⁻¹ de NP quando submetidas à análise utilizando-se ECI. Estas amostras foram transferidas para um balão volumétrico de 10,0 mL contendo eletrólito suporte (tampão BR no pH adequado) e concentração adequada do surfactante brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB). A mistura resultante foi transferida para a célula eletroquímica e analisada

diretamente por voltametria de onda quadrada (VOQ). A quantificação foi realizada utilizando o método de adição padrão de BPA ou NP.

A quantificação dos disruptores endócrinos em amostra de esgoto (coletada da estação de tratamento de esgoto de Araraquara, SP, Brasil) foi realizada adicionando-se à célula eletroquímica 1,0 mL da amostra, previamente filtrada para remoção das partículas sólidas, 9,0 mL do eletrólito suporte e concentração adequada de CTAB. A mistura foi submetida à agitação magnética por 3 mim e analisada por VOQ utilizando-se o método da adição padrão de BPA ou NP.

As amostras de rio e esgoto foram amostradas seguindo as normas da American Public Health Association (APHA, 1998) e armazenadas em frascos âmbar a 5 °C até analise.

3.3. Desenvolvimento de método cromatográfico

As análises de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção de arranjo de diodos foram efetuadas em um cromatógrafo líquido Shimadzu HPLC SPL-10AVP, degaseificador DGV-14a, mixer FCV-10ALVP, bomba LC-10ATVP, auto-injetor SIL-10ADVP, forno CTO-10AVP e válvula de injeção Rheodyne 7725i. Para separação dos componentes utilizou-se coluna Shimadzu CLC-ODS (4cmx250 mmx5µm).

Em todas as análise cromatográficas as amostras foram previamente filtradas em filtros de PTFE 0,45 μ m.

Para a separação cromatográfica utilizou-se uma mistura de acetonitrila/água, sendo a proporção e vazão dos componentes estudas para otimização dos parâmetros cromatográficos.

3.4. Medidas de pH

Medidas de pH foram realizadas com o auxílio de um pHmetro digital (Orion, Thermo Electron Corporation). Água deionizada foi purificada com um sistema Milli-Q (modelo Simplicity 185, Millipore).

3.5. Comportamento espectrofotométrico

Análises de espectrofotometria na região UV/Vis foram efetuadas em um espectrofotômetro UV/Vis de arranjo linear de dioda da Hewlett Packard, modelo 8453 interfaceado a um programa UV/Vis Chemstation Software, da HP, modelo HP- 854X na faixa espectral de 200 a 1000 nm com cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm.

3.6. Fotoeletrocatálise

3.6.1. Preparação dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂

O eletrodo de Ti/ TiO₂ formados por nanotubos de TiO₂ auto organizados foi preparado pela anodização de placa de titânio. Uma placa de 5x 5 cm de Ti metálico (Goodfellow Cambridge Ltda) de 0,5 mm de espessura foi cortada e polida mecanicamente com lixas de diferentes granulometrias (400, 600 e 1200). Após este tratamento as placas foram lavadas em banho ultrassom durante 15 minutos com acetona, seguido por etanol e finalmente água. Esta foi utilizada imediatamente após secagem em N₂.

Para os experimentos de anodização utilizou-se uma célula eletroquímica composta de dois eletrodos, usando um fio de platina como catodo. Na anodização empregou-se uma fonte de alimentação (Microquímica, Modelo MQFTE55). Aplicou-se 30V durante 50 horas em eletrolíto suporte 0,25 % NH₄F em glicerol / 10% H₂O (m /m). Após anodização o eletrodo foi cuidadosamente lavado pela imersão em água deionizada e então seco em N₂. Como tratamento final este foi calcinados em 450°C por 30 minutos (TACCONI et al., 2006).

Eletrodos de nanotubos de TiO₂ dopados com prata foram preparadas pela deposição eletroquímica da mesma, onde o eletrodo de nanotubo após preparado foi emergido em uma solução de AgNO₃ 5 mg mL⁻¹ e colocado no vácuo por 12 horas no escuro. O eletrodo foi então lavado em água Milli-Q e submetido à irradiação com lâmpada a vapor de mercúrio Philips de 125 W de potência (I= 9,23 W m⁻²) por 2 horas.

3.6.2. Caracterização dos eletrodos

3.6.2.1.Comportamento eletroquímico

A atividade fotoeletroquímica do eletrodo foi analisada utilizando-se uma célula eletroquímica composta de três eletrodos, uma rede de Pt, como eletrodo auxiliar, eletrodo de Ag/AgCl,KCl saturado como eletrodo de referência e o eletrodo de Ti/TiO₂ como eletrodo de trabalho. Como fonte de iluminação utilizou-se uma lâmpada de Hg 125 W (I= 9,23 W m⁻²) sem bulbo.

Um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30 acoplado a um microcomputador e gerenciado pelo software GPES 4.9 para aquisição dos dados, foi utilizado nos experimentos de voltametria linear do semicondutor, em Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte, para as medidas de fotocorrente. As medidas foram realizadas em uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

3.6.2.2.Morfologia

A morfologia do eletrodo formado foi analisada por medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de Raio X (XDR), realizadas na Universidade Federal de São Carlos.

3.6.3. Reator fotoeletroquímico

Os experimentos de fotoeletrocatalíse foram realizados em um reator fotoeletroquímico de 250 mL, o qual é apresentado na **Figura 6**.



Figura 6: Esquema do reator fotoeletrocatalítico: (1) fotoânodo de Ti/TiO₂, (2) rede de platina (auxiliar), (3) eletrodo de Ag/ AgCl, (4) borbulhador, (5) tubo de quartzo, (6) saída de H₂O, (7) entrada de H₂O, (8) lâmpada de Hg 125 W sem bulbo.

O reator de vidro é constituído de um único compartimento (v = 250 mL), com entrada para eletrodos de trabalho, eletrodo auxiliar, eletrodo de referência, borbulhador e tubo de quartzo de 2,5 cm de diâmetro e 15 cm de profundida. O reator possui uma camisa dupla para controle de temperatura, para a qual se utilizou um banho a 24 °C. Para iluminação do fotoanodo de Ti/TiO₂ utilizou-se lâmpada a vapor de mercúrio Philips de 125 W de potência (I= 9,23 W m⁻²).

O controle da temperatura foi realizado utilizando-se um banho termostático (Nova Técnica).

3.7. Oxidação fotoeletrocatalítica

O eletrólito suporte utilizado nos experimentos de oxidação fotoeletrocatalítica foi $Na_2SO_4 0,1 \text{ mol } L^{-1}$ e a homoginazação das soluções durante os experimentos foi realizado por borbulhamento de ar comprimido. Utilizou-se um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30 para aplicação do potencial.

3.8. Análise dos produtos de degradação

A degradação dos disruptores endócrinos foi acompanhada por técnicas de espectrofotometria na região UV/Vis, cromatografia (CLAE/DAD) e medidas de carbono orgânico total (COT).

3.8.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

As análises de cromatografia foram realizadas como descrito no item 3.3. A fase móvel utilizada na separação foi acetonitrila: água (50:50 e 87:13 v/v) com fluxo 0,8 mL min⁻¹ para BPA e NP, respectivamente.

Anteriormente à injeção as amostras provenientes da fotoeletrocatalise foram submetidas a extração líquido-líquido. A extração de 5 mL da amostra foi realizada com diclorometano (3x 5 mL), com a finalidade de retirar o sal contido nas mesmas, este foi então evaporado e as amostras re-suspendidas em 5 mL de metanol e posteriormentes submetidas a análise cromatográfica.

Em todas as análises cromatográficas as amostras foram previamente filtradas em filtros de PTFE 0,45 μ m.

3.8.2. Carbono orgânico total (COT)

A mineralização de matéria orgânica na solução durante a fotoeletrocatálise foi monitorada por análises de carbono orgânico total (COT) em um Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu 5050 A. Para a determinação de carbono total (CT), a amostra injetada é carregada para um tubo de combustão contendo Pt suportada em alumina a 680 °C e sofre oxidação catalítica a CO₂. Para a determinação de carbono inorgânico (CI) a amostra injetada reage com o reagente CI (ácido clorídrico 25%), sendo que todo carbono inorgânico convertido a CO₂ é detectado por absorção no infravermelho não dispersivo. O COT é obtido pela subtração de CT e CI. Padrões de CI e CT foram preparados e armazenados conforme instruções do manual do equipamento e posteriormente diluídos para concentrações necessárias para a construção das curvas analíticas, assim amostra de BPA foram submetidas à análise antes e após fotoeletrocatálise.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Analise voltamétrica

4.1.1. Comportamento eletroquímico de BPA em eletrodo de carbono vítreo

O comportamento voltamétrico de $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA em tampão BR pH 6 sobre eletrodo de carbono vítreo é mostrado na **Figura 7**.



Figura 7: Voltamogramas cíclicos com varreduras sucessivas para oxidação de $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA em tampão BR pH 6 sobre eletrodo de carbono vítreo. Velocidade de varredura= 100 mV s⁻¹.

A oxidação de BPA mostra um pico bem definido em 0,42 V. Nenhum pico é observado na varredura reversa o que sugere que o processo tem características de um sistema irreversível, como diagnosticado previamente na oxidação de outros compostos fenólicos (KURAMITZ et al., 2001). Observa-se sucessiva diminuição de corrente de pico após a primeira varredura, estes resultados evidenciam que após a oxidação dos grupos fenólicos ocorre a formação de um filme polimérico na superfície do eletrodo que bloqueia o acesso dos analitos à superfície do eletrodo (KURAMITZ al., 2001). Como é bem conhecido, a oxidação de compostos fenólicos ocorre via transferência de um elétron levando à geração de radical fenoxi como intermediário que após nova transferência eletrônica gera a quinona correspondente. O possível mecanismo proposto na literatura para produção deste filme polimérico na superfície do eletrodo é devido a: (1) dimerização do radical fenoxi, e/ou, (2) polimerização do radical livre em multi-passos com o substrato ou oxidando-o, isto é, quinona, iniciada pelos radicais fenoxi. Esta adsorção é irreversível devido a interações π entre o eletrodo e a molécula fenólica de modo planar na superfície, causando a inativação da superfície do eletrodo. Este problema é usualmente encontrado na maioria das aplicações de

técnicas eletroanalíticas impedindo a determinação direta desses disruptores endócrinos sem exaustivas etapas de limpeza da superfície do eletrodo após cada medida.

A **Figura 8** mostra os voltamogramas obtidos utilizando-se eletrodo de carbono vítreo para o eletrólito (tampão BR pH 8) sem limpeza prévia do eletrodo (**a**) após oxidação eletroquímica de BPA $2,5x10^{-5}$ mol L⁻¹, após limpeza (**b**) e em solução contendo de BPA (**c**).



Figura 8: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de carbono vítreo para eletrólito (a) sem limpeza prévia do eletrodo, (b) após limpeza e (c) oxidação de BPA $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Velocidade de varredura= 100 mV s⁻¹.

Estes resultados comprovam que após a oxidação inicial do BPA ocorre a formação do filme polimérico que é eletroquimicamente inativo e impede que o analito alcance a superfície do eletrodo e seja oxidado, uma vez que nenhum sinal de corrente é observado imergindo o eletrodo contendo o produto da oxidação em eletrólito suporte.

Assim, o uso de surfactantes foi investigado com o objetivo de minimizar este efeito.

4.1.1.1. Comportamento eletroquímico de BPA em eletrodo de carbono vítreo na presença de surfactante.

A influência dos surfactantes sobre o perfil voltamétrico de BPA foi investigada testando-se os surfactantes aniônicos: dioctil sulfosuccinato de sódio (DSS) e dodecil sulfato de sódio (SDS), neutro: 4- octilfenol polietoxilato (Triton-X), e catiônico: brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), em eletrodo de carbono vítreo, as respectivas estruturas são mostradas na **Figura 9** a, b, c e d, respectivamente.



Figura 9: Estrutura química dos surfactantes utilizados (a) DSS, (b) SDS, (c) Triton X e (d) CTAB.

A influência dos surfactantes nos respectivos voltamogramas cíclicos registrados para $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA em tampão BR pH 6 sobre eletrodo de carbono vítreo (ECV) são mostrados na **Figura 10**.



Figura 10: Voltamogramas cíclicos obtidos sobre ECV em (a) solução tampão BR pH 6, contendo (b) $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA e (c) b + 7,3 $x10^{-4}$ mol L⁻¹ de Triton X, (d) b + 7,3 $x10^{-4}$ mol L⁻¹ de SDS, (e) b + $1x10^{-4}$ mol L⁻¹ de DSS, (f) b + 7,3 $x10^{-4}$ mol L⁻¹ de CTAB . Velocidade de varredura= 100 mV s⁻¹.

Observa-se na **Figura 10** que todos os surfactantes causaram um ligeiro descolamento do pico de oxidação do composto BPA (0,42V, curva **b**) para os seguintes valores de potenciais: 0,44V(DSS, curva **e**), 0,43V (SDS, curva **d**), 0,65V(Triton X, curva **c**) e 0,51 V

(CTAB, curva \mathbf{f}). No entanto, observa-se um aumento da corrente de pico anódico (I) mais pronunciado apenas para CTAB (curva \mathbf{f}), o qual foi escolhido para medidas posteriores.

4.1.1.2. Influência da concentração do surfactante CTAB na oxidação de BPA

O efeito da concentração de CTAB na oxidação de BPA foi estudado na faixa de $1,0x10^{-5}$ a $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ para uma concentração fixa de $2,5x10^{-5}$ mol L⁻¹ de BPA por VOQ. Como mostrado na **Figura 11**, a intensidade do pico de oxidação aumenta com adição de surfactante até uma concentração de $5,0x10^{-5}$ mol L⁻¹, sendo observado um decréscimo significativo para concentrações superiores. Este decréscimo é um resultado da competição entre surfactante e BPA pelos sítios de adsorção na superfície do eletrodo e a saturação da superfície do eletrodo com monômeros de CTAB. Deste modo, observa-se que no caso do BPA uma razão de concentração 1:2 BPA/CTAB seria ideal para obtenção de maior intensidade de corrente.



Figura 11: Efeito da adição de CTAB na intensidade do pico de oxidação de BPA $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em tampão fosfato pH 6. Parâmetros: f = 60 Hz, $\Delta E_s = 2$ mV e $E_{sw} = 50$ mV.

A diminuição da corrente de pico em altas concentrações do surfactante CTAB poderia ser explicada pela alta concentração de monômeros na superfície do eletrodo saturado a superfície do mesmo. Em baixas concentrações de CTAB, o sistema CTAB está predominantemente na forma de monômeros, que poderia formar um filme organizado sobre a superfície do eletrodo facilitando a transferência de elétrons do analito que estaria também organizado na superfície do eletrodo por interação com o centro positivo do monômero. Em condições próximas da CMC têm-se um equilíbrio dinâmico entre monômero e micelas.

Os analitos poderiam estar interagindo com a cauda hidrofóbica do surfactante ou com a cabeça hidrofílica. A incorporação pode melhorar as interações hidrofóbicas entre as caudas, como uma possibilidade, ou enfraquecer a repulsão coulômbica entre as cabeças iônicas, como uma segunda possibilidade. A concentração de BPA poderia causar uma mudança na CMC do CTAB, devido a sua incorporação dentro da micela, o que o tornaria mais estável e difícil de alcançar a superfície do eletrodo onde sofrerá oxidação, diminuindo conseqüentemente a intensidade do pico de oxidação.

A concentração de BPA na superfície do eletrodo (Γ) pode ser avaliada segundo a equação Q_{ads} = nFA Γ , onde Q_{ads} é a carga de adsorção e pode ser medida pela área do pico de oxidação, n o número de elétrons envolvido na oxidação, 2 para fenóis (VEGA et al., 2007), F é a constante de Faraday e A a área do eletrodo. Na ausência de CTAB tem-se Q_{ads} = 2,74 µC, já na presença de CTAB tem um aumento de Q_{ads} para 4,74 µC, assim a concentração superficial na superfície do eletrodo é 1,72 vezes maior na presença do surfactante. Considerando-se os resultados obtidos otimizou-se uma relação [CTAB]/[analito] de 2:1 para BPA , o qual foi adotado na otimazação da metodologia.

4.1.1.3. Influência do pH na oxidação de BPA

O efeito do pH no comportamento voltamétrico de soluções individuais de $2,5x10^{-5}$ mol L⁻¹ de BPA em tampão BR na faixa de 2,0 a 12,0 foi investigado na presença de $5,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ de CTAB em eletrodo de carbono vítreo. Os resultados obtidos para E versus pH e *I* versus pH são mostrados nas **Figura 12**.



Figura 12: Influência do pH no potencial de pico (I) e na corrente de pico (II) na faixa de 2,0 a 12,0 para oxidação de BPA sobre eletrodo de carbono vítre. Parâmetros: f = 60 Hz, $\Delta E_s = 2$ mV e $E_{sw} = 50$ mV.

Os potenciais de pico deslocam-se para valores menos positivos com o aumento do pH, indicando que o processo é influenciado por reações de protonação. Uma relação linear de E versus pH é observada na curva I, **Figura 12**, a qual segue a equação: E(V)=0,94 - 0,057 pH (r=0,997). Utilizando-se a relação: $\Delta E/\Delta pH = 59_{mH^+/n}$ (mH⁺= número de protons e n = número de elétrons), a inclinação de 56,7 mV pH⁻¹ indica que mH⁺= 1,9. Este resultado indica que o processo de oxidação do BPA ocorre pela perda de 2 elétrons e 2 prótons. Do mesmo modo, observa-se que a corrente de pico aumenta até valores próximos a pH 8 (curva II, **Figura 12**) e torna-se constante em valores superiores de pH. Assim, considerando-se a corrente de pico, largura do pico e reprodutibilidade dos voltamogramas otimizou-se pH 8,0 como melhor condição para análise de BPA.

Uma possível explicação para a amplificação da corrente observada nos picos de BPA em função da presença de CTAB (**Figura 11**) poderia ser a atribuição de uma etapa de préconcentração do BPA sobre a superfície catiônica do surfactante previamente adsorvido via interações hidrofóbicas formando uma monocamada carregada positivamente na superfície do eletrodo (PENG, Y. et al., 2008). Esta adsorção na interface sólido-líquido pode resultar em mudança no sobrepotencial do eletrodo e influenciar a velocidade de transferência eletrônica. Adicionalmente, no caso dos surfactantes catiônicos, como CTAB, o filme formado pelo surfactante é hidrofóbico e positivamente carregado sob condições fracamente básicas (PENG et al., 2008). O BPA encontra-se com o grupo hidroxila parcialmente ionizado e carregado negativamente, p K_{a1} =7, assim pode acumular-se na superfície do eletrodo via interação do analito na superfície e conseqüentemente da corrente de oxidação. Assim, a melhoria na intensidade do sinal obtido depende das interações entre CTAB na superfície do eletrodo e bisfenol. Isto é interessante analiticamente, pois permite alcançar maior sensibilidade e menor limite de detecção.

É possível observar que embora a diminuição na corrente de pico ainda é observada nas varreduras sucessivas de potencial na presença de surfactante, a presença do mesmo apresenta algumas peculiaridades como regeneração da superfície por etapas de agitação entre as medidas. Isto poderia ser explicado devido aos analitos adsorverem fisicamente na superfície dos eletrodos por forças dispersivas entre os elétrons π da molécula e os elétrons π do carbono, o que envenena a superfície do eletrodo. Na ausência de surfactante esta adsorção é mais pronunciada, sendo impossível a reutilização dos eletrodos sem uma etapa de polimento exaustivo com alumina, lavagem com extran, acetona e água Milli-Q. Na presença de surfactante uma simples etapa de agitação reativam mais facilmente a superfície, sugerindo que este filme de surfactante tem ação anti-envenenamento. Na presença de CTAB, o analito BPA é organizado por ser inserido nas camadas com moléculas orientadas do surfactante, o que evita o contato planar da molécula com o eletrodo. Assim, os produtos de oxidação incorporados nas moléculas de CTAB podem ser facilmente removidos ou são mais solúveis. Baseado no mecanismo proposto para oxidação do fenol (BOUDENNE et al., 1996) mostra-se no **Esquema 1** a ilustração do fenômeno de oxidação sobre eletrodo nu e sobre eletrodo modificado por filmes de surfactante,



Esquema 1: Representação esquemática da atividade do CTAB como agente anti-envenenamento para oxidação de BPA.

A **Figura 13** mostra os voltamogramas de onda quadrada sucessivos obtidos para oxidação de BPA $6,0 \ge 10^{-6}$ mol L⁻¹ em eletrodo de carbono vítreo na presença de surfactante na ausência de polimento exaustivo somente com prévia de agitação magnética.



Figura 13: Voltamogramas de onda quadrada sucessivos obtidos para oxidação de $6,0x10^{-6}$ mol L⁻¹ de BPA em tampão BR pH 8,0 sobre ECV. Parâmetros VOQ: f= 60 Hz, $\Delta E_s = 6$ mV e $E_{sw} = 50$ mV, [CTAB]/[analito] 2:1.

Os voltamogramas sucessivos obtidos mostram que não há significativa mudança no valor de corrente de pico, comprovando que o surfactante impede o envenamento da superfície do eletrodo evitando a necessidade de exaustivas etapas de limpeza da superfície do mesmo após cada medida.

4.1.1.4. Otimização dos parâmetros de Voltametria de Onda Quadrada (VOQ) na oxidação de BPA

Devido à maior sensibilidade da técnica de VOQ comparada à voltametria cíclica (VC), esta foi utilizada para a construção de um método eletroanalítico para determinação de BPA. Os voltamogramas obtidos em voltametria cíclica (Curva **a**) e voltametria de onda quadrada sobre eletrodo de carbono vítreo são apresentados na **Figura 14**.

A análise da **Figura 14** mostra que o voltamograma obtido para oxidação de $2,5x10^{-5}$ mol L⁻¹ de BPA sobre eletrodo de carbono vítreo (ECV) é muito mais itenso na voltamametria de onda quadrada que o modo de varredura linear (voltametria cíclica).



Figura 14: Voltamogramas cíclicos (**a**) e de onda quadrada (**b**) obtidos sobre ECV para oxidação de BPA $2,5x10^{-5}$ mol L⁻¹ em tampão fosfato pH 6, na ausência de CTAB. Velocidade de varredura= 100 mV s⁻¹. Parâmetros VOQ: *f*= 60 Hz, ΔE_s = 2 mV e E_{sw} = 50 mV.

Os principais parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada, freqüência no intervalo de 10 a 200 Hz, incremento de potencial de 2 a 14 mV e amplitude de pulso de 10 a 100 mV, foram avaliados visando obter as melhores condições de trabalho para a oxidação eletroquímica de BPA na presença de surfactante CTAB.

Inicialmente investigou-se a influência da freqüência (f) no intervalo de 10 a 200 Hz sobre superfície de ECV para oxidação eletroquímica de 2,5x10⁻⁵ mol L⁻¹ de BPA. A **Figura 15** exibe os voltamogramas de onda quadrada (Curva **a**) registrados para diferentes f para oxidação de BPA em meio de tampão BR pH 8 e presença de 5,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ de CTAB. De acordo com os voltamogramas obtidos, é possível verificar que se tem um pico anódico bem definido cuja intensidade de pico aumenta proporcionalmente a f (Curva **b**).

Observa-se uma relação linear entre I_p versus f no intervalo de 10 a 80 Hz, obedecendo a equação: I_p = 0,855+0,13f, r = 0.996, cujo valor de cada ponto no gráfico I_p vs f corresponde a média de três medidas experimentais. De acordo com a literatura estes resultados indicam que a oxidação eletroquímica do BPA é controlada por adsorção. Deste modo, escolheu-se um valor de 60 Hz como sendo ideal para estudo futuros por atender as expectativas em termos de resolução e sensibilidade.



Figura 15: Voltamogramas de onda quadrada (**a**) obtidos para oxidação de BPA 2,5x10⁻⁵ mol L⁻¹ em tampão BR pH 8 na presença de CTAB 5,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ variando-se a freqüências no intervalo de 10 a 200 Hz e (**b**) relação entre *f* e corrente de pico. Parâmetros: $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e $E_{sw} = 50 \text{ mV}$.

Avaliou-se também a influência da variação do incremento de varredura de potencial (ΔE_s) no intervalo de 2 a 14 mV, os resultados obtidos são mostrados na **Figura 16**. Observase que uma relação linear entre a corrente e ΔE_s em todo o intervalo analisado. Deste modo, considerando-se a largura dos picos de oxidação dos analitos otimizou-se $\Delta E_s = 6$ mV para futuras análises.



Figura 16: Voltamograma de onda quadrada (**a**) e influência da variação de ΔE_s sobre o valores de corrente (**b**) para oxidação eletroquímica de BPA 2,5x10⁻⁵ mol L⁻¹ em tampão BR pH 8 na presença de CTAB 5,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ sobre ECV. Parâmetros: *f*= 60 HZ para BPA e E_{sw} = 50 mV.

O efeito da variação da amplitude de aplicação dos pulsos de potencial (E_{sw}) sobre a intensidade da I_p no intervalo de 10 a 100 mV é apresentado na **Figura 17**. Como pode ser visto nesta Figura, há um aumento significativo de I_p até 50 mV, a partir da qual esta permanece praticamente constante e não promove mudanças significativas na intensidade de

corrente (Cuva **b**). Adicionalmente para valores de amplitude muito altos observa-se picos de oxidação muito alargados. Assim, escolheu-se E_{sw} de 50 mV para estudo futuros.



Figura 17: Voltamograma de onda quadrada (**a**) e influência da variação de E_{sw} sobre os valores de corrente (**b**) para oxidação eletroquímica de 2,5x10⁻⁵ mol L⁻¹ de BPA em tampão BR pH 8 na presença de CTAB 5,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ sobre ECV. Parâmetros: *f*= 60 HZ para BPA e ΔE_s = 6 mV.

4.1.1.5. Curvas analíticas

4.1.1.5.1. Obtenção da curvas analítica para BPA utilizando-se eletrodos de carbono vítreo

A **Tabela 3** apresenta os parâmetros estudados, intervalo avaliado e valores otimizados para a determinação de $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de BPA por voltametria de onda quadrada utilizando-se eletrodos de carbono vítreo, os quais foram utilizados para construção da curva analítica.

Parâmetros estudados	Intervalo avaliado	Valor escolhido
$[CTAB] (mol L^{-1})$	1,0x10 ⁻⁵ a 1,0x10 ⁻⁴	5,0x10 ⁻⁵
pH	2 a 12	8
$f(\mathrm{Hz})$	10 a 200	60
$\Delta E_{s} (mV)$	2 a 14	6
E_{sw} (mV)	10 a 100	50

Tabela 3: Parâmetros estudados, intervalo avaliado e valores otimizados para a determinação de $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de BPA por voltametria de onda quadrada utilizando-se ECV

A **Figura 18** (**a**) apresenta os voltamogramas de onda quadrada sobre ECV, obtidos em solução contendo diferentes concentrações de BPA, assim como a respectiva curva analítica (curva1, **Figura 18b**) nas condições otimizadas. Na **Figura 18b** também foi comparado a curva analítica construída nas mesmas condições experimentais, porém na ausência de CTAB (curva 2, **Figura 18b**).

A curva analítica obtida na presença de CTAB (**Curva 1**) apresentou um intervalo de linearidade entre a resposta voltamétrica do eletrodo e a concentração de BPA de 1×10^{-6} a 1×10^{-5} mol L⁻¹, segundo a equação $I_p(\mu A)$ = -0,24 + 3,42×10⁵ [BPA], r= 0,997. Na ausência de CTAB a relação é linear no intervalo de 5×10^{-6} a 1×10^{-5} mol L⁻¹, segundo a equação: $I_p(\mu A)$ = -1,45 + 3,0×10⁴ [BPA], r= 0,997. O método ofereceu uma sensibilidade de 3,42×10⁵ μ A L mol⁻¹ na presença de CTAB. Na **Figura 18b** fica visível que se tem um grande ganho de sensibilidade empregando-se CTAB. Calculando-se o limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para a curva na presença de CTAB utilizando-se o tratamento estatístico: (3xSD/b) e (10xSD/b), em que SD representa o desvio padrão de dez medidas de branco obtidas no mesmo potencial de oxidação do BPA e *b* a inclinação da reta obtida para a curva analítica. Os valores obtidos para LD e LQ foram 7,09 ×10⁻⁷ mol L⁻¹ e 2,36×10⁻⁶ mol L⁻¹, respectivamente, revelando boa sensibilidade do método, de modo que a técnica pode ser empregada para quantificação de BPA. A repetibilidade e precisão do método foram avaliadas fazendo-se dez medidas sucessivas após polimento do eletrodo para 4×10⁻⁶ mol L⁻¹ de BPA, o desvio padrão relativo (RSD) encontrado foi de 4,4%.



Figura 18: (a) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para ECV, em solução de tampão BR pH 8,0, na presença de diferentes concentrações de BPA, aplicando as condições otimizadas, (b) comparação entre as curvas analíticas obtidas na presença de CTAB (1) e na ausência de CTAB (2).

4.1.1.5.2. Obtenção da curva analítica para BPA utilizando-se eletrodos de carbono impresso

A oxidação de BPA sobre eletrodo de carbono impresso ocorre muito semelhante ao observado para ECV, exceto por um pequeno deslocamento para potencial menos positivo nos eletrodos de carbono impresso. Em ECI é observado um pico de oxidação em 0,29 V, correspondente a um deslocamento de 200 mV em relação ao potencial obtido para ECV, devido ao eletrodo de pseudo-referência adotado nos eletrodos de carbono impresso. No entanto, estes valores são constantes e não interferem na identificação do analito.
Desta forma, as mesmas condições experimentais otimizadas para eletrodos de carbono vítreo foram utilizadas para construção da curva analítica utilizando-se eletrodos de carbono impresso. A curva analítica foi obtida para medidas em triplicata utilizando-se ECI.

Os voltamogramas de onda quadrada (Curva **a**) obtidos em solução contendo diferentes concentrações de BPA, assim como a curva analítica (Curva **b**) são mostrados na **Figura 19**.



Figura 19: Voltamogramas de onda quadrada (**a**) obtidos para eletrodo de carbono impresso, em solução de tampão BR pH 8,0, na presença de diferentes concentrações de BPA, aplicando as condições otimizadas e (**b**) curva analítica obtida.

A curva analítica apresentou um intervalo de linearidade entre a resposta voltamétrica do eletrodo e a concentração de BPA entre $3x10^{-7}$ e $5x10^{-6}$ mol L⁻¹, segundo a equação $I_p(\mu A) = 1,7x10^{-2} + 1,4x10^5$ [BPA], r= 0,997. O método ofereceu uma sensibilidade de $1,45x10^5 \ \mu A \ L \ mol^{-1}$, LD= $1,12x10^{-7} \ mol \ L^{-1}$ e LQ= $3,73x10^{-7} \ mol \ L^{-1}$. A utilização de eletrodos impressos permitiu menores limites de detecção e quantificação, quando comparado aos resultados obtidos em ECV, revelando que o eletrodo apresentou melhor resposta que o ECV e boa sensibilidade, de modo que a técnica poderia ser empregada para quantificação de BPA em menores concentrações. A repetibilidade e precisão do método foram avaliadas e obteve- se um desvio padrão relativo (RSD) de 1,8% para o mesmo eletrodo fazendo-se 10 medidas de $1,0x10^{-6} \ mol \ L^{-1}$ de BPA mostrando que o método é reprodutivo e o mesmo eletrodo pode ser usado para monitoramento de 10 medidas de BPA, o que facilitaria seu uso em medidas adotando-se o método da adição de padrão.

4.1.1.6. Aplicação do método proposto

4.1.1.6.1. Análise de BPA em água de rio

O método desenvolvido foi aplicado em amostra de água de rio usando ECV e ECI e surfactante na determinação de BPA pelo método da adição padrão. As amostras coletadas segundo metodologia descrita na parte experimental não apresentaram qualquer sinal do analito. A seguir a amostra foi então fortificada com $3,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ e $2,0x10^{-6}$ mol L⁻¹ de BPA para determinação em ECV e ECI, respectivamente, e submetidas à análise direta por VOQ após diluição 1/9 mL (água: tampão BR pH 8).

A **Figura 20** apresenta os voltamogramas de onda quadrada (Curva **a**) e curva de adição padrão obtida (Curva **b**), obtidos na recuperação de BPA em água de rio utilizando-se ECV. A **Figura 21** apresenta os resultados obtidos utilizando-se ECI adicionando-se concentrações padronizadas de BPA, onde os voltamogramas de onda quadarada (Curva **a**) e curva de adição padrão (Curva **b**) são reportados.



Figura 20: Voltamogramas de onda quadrada (**a**) obtidos sobre ECV em amostras de água de rio fortificadas com $3,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ de BPA e adição de CTAB 6,0 $x10^{-5}$ mol L⁻¹ e a curva de adição padrão (**b II - IV**), aplicando as condições otimizadas.



Figura 21: Voltamogramas de onda quadrada (**a**) obtidos sobre ECI em amostras de água de rio fortificadas com $2,0x10^{-6}$ mol L⁻¹ de BPA e adição de CTAB 4,0 $x10^{-6}$ mol L⁻¹ e a curva de adição padrão (**b** II - V), aplicando as condições otimizadas.

Os valores de recuperação obtidos para as amostras utilizando-se ambos os eletrodos, baseado em três determinações, bem como o tratamento estatístico são mostrados na **Tabela** 4.

	BPA		
	ECV	ECI	
Valor adicionado (mol L ⁻¹)	$3,0x10^{-6}$	$2,0x10^{-6}$	
Valor encontrado(mol L ⁻¹)	3,07x10 ⁻⁶	1,96x10 ⁻⁶	
Recuperação (%)	102,46±2,02	97,91±2,51	
RSD (%)	2,09	2,43	
t (n=3)	1,88	1,45	

Tabela 4: Resultados dos experimentos de recuperação e tratamento estatístico usando o procedimento proposto para determinação <u>de BPA utilizando-se eletrodo de carbono vítreo e eletrodo de carbono impresso.</u>

Os valores obtidos para recuperação a partir de medidas em triplicada e RSD são aceitáveis e apresentam boa concordância com os valores de fortificação, o que sugere que os métodos propostos são boas alternativas para determinação analítica de BPA em água de rio sem tratamento prévio. Os resultados também foram comparados aplicando-se o teste t-Student's, onde o valor experimento encontrado para 95% de confiança e (n-1) graus de liberdade não excede o valor teórico (3,18) confirmando uma diferença não significativa entre os valores adicionados e encontrados.

4.1.1.6.1. Análise de BPA em esgoto doméstico

O método proposto também foi testado para determinação de BPA em amostra de esgoto utilizando-se ECI. O esgoto foi primeiramente filtrado em filtro qualitativo para eliminação de partículas sólidas, então 1,00 mL da amostra foi colocado na célula eletroanalítica já contendo o eletrólito, como é descrito no procedimento experimental, e submetido à análise voltamétrica pelo método da adição padrão. Os voltamogramas de onda quadrado obtidos para sucessivas adições de padrão são mostrados na **Figura 22**.



Figura 22: Voltamogramas de onda quadrada obtidos na analise do esgoto em pH=8 (curva I) e sucessivas adições de padrão de BPA (curvas II-IV). Parâmetros: f= 60 HZ, $\Delta E_s = 6$ mV, $E_{sw} = 50$ mV, [CTAB]/[analito]= 2:1.

Entretanto pode-se observar que os voltamogramas do contaminante detectado no esgoto (Curva I) e sob adição de padrões (Curva II-IV) não são coincidentes, mostrando que BPA poderia não ser a espécie predominante presente nas amostras de esgoto doméstico analisados. Supondo que isto poderia ser atribuído a ocorrência de NP, outros estudos foram realizados antes do diagnóstico.

4.1.2. Comportamento eletroquímico NP em eletrodo de carbono vítreo

O comportamento voltamétrico de $2,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ de NP em tampão BR pH 7 sobre eletrodo de carbono vítreo é mostrado na **Figura 23**.



Figura 23:Voltamogramas cíclicos com varreduras sucessivas para oxidação de $2,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ de NP em tampão BR pH 7 sobre eletrodo de carbono vítreo. Velocidade de varredura= 100 mV s⁻¹.

A oxidação de NP mostra um pico bem definido em 0,56 V, proveniente da oxidação do grupo fenólico levando a quinona correspondente, via transferência de 2 elétrons (KURAMITZ et al., 2001). Na varredura reversa nenhum pico é observado sugerindo que o processo é irreversível, como diagnosticado previamente na oxidação de outros compostos fenólicos. Assim como observado para o BPA observa-se sucessiva diminuição de corrente de pico após a primeira varredura, o que evidencia a formação de um filme polimérico na superfície do eletrodo após a oxidação do NP, que bloqueia o acesso dos analitos à superfície do eletrodo (KURAMITZ al., 2001). Deste modo, segundo mecanismo proposto na literatura isto poderia ser atribuído à formação de filme polimérico na superfície do eletrodo devido à: (1) dimerização do radical fenoxi, e/ou, (2) polimerização do radical livre em multi-passos com o substrato ou oxidando-o, isto é, quinona, iniciada pelos radicais fenoxi. Esta adsorção é irreversível devido a interações π entre o eletrodo e a molécula fenólica de modo planar na superfície, causando a inativação da superfície do eletrodo.

A **Figura 24** mostra os voltamogramas obtidos utilizando-se eletrodo de carbono vítreo para o eletrólito (tampão BR pH 11) sem limpeza prévia do eletrodo (**a**) após oxidação eletroquímica de NP $5,0x10^{-7}$ mol L⁻¹, após limpeza (**b**) e em solução contendo de NP (**c**).



Figura 24: Voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodo de carbono vítreo para eletrólito (a) sem limpeza prévia do eletrodo, (b) após limpeza e (c) oxidação de oxidação de NP $5,0x10^{-7}$ mol L⁻¹. Velocidade de varredura= 100 mV s⁻¹.

Estes resultados comprovam que após a oxidação inicial do NP ocorre a formação do filme polimérico e o analito também é adsorvido na superfície do eletrodo, pois ainda é possível observar o pico proveniente da oxidação de NP, entretanto, em menor intensidade.

Assim, o uso de surfactantes foi investigado para minimizar o envenenamento da superfície do eletrodo.

4.1.2.1. Comportamento eletroquímico de NP em eletrodo de carbono vítreo na presença de surfactante.

A influência dos surfactantes sobre o perfil voltamétrico de NP foi investigado testando-se os surfactantes aniônicos: dioctil sulfosuccinato de sódio (DSS) e dodecil sulfato de sódio (SDS), neutro: 4- octilfenol polietoxilato (Triton-X), e catiônico: brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), monitorando a oxidação de $2,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ de NP em tampão BR pH 7, cujos voltamogramas são ilustrados na **Figura 25**.



Figura 25: Voltamogramas cíclicos obtidos sobre ECV em (**a**) solução $2,5x10^{-5}$ mol L⁻¹ de NP, (**b**) a + $2,5x10^{-5}$ mol L⁻¹ de DSS, (**c**) a + $2,5x10^{-5}$ mol L⁻¹ de SDS, (**d**) a + $2,5x10^{-5}$ mol L⁻¹ de Triton X e (**e**) a + $2,5x10^{-5}$ mol L⁻¹ de CTAB . Velocidade de varredura= 100 mV s⁻¹.

Para o NP não se observa mudanças significativas no potencial de pico de oxidação com a adição de surfactantes, porém há uma diminuição da corrente de pico como mostrado na **Figura 25**, isto pode ser explicado devido a repulsão de carga existente, uma vez que em pH 7 o NP (pK_a 10,9) não se encontra desprotonado.

Logo, o analito adsorveria fisicamente na superfície dos eletrodos por forças dispersivas entre os elétrons π da molécula e os elétrons π do carbono, sendo impossível a reutilização dos eletrodos sem uma etapa de polimento exaustivo com alumina, lavagem com extran, acetona e água Milli-Q.

4.1.2.3. Influência do pH na oxidação de NP

O efeito do pH na oxidação de 2,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ de NP em tampão BR na faixa de 2,0 a 12,0 sobre ECV foi investigado, na ausência de surfactante e os resultados obtidos para E versus pH e I_p versus pH são mostrados na **Figura 26**.



Figura 26:Influência do pH no potencial de pico (I) e na corrente de pico (II) na faixa de 2,0 a 12,0 para oxidação de NP. Parâmetros: f = 60 Hz, $\Delta E_s = 2$ mV e $E_{sw} = 50$ mV.

Os valores obtidos para potencial de pico deslocam-se para valores menos positivos com o aumento do pH, indicando que o processo é influenciado por reações de protonação. A corrente de pico proveniente da oxidação NP (Figura 26) aumenta até um valor de pH 11 sofrendo um ligeiro decréscimo para valores maiores (curva II, Figura 26). Encontra-se também uma relação linear plotando-se E_p versus pH (curva I, Figura 26), segundo a equação: $E_p(V) = 1,01 - 0,061$ pH (r=0,995). Usando-se a relação: $\Delta E_p / \Delta p H = 59_{mH/n}^+$ tem-se mH⁺= 2,0, indicando que a oxidação do grupo fenólico ocorre como reportado na literatura, levando à formação da quinona correspondente.

Assim, considerando-se a corrente de pico, largura do pico e reprodutibilidade dos voltamogramas otimizou-se pH 11,0 para análise de NP, o qual foi utilizado nas medidas posteriores.

4.1.2.4. Otimização dos parâmetros de VOQ na oxidação de NP

Devido à maior sensibilidade da técnica de VOQ comparada a VC esta foi utilizada para a construção de um método eletroanalítico para determinação de NP. Os voltamogramas obtidos em voltametria cíclica (Curva **a**) e voltametria de onda quadrada (Curva **b**) são apresentados na **Figura 27**.



Figura 27: Voltamogramas (**a**) cíclicos e (**b**) de onda quadrada obtidos sobre ECV obtidos para $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ de NP em tampão BR pH 11. Velocidade de varredura= 100 mV s⁻¹. Parâmetros VOQ: $\Delta E_s = 2$ mV e $E_{sw} = 50$ mV, f = 60 Hz.

Os principais parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada foram avaliados, freqüência no intervalo de 10 a 200 Hz, incremento de potencial de 2 a 14 mV e amplitude de pulso de 10 a 100 mV visando obter as melhores condições de trabalho para a oxidação eletroquímica de NP na ausência de CTAB.

Inicialmente, estudou-se a influência da freqüência (f) no intervalo de 10 a 200 Hz foi avaliada sobre superfície de ECV para oxidação eletroquímica de 2,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ de NP. A **Figura 28** exibe os voltamogramas de onda quadrada (Curva **a**) registrados para diferentes f para oxidação de NP em meio de tampão BR pH 11. De acordo com os voltamogramas obtidos, é possível verificar que se tem um pico anódico bem definido cuja intensidade de pico aumenta proporcionalmente a f (Curva **b**).

Uma relação linear I_p versus f foi obtida entre 10 e 200 Hz, segundo a equação I_p = -0,30+0,047f, r=0.995, o que permite verificar que a oxidação eletroquímica do NP também é controlada por adsorção. Considerando-se a relação sensibilidade e resolução do sinal otimizou-se 80 Hz para medidas posteriores.



Figura 28: Voltamogramas de onda quadrada (a) obtidos para oxidação de NP $2,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ em tampão BR pH 11, variando-se a freqüências no intervalo de 10 a 200 Hz e (b) relação entre *f* e corrente de pico. Parâmetros: $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e $E_{sw} = 50 \text{ mV}$.

Avaliou-se também a influência da variação do incremento de varredura de potencial (ΔE_s) no intervalo de 2 a 14 mV, os resultados obtidos são mostrados **Figura 29**.



Figura 29: Voltamograma de onda quadrada (a) e influência da variação de ΔE_s (b) sobre o valores de corrente para oxidação eletroquímica de NP 2,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ em tampão BR pH 11. Parâmetros: f= 80 HZ, E_{sw} = 50 mV.

Pela análise da **Figura 29** observa-se que se tem uma relação linear entre a corrente e ΔE_s em todo o intervalo analisado. Deste modo, considerando-se a largura dos picos de oxidação dos analitos otimizou-se $\Delta E_s = 6$ mV.

O efeito da variação da amplitude de aplicação dos pulsos de potencial (E_{sw}) sobre a intensidade da I_p no intervalo de 10 a 100 mV é apresentado na **Figura 30**. Como pode ser visto tem-se um aumento significativo de I_p até 50 mV, a partir da qual esta permanece praticamente constante e não promove mudanças significativas na intensidade de corrente

(Cuva **b**). Adicionalmente para valores de amplitude muito altos têm-se picos de oxidação muito alargados. Assim, escolheu-se E_{sw} de 50 mV para estudo futuros.



Figura 30: Voltamograma de onda quadrada (**a**) e influência da variação de E_{sw} sobre os valores de corrente (**b**) para oxidação eletroquímica de 2,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ de NP em tampão BR pH 11. Parâmetros: f=80 HZ e $\Delta E_s=6$ mV.

4.1.2.5. Curvas analíticas

4.1.2.5.1. Obtenção das curvas analíticas utilizando-se eletrodos de carbono vítreo

A **Tabela 5** apresenta os parâmetros estudados, intervalo avaliado e valores otimizados para a determinação de $2,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ de NP por voltametria de onda quadrada utilizando-se eletrodos de carbono vítreo, os quais foram utilizados para construção da curva analítica.

Tabela 5: Parâmetros estudados, intervalo avaliado e valores otimizados para a determinação de $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de NP por voltametria de onda quadrada utilizando-se ECV.

Parâmetros estudados	Intervalo avaliado	Valor escolhido
рН	2 a 12	11
$f(\mathrm{Hz})$	10 a 200	80
$\Delta E_{s}(mV)$	2 a 14	6
$E_{sw} (mV)$	10 a 100	50

Empregando-se as melhores condições experimentais construiu-se uma curva analítica em triplicata utilizando-se ECV para NP. A **Figura 31** apresenta os voltamogramas de onda quadrada (**a**), obtidos em solução contendo diferentes concentrações de NP, assim como a curva analítica sobre ECV (**b**).



Figura 31:Voltamogramas de onda quadrada (**a**) e a respectiva curva analítica (**b**) obtidas para ECV em solução tampão BR pH 11,0, na presença de diferentes concentrações de NP, aplicando as condições otimizadas.

A curva analítica obtida para ECV apresentou um intervalo de linearidade entre a resposta voltamétrica do eletrodo e a concentração de NP entre 1×10^{-9} e 1×10^{-7} mol L⁻¹, segundo a equação I_p (μ A)= 0,79 + 1,2 $\times 10^8$ [NP], r= 0,999. O método ofereceu uma sensibilidade de 1,20 $\times 10^8$ μ A L mol⁻¹, LD= 9.0 $\times 10^{-10}$ mol L⁻¹, LQ= 2.9 $\times 10^{-9}$ mol L⁻¹ e repetibilidade de 3,1% para uma concentração de 3 $\times 10^{-8}$ mol L⁻¹ de NP.

4.1.2.5.2. Obtenção das curvas analíticas para NP utilizando-se eletrodos de carbono impresso

A oxidação de NP mostra comportamento semelhante ao ECV quando registarada sobre eletrodo de carbono impresso que ocorre em 0,25 V. Como verificado anteriormente observa-se apenas um deslocamento para potencial menos positivo (0,32 V) sobre eletrodos de carbono impresso.

Desta forma, as mesmas condições experimentais otimizadas para eletrodos de carbono vítreo foram utilizadas para construção da curva analítica utilizando-se eletrodos de carbono impresso. Entretanto, esses eletrodos necessitaram da presença de surfactante, uma vez que sem a adição desses há claro envenenamento da superfície do eletrodo e o mesmo tinha que ser descartado após cada medida. No entanto, a oxidação de NP na presença de CTAB impede o envenenamento da superfície permitindo a reutilização do mesmo por pelo menos 10 medidas consecutivas, adotando-se etapa de rápida agitação entre elas.

Assim, estudou-se a influência da concentração de CTAB na oxidação de NP em pH 11, no qual se tem o analítico desprotonado (pK_a = 10,9) e portanto, maior probabilidade do analito interagir elestrostaticamente com o filme catiônico formado pelo surfactante na superfície do eletrodo.

O efeito de CTAB no intervalo de $1,0x10^{-7}$ a $8,0x10^{-7}$ mol L⁻¹ foi investigado monitorando-se a oxidação de $5,0x10^{-7}$ mol L⁻¹ de NP sobre ECI. Os resultados são mostrados na **Figura 32**. Um aumento da corrente é observado até a concentração de $2,5x10^{-7}$ mol L⁻¹ de CTAB, onde se acredita ter alcançado a saturação da superfície do eletrodo com monômeros de CTAB. Do mesmo modo observa-se uma relação 2:1 NP/CTAB como a melhor resposta, a qual foi adotada nas medidas posteriores.

Como previsto, o uso de CTAB encontra-se na forma de monômeros em baixa concentração formando um filme organizado sobre a superfície eletródica facilitando a inserção do NP no filme e melhorando o processo de transferência eletrônica do analito em situações abaixo da CMC.



Figura 32: Efeito da adição de CTAB na intensidade do pico de oxidação de NP $5,0x 10^{-7}$ mol L⁻¹ em tampão fosfato pH 11. Parâmetros: f= 80 Hz, $\Delta E_s = 6$ mV e $E_{sw} = 50$ mV.

A concentração de NP na superfície do eletrodo (Γ) pode ser avaliada segundo a equação Q_{ads} = nFA Γ , onde Q_{ads} é a carga de adsorção e pode ser medida pela área do pico de oxidação, n o número de elétrons envolvido na oxidação, 2 para fenóis (VEGA et al., 2007), F é a constante de Faraday e A a área do eletrodo. Na presença de CTAB observa uma

concentração superficial de NP 1,42 vezes superior quando comparado à ausência do surfactante.

Considerando-se os resultados obtidos otimizou-se uma relação [CTAB]/[analito] 1:2 para NP. Na presença do surfactante a agitação magnética da solução reativa facilmente a superfície, sugerindo que este filme de surfactante tem ação anti-envenenamento. Na ausência de CTAB, NP e seus produtos de oxidação adsorvem irreversivelmente na superfície do eletrodo, o que envenena a superfície do eletrodo. Assim o adsorbato é dificilmente removido e a superfície do eletrodo não pode ser regenerada para medidas futuras. Na presença de CTAB, o analito NP é inseridos nas camadas com moléculas orientadas do surfactante, o que evita o contato planar da molécula com o eletrodo. Assim, os produtos de oxidação incorporados nas moléculas de CTAB podem ser facilmente removidos ou são mais solúveis. Baseado no mecanismo proposto para oxidação do fenol (BOUDENNE et al., 1996) é mostrado no **Esquema 2** a oxidação de nonilfenol sobre eletrodo nu e modificado por filmes de surfactante.



Esquema 2: Representação esquemática da atividade do CTAB como agente anti-envenenamento para oxidação de NP.

Empregando-se as melhores condições experimentais apresentadas na **Tabela 6** construiu-se uma curva analítica em triplicata utilizando-se ECI para NP em pH 11. A **Figura 33** apresenta a respectiva curva analítica obtida para NP sobre ECI.

Tabela 6: Parâmetros estudados, intervalo avaliado e valores otimizados para a determinação de $5,0x10^{-7}$ mol L⁻¹ de NP por voltametria de onda quadrada utilizando-se ECV.

Parâmetros estudados	Intervalo avaliado	Valor escolhido	
$[CTAB] (mol L^{-1})$	$1,0x1^{-7} a 1,0x1^{-7}$	$2,5 \times 10^{-7}$	
pH	2 a 12	11	
$f(\mathrm{Hz})$	10 a 200	80	
$\Delta E_{s}(mV)$	2 a 14	6	
$E_{sw}\left(mV\right)$	10 a 100	50	



Figura 33: Curva analítica obtida para NP sobre ECI, em solução de tampão BR pH 11,0, aplicando as condições otimizadas.

A curva analítica obtida para ECI apresentou uma faixa linear entre 1×10^{-9} e 4×10^{-7} mol L⁻¹ segundo a equação *I* (μ A)= 0,04 + 1,0 $\times 10^{6}$ [NP], r= 0,999, sensibilidade de 1,20 $\times 10^{6}$ μ A L mol⁻¹, LD= 1,0 $\times 10^{-9}$ mol L⁻¹, LQ= 3,3 $\times 10^{-9}$ mol L⁻¹ e repetibilidade de 4,42% para 3,3 $\times 10^{-7}$ mol L⁻¹ de NP mostrando que o mesmo ECI pode ser utilizado para monitoramento de pelo menos 10 medidas. Assim, o eletrodo pode ser aplicado na quantificação de NP em outras matrizes possibilitando obtenção de resposta confiáveis a níveis de concentrações mais baixas usando o métod da adição de padrão.

4.1.2.6. Aplicação do método proposto

4.1.2.6.1. Análise de NP em água de rio

As amostras de água de rio coletadas não apresentaram qualquer sinal do analito, assim a amostra foi então fortificada com $2,0x10^{-7}$ mol L⁻¹ e $5,0x10^{-6}$ mol L⁻¹ de NP para analises com ECV e ECI, respectivamente. Na análise utilizando-se ECI adicionou-se $1,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ de CTAB.

As **Figuras 34** e **35** apresentam respectivamente os voltamogramas de onda quadrada (Curva **a**) obtidos para recuperação de NP em água de rio utilizando-se ECV e ECI. As curvas **b** das **Figuras 34** e **35** apresentam os resultados do método de adição de padrão obtidos para ECV e ECI, respectivamente.



Figura 34: Voltamogramas de onda quadrada (**a**) obtidos sobre ECV em amostras de água de rio fortificadas com $2,0x10^{-7}$ mol L⁻¹ de NP e a curva de adição padrão (**b**), aplicando as condições otimizadas.



Figura 35: Voltamogramas de onda quadrada (**a**) obtidos sobre ECI em amostras de água de rio fortificadas com $5,0x10^{-6}$ mol L⁻¹ NP e adição de $2,5x10^{-6}$ mol L⁻¹ de CTAB e a curva de adição padrão (**b**), aplicando as condições otimizadas.

Os valores de recuperação obtidos para amostras, baseados em três determinações, bem como o tratamento estatístico são mostrados na **Tabela 7**.

	NP		
	ECV	ECI	
Valor adicionado (mol L ⁻¹)	2,0x10 ⁻⁸	5×10^{-7}	
Valor encontrado(mol L ⁻¹)	2,09x10 ⁻⁸	$5,10 \times 10^{-7}$	
Recuperação (%)	104,7±4,70	101,7±4,00	
RSD (%)	4,34	4,22	
t (n=3)	1,53	1,50	

Tabela 7: Resultados dos experimentos de recuperação e tratamento estatístico usando o procedimento proposto para determinação de NP em água de rio utilizando-se eletrodo de carbono vítreo e eletrodo de carbono impresso.

Os valores obtidos para recuperação e RSD são aceitáveis e apresentam boa concordância com os valores de fortificação, o que sugere que os métodos propostos são boas alternativas para determinação analítica de NP em água de rio sem tratamento prévio. Os resultados também foram comparados aplicando-se o teste t-Student's, onde o valor experimento encontrado para 95% de confiança e (n-1) graus de liberdade não excede o valor teórico (3,18) confirmando uma diferença não significativa entre os valores adicionados e encontrados.

4.1.6.2.2. Análise de NP em esgoto doméstico

O método proposto também foi testado para determinação de NP em amostras de esgoto utilizando-se ECI. O esgoto foi primeiramente filtrado filtro qualitativo para eliminação de partículas sólidas, então 1,00 mL da amostra foi colocado na célula eletroanalítica já contendo o eletrólito, como é descrito no procedimento experimental, e submetido à análise voltamétrica pelo método da adição padrão. Os voltamogramas de onda quadrada obtidos para sucessivas adições de padrão e a curva de adição padrão são mostrados na **Figura 36**.



Figura 36: Voltamogramas de onda quadrada (**a**) obtidos na análise do esgoto (**curva I**) em pH=11. Sucessivas adições de padrão de NP (**curvas II-IV**) e as respectiva curva de adição padrão (**b**). Parâmetros: f= 80 HZ, ΔE_s = 6 mV, E_{sw} = 50 mV, [CTAB]/[analito]= 1:2.

As curvas são coincidentes para NP, que apresentou uma concentração média de $2,2x10^{-7}$ mol L⁻¹ (47,4 µg L⁻¹) e RSD de 1,63%, indicando que a amostra contém predominantemente NP e não BPA.

No entanto, é possível concluir que o método proposto pode ser tanto aplicado na determinação de NP quanto BPA em água de rio e esgoto possibilitando uma análise rápida e simples, não exigindo tratamento prévio da amostra.

4.2. Análise de BPA e NP por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção por arranjo de diodo (DAD)

Inicialmente realizou-se medidas de espectrofotometria para os compostos afim de determinar o melhor comprimento de onda para monitoramento dos mesmo. Os espectros na região UV/Vis são mostrados na **Figura 34 a** e **b** para BPA e NP, respectivamente.



Figura 37: Espectros de absorbância obtidos na região UV/Vis para $2,5x10^{-5}$ mol L⁻¹ de (a) BPA e (b) NP em metanol.

Ambos os compostos apresentam bandas característicos em comprimento de onda ao redor de 227 e 279 nm para BPA e 224 e 278 nm para NP.

4.2.1. Otimização dos parâmetros cromatográficos de CLAE/DAD para BPA e NP

Inicialmente otimizou-se a proporção da fase móvel (FM) acetonitrila/água, a qual era descrita na literatura para análise de BPA (NEAMTU e FRIMMEL, 2006a), no modo isócratico com o intuito de melhorar a simetria do pico, diminuir sua largura e se ter um tempo de corrida cromatográfica curto. Os resultados obtidos para diversas proporções da fase móvel para BPA são mostrados na **Figura 38** e **Tabela 8**.

A análise dos cromatogramas indica que quanto maior a proporção de acetonitrila menor o tempo de retenção, o que já era esperado devido à polaridade do BPA. No entanto, para proporções muito altas de acetonitrila ocorre um alargamento dos picos cromatográficos e sua assimetria também fica comprometida, provavelmente devido a uma interação muito rápida entre analito e fase estacionária (FE), adicionalmente para uma composição de 70% de acetonitrila o pico se encontra muito próximo ao volume morto. Assim, considerando-se os parâmetros obtidos optou-se pela proporção ACN/H₂O 50: 50 (v/v), no qual se tem um tempo de análise curto o que é viável para analises rotineiras e boa definição do pico cromatográfico.



Figura 38: Cromatogramas de 2,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ de BPA eluídos com diferentes proporções da fase móvel Acetonitrila/água, (a) 40:60, (b) 50:50, (c) 55:45, (d) 60:40 e (e) 70:30. Vazão= 1 mL min⁻¹, temperatura da coluna= 40°C, λ = 227 nm.

Tabela 8: Parâmetros cromatográficos obtidos para eluição de BPA em diferentes proporções de FM. vazão= 1 mL min⁻¹ e T= 40° C.

% ACN	Área	t _r (min)	As	W
40	230285	13,31	0,81	2,80
50	247571	6,55	1,07	1,82
55	248044	5,38	1,36	1,34
60	266496	4,58	1,70	2,60
70	255638	3,71	1,81	1,40

t_r- tempo de retenção

As- fator de assimetria

w-largura do pico cromatográfico

Outro parâmetro otimizado foi a vazão da FM, registrando cromatogramas em vazões de 0,6 à 1,4 mL min⁻¹, os quais são apresentados na **Figura 39** e os respectivos parâmetros extraídos dos cromatogramas são apresentados na **Tabela 9**.



Figura 39: Cromatogramas obtidos para $2,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ de BPA eluidos com diferentes vazões de fase móvel (a) 0,6, (b) 0,8, (c) 1,0, (d) 1,2 e (e) 1,4 mL min⁻¹. FM= ACN/H₂O 50: 50 e T= 40°C, λ =227nm.

Tabela 9: Parâmetros cromatográficos obtidos para eluição de BPA em diferentes valores de vazão de FM. FM= ACN/H₂O 50: 50 e T= 40°C.

Vazão	Área	t _r (min)	As	W
0,6	381995	10,84	1,28	2,60
0,8	285632	8,07	1,38	2,11
1,0	238561	6,55	1,43	2,21
1,2	192743	5,44	1,57	1,93
1,4	160583	4,73	1,69	1,41

Quanto menor a vazão maior o tempo de contato entre o analito e a FE, como pode ser observado através dos resultados obtidos. Assim, tempos de retenção maiores são observados para baixas vazões, no entanto, devido a maior interação entre fase estacionária e analito observa-se picos muito alargados. Desta forma, escolheu-se a vazão de 0,8 mL min⁻¹ nas medidas posteriores.

Os mesmos parâmetros foram otimizados para analise de NP, variando-se composição da fase móvel ACN/ H_2O e vazão entre 0,6 e 1,2 mol L^{-1} . Os resultados obtidos para diferentes composições de FM são mostrados na **Figura 40** e **Tabela 10**.



Figura 40: Cromatogramas obtidos para 2,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ de NP eluidos com diferentes proporções da fase móvel ACN/H₂O, (**a**) 75:25, (**b**) 80:20, (**c**) 87:23, (**d**) 90:10, (**e**) 95:5. Vazão= 1 mL min⁻¹, T= 40°C, λ = 224 nm.

Tabela 10: Parâmetros cromatográficos obtidos para eluição de $2,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ NP em diferentes proporções de FM. v= 1 mL min⁻¹ e T= 40°C.

% ACN	Área	t _r (min)	As	W
75	28078	11,48	1,56	1,33
80	34257	8,84	1,17	1,44
85	38339	6,98	1,17	1,37
87	37305	6,46	1,14	1,26
90	39584	5,73	1,24	1,16
95	26951	4,97	1,69	1,12

Analisando-se os dados obtidos verifica-se que aumentando-se a proporção de acetonitrila melhora a interação entre FM e analito, devido à baixa polaridade do NP, ocasionando a diminuição dos tempo de análise. Considerando-se todos os parâmetros optouse pela escolha de FM contendo 87% de ACN, que oferece os picos simétricos, pouco alargados e tempo de retenção adequado para análises rotineiras.

Em seguida otimizou-se a melhor vazão para analise de NP utilizando-se CLAE, no intervalo de 0,6 a 1,2 mL min⁻¹, os cromatogramas obtidos para diferentes vazões são mostrados na **Figura 41** e os parâmetros analisados na **Tabela 11**.



Figura 41: Cromatogramas obtidos para $2,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ de NP eluidos com diferentes fluxos de fase móvel (**a**) 0,6, (**b**) 0,8, (**c**) 1,0 (**d**) 1,2 mL min⁻¹. FM= ACN/H₂O 87: 13 e T= 40°C, λ =224 nm.

Tabela 11: Parâmetros cromatográficos obtidos para eluição de $2,0x10^{-5}$ mol L⁻¹ NP em diferentes valores de fluxo de FM. FM= ACN/H₂O 87: 13 e T= 40°C, λ =224 nm.

Vazão	Área	t _r (min)	As	W
0,6	58833	11,16	1,00	1,65
0,8	48274	8,38	1,00	1,45
1,0	40203	6,73	1,00	1,11
1,2	31435	5,53	1,00	1,14

Aumentando-se a vazão tem-se menores áreas e tempo de retenção, devido a menor interação FM versus analito, no entanto, em vazões muito baixas aumenta-se a largura dos picos. Assim, avaliando-se todos os parâmetros escolheu-se a vazão de 0,8 mL min⁻¹, possibilitando um tempo de corrida de 10 minutos.

4.2.2. Curvas analíticas e aplicação do método

Considerando-se a alta sensibilidade oferecida pela técnica de CLAE-DAD investigou-se a possibilidade de construção da curva analítica para os disruptores endócrinos BPA e NP, usando a área dos picos correspondentes aos cromatogramas obtidos, utilizando-se as condições cromatográficas otimizadas. Os cromatogramas, bem como a curva analítica obtidas são mostrados na **Figura 42** para BPA e **Figura 43** para NP.



Figura 42: Cromatogramas (**a**) e curva analítica (**b**) obtidas para BPA. FM= ACN/H₂O 50: 50, v= 0,8 mL min⁻¹, T= 40°C, λ =227 nm.



Figura 43: Cromatogramas (**a**) e curva analíticas (**b**) obtidas para NP. FM= ACN/H₂O 87: 13, v= 0,8 mL min⁻¹, T= 40°C e λ =224 nm

As equações correspondentes às diferentes curvas analíticas e seus respectivos parâmetros matemáticos são reportados na **Tabela 12**.

Tabela 12: Resulta	dos obtidos a partir das curvas ana	alíticas pelo métod	do cromatográfico para BPA e NP
Diamanton	Equação de euro		Esiya da linaaridada

Disruptor	Equação da curva	r	Faixa de linearidade
BPA	$A(u.a) = -860, 4 + 2, 60 \times 10^{10} [BPA]$	0,999	$5,0x10^{-8}$ a $5,0x10^{-5}$ mol L ⁻¹
NP	$A(u.a) = -67, 2+1, 83x10^{9}[NP]$	0,999	$7,5x10^{-7}$ a $1,0x10^{-5}$ mol L ⁻¹

Observa-se que uma relação linear é obtida para ambos os analitos em concentrações bastante baixas, abrangendo uma ampla faixa com resultados satisfatórios para análise em baixos níveis de concentração. Os valores de correlação linear também apresentaram-se acima de 0,99. O método para BPA apresentou LD= $9,92 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, LQ= $3,31 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, sensibilidade de $2,60 \times 10^{10}$ L mol⁻¹ e uma boa repetibilidade e precisão com RSD de 0,96% para uma concentração de $2,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de BPA. Para NP foram encontrados LD= $1,10 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, LQ= $3,36 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, sensibilidade de $1,83 \times 10^{9}$ L mol⁻¹ e uma boa repetibilidade e precisão com RSD de 2,8% para uma concentração de $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de NP.

Desta forma pode-se avaliar que os métodos cromatográficos apresentaram excelentes resultados para determinação e quantificação destes disruptores endócrinos, sugerindo que as metodologias exibem seletividade e sensibilidade para ser aplicada a análise destes compostos em amostras de águas superficiais, sedimentos e esgoto após tratamento prévio.

A metodologia foi aplicada para determinação em água de rio fortificada com $5,0x10^{-7}$ mol L⁻¹ de BPA e $2,0x10^{-6}$ mol L⁻¹ de NP, utilizando-se o método da adição padrão. Os resultados são mostrados na **Tabela 13**.

	BPA	NP
Adicionado (mol L ⁻¹)	$5,0x10^{-7}$	$2,0x10^{-6}$
Encontrado	$5,80 \times 10^{-7}$	$2,01 \times 10^{-6}$
Recuperação (%)	115,93±8,30	100,53±0,92
RSD (%)	7,09	0,862
t (n=3)	3,08	1,00

 Tabela 13: Resultados experimentais para recuperação de NP e BPA em água de rio utilizando o método cromatográfico proposto.

Os valores obtidos para recuperação e RSD são aceitáveis e apresentam boa concordância com os valores de fortificação, o que sugere que os métodos propostos são uma boa alternativa para determinação analítica de BPA e NP em água de rio. Os resultados também foram comparados aplicando-se o teste t-Student's, onde o valor experimento encontrado para 95% de confiança e (n-1) graus de liberdade não excede o valor teórico (3,18) confirmando uma diferença não significativa entre os valores adicionados e encontrados.

A **Tabela 14** apresenta uma comparação entre os resultados obtidos para o método eletroanalítico utilizando-se ECV e ECI e o método cromatográfico.

Parâmetr	os	Método eletroanalítico		Método cromatográfico			
		ECV ECI					
		BPA	NP	BPA	NP	BPA	NP
$LQ \pmod{L^{-1}}$		7,1x10 ⁻⁷	9,0x10 ⁻¹⁰	1,1x10 ⁻⁷	1,0x10 ⁻⁹	9,9x10 ⁻⁸	1,1x10 ⁻⁷
$LD \pmod{L^{-1}}$		$2,4x10^{-6}$	2,0x10 ⁻⁹	3,7x10 ⁻⁷	3,3x10 ⁻⁹	3,3x10 ⁻⁷	3,4x10 ⁻⁷
Sensibilidade		$3,4x10^{5}$	$1,2x10^{8}$	$1,4x10^{5}$	$1,2x10^{6}$	$2,6x10^{10}$	1,8x10 ⁹
		$\mu A L mol^{-1}$	$\mu A L mol^{-1}$	$\mu A L mol^{-1}$	$\mu A L mol^{-1}$	U.A. L mol ⁻¹	U.A. L mol ⁻¹
	Média	102,46±2,02	104,7±4,70	97,91±2,51	101,7±4,00	115,93±8,30	100,53±0,92
Recuperação	RSD	2,09	4,34	2,43	4,22	7,09	0,862
	t	1,88	1,53	1,45	1,50	3,08	1,00

Tabela 14: Parâmetros analíticos obtidos para os métodos eletroanalítico e cromatográfico para determinação de BPA e NP.

4.3. Fotoeletrocatálise

4.3.1. Eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂

A morfologia dos filmes formados de Ti/TiO_2 segundo procedimento descrito na seção experimental, foi estudada por microscópica eletrônica de varredura e difração de Raio -X, e o perfil obtido para cada técnica é mostrado na **Figura 44**.



Figura 44: (a) Microscopia de varredura eletrônica do eletrodo de Ti/TiO₂ preparado por anodização de placa de Ti em eletrolíto suporte 0,25 % NH₄F em glicerol / 10% H₂O (m /m) aplicando-se 30V durante 50 horas após anelação a T= 450°C, (b) Difratogramas de Raio X, antes (I) e (II) após anelação a 450 °C, sendo A= fase anatase e T= titânio.

A análise da **Figura 44** mostra a formação de um filme homogêneo de nanotubos de TiO₂, organizados de forma uniforme sobre o substrato metálico (Ti). O diâmetro médio dos nanotubos é de 150 nm com desvio padrão de 10 nm, concordantes com MACAK et al. (2007) e OSUGI et al. (2008). Os difratogramas de raio-X revelam que após a anelação em T= 450 °C observa-se a formação da fase anatase, a qual é a fase mais fotoativa do TiO₂. Os picos de difração 2Θ em 25,5°, 37,3°, 38,1°, 48,2°, 54,2° e 55,2° podem ser indexados a (101), (103), (004), (200), (105), e (211) faces cristalinas da forma anatase, respectivamente. Considerando-se que esta fase cristalina apresenta uma fotoatividade superior a rutila, o eletrodo formado foi preparado com êxito e mostra-se promissor para aplicação em fotoeletrocatálise.

O processo de crescimento anódico é baseado na competição de formação do óxido e a dissolução do óxido como complexos de fluoreto solúveis (MOR et al., 2006). A formação anódica de nanotubos inicia-se com a formação de uma camada de óxido formada da interação entre Ti e H_20 presente no eletrólito. A oxidação anódica de titânio pode ser representada pela seguinte reação (**Equação 7**):

Equação 7: $Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+$

No estágio inicial do processo de anodização, a dissolução eletroquímica domina a dissolução química devido ao largo campo elétrico existente entre a fina camada de óxido. Pequenas cavidades são formadas pela dissolução localizada do óxido (em eletrólitos contendo F⁻), representada pela **Equação 8**.

Equação 8: $TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow TiF_6^{2-} + 2H_2O$

Estas cavidades são convertidas em grandes poros que se estendem uniformemente por toda a superfície. A grande área superficial da estrutura nanotubular pode aumentar a eficiência da conversão de energia da luz e maximizar o número de pares elétron-lacuna fotogerados, em adição pode auxiliar a transferência de carga vetorial e diminuir a recombinação.

A seguir investigou-se a fotoatividade destes eletrodos registrando-se as curvas de fotocorrente *vs* potencial em velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, na ausência (Curva **a**) e presença de irradiação UV (Curva **b**), a qual é mostrada na

Figura 45. Na mesma é mostrado o efeito de BPA 1,0 x 10^{-4} mol L⁻¹ na fotocorrente do eletrodo (Curva c).



Figura 45: Curvas de fotocorrente vs potencial para eletrodos de Ti/TiO₂ sem irradiação (**a**), sob irradiação UV (**b**) e adicionando-se BPA 1×10^{-4} mol L⁻¹ (**c**) em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹; v= 0,01 V s⁻¹.

As curvas de fotocorrente *vs* pontencial apresentadas na **Figura 45**, mostram que na ausência de luz (curva **a**) a fotocorrente é negligenciável. No entanto, observa-se um aumento de fotocorrente quando o eletrodo é exposto à radiação UV (curva **b**) em potencial acima do potencial de flat band, uma vez que o eletrodo funciona como cátodo e não como ânodo na ausência de luz, comportamento típicamente observado para semicondutores do tipo n.

O potencial de flat band (E_{fb}) para o nanotubo em sulfato foi calculado usando a equação de Butler (BUTLER, 1997): $I_{ph}^2 = (2q\epsilon\epsilon_0 I_0^2 \alpha^2 / N_d)$ (E- E_{fb}); onde I_{ph} = densidade de fotocorrente, q= carga do elétron, ϵ = constante dielétrica, $\epsilon_{0=}$ permiabilidade no vácuo, $I_{0=}$ fluxo de fóton α = coeficiente de absorção para sólidos, N_d = densidade efetiva dos estados na extremidade da banda de condução, E= potencial, E_{fb} = potencial de flat band. Um gráfico do quadrado da fotocorrente *vs* potencial produz uma reta com intercepto no E_{fb} . A **Figura 46** demonstra o grafico obtido para TiO₂ em 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄, no qual o intersecção indica um valor de E_{fb} = 0,168 V *vs* Ag/ AgCl.



Figura 46: Quadrado da fotocorrente obtida para eletrodo de nanotubos de TiO_2 fabricados por oxidação anódica em 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ com irradiação UV em função de diferentes potenciais aplicados.

Em potenciais superiores ao potencial de flat band observa-se o surgimento de fotocorrente anódica atribuída à geração do par elétron (e-), lacuna (h+) fotogerados, segundo as **Equações 9** a **11**. Estas lacunas são responsáveis pela oxidação da água e geração de radicais hidroxila, enquanto o elétron é removido para o contra- eletrodo onde ocorre a redução da água.

Fotoânodo:

Equação 9: $TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 - e_{bc}^- + TiO_2 - h_{bv}^+$ Equação 10: $TiO_2 - h_{bv}^+ + H_2O_{ads} \rightarrow TiO_2 - OH_s + H^+$

Cátodo:

Equação 11: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

Um efeito interessante é observado na presença de $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA. Há um aumento na fotocorrente como mostra na **Figura 45, c**. Isto é evidência de que BPA pode estar sendo adsorvido na superfície e interagindo com as lacunas fotogeradas na superfície na superfície de TiO₂, amplificando a atividade fotoeletrocatalítica. Para uma melhor análise, analisou-se os resultados segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (JIANG et al., 2001), tomando-se os respectivos valores de fotocorrente em potencial fixo de 3,0 V sob diferentes

concentrações de BPA em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, variando a concentração de BPA entre $0 e 1,0 \times 10^{-4} mol L^{-1}$. Os resultados são apresentados na **Figura 47**.



Figura 47: (a) Variação da fotocorrente em função da concentração de BPA em eletrodos de nanotubos de TiO_2 sob irradição UV em $Na_2SO_4 0,1 \text{ mol } L^{-1}$ obtidas por voltametria linear em potencial fixo de 3,0 V, v= 0,01 V s⁻¹. (b) 1/*I* vs 1/[BPA], segundo o modelo de Langmuir- Hinshelwood.

A análise da **Figura 47 b** mostra que foi possível obter duas regiões lineares com mudança de inclinação em concentração de BPA de $7,5x10^{-6}$ mol L⁻¹, sugerindo que a cinética de oxidação do BPA está de acordo com o modelo de Langmuir-Hinshelwood, e que o disruptor está fortemente adsorvido sobre a superfície do eletrodo (JIANG et al., 2001).

4.3.2. Eficiência do processo fotolítico, fotocatalítico e fotoeletrocatalítico na degradação de BPA sobre eletrodo de Ti/TiO₂

A eficiência da técnica de fotoeletrocatálise usando eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂, juntamente com irradiação UV e potencial aplicado de 1,5 V foi comparada com as técnicas de fotólise (onde se tem apenas a irradiação UV) e fotocatálise (na qual se tem o eletrodo de Ti/TiO₂ e a irradiação UV). O monitoramento da degradação de 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ BPA em 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ pH 6 foi realizado por medidas de decaimento de absorbânica em $\lambda = 227$ nm, CLAE e COT durante 180 min.

Os dados de espectrofotometria, CLAE/DAD e COT são apresentados nas **Figuras 48**, **49** e **50**, respectivamente.



Figura 48: Absorção na região UV/Vis em 227 nm em função do tempo para (**a**) fotólise, (**b**) fotocatálise e (**c**) fotoeletrocatálise (E = +1,5V) de $1x10^{-4}$ mol L^{-1} BPA antes e após 60 min em Na₂SO₄0,1 mol L^{-1} (pH 6).

É possível verificar que a fotólise apresenta resultados insatisfatórios para a degradação de BPA, embora pela análise espectrofotométrica seja possível observar o desaparecimento das bandas de absorção, os dados obtidos por CLAE/DAD mostram que a solução inicial apresenta apenas um pico intenso com tempo de retenção de 7,74 min (A= 2865632) característico do BPA, o qual ainda pode ser observado após 120 minutos e mesmo após 180 minutos de fotólise tem-se a presença de diversos intermediários, em tempos de retenção 4,43; 5,46 e 7,69 min, evidenciando a formação de compostos mais polares devido à oxidação do precursor BPA, sendo que o último pico observado pode ser proveninente da formação de fenol, pois possui tempo de retenção similar.

Isto poderia ser explicado devido à baixa eficiência da fotólise, a qual se baseia na ruptura homolítica de ligações químicas induzidas pela irradiação em baixos comprimentos de onda que podem produzir a degradação da matéria orgânica. Este caso, tem-se a fotólise do BPA.



Figura 49: Cromatogramas de (**a**) fotólise, (**b**) fotocatálise e (**c**) fotoeletrocatalise com nanotubo de Ti/TiO₂ (E= +1,5V) de 1x10⁻⁴ mol L⁻¹ BPA antes e após degradação por 180 minutos em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6). Fase móvel: ACN/H₂O (50:50), vazão 0,8 mL min⁻¹, λ = 227 nm.



Figura 50: Gráfico de porcentagem de mineralização vs tempo para (**a**) fotólise, (**b**) fotocatálise, (**c**) fotoeletrocatalise em eletrodo dopado (E= +1,5V) de 1x10⁻⁴ mol L⁻¹ BPA antes e após degradação por 180 minutos em Na₂SO₄0,1 mol L⁻¹ (pH 6).

A degradação utilizando-se fotocatálise possibilita resultados melhores que a fotólise, entretanto, ainda muito inferior aos encontrados para fotoeletrocatálise. Embora os princípios para fotocatálise e fotoeletrocatálise sejam os mesmos, a aplicação de potencial inibe a recombinação elétron/ lacuna o que possibilita a obtenção de melhores resultados. Embora a análise espectrofotométrica não permitiu verificar grande distinção entre os dados de degradação, dados cromatográficos permitem verificar a existência do pico de BPA após 30 minutos de degradação em fotocatálise e a supressão total do pico após o mesmo tempo para fotoeletrocatálise. Estes resultados também estão de acordo com dados de COT obtidos, no qual a porcentagem de mineralização é de 30% e 100% para fotocatálise e fotoeletrocatálise, respectivamente.

Assim, estes dados comprovam a eficiência da técnica de fotoeletrocatálise utilizandose eletrodos de nanotubo de Ti/TiO₂, cujas condições foram otimizadas para se obter uma melhor performance catalítica.

4.3.3. Eficiência de eletrodos de nanotubos de Ti/TiO2 e Ag-Ti/TiO₂ (dopados com Ag) na degradação fotoeletrocatalítica de BPA

A eficiência da técnica de fotoeletrocatálise foi avaliada utilizando-se eletrdos de nanotubos de Ti/TiO₂ dopados com Ag e sem dopagem.

Os dados de espectrofotometria, CLAE/DAD e COT são apresentados na **Figura 51**, **52** e **53**, respectivamente.



Figura 51: Absorção na região UV/Vis em 227 nm em função do tempo para fotoeletrocatálise (E= +1,5V, irradiação UV) usando eletrodos de nanotubos de (a) Ti/TiO₂ e (b) Ag-Ti/TiO₂ de 1×10^{-4} mol L⁻¹ BPA antes e após 60 min em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6).



Figura 52: Cromatogramas de fotoeletrocatalíse utilizando-se eletrodos de nanotubos de (**a**) Ti/TiO₂ e (**b**) Ag-Ti/TiO₂ (E= +1,5V, irradiação UV) de 1×10^{-4} mol L⁻¹ BPA antes e após degradação por 180 minutos em Na₂SO₄0,1 mol L⁻¹ (pH 6). Fase móvel: ACN/H₂O (50:50), vazão 0,8 mL min⁻¹, λ = 227 nm.

Comparando-se o eletrodo dopado (Ag- Ti/TiO₂) com o eletrodo sem dopagem (Ti/TiO₂) verifica-se que dados mais satisfatórios foram obtidos sem dopagem. Os dados de absorbância (**Figura 51**) indicam que uma degradação muito mais rápida é obtida em eletrodos não- dopados, adicionamente os dados cromatográficos indicam a presença de BPA após 30 min e sua total degradação para eletrodo dopado e não-dopado, respectivamente.



Figura 53: Gráfico de porcentagem de mineralização vs tempo para fotoeletrocatalise utilizando-se eletrodos de nanotubos de (a) Ti/TiO₂ e (b) Ag- Ti/TiO₂ (E= +1,5V, irradiação UV) de 1×10^{-4} mol L⁻¹ BPA antes e após degradação por 180 minutos em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6).
Observa-se que a total mineralização (100%) é obtida após 180 min de fotoeletrocatalíse utilizando-se os eletrodos não dopados e apenas 93% para o eletrodo dopado com Ag.

Assim, estes dados comprovam a eficiência da técnica de fotoeletrocatálise utilizandose eletrodos de nanotubo de Ti/TiO₂, cujas condições foram otimizadas para se obter uma melhor performance catalítica.

4.3.3. Otimização das melhores condições para oxidação fotoeletrocatalítica de BPA utilizando-se eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂

4.3.3.1. Influência do potencial aplicado na oxidação fotoeletrocatalítica de BPA

Com o objetivo de investigar as melhores condições para a oxidação fotoeletrocatalítica de $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA estudou-se a influência do potencial na eficiência do processo no intervalo de -0,6 a 1,5 V em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e irradiação UV. As fotoeletrocatálises foram conduzidas em Na₂SO₄ 0,1mol L⁻¹, em pH adequado controlado pela adição de NaOH ou H₂SO₄, aplicando-se potencial e irradiação UV. Alíquotas de BPA foram retiradas a cada 10 minutos e submetidas a análise por espectrofotometria UV/Vis e CLAE/DAD durante 180 minutos.

De acordo com a literatura (SENE et al., 2003) o potencial de banda proibida E_{fb} de fotoanodo de Ti/TiO₂ é bem conhecido, e é dependente do pH, segundo a equação $E_{fb} = E_{fb}^0 + 0,05915 \, pH$, cuja relação segue um comportamento Nernstiano com inclinação de -0,059 V, onde para o eletrodo de nanotubos de titânio confeccionados tem-se $E_{fb}^0 = 0,168$ V (**Figura 46**), quando há nítida geração de fotocorrente.

Em potenciais acima do potencial de banda plana tem-se a geração de um gradiente de potencial sobre o filme de TiO_2 resultando em um campo elétrico que promove a separação das cargas (e⁻/h⁺) fotogeradas. Assim, o potencial aplicado age apenas na minimização do processo de recombinação destas cargas e, portanto, qualquer dos potenciais positivos aplicados estará favorecendo a degradação do BPA, pois é suficiente para a ativação do eletrodo semicondutor.

Na **Figura 54** é mostrado um espectro típico obtido para BPA 1,0 x 10^{-4} mol L⁻¹ em pH 6 em processo de fotoeletrocatálise aplicando-se 1,5 V e irradiação UV.



Figura 54: Espectros UV/Vis obtidos no intervalo de 0 a 180 min de tratamento, para oxidação fotoeletrocatalítica de BPA $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ em eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH6), E= 1,5V e irradiação UV.

É possível observar na **Figura 54** que se tem a diminuição das bandas de absorção do composto com o tempo de fotoeletrocatálise. A banda em 227 nm, proveniente do anel aromático do BPA praticamente desaparece após 30 min de degradação, o que indica a degradação do composto, entretanto, um maior tempo de fotoeletrocatálise é requerido para a degradação dos intermediários formados, com o intuito de se obter a total mineralização do composto.

O efeito do potencial no decaimento de absorbância em λ = 227 nm vs tempo, obtido por medidas de espectofotometria é mostrado na **Figura 55**.



Figura 55: Absorbância em 227 nm em função do tempo para oxidação fotoeletrocatalítica de 1,0 x 10^4 mol L⁻¹ de BPA em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), aplicando-se diferentes potenciais (**a**) -0,6; (**b**) 0,0; (**c**) 0,4; (**d**) 0,8; (**e**) 1,0 e (**f**) 1,5 V utilizando-se eletrodo de nanotubo de TiO2 e irradição UV.

É possível observar, **Figura 55**, que quanto maior o potencial aplicando mais rápido é o decaimento de absorbância do composto, sendo que para um pontencial de 1,5 V a degradação é completa após 60 minutos de fotoeletrocatálise.

Os respectivos valores de constantes de velocidade inicial da oxidação fotoeletrocatalítica de BPA obtidas da relação linear entre ln (A/ A₀) vs tempo em λ = 227 nm, nos diferentes valores de potencial estudados, bem como os cromatogramas obtidos são apresentados nas **Figuras 56** e **57**, respectivamente.



Figura 56: Gráfico da constante de velicidade inicial (k) em função de E (potencial aplicado) para oxidação fotoeletrocatalítica de 1,0 x 10^{-4} mol L⁻¹ de BPA em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6) utilizando-se eletrodos de nanotubos de TiO₂ e irradiação UV.

Observa-se um aumento da velocidade de degradação com o aumento do potencial aplicado, assim, uma constante de velocidade máxima é observada aplicando-se 1,5 V.

A análise por CLAE/DAD permitiu verificar o total desaparecimento do pico após 60 minutos para potenciais aplicados acima de -0,6V e a presença de intermediário mais polar, detectados em tempo de retenção 8,6 e 4,7 minutos (**Figura 57a**), após 180 minutos de degradação. Comportamento similar foi observado para os potencias de 0 e 0,4 V. No entanto, para potenciais acima de 0,8 V (**Figura 57b**) é possível observar o total desaparecimento do pico após 30 minutos de fotodegradação e ausência de produtos formados após 180 minutos. Isto está de acordo com os dados obtidos para remoção de carbono orgânico total (COT), que após 180 minutos apresenta 85% de mineralização para potenciais entre -0,6 e 0,4 V e aproximadamente 100% para valores de potencial superiores a 0,8V, **Figura 58**.



Tempo / min Figura 57: Cromatogramas obtidos para oxidação fotoeletrocatalítica $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA em eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂ aplicando-se (**a**) -0,6 e (**b**) 0,8 V em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH6) e irradiação UV. Fase móvel: ACN/H₂O (50:50), vazão 0,8 mL min⁻¹, λ = 227 nm.



Figura 58: Porcentagem de mineralização para a oxidação fotoeletrocatalítica de $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA em em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6) utilizando-se eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂ e irradiação UV aplicando-se (a) -0,6; (b) 0,0; (c) 0,4; (d) 0,8; (e) 1,0 e (f) 1,5 V.

Analisando-se os dados obtidos otimizou-se como melhor potencial +1,5V, onde há uma melhor performance do eletrodo, fato evidenciado pela maior constante de velocidade e porcentagem de mineralização.

4.3.3.2. Influência do pH na fotoeletrocatálise do BPA

Com o objetivo de investigar as melhores condições para a degradação de $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA estudou-se a influência do pH do eletrólito suporte, no intervalo de 2 a 12. As fotoeletrocatálises foram conduzidas em Na₂SO₄ 0,1mol L⁻¹, em pH adequado controlado pela adição de NaOH ou H₂SO₄, aplicando-se um potencial de 1,5 V e irradiação

UV. Alíquotas de BPA foram retiradas a cada 10 minutos e submetidas a análise por espectrofotometria UV/Vis e CLAE/DAD durante 180 minutos.

A **Figura 59** apresenta as constantes de velocidade inicial da oxidação fotoeletrocatalítica do BPA (k) obtidas da relação linear entre ln $[A_0/A]$ vs tempo obtidos dos valores de absorbância tomados em λ = 227 nm, nos diferentes valores de pH estudados. As constantes foram calculadas no intervalo de 60 minutos de tratamento.



Figura 59: Gráfico de k vs pH para oxidação fotoeletrocatalítica de BPA $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ em eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, E= 1,5V.

Considerando que o ponto isoelétrico do TiO₂ ocorre em pH 5,7, a superfície estará carregada negativamente em pH>6. Por outro lado os valores de pK_a 7,0 e 10,2 para BPA indicam que ele está carregado negativamente em pH>7. Deste modo, é possível observar que há menor adsorção da espécie em meio alcalino. Adicionamente, durante a degradação grupos alquil e anel aromáticos podem ser hidroxilados e oxidados para originar ácidos carboxílicos, que usualmente desprotonam em pH básico dando uma carga negativa aos intermediários formados. Assim, a adsorção destes intermediários se torna mais difícil devido à carga negativa na superfície do TiO₂ e pH < 7 . Logo, observa-se que em meio alcalino (pH < 7) tem-se uma baixa velocidade de degradação e segundo reportado na literatura tem-se formação de intermediários mais estáveis à futura oxidação (JIANG et al., 2001).

Portanto, como é possível observar analisando-se a **Figura 59** tem-se um maior valor de constante de velocidade em pH 6, o qual foi escolhido como melhor condição experimental para oxidação fotoeletrocatalítica do BPA.

4.3.3.3. Influência do eletrólito suporte na fotoeletrocatálise do BPA

A performance dos eletrodos de Ti/TiO₂ na degradação de BPA foi investigada utilizando-se os eletrólitos suportes NaCl, NaNO₃ e Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH6). Os espectros obtidos para oxidação fotoeletrocatalítica de $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA nos diferentes eletrólitos em pH 6 aplicando-se 1,5 V e irradiação UV são mostrados na **Figura 60**.



Figura 60: Espectros UV/Vis obtidos para oxidação fotoeletrocatalítica de $1,0 \times 1^{-4} \mod L^{-1}$ de BPA em 0,1 mol L^{-1} de (a) NaCl, (b) NaNO₃ e (c) Na₂SO₄ em pH 6 utilizando-se eletrodos de nanotubos de TiO₂ e irradiação UV.

Na **Figura 60** observa-se que para o meio contendo cloreto (**a**) e nitrato (**b**) não se tem a total degradação do BPA, evidenciado pela presença da banda de absorção em 227 nm. Adicionalmente, os espectros de UV/Vis obtidos após a fotoeletrocatálise do BPA em meio contendo nitrato mostraram a ocorrência de um pico extra na região UV, indicando a degradação do filme de TiO₂ (ZANONI et al., 2003). Os cromatogramas obtidos por CLAE/DAD em λ = 227 nm utilizando-se os eletrólitos suportes NaCl, NaNO₃ e Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH6) são apresentados na **Figura 61** curvas a, b e c, respectivamente.



Figura 61: Cromatogramas obtidos para oxidação fotoeletrocatalítica $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA em 0,1 mol L⁻¹ de (a) NaCl, (b) NaNO₃ e (c) Na₂SO₄ em pH 6 utilizando-se eletrodos de nanotubos de TiO₂ e irradiação UV. Fase móvel: ACN/H₂O (50:50), vazão 0,8 mL min⁻¹, λ = 227 nm.

Nos cromatogramas, **Figura 61**, observa-se que apenas em meio contendo sulfato temse a total degradação de BPA após 30 min. Para meio contendo cloreto é possível observar a presença de intermediários após 180 min de oxidação fotoeletrocatalítica.

A baixa degradação na presença de NaNO₃ pode ser explicada considerando-se que a irradiação UV pode ser absorvida pelo nitrato e promover uma competição entre a degradação do BPA e a degradação de nitrato a nitrito em solução (**Equação 12**), levando a diminuição da eficiência do fóton (ZANONI et al., 2003).

Equação 12: $NO_3^- + H_2O + hv \rightarrow OH + OH^-$

No caso do cloreto o resultado pode ser explicado pelo fato de que íons cloreto podem competir pela área superficial do eletrodo e gerar radicais cloro após oxidação fotocatalíticas pela lacuna fotogerada, segundo a **Equação 13** abaixo, o qual poderia estar agindo preferencialmente na degradação. Este comportamento sugere mais uma vez que o mecanismo de oxidação fotoeletrocatalítico de BPA envolve a adsorção do analito e oxidação pela lacuna.

Equação 13: $TiO_2 - h_{bv}^+ + Cl_{ads}^- \rightarrow TiO_2 - Cl_{ads}^-$

Além disso, o grande problema com a utilização deste eletrólito e a possível formação de compostos organoclorados, que podem ser até mesmo mais tóxicos que o precursor.

Os dados de mineralização obtidos por medidas de carbono orgânico tatal são mostrados na Figura 62.



Figura 62: Gráfico de porcentagem de mineralização *vs* tempo para a oxidação fotoeletrocatalítica de BPA $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ em eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂ em diferentes eletrólitos suportes (**a**) NaCl, (**b**) NaNO₃ e (**c**) Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹,pH 6 e E= 1,5V e irradiação UV.

De acordo com a **Figura 62** a oxidação fotoeletrocatalítica realizada em NaCl 0,1 mol L^{-1} pH 6,0 promove 71% de mineralização após 180 minutos de degradação, o NaNO₃ apenas 49%, ao passo que com Na₂SO₄ é possível obter a total mineralização.

Assim, foi possível observar que os melhores resultados de fotoeletrocatálise foram obtidos utilizando-se como eletrólito suporte $Na_2SO_4 0,1 \text{ mol } L^{-1}$ (pH6).

4.3.3.4. Influência da concentração do eletrólito suporte na fotoeletrocatálise do BPA

A influência da concentração do eletrólito suporte na degradação de BPA $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ foi investigada para as concentrações de Na₂SO₄: 0,005, 0,025, 0,01, 0,05 e 0,1 mol L⁻¹ sobre eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂ aplicando-se um potencial de +1,5 V e irradiação UV, ajustando-se o pH a 6,0. Alíquotas do BPA foram removidas após 10, 20, 30 minutos e a cada 30 minutos durante 3 horas. Estas amostras forma analisadas por CLAE/DAD, espectrofotometria UV/Vis e COT. A relação linear obtida entre ln (A/A₀) e tempo de degradação obtidos por medidas de absorbância em λ = 227 nm é mostrada na **Figura 63.**



Figura 63: In A/A₀ vs tempo para a oxidação fotoeletrocatalítica em eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂ de 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹ de BPA em diferentes concentrações de Na₂SO₄ (**a**) 0,005, (**b**) 0,025, (**c**) 0,01, (**d**) 0,05, (**e**) 0,1 mol L⁻¹. pH 6, E= 1,5V e irradiação UV.

A **Figura 63** apresenta os dados obtidos segundo a relação ln (A/A_0) em função do tempo para diferentes concentrações de Na₂SO₄. Uma cinética de pseudo - primeira ordem foi obtida para a degradação do BPA, para a qual quanto maior a concentração de eletrólito maior a constante de velocidade, obtida através da inclinação das retas.

O cromatograma obtido após diferentes tempos de oxidação fotoeletrocatalítica de BPA $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ em meio contendo 0,025 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ é mostrado na **Figura 64**.



Figura 64: Cromatogramas obtidos para oxidação fotoeletrocatalítica $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA em 0,025 mol L⁻¹ Na₂SO₄ em pH 6 utilizando-se eletrodos de nanotubos de TiO₂, E= 1,5 V e irradiação UV. Fase móvel: ACN/H₂O 50:50),vazão 0,8 mL min⁻¹, λ = 227 nm.

As análises dos cromatogramas obtidos mostraram que para uma concentração de Na_2SO_4 igual ou inferior a 0,025 mol L⁻¹ (**Figura 64**) ainda é possível verificar a presença do pico do BPA após 3 horas de degradação, o que também é comprovado por resultados de COT, onde se tem uma mineralização de apenas cerca de 50%. No entanto, os valores alcançam valores máximo em $Na_2SO_4 0,1 \text{ mol } L^{-1}$.

Os dados de porcentagem de mineralização obtidos através de medidas de carbono orgânico total são mostrados na **Figura 65**.



Figura 65: Gráfico da porcentagem de mineralização para a oxidação fotoeletrocatalítica em eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂ de $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA em diferentes concentrações de Na₂SO₄ (**a**) 0,005, (**b**) 0,025, (**c**) 0,01, (**d**) 0,05, (**e**) 0,1 mol L⁻¹. pH 6, E= 1,5V e irradiação UV.

O aumento da degradação com aumento da concentração do eletrólito suporte pode ser atribuído ao aumento do transporte de cargas, nesta caso as lacunas, para a superfície do 118 eletrodo, devido ao efeito da dupla camada elétrica, pois para concentrações muito altas de eletrólito como $0,1 \text{ mol } L^{-1}$ a camada difusa desaparece facilitando o transporte de cargas.

Desta forma, otimizou-se $0,1 \text{ mol } L^{-1}$ como a melhor concentração, a qual foi utilizada para experimentos posteriores.

4.3.3.5. Influência da concentração do BPA na oxidação fotoeletrocatalítica

A influência da concentração de BPA na oxidação fotoeletrocatalítica sobre eletrodo de Ti/TiO₂ foi estudada em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH6) sob potencial de +1,5V e irradiação UV no intervalo de $5,0x10^{-6}$ a $5,0x10^{-4}$ mol L⁻¹. Alíquotas de BPA foram removidas e submetidas a análises espectrofotométricas, CLAE/DAD e COT durante 180 minutos.

Os dados de espectrofotometria obtidos mostram que para concentrações até $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ há total supressão da banda em 227 nm, entretanto, para concentrações superiores a $5,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ não ocorre a supressão da banda em 227nm, como é observado para as demais concentrações. Os espectros obtidos para oxidação fotoeletrocatalítica de $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ e $5,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6) utilizando-se eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ e irradiação UV são mostrado na **Figura 66**, curva a e b, respectivamente.



Figura 66: Espectros UV/Vis obtidos para oxidação fotoeletrocatalítica de (**a**) $1,0 \ge 10^4$ e (**b**) $5,0 \ge 10^4$ mol L⁻¹ de BPA em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6) utilizando-se eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ e irradiação UV.

Comportamento similar é observado nos cromatogramas, **Figura 67**, no qual ainda é possível verificar o pico correspondente ao BPA após 180 minutos de fotoeletrocatálse para uma concentração de 5,0 x 10^{-4} mol L⁻¹ e o desaparecimento do pico após 30 minutos para

 $1,0 \ge 10^{-4}$ mol L⁻¹, curvas **a** e **b**, respectivamente. Isto pode ser explicado pelo fato de que em altas concentração muitas moléculas de BPA estarão adsorvidas na superfície do TiO₂, o que inibe a reação destas moléculas com lacunas fotogeradas ou radicais hidroxila pois não existe contanto direto entre elas.



Figura 67: Cromatogramas obtidos para oxidação fotoeletrocatalítica de (**a**) $5,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ e (**b**) $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ de BPA em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6) utilizando-se eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ e irradiação UV. Fase móvel: ACN/H₂O 50:50,vazão 0,8 mL min⁻¹, λ = 227 nm.

Adiconalmente, os dados obtidos para mineralização, os quais são mostrados na **Figura 68**, mostram que a porcentagem de mineralização aumenta com a concentração de BPA até uma concentração de $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹. Para concentrações muito altas como $5,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ observa-se apenas 20% de mineralização do BPA.

É possível observar que com o aumento da concentração do BPA tem-se também um aumento da porcentagem de mineralização, o que está de acordo com os dados obtidos para medidas de fotocorrente. Acredita-se que o BPA possa estar interagindo com as lacunas formadas evitando a recombinação e^{-}/h^{+} , o que acarreta em maior fotoatividade do eletrodo e maior porcentagem de mineralização com aumento da concentração.



Figura 68: Gráfico de porcentagem de mineralização vs tempo para a oxidação fotoeletrocatalítica de BPA em eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂ em diferentes concentrações (**a**) $5x10^{-6}$, (**b**) $1x10^{-5}$, (**c**) $5x10^{-5}$, (**d**) $1x10^{-4}$ e (**e**) $5x10^{-4}$ mol L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 6, E= +1,5V e irradiação UV.

Assim, o método apresentou melhor eficiência em concentração de BPA inferiores a 1×10^{-4} mol L⁻¹.

4.3.4. Oxidação fotoeletrocatalítica de NP

Devido à similaridade entre as estruturas de BPA e NP as mesmas condições otimizadas para a degradação fotoeletrocatalítica de BPA foram utilizadas para o NP.

O espectro obtido para a oxidação fotoeletrocatalítica de NP 1×10^{-4} mol L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 6 aplicando-se 1,5 V e irradiação UV antes e após 180 min de tratamento é apresentado na **Figura 66**.



Figura 69: Espectros UV/Vis obtidos no intervalo de 0 a 180 min de tratamento, para oxidação fotoeletrocatalítica de NP 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹ em eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 6, E= 1,5V e irradiação UV.

É possível notar a total supressão da banda em 224 nm após 30 min de fotoeletrocatálise, o qual segue uma cinética de primeira ordem com constante de velocidade de 4.5×10^{-2} min⁻¹.

A **Figura 70** ilustra os cromatogramas obtidos nos diferentes tempos de oxidação fotoeletrocatalítica do NP.

A análise do cromatograma permite verificar que nonilfenol apresenta um pico em t_r = 6,75 min, no entanto, antes do tratamento da amostra ocorre a presença de um contaminante em t_r = 3,61 min, o qual é atribuído a resíduos de fenol presente na amostra comercial. A contaminação do nonilfenol por fenol pode ser atribuída a dois fatores, a impureza do analito e/ou a degradação por meio de luz solar devido a exposição da solução, sendo que a primeira hipótese é a mais provável. Após tratamento fotoeletrocatalítico observa- se a diminuição do pico do NP (t_r = 6,75 min) e do fenol (t_r = 3,61 min), bem como a formação de vários intermediários , principalmente nos 10 min iniciais com tempos de retenção de 4,45; 4,90;

5,21; 5,46; 5,86; 6,23 e 6,56 min com o tratamento fotoeletrocatalítico. Verifica-se que todos os intermediários formados possuem tempos de retenção menores que o precursor, indicando sua maior polaridade quando comparados ao NP e comprovando, portanto, que o mesmo está sendo oxidado. No entanto, após 60 min de fotoeletrocatálise nenhum pico de intermediário é detectado, e tem-se somente a presença do pico do NP, que embora em menor intensidade mostra que ele é mais resistente ao método propostos que os intermediários. Após 180 min de tratamento não se observa nenhum pico no cromatograma, o que indica total degradação do composto e ausência de intermediários nas condições otimizadas.



Figura 70:Cromatogramas proveniente da oxidação fotoeletrocatalítica de $1,0x10^{-4}$ mol L⁻¹ NP antes e após tratamento por 180 minutos em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), aplicando-se 1,5 V e irradiação UV. Fase móvel: ACN/H₂O (87:13), vazão 0,8 mL min⁻¹, λ = 224 nm.

Em adição a análise de COT das amostras submetidas à 180 min de tratamento indica total mineralização (99,10%) confirmando a boa performance da técnica.

4.3.4.1.Eficiência do processo fotolítico, fotocatalítico e fotoeletrocatalítico na degradação de NP sobre eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂

Os dados obtidos para a técnica de oxidação fotoeletrocatalítica foram comparados com as técnicas de fotólise (apenas a irradiação UV) e fotocatálise (eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂ e a irradiação UV). A variação da absorbância em 224 nm (ln A/A₀) em função do tempo de é apresentada na para as três técnicas, **Figura 71**.



Figura 71: Relação entre ln (ln A/A₀) e tempo para (a) fotólise, (b) fotocatálise, (c) fotoeletrocatálise (E= +1,5V) de NP 1x10⁻⁴ mol L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6).

As inclinações das retas obtida **Figura 71**, revelam as constante de velocidade de reação de pseudo- primeira ordem para as respectivas técnicas. Assim, tem-se uma constante de velocidade de $1,1x10^{-2}$, $1,4x10^{-2}$ e $4,5x10^{-2}$ para fotólise, fotocatálise e fotoeletrocatálise, respectivamente. É possível observar também que para a fotólise não se tem a supressão da banda em 224 nm após 30 min, o que é verificado para as outras técnicas.

Os cromatogramas obtidos para fotólise e fotocatalíse são apresentados na figura abaixo **Figura 72**, bem como os dados de COT na **Figura 73**.



Figura 72:Cromatogramas de (**a**) fotólise e (**b**) fotocatálise para NP 1×10^{-4} mol L⁻¹ antes e após degradação por 180 minutos em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6). Fase móvel: ACN/H₂O (87:13), vazão 0,8 mL min⁻¹, λ = 224 nm.



Figura 73: Gráfico de porcentagem de mineralização vs tempo para (a) fotólise, (b) fotocatálise, (c) fotoeletrocatalítica (E= +1,5V) de NP $1x10^{-4}$ mol L⁻¹ antes e após degradação por 180 minutos em Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ (pH 6).

Assim como foi observado para o BPA no caso do NP também tem-se dados muito insatisfatórios quando se utiliza a fotólise, no qual é observada uma mineralização de apenas 25% após 180 minutos de tratamento. Os dados cromatográficos obtidos demonstram que o NP não é degradado ocorrendo apenas a degradação do contaminante fenol, para o qual se tem o desaparecimento do pico cromatográfico após 180 min. Adiconalmente, observa-se a formação de intermediários com maior polaridade, entretanto, para alguns tem-se tempos de retenção diferente dos observados para fotoeletrocatálise, o que sugere que o mecanismo de degradação das técnicas seja diferente, uma vez que no caso da fotólise não há geração de radical hidroxila.

Segundo a literatura (SANTOS et al., 2002) fenol é considerado um produto intermediário no mecanismo de degradação de compostos aromáticos de alto peso molecular. As rotas de oxidação proposta na literatura consideram a hidroxilação do fenol a hidroquinona e catecol com um primeiro passo para a futura oxidação de dihidroxibenzenos para benzoquinonas e finalmente a ácidos C1-C3 (SANTOS et al., 2002; MAZELLIER e LEVERD, 2003). Em analogia com os dados da literatura NEAMTU e FRIMMEL (2006b) propõem que a degradação de NP leva a formação dos intermediários fenol, aldeídos e ácidos carboxílicos.

Os resultados obtidos para fotocatálise foram superiores aos da fotólise, entretanto, ainda se obteve uma mineralização muito baixa 28%, e os dados cromatográficos obtidos também demonstram que o composto não foi totalmente degradado.

4.3.4.2. Eficiência de eletrodos de nanotubos de Ti/TiO2 e Ag-Ti/TiO₂ (dopados com Ag) na degradação fotoeletrocatalítica de BPA

Os dados obtidos para a técnica de oxidação fotoeletrocatalítica utilizando-se eletrodos de Ti/TiO₂ e eletrodos de Ag- Ti/TiO₂ foram comparados. A variação da absorbância (ln A/A_0) em função do tempo de é apresentada na para as três técnicas, **Figura 74.**



Figura 74: Relação entre ln (ln A/A₀) e tempo para fotoeletrocatálise de NP $1x10^{-4}$ mol L⁻¹ utilizando-se eletrodos de nanotubos de (**a**) Ti/TiO₂ e (**b**) Ag-Ti/TiO₂ (E= +1,5V, irradiação UV) em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6).

As inclinações das retas obtida **Figura 74**, indica que tem-se uma constante de velocidade de $4,5 \times 10^{-2}$ e $9,8 \times 10^{-2}$ min⁻¹ para fotoeletrocatálise com eletrodo não dopado e dopado, respectivamente.

Os cromatograma obtido para fotoeletrocatálise com eletrodo dopado (Ag- Ti/TiO₂) é apresentados na figura abaixo **Figura 75**, bem como os dados de COT na **Figura 76**.



Figura 75: Cromatogramas de fotoeletrocatálise (E= 1,5 V) com eletrodo dopado com Ag para NP $1x10^4$ mol L⁻¹ antes e após degradação por 180 minutos em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6). Fase móvel: ACN/H₂O (87:13), vazão 0,8 mL min⁻¹, λ = 224 nm.



Figura 76: Gráfico de porcentagem de mineralização vs tempo para oxidação fotoeletrocatalítica de NP 1×10^{-4} mol L⁻¹ com eletrodo de nanotubos de (**a**) Ti/TiO₂ e (**b**) Ag-Ti/TiO₂ (E= +1,5V, irradiação UV) antes e após degradação por 180 minutos em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6).

Assim, novamente estes dados comprovam a maior eficiência da técnica de fotoeletrocatálise utilizando-se eletrodos de nanotubos de titânio não dopados, fato evidenciado principalmente pelos dados de mineralização obtidos. Após 180 min de tratamento tem-se a total mineralização do NP para o eletrodo não dopado e apenas 81% para o eletrodo dopado. Novamente os eletrodos dopados com prata apresentaram resultados inferiores, o que indica que o método de dopagem necessita ser otimizado.

5. CONCLUSÕES

A utilização de meio micelar é uma boa alternativa para determinação eletroanalítica dos disruptores endócrinos bisfenol A e nonilfenol. Os surfactantes, além de melhorar a resposta eletroquímica impedem o envenenamento da superfície do eletrodo. O surfactante catiônico, brometo de cetiltrimetilamônio, permite melhores resultados utilizando tanto eletrodos de carbono vítreo como eletrodos de carbono impresso, os quais são mais promissores por serem descartáveis e dispensarem exaustivas etapas de limpeza da superfície. A oxidação dos compostos BPA e NP ocorrem em potencial 0,42 e 0,56 V, respectivamente em eletrodo de carbono vítreo e em 0,29 e 0,25V para eletrodo de carbono impresso. As condições ótimas para a determinação de BPA foram eletrólito suporte tampão BR pH 8, relação [CTAB]/[BPA] = 2:1 (mol L⁻¹), com os parâmetro de VOQ: f= 60 Hz, $\Delta E_s = 6$ mV e E_{sw}= 50 mV. As condições ótimas para NP foram eletrólito suporte tampão BR pH 11, relação $[CTAB]/[NP] = 1:2 \pmod{L^{-1}}$, com os parâmetro de VOQ: f= 80 Hz, $\Delta E_s = 6$ mV e $E_{sw} = 50$ mV. Utilizando-se as condições otimizadas contruiu-se a curva analítica para BPA sobre eletrodos de carbono vítreo, no intevalo de 1,0x10⁻⁶ a 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹, obtendo-se os limites de detecção e quantificação 7.1×10^{-7} e 2.4×10^{-7} mol L⁻¹, respectivamente. Para ECI a curva foi construída no intervalo de $3,0x10^{-7}$ a $5,0x10^{-6}$ mol L⁻¹, com LD= $1,1x10^{-7}$ mol L⁻¹ e LQ= 3.7×10^{-7} mol L⁻¹. Para NP a curva sobre ECV apresentou linearidade no intervalo de 1×10^{-9} a 1×10^{-7} mol L⁻¹, LD= 9,0x10⁻¹⁰ mol L⁻¹ e LQ=2,9x10⁻⁹ mol L⁻¹ e em ECI uma relação linear entre $1x10^{-9}$ e $4x10^{-7}$ mol L⁻¹, LD= $1,0x10^{-9}$ mol L⁻¹ e LQ= $3,3x10^{-9}$ mol L⁻¹. O método eletroanalítico desenvolvido mostrou-se promissor para análise desses compostos em águas de rio e esgoto sem tratamento prévio, para os quais os resultados obtidos forma bastante satisfatórios.

As melhores condições cromatográficas para análise desses compostos foram obtidas utilizam acetonitrila/ água como fase móvel e vazão de 0,8 mL min⁻¹. A melhor proporção de FM para BPA é 50:50 (v/v) na qual o mesmo apresenta um pico característico com tempo de retenção de 8,07 minutos, o método desenvolvido apresentou uma relação linear no intervalo de concentração de 5,0x10⁻⁸ a 5,0x10⁻⁵ mol L⁻¹, limite de detecção de 9,9x10⁻⁸ mol L⁻¹ e quantificação de 3,3x10⁻⁷ mol L⁻¹. A melhor fase móvel para NP foi ACN/H₂O 87:13 (v/v), para a qual tem-se um tempo de retenção para o composto de 8,38 min, para a qual uma curva analítica foi construída no intervalo de 7,5x10⁻⁷ a 1,0x10⁻⁵, com limite de detecção de 1,1x10⁻⁷ mol L⁻¹ e quantificação de 3,4 x10⁻⁷ mol L⁻¹.

comparados com o método proposto e os resultados mostraram-se bastante concordantes entre si. O método mostrou-se adequado para monitoramento desses compostos, principalmente para o acompanhamento da degradação dos mesmos, uma vez que permite visualizar os intermediários formados.

Comparado ao método cromatográfico o método eletroanalítico é mais promissor para a quantificação desses compostos por ser uma técnica relativamente economica, não consumir muito solvente além de não exigir tratamento prévio das amostras.

A degradação desses compostos foi investigada por oxidação fotoeletrocatalítca usando eletrodos nanotubulares de Ti/TiO₂. Estes eletrodos foram preparados por anodização eletroquímica de titânio em meio de fluoreto e os estudos de MEV e XRD mostraram a formação de nanotubos com 150 nm de diâmetro e a forma anatase. A degradação dos compostos foi acompanhada por espectrofotometria, medidas de remoção de carbono total e CLAE/DAD. A máxima degradação fotoeletrocatalítica foi obtida após 180 minutos de tratamento, de soluções 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹ dos disruptores endócrinos BPA e NP em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 6, sob irradiação UV e um potencial aplicado de 1,5 V. Nestas condições experimentais é possível obter 100% de mineralização para ambos os compostos.

Eletrodos nanotubulares de Ti/TiO₂ dopados com prata apresentaram resultados inferiores ao eletrodo não dopado, uma mineralização de 93,0% foi obtida para BPA e 80,8% para NP, o que indica que é necessário a otimização da proporção de dopante.

REFERÊNCIAS

AGÜÍ, L.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P.; PINGARRÓN, J. M. Preparation and characterization of a new design of carbon-felt electrode for phenolic endocrine disruptors. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 2565-2571, 2006.

ANDREU, V. et al. Quantitative determination of octylphenol, nonylphenol, alkylphenol ethoxylates and alcohol ethoxylates by pressurized liquid extraction and liquid chromatography–mass spectrometry in soils treated with sewage sludges. **Science of the Total Environment**, v. 378, p. 124-129, 2007.

APARICIO, I.; SANTOS, J. L.; ALONSO, E. Simultaneous sonication-assisted extraction, and determination by gas chromatography–mass spectrometry, of di-(2-ethylhexyl)phthalate, nonylphenol, nonylphenol ethoxylates and polychlorinated biphenyls in sludge from wastewater treatment plants. **Analytica Chimica Acta**, v. 584, p. 455-461, 2007.

AZEVEDO, D. A. et al. Occurrence of nonylphenol and bisphenol-A in surface waters from Portugal. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, n. 4, p. 532-537, 2001.

BASHEER, C. et al. Determination of alkylphenols and bisphenol-A A comparative investigation of functional polymer-coated membrane microextraction and solid-phase microextraction techniques. **Journal of Chromatography A**, v. 1087, p. 274-282, 2005.

BAVYKIN, D. V. et al. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 22, p. 3370-3377, 2004.

BERANEK, R.; HILDEBRAND, H.; SCHMUKI, P. Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes. **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 6, n. 3, p. B12-B14, 2003.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desereguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 651-666, 2007.

BILES, J. E.et al. Determination of bisphenol-A in reusable polycarbonate food-contact plastics and migration to food-simulating liquids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 9, p. 3541-3544, 1997.

BLESA, M. A. (Ed.). Eliminación de contaminates por fotocatálisis heterogênea. Plata: Digital Graphic, 2001. 316 p.

BOUDENNE, J. L. et al. Electrochemical oxidation of aqueous phenol at a carbon black slurry electrode. **Applied Catalysis A**: General, v. 143, n. 2, p. 185-202, 1996.

BOWLER, R. M.; CONE. J. E. Segredos em medicina do trabalho. Porto Alegre: Artmed, 2001. 306 p.

BRAININA, K. Z.; BOND, A. M. Characterization of thick-layer graphite disposable voltammetric electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 15, p. 2586-2591, 1995.

BREDOW, T.; JUG, K. Sindol study of photocatalytic formation and reactions of OH radicals at anatase particles. Journal of Physical Chemistry, v. 99, n. 1, p. 285-291, 1995.

BUTLER, M. A. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO₃. **Journal of Applied Physic**, v. 48, n. 5, p.1914-1920, 1997.

CAI, Q. The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 230-236, 2005.

CANADIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION. **Priority substances list assessment report, nonylphenol and its ethoxylates**. Canadá, 1999.

CASAJUANA, N.; LACORTE, S. New methodology for the determination of phthalate esters, bisphenol a, bisphenol a diglycidyl ether, and nonylphenol in commercial whole milk samples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n.12, p. 3702-3707, 2004.

CHEN, M-L. et al. Quantification of prenatal exposure and maternal-fetal transfer of nonylphenol. **Chemosphere**, v. 73, p. S239–S245, 2008.

CHEN, P. L.; KUO, C. T.; PAN, F. M. Preparation and phase transformation of highly ordered TiO2 nanodot arrays on sapphire substrates. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 19, p. 3888-3890, 2004.

CHEN, P. J. et al. Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation. **Chemosphere**, v. 65, p. 1094-1102, 2006.

CHOI, J. et al. Anodization of nanoimprinted titanium: a comparison with formation of porous alumina. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 16, p. 2645-2652, 2004.

CHU, S. Z. et al. A new electrochemical lithography: fabrication of self-organized titania nanostructures on glass by combined anodization. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 3, p. B116-B124, 2005.

CLESCERI, L. S.; GREENBERQ, A. E.; EATON, A. D. (Ed). **Standard methods for the examination of water and waste water**.20th ed. Washinghton, DC: American Public Health Association, 1998. 42p.

COLAMBARA, R.; TAVARES, M. F. M.; MASSARO, S. Determinação simultânea de ânions por eletroforese capilar: características e aplicações. **Química Nova**, v. 20, n. 5, p. 512-518, 1997.

COLBORN, T. et al. (Ed.). O futuro roubado. Porto Alegre: L&PM, 2002. 368p.

COMPONENTE de detergentes e cosméticos pode dar origem a substâncias tóxicas. **Ciência Hoje**. Disponível em: < http://meioambiente-sustentabilidade.blogspot.com>. Acesso em : 14 maio 2008.

DEBORDE, M. et al. Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 6086-6092, 2005.

DEMPSEY, E.; DIAMOND, D.; COLLIER, A. Development of a biosensor for endocrine disrupting compounds based on tyrosinase entrapped within a poly(thionine) film. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 20, n. 2, p. 367-377, 2004.

DIAZ-CRUZ, M. S.; ESTEBAN, M.; RODRIGUEZ, A. R. Square wave voltammetry data analysis by multivariate curve resolution: application to the mixed-metal system Cd-Zn-{Lys Cys-Thr-Cys-Cys-Ala}. **Analytica Chimica Acta**, v. 428, n. 2, p. 285-299, 2001.

DUNHAM, W.; KAHN, M. Estudo liga embalagem para comida a doenças cardíacas. **O Estado de S. Paulo**, São Paulo, 16 set. 2008. Vida & Ciência, p. 27.

EKELUND, R. et al. Bioaccumulation of 4-nonylphenol in marine animals. A re-evaluation. **Environmental Pollution**, v. 64, p. 107-120, 1990.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Special report on environmental endocrine disruption**: an effects assessment and analisys. Washington, DC, 1997.

ERMOLAEVA, T. N. et al. Flow-injection determination of nonylphenol in liquid media using a piezoelectric immunosensor. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 61, n. 6, p. 609-613, 2006.

FELDMAN, D. et al. Identification of 17β-estradiol as the estrogenic substance in *Saccharomyces cerevisiae*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Biological Sciences, v. 81, n. 15, p. 4722-4726, 1984.

FINKLEA, H. O. (Ed.). Semiconductor electrodes. New York: Elsevier, 1998. 154 p.

FROMME, H. et al. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. **Water Research**, v. 36, n. 6, p. 1429-1438, 2002.

FUJII, K. et al. Profile of a nonylphenol-degrading microflora and its potential for bioremedial applications. **Journal of Biochemistry**, v. 128, n. 6, p. 909-916, 2000.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

GABRIEL, F. L. P. et al. A novel metabolic pathway for degradation of 4-nonylphenol environmental contaminants by Sphingomonas xenophaga Bayram - ipso-hydroxylation and intramolecular rearrangement. **Journal of Biological Chemistry**, v. 280, n. 16, p. 15526-15533, 2005.

GADZAŁA-KOPCIUCH, R.; FILIPIAK, A.; BUSZEWSKI, B. Isolation, purification and determination of 4-*n*-nonylphenol and 4-*tert*-octylphenol in aqueous and biological samples. **Talanta**, v. 74, p. 655-660, 2008.

GATIDOU, G. et al.Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1138, p. 32-41, 2007.

GHICOV, A. et al. Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 5, p. 5050-509, 2005.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. Químca Nova, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

GOLOUBKOVA, T.; SPRITZER, P. M. Xenoestrogênios: o exemplo do bisfenol-A. Arquivos Brasileiros de Endocrinologia e Metabologia, v. 44, n. 4, p. 323-330, 2000.

GONG, D. et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, v. 15, n. 12, p. 3331-3334, 2001.

GONG, D. W.; GRIMES, C. A.; VARGHESE, O. K. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, v. 16, n. 12, p. 3331-3334, 2001.

GRANMO, A. et al. Lethal and sublethal toxicity of 4-nonylphenol to the common mussel (*Mytilus-edulis-* L). Environmental Pollution, v. 59, p. 115-127, 1989.

GUILLETTE, L. J. J. et al. Reduction in penis size and plasma testosterone concentrations in juvenile alligators living in a contaminated environment. **General and Comparative Endocrinology**, v. 101, n. 1, p. 32-42, 1996.

HE, Q. et al. The effect of cetyltrimethyl ammonium bromide on the electrochemical determination of thyroxine. **Colloids and Surfaces B**: Biointerfaces, v. 35, 93-98, 2004.

HESSELSØE, M. et al. Degradation of 4-nonylphenol in homogeneous and nonhomogeneous mixtures of soil and sewage sludge. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 3695-3700, 2001.

HIBBERD, A. et al. An improved method for the simultaneous analysis of phenolic and steroidal estrogens in water and sediment. **Talanta**, v. 77, p. 1315-1321, 2009.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HOWARD, P. H. (Ed.). Handbook of environmental fate and exposure data. Chelsea: Lewis, 1989. 405 p.

HOYER, P. Formation of a titanium dioxide nanotube array. Langmuir, v. 12, n. 6, p. 1411-1413, 1996.

HU, C.; YANG, C.; HU, S. S. Hydrophobic adsorption of surfactants on water-soluble carbon nanotubes: a simple approach to improve sensitivity and antifouling capacity of carbon nanotubes-based electrochemical sensors. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 1, p. 128-134, 2007.

HU, J-Y.; AIZAWA, T.; OOKUBO, S. Products of aqueous chlorination of bisphenol A and their estrogenic activity. **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1980-1987, 2002.

HUANG, W.; YANG, C. Voltammetric determination of bisphenol A using an acetylene black-dihexadecyl hydrogen phosphate composite film-modified electrode. **Analytical Letters**, v. 40, p. 3280-3289, 2007.

IKE, M.; JIN, C. S.; FUJITA, M. Biodegradation of bisphenol A in the aquatic environment. **Water Science and Technology**, v. 42, n. 7-8, p. 31-38, 2000.

IKE, M. et al. Degradation of biotransformation products of nonylphenol ethoxylates by ozonation and UV/TiO₂ treatment. **Water Science and Technology**, v. 46, p. 127-132, 2002.

INCE, N. H.; APIKYAN, I. G. Combination of activated carbon adsorption with light enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 34, p. 4169-4176, 2000.

INOUE, K. et al. Determination of 4-nonylphenol and 4-octylphenol in human blood samples by high-performance liquid chromatography with multi-electrode electrochemical coulometric-array detection. **Analyst**, v. 125, n. 11, p. 1959-1961, 2000.

INOUE, M. et al. Degradation of bisphenol A using sonochemical reactions. **Water Research**, v. 42, p. 1379-1386, 2008.

IRMAK, S.; ERBATUR, O.; AKGERMAN, A. Degradation of 17b-estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 126, p. 54-62, 2005.

JIANG, D. L. et al. Photoelectrochemical behaviour of methanol oxidation at nanoporous TiO2 film electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 144, n. 2-3, p. 197-204, 2001.

JOHNSON, A. C. et al. Comparing steroid estrogen, and nonylphenol content across a range of European sewage plants with different treatment and management practices. **Water Research**, v. 39, p. 47-58, 2005.

KANG, J. H.; KONDO, F. Bisphenol A degradation by bacteria isolated from river water. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v. 43, n. 3, p. 265-269, 2002.

KANG, J. H.; RI, N.; KONDO, F. Streptomyces sp. strain isolated from river water has high bisphenol A degradability. Letters in Applied Microbiology, v. 39, n. 2, p. 178-180, 2004.

KATSUMATA, H. et al. Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 162, p. 297-305, 2004.

KIM, J.; KORSHIN, G. V.; VELICHENKO, A. B. Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol. **Water Research**, v. 39, p. 2527-2534, 2005.

KÖGER, C. S.; TEH, S. J.; HINTON, D. E. Determining the sensitive developmental stages of intersex induction in medaka (Oryzias latipes) exposed to 17 beta-estradiol or testosterone. **Marine Environmental Research**, v. 50, n. 1-5, p. 201-206, 2000.

KOLPIN, D. W. et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002.

KOSAKA, O.; SEHGAL, P.; DOE, H. Interaction between bisphenol A and micelles of ionic surfactants. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 8, n. 4, p. 347-351, 2005.

KRISHNAN, A. V. et al. Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. **Endocrinology**, v. 132, p. 2279-2286, 1993.

KUCH, H. M.; BALLSCHMITER, K. Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 15, p. 3201-3206, 2001.

KURAMITZ, H. et al. Electrochemical oxidation of bisphenol A. Application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode. **Chemosphere**, v. 45, p. 37-43, 2001.

KURAMITZ, H. et al. Electrochemical removal of –nonylphenol from dilute solutions using carbon fiber anode. **Water Research**, v. 36, p. 3323-3329, 2002.

LAESPADA, M. E. F.; PAVÓN, J. L. P.; CORDERO, B. M. Micelle-mediated methodology for the preconcentration of uranium prior to its determination by flow-injection. **Analyst**, v. 118, n. 2, p. 209-212, 1993.

LAGANA, A. et al. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 501, n. 1, p. 79-88, 2004.

LEE, J.; PARK, H.; YOON, J. Ozonation characteristics of bisphenol A in water. **Environmental Technology**, v. 24, p. 241-248, 2003.

LEE, J. M.; KIM, M. S.; KIM, B. W. Photodegradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on the glass tubes including the UV light lamps. **Water Research**, v. 38, p. 3605-3613, 2004.

LENZ, K.; BECK, V.; FUERHACKER, M. Behaviour of bisphenol A (BPA), 4-nonylphenol (4-NP) and 4-nonylphenol ethoxylates (4-NP1EO, 4-NP2EO) in oxidative water treatment water processes. **Water Science and Technology**, v. 50, p. 141-147, 2004.

LI, J-H.; ZHOU, B-X.; CAI, W-M. The solubility behavior of bisphenol a in the presence of surfactants. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 52, p. 2511-2513, 2007.

LI, X. H.; LIU, W. M.; LI, H. L. Template synthesis of well-aligned titanium dioxide nanotubes. **Applied Physics A**: Materials Science and Processing, v. 80, n. 2, p. 317-320, 2005.

LOBOS, J. H.; LEIB, T. K.; SU, T. M. Biodegradation of bisphenol A and other bisphenols by a gram-negative aerobic bacterium. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 58, n. 6, p. 1823-1831, 1992.

LOOS, R. et al. LC–MS–MS analysis and occurrence of octyl- and nonylphenol, their ethoxylates and their carboxylates in Belgian and Italian textile industry, waste water treatment plant effluents and surface Waters. **Chemosphere**, v. 66, p. 690-699, 2007.

LU, S. F. et al. Application of glacy electrode coated with multi-wall nanotube film for determination of bisphenol A in plastic waste samples. **Chemia Analitycyna**, v. 49, n. 5, p. 607-617, 2004.

MACAK, J. M.; SCHMUKI, P. Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 1258-1264, 2006.

MACAK, J. M.; SIROTNA, K.; SCHMUKI, P. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 18, p. 3779-3684, 2005.

MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; SCHMUKI, P. High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 44, n. 14, p. 2100-2102, 2005.

MACAK, J. M. et al. Self-organized TiO_2 nanotube layers as highly efficient photocatalysts. **Small**, v. 3, n. 2, p. 300-304, 2007.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.

MASARIK, M. et al. Application of avidin-biotin technology and adsorptive transfer stripping square-wave voltammetry for detection of DNA hybridization and avidin in transgenic avidin maize. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 1, p. 2663-2669, 2003.

MASUDA, H. et al. Ordered arrays of nanopillars formed by photoelectrochemical etching on directly imprinted TiO₂ single crystals. Advanced Materials, v. 15, n. 2, p. 159-161, 2003.

MAZELLIER, P.; LEVERD, J. Transfromation of 4-tert-octylphenol by UV irradiation and by an H₂O₂/UV process in aqueous solution. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 2, n. 9, p. 946-953, 2003.

MILLIGAN, S. R.; BALASUBRAMANIAN, A. V. Relative potency of xenobiotic estrogens in an acute *in vivo* mammalian assay. **Environmental Health Perspect**, v.106, p. 23-26, 1998.

MO, S. D.; CHING, W. Y. Electronic and optical-properties of 3 phases of titanium-dioxide - rutile, anatase, and brookite. **Physical Review B**, v. 51, n. 9, p. 13023-13032, 1995.

MOR, G. K. et al. Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays. **Nano** Letters, v. 5, n. 1, p. 191-195, 2005.

MOR, G. K. et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO2 nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 14, p. 2011-2075, 2006.

MUNCKE, J. Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packaging a relevant source? **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 4549-4559, 2009.

NASCIMENTO, V. B.; ANGNES, L. Eletrodos fabricados por "silk-screen". **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 614-629, 1998.

NEAMTU, M.; FRIMMEL, F. H. Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells. **Water Research**, v. 40, p. 3745-3750, 2006a.

NEAMTU, M.; FRIMMEL, F. H. Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation. **Science of the Total Environment**, v. 369, p. 295-306, 2006b.

NGUNDI, M. M. et al. First comparative reaction mechanisms of beta-estradiol and selected environmental hormones in a redox environment. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 1, p. 61-67, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

NÚÑEZ, L.; TURIEL, E.; TADEO, J. L. Determination of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in environmental solid samples by ultrasonic-assisted extraction and high performance liquid chromatography-fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1146, p.157-163, 2007.

OHKO, Y. et al. Degradation of bisphenol A in water by TiO₂ photocatalyst. **Environmental** Science and Technology, v. 35, p. 2365-2368, 2001.

OSUGI, M. E. et al. Toxicity assessment and degradation of disperse azo dyes by photoelectrocatalytic oxidation on Ti/TiO₂ nanotubular array electrodes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 11, n. 3, 425-434, 2008.

PASCHOAL, F. M. M.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Photoeletrocatalytic oxidation of anionic surfactant used in leather industry on nanoporous Ti/TiO₂ eletrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 4, p. 803-810, 2008.

PAULOSE, M. et al. Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 μ m in length. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 16179-16184, 2006.

PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. **Analytica Chimica Acta**, v. 169, p. 1-29, 1985.

PENG, X. et al. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. **Science of the Total Environment**, v. 397, p. 158-166, 2008.

PENG, Y. et al. Electrochemical behavior of phenol at acetylene black- dihexadecyl hydrogen phosphate composite modified glassy carbon electrode in presence of

cetyltrimethylammonium bromide. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 44, n. 2, p. 206-212, 2008.

PINTO, C. G.; PAVÓN, J. L. P.; CORDERO, B. M. Cloud point preconcentration and high performance liquid-chromatographic analysis with electrochemical detection. **Analytical Chemistry**, v. 64, n. 20, p. 2334-2338, 1992.

PLUEMSAB, W. et al. Cyclodextrin-linked alginate beads as supporting materials for Sphingomonas cloacae, a nonylphenol degrading bacteria. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 2076-2081, 2007.

PODLIPNA, D.; CICHNA-MARKL, M. Determination of bisphenol A in canned fish by sol gel immunoaffinity chromatography, HPLC and fluorescence detection. **European Food Research and Technology**, v. 224, n. 5, p. 629-634, 2007.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis - the degradation of trichloroethylene in water. **Journal of Catalysis**, v. 82, n. 2, p. 404-417, 1983a.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium-dioxide. **Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 10, p. 628-631, 1983b.

RAHMAN, M. A. et al. An impedimetric immunosensor for the label-free detection of bisphenol A. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 22, n. 11, p. 2464-2470, 2007.

RIBEIRO, C. et al. Development and validation of a HPLC/DAD method for determination of several endocrine disrupting compounds in estuarine water. **Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies**, v. 30, p. 2729-2746, 2007.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; ALDA, M. J. L. de; BARCELÓ, D. Advantages and limitations of on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography-mass spectrometry technologies versus biosensors for monitoring of emerging contaminants in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1152, n. 1-2, p. 97-115, 2007.

RONEN, Z.; ABELIOVICH, A. Anaerobic–aerobic process for microbial degradation of tetrabromobisphenol A. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 66, n. 6, p. 2372-2377, 2000.

ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K. G. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. **Environmental Science and Technology**, v. 38, p. 5476-5483, 2004.

ROUTLEDGE, E. et al. Identification of estrogenic chemicals in STP effluent. 2. *In vivo* responses in trout and roach. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 1559-1565, 1998.

RUAN, C. et al. Fabrication of highly ordered TiO₂ nanotube arrays using an organic electrolyte. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 15754-15759, 2005.

SANTAMARTA, J. A ameaça dos disruptores endócrinos. Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável, v. 2, n. 3, p. 44-52, 2001.

SANTOS, A. et al. Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. **Applied Catalataysis B**: Environmental, v. 39, n. 2, p. 97-113, 2002.

SASAKI, M. et al. Biodegradation of bisphenol A by cells and cell lysate from Sphingomonas sp. strain AO1. **Biodegradation**, v. 16, n. 5, p. 449-459, 2005.

SENE, J. J.; ZELTNER, W. A.; ANDERSON, M. A. Fundamental photoelectrocatalytic and electrophoretic mobility studies of TiO2 and v-doped TiO₂ thin-film electrode materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 7, p. 1597-1603, 2003.

SHAO, B. et al. Analysis of alkylphenol and Bisphenol A in eggs and milk by matrix solid phase dispersion extraction and liquid chromatography with tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 850, p. 412-416, 2007.

SNYDER, S. A. et al. Analytical methods for detection of selected estrogenic compounds in aqueous mixtures. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 16, p. 2814-2820, 1999.

SOARES, A.; GUIEYSSE, B.; MATTIASSON, B. Biodegradation of nonylphenol in a continuous packed-bed bioreactor. **Biotechnology Letters**, v. 25, p. 927-933, 2003.

SOLE, M. et al. Estrogenicity determination in sewage treatment plants and surface waters from the Catalonian area (NE Spain). **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 24, p. 5076-5083, 2000.

SOUZA, D. de et al. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 790-797, 2004.

SPIVACK, J.; LEIB, T. K.; LOBOS, J. H. Novel pathway for bacterial metabolism of bisphenol-a - rearrangements and stilbene cleavage in bisphenol-a metabolism. **Journal of Biological Chemistry**, v. 269, n. 10, p. 7323-7329, 1994.

STAPLES, C. A. et al. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. **Chemosphere**, v. 36, p. 2149-2173, 1998.

TACCONI, N. R. de et al. Nanoporous TiO_2 and WO_3 films by anodization of titanium and tungsten substrate: influence of process variables on morphology and photoeletrochemical response. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 25347-25355, 2006.

TURCHI, C. S.; OLLIS, D. F. Photocatalytic degradation of organic-water contaminants - mechanisms involving hydroxyl radical attack. **Journal of Catalysis**, v. 122, n. 1, p. 178-192, 1990.

USHIBA, Y.; TAKAHARA, Y.; OHTA, H. *Sphingomonas amiense* sp. nov., a novel nonylphenol-degrading bacterium isolated from a river sediment. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 53, p. 2045-2048, 2003.

VALLINI, G. et al. Biodegradation of 4-(1-nonyl)phenol by axenic cultures of the yeast *Candida aquaetextoris*: identication of microbial breakdown products and proposal of a possible metabolic pathway. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 47, n. 3, p. 133-140, 2001.

VEGA, D. et al. Electrochemical detection of phenolic estrogenic compounds at carbon nanotube-modified electrodes. **Talanta**, v. 71, n. 3, p. 1031-1038, 2007.

WANG, B. et al. UV-light induced photodegradation of bisphenol a in water: kinetics and influencing factors. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 92, p. 3-9, 2007.

WANG, G. et al. Enhanced TiO₂ photocatalytic degradation of bisphenol A by b-cyclodextrin in suspended solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 179, p. 49-56, 2006.

WANG, W. Z. et al. A study on the growth and stucture of titania nanotubes. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 2, p. 417-422, 2004.

WIJNHOVEN, J. E.; VOS, W. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania. **Science**, v. 281, p. 802-804, 1998.

WU, T. et al. Determination of natural and synthetic endocrine-disrupting chemicals (edcs) in sewage based on SPE and MEKC with amperometric detection. **Chromatographia**, v. 68, n. 5-6, p. 339-344, 2008.

XIAO, P. et al. TiO_2 nanotube arrays fabricated by anodization in different electrolytes for biosensing. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 2441-2447, 2007.

XIE, Y. B.; LI, X. Z. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by H₂O₂-assisted photoelectrocatalytic oxidation. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 138, p. 526-533, 2006.

YAMANAKA, H. et al. Efficient microbial degradation of bisphenol A in the presence of activated carbon. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 105, n. 2, p. 157-160, 2008.

YING, G. G.; KOOKANA, R. S.; DILLON, P. Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material. **Water Research**, v. 37, p. 3785-3791, 2003.

YORIYA, S. et al. Fabrication of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays using dimethyl sulfoxide electrolytes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 13770-13776, 2007.

ZAFRA-GÓMEZ, A. et al. Determination of some endocrine disrupter chemicals in urban wastewater samples using liquid chromatography–mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 88, p. 87-94, 2008.

ZANONI, M. V. B.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A. et al. Photoelectrocatalytic degradation of remazol brilliant orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. Journal of **Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 157, n. 1, p. 55-63, 2003.

ZHAN, M. et al. Photosensitized degradation of bisphenol A involving reactive oxygen species in the presence of humic substances. **Chemosphere**, v. 63, p. 378-386, 2006.

ZHAO, J-L. et al. Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography negative chemical ionization–mass spectrometry. **Science of the total Total Environmental**, v. 407, p. 962-974, 2009.

ZHOU, D. et al. Photooxidation of bisphenol A (BPA) in water in the presence of ferric and carboxylate salts. **Water Research**, v. 38, p. 4107-4116, 2004.

ZIOLLI, R.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO2. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.

ZWILLING, V.; AUCOUTURIER, M.; DARQUE-CERETTI, E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 6, p. 921-929, 1999.