

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“DETECÇÃO E DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO BISFENOL
A UTILIZANDO ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM
BORO”

GABRIEL FONTES PEREIRA*

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para a
obtenção do título de MESTRE
EM QUÍMICA (área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA).

Orientador: Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho

*Bolsista CNPq

São Carlos – SP

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

P436dd

Pereira, Gabriel Fontes.

Detecção e degradação eletroquímica do bisfenol A utilizando eletrodos de diamante dopado com boro / Gabriel Fontes Pereira. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
73 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Química. 2. Tratamento de efluentes. 3. Eletrodo de diamante dopado com boro (DDB). 4. Eletroanalítica. I. Título.

CDD: 540 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico do candidato **Gabriel Fontes Pereira**, realizada em 25 de fevereiro de 2011:*



Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho



Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo



Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

Agradeço a Deus

Dedico este trabalho aos meus pais, Sonia e Fernando, e à minha irmã Flávia, aos quais sou muito grato por todo apoio para que se completasse mais esta etapa de minha vida

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas colaboraram para a realização deste trabalho. Embora elas sejam muitas, quero agradecer particularmente:

Ao Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho pela confiança e oportunidade de realizar mestrado no LaPE, pelos ensinamentos, paciência e incentivos além de sua amizade;

Ao Prof. Dr. Nerilso Bocchi e à Prof^a Dra. Sonia Regina Biaggio pelas discussões no laboratório e durante os seminários do grupo que foram de essencial importância para a realização e aperfeiçoamento deste trabalho;

Aos Profs. Drs Antonio Aparecido Mozeto e Prof. Dr Pedro Sérgio Fadini (equipamento para medidas de *DQO*), Luis Augusto Ruotolo (equipamento para medidas de cloro total), Alzir Azevedo (espectrofotômetro Uv-vis), Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza (equipamento para medidas de *COT*);

Ao Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade por todo ensinamento, disposição e amizade desde os tempos de iniciação científica até hoje;

A todos os amigos do LaPE e do DQ, tanto pelos momentos de descontração no laboratório e fora dele, quanto pelas trocas de conhecimento que tornaram a realização deste trabalho muito prazerosa;

Às secretárias: Ariane, Cristina e Luciani pela grande prestatividade ao longo da realização do mestrado;

Aos meus pais, Sonia e Fernando e minha irmã Flávia, por todo amor e apoio durante minha vida;

A Nízia Denari, que com todo amor, carinho, amizade, paciência e apoio, teve participação fundamental na minha vida durante a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: Desvios padrões (S) de corrente e potencial para os testes de repetibilidade ($n = 10$) e reprodutibilidade ($n = 5$), para solução de BFA $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $\Delta E = 70 \text{ mV}$, $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$, $t = 3 \text{ ms}$.	37
TABELA 3.2: Comparação do valor de limite de detecção (LD) obtido neste trabalho para a determinação de BFA e os relatados na literatura.	39
Tabela 3.3: Concentrações de BFA preparadas e obtidas em diferentes matrizes.	40
TABELA 3.4: Valores de coeficiente de transporte de massa (k_m) e corrente limite (I_{lim}) para oxidação de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, e densidade de corrente limite (j_{lim}) para oxidação de BFA.	43
TABELA 3.5: Valores de k_{ap} e Q_{75} para as três vazões investigadas – vide figuras 3.13 e 3.14.	46
TABELA 3.6: Valores de k_{ap} e Q_{80} para as três temperaturas investigadas – vide figuras 3.15 e 3.16.	48
TABELA 3.7: Valores de k_{ap} obtidos para os diferentes valores de pH investigados – vide FIGURA 3.17.	50
TABELA 3.8: Comparação entre os valores de k_{ap} e k_m para 15 e 30 mA cm^{-2} e o valor teórico.	52
TABELA 3.9: Valores da velocidade de decaimento da DQO antes de 49 minutos e valores do k_{ap} após 49 minutos de eletrolise teórico e experimental.	54

TABELA 3.10: Valores de densidades de correntes e respectivos valores de t_{90} , Q_{90} , eficiência de corrente média e consumo energético médio.

.....58

TABELA 3.11: Valores de carga necessária para remoção de 90 % da concentração de BFA ($Q_{90[BFA]}$) para eletrólises de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e $\theta = 25$ °C) a distintas densidades de corrente, com $Q = 7,0$ L min⁻¹.

.....60

TABELA 3.12: Tempo e carga por unidade de volume necessários para remoção de 85 % do COT em eletrólises de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e $\theta = 25$ °C), na ausência e na presença de NaCl 1,5 g L⁻¹, em duas densidades de corrente (indicadas na figura), com eletrodo de Nb/DDB e $Q = 7,0$ L min⁻¹.

.....72

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Efeito da presença de um perturbador endócrino no organismo: a) resposta natural; b) efeito agonista; c) efeito antagonista. (Figura reproduzida de GHISELLI & JARDIM, 2007).	1
.....	1
Figura 1.2: Estrutura química do BFA	3
.....	3
FIGURA 1.3: Esquema de reator utilizado para produção de diamante pelo método CVD. (Figura reproduzida de BARROS <i>et al.</i> , 2005).	5
.....	5
FIGURA 1.4: Programação da variação do potencial com o tempo na voltametria de pulso diferencial (VPD).	8
.....	8
FIGURA 1.5: Poder oxidante de vários tipos de eletrodos. (Figura adaptada de KAPALKA <i>et al.</i> , 2008).	16
.....	16
FIGURA 2.1: Sistema eletroquímico usado para a determinação de bisfenol A: a) desmontado b) montado.	23
.....	23
FIGURA 2.2: a) Esquema do reator utilizado. b) Célula eletroquímica desmontada, (1) contra eletrodo de aço inoxidável, (2) eletrodo de trabalho (DDB), (3) placas de silicone para vedação. c) Célula eletroquímica montada.	25
.....	25
FIGURA 3.1: a) Voltametrias cíclicas consecutivas de BFA $0,15 \text{ g L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6) sobre eletrodo de DDB. b) Ciclos 3, 5 e 7. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.	30
.....	30
FIGURA 3.2: Voltametrias cíclicas de BFA $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em soluções tampão de fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de diferentes valores de pH sobre eletrodo de DDB. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.	32
.....	32
FIGURA 3.3: Voltametria cíclica de BFA $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodo de DDB. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.	32
.....	32

FIGURA 3.4: Efeito dos pré-tratamentos anódico e catódico do eletrodo de DDB no sinal voltamétrico de VDP para uma solução de BFA $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Parâmetros da VDP: $\Delta E = 70 \text{ mV}$, $\nu = 60 \text{ mV s}^{-1}$, $t = 3 \text{ ms}$; pré-tratamento anódico: $j = 250 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 60 \text{ s}$; pré-tratamento catódico: $j = -250 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 180 \text{ s}$.

.....33

FIGURA 3.5: a) Voltamogramas para diferentes amplitudes de pulso aplicadas, mantendo $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $t = 10 \text{ ms}$, para uma solução de BFA $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. b) Variação do valor da corrente de pico em função da amplitude de pulso (ΔE).

.....35

FIGURA 3.6: a) Voltamogramas para diferentes velocidades de varredura aplicadas, mantendo $\Delta E = 70 \text{ mV}$ e $t = 10 \text{ ms}$, para uma solução de BFA $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. b) Variação da corrente de pico em função da velocidade de varredura (ν).

.....35

FIGURA 3.7: a) Voltamogramas para diferentes tempos de aplicação de pulso, mantendo $\Delta E = 70 \text{ mV}$ e $\nu = 60 \text{ mV s}^{-1}$, para uma solução de BFA $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. b) Variação da corrente de pico em função do tempo de aplicação (t).

.....36

FIGURA 3.8: Testes de repetibilidade (a) e de reprodutibilidade (b), para uma solução de BFA $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $\Delta E = 70 \text{ mV}$, $\nu = 60 \text{ mV s}^{-1}$ e $t = 3 \text{ ms}$.

.....37

FIGURA 3.9: a) Voltamogramas de pulso diferencial para as diferentes concentrações de BFA na faixa de $0,44 \mu\text{M}$ ($0,10 \text{ mg L}^{-1}$) a $5,2 \mu\text{M}$ ($1,18 \text{ mg L}^{-1}$); b) curva analítica. Eletrólito suporte: H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, $\Delta E = 70 \text{ mV}$, $\nu = 60 \text{ mV s}^{-1}$, $t = 3 \text{ ms}$.

.....38

FIGURA 3.10: a) Voltamogramas de pulso diferencial para os diferentes compostos indicados no gráfico, na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $\Delta E = 70 \text{ mV}$, $\nu = 60 \text{ mV s}^{-1}$ e $t = 3 \text{ ms}$.

.....41

FIGURA 3.11: a) Cronoamperometrias em fluxo (0 - 2,4 V) para a vazão 7,0 L min⁻¹. b) Voltamograma em estado estacionário em diferentes vazões (1,5, 2,5, 4,0, 5,5 e 7,0 L min⁻¹. c) Valor do coeficiente de transporte de massa (k_m) em função da vazão de operação. Condições: solução de K₄Fe(CN)₆ 0,05 mol L⁻¹ + K₃Fe(CN)₆ 0,1 mol L⁻¹ em Na₂CO₃ 0,5 mol L⁻¹; $\theta = 25$ °C.

.....42

FIGURA 3.12: Decaimento da DQO relativa em função da carga utilizada por unidade de volume de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e $\theta = 25$ °C), para diferentes vazões (indicadas na figura) e $j = 30$ mA cm⁻².

.....45

FIGURA 3.13: a) Espectros na região do UV-vis (190 - 460 nm) para alíquotas retiradas ao longo da eletroxidação de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e $\theta = 25$ °C) na vazão 7,0 L min⁻¹ e $j = 30$ mA cm⁻². b) Decaimento da absorbância relativa (em 276 nm) nas três vazões analisadas (indicadas na figura).

.....45

FIGURA 3.14: Gráfico de $-\ln(DQO_{rel})$ vs. tempo de eletrólise para a eletroxidação de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e $\theta = 25$ °C) nas três vazões estudadas (indicadas na figura) e $j = 30$ mA cm⁻².

.....46

FIGURA 3.15: Decaimento da DQO relativa e da absorbância relativa em função da carga utilizada por unidade de volume de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6) nas três temperaturas estudadas (indicadas na figura), com $Q = 7,0$ L min⁻¹ e $j = 30$ mA cm⁻².

.....47

FIGURA 3.16: a) Gráfico de $-\ln(DQO_{rel})$ vs. tempo de eletrólise para a eletroxidação de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6) nas três temperaturas estudadas (indicadas na figura), com $Q = 7,0$ L min⁻¹ e $j = 30$ mA cm⁻².

.....48

FIGURA 3.17: a) Decaimento da DQO relativa em função da carga utilizada por unidade de volume de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) nos três valores de pH estudados (indicados na figura), com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ e $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$. b) Correspondente gráfico de $-\ln(DQO_{\text{rel}})$ vs. tempo.

.....50

FIGURA 3.18: Decaimento da DQO relativa em função do tempo de eletrólise de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), para diferentes densidades de corrente utilizadas (indicadas na figura), com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

.....51

FIGURA 3.19: a) Comparação entre os decaimentos teórico e experimentais da DQO relativa em função do tempo de eletrólise de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), para diferentes densidades de corrente utilizadas (indicadas na figura), com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$. b) Correspondentes gráficos de $-\ln(DQO_{\text{rel}})$ vs. tempo.

.....52

FIGURA 3.20: Comparação entre os decaimentos teórico e experimental da DQO relativa em função da carga por unidade de volume para a eletrólise a $j = 6,5 \text{ mA cm}^{-2}$ de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

.....53

FIGURA 3.21: Comparação entre os decaimentos teórico e experimental da DQO relativa em função da carga por unidade de volume para as eletrólises a distintas densidades de corrente (indicadas na figura) de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

.....55

FIGURA 3.22: Eficiência instantânea de corrente (Φ_{inst}^e) em função do tempo de eletrólise a distintas densidades de corrente (indicadas na figura) de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

.....56

FIGURA 3.23: Potencial de célula (U_{cel}) em função do tempo de eletrólise a distintas densidades de corrente (indicadas na figura) de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e $\theta = 25$ °C), com $Q = 7,0$ L min⁻¹.

.....57

FIGURA 3.24: Decaimento de $[BFA]_{rel}$ em função do tempo (a) e da carga por unidade de volume (b) para eletrólise a distintas densidades de corrente (indicadas na figura) de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e $\theta = 25$ °C), com $Q = 7,0$ L min⁻¹.

.....59

FIGURA 3.25: a) Gráficos de $-\ln[BFA]_{rel}$ em função do tempo de eletrólise a distintas densidades de corrente (indicadas na figura) de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e $\theta = 25$ °C), com $Q = 7,0$ L min⁻¹.

.....60

FIGURA 3.26: Decaimento de DQO_{rel} e de A_{rel} em função da carga por unidade de volume para eletrólise com distintos eletrodos (indicados na figura) de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e $\theta = 25$ °C), com $j = 30$ mA cm⁻² e $Q = 7,0$ L min⁻¹.

.....61

FIGURA 3.27: a) Decaimento da absorbância em três comprimentos de onda (indicados na figura) em função da carga por unidade de volume para eletrólise de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e $\theta = 25$ °C), com $j = 30$ mA cm⁻² e $Q = 7,0$ L min⁻¹. Eletrodo: a) Ti-Pt/ β -PbO₂; b) Nb/DDB.

.....62

FIGURA 3.28: Eficiência de corrente instantânea (Φ_{inst}^e) em função da carga por unidade de volume para os três eletrodos utilizados (indicados na figura) na eletrólise de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e $\theta = 25$ °C), com $j = 30$ mA cm⁻² e $Q = 7,0$ L min⁻¹.

.....63

FIGURA 3.29: Decaimento de DQO_{rel} em função do tempo (a) e da carga por unidade de volume (b) para duas densidades de corrente (indicadas na figura) para eletrólise de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) na presença e na ausência de NaCl ($1,5 \text{ g L}^{-1}$), com $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

.....65

FIGURA 3.30: Perfil da concentração de cloro ativo em função do tempo e da carga por unidade de volume para eletrólises a diferentes densidades de carga (indicadas na figura) de soluções de NaCl $1,5 \text{ g L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) na presença e na ausência de BFA 150 mg L^{-1} , com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

.....67

FIGURA 3.31: Decaimento de DQO_{rel} em função da carga por unidade de volume para eletrólise com distintos eletrodos (indicados na figura) de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), com $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

.....69

FIGURA 3.32: Decaimento de COT_{rel} vs. tempo de eletrólise de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), na ausência e na presença de NaCl $1,5 \text{ g L}^{-1}$, em duas densidades de corrente (indicadas na figura), com eletrodo de Nb/DDB e $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

.....70

RESUMO

A detecção eletroquímica de bisfenol A (BFA) através de voltametria de pulso diferencial (VDP) utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) foi desenvolvida. Foi usada uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte e os parâmetros da VDP (amplitude de pulso, velocidade de varredura e tempo de aplicação do pulso) foram otimizados. As voltametrias apresentaram repetibilidade e reprodutibilidade adequadas e a curva analítica obtida na faixa de $0,44 - 5,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ apresentou boa linearidade ($R^2 = 0.999$), obtendo-se um limite de detecção de $0,21 \mu\text{mol L}^{-1}$. Para a degradação eletroquímica do BFA (150 mg L^{-1}) usando eletrodo de Nb/DDB em reator filtro-prensa, foi investigado o efeito da vazão, temperatura, pH e densidade de corrente (j) em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Observou-se um efeito positivo de aumentos da vazão e da temperatura na remoção da *DQO*; já o pH não apresentou efeito significativo (portanto, este foi fixado em 6). Com a determinação do coeficiente de transporte de massa do sistema, foi possível obter o valor de j_{lim} (12 mA cm^{-2}). Assim, para $j > j_{\text{lim}}$, na ausência de íons Cl^- em solução, o decaimento da *DQO* foi típico de processo limitado por transferência de massa, enquanto que para $j < j_{\text{lim}}$ observou-se comportamento típico de processo limitado por transferência de carga. Em termos de tempo de eletrólise, a melhor condição foi para $j > j_{\text{lim}}$, enquanto que em termos de eficiência instantânea de corrente a melhor condição foi para $j = 6,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Na presença de íons cloreto em solução ($1,5 \text{ g L}^{-1}$) utilizando-se 30 mA cm^{-2} , observou-se uma melhora significativa no tempo de eletrólise necessário para remoção de 90 % da *DQO* (65 min) devido à eletrogeração de espécies como HOCl e OCl^- (espécies de cloro ativo predominantes em pH 6); no entanto, para $j = 6,5 \text{ mA cm}^{-2}$ nenhuma melhora foi observada, mas se obteve a melhor eficiência média de corrente (58 %). Medidas do decaimento de *COT*, na presença e ausência de íons Cl^- em solução, utilizando 30 e $6,5 \text{ mA cm}^{-2}$, apresentaram características similares às do decaimento de *DQO* nas mesmas condições. Na comparação com outros eletrodos ($\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ e RuTiO_2), tanto na presença como na ausência de íons Cl^- em solução, o desempenho do eletrodo de Nb/DDB mostrou-se superior ao dos demais. Usando-se eletrodo de TiRuO_2 , somente conseguiu-se redução significativa da *DQO* na presença de íons Cl^- na solução.

ABSTRACT

Electrochemical Detection and Degradation of Bisphenol A Using Boron-Doped Diamond Electrodes – The electrochemical detection of bisphenol A (BPA) by differential pulse voltammetry (DPV) using a boron-doped diamond (BDD) electrode was developed. A 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ solution was used as supporting electrolyte and the DPV parameters (modulation amplitude, scan rate, and modulation time) were optimized. The voltammograms presented adequate repeatability and reproducibility, and the obtained analytical curve (range 0.44 – 5.2 μmol L⁻¹) presented good linearity ($R^2 = 0.999$), yielding a detection limit of 0.21 μmol L⁻¹. For the electrochemical degradation of BPA (150 mg L⁻¹) using a Nb/BDD electrode in a filter-press reactor, the effect of volumetric flow rate, temperature, pH, and current density (j) in a 0.1 mol L⁻¹ solution was investigated. A positive effect of volumetric flow rate and temperature increases on the COD removal was observed; the pH did not present a significant effect (thus, its value was fixed at 6). By determining the mass-transport coefficient of the system, it was possible to obtain the value of j_{lim} (12 mA cm⁻²). Thus, for $j > j_{lim}$, in the absence of Cl⁻ ions in solution, the DQO decay was typical of a mass-transfer limited process, while for $j < j_{lim}$ a behavior typical of a charge-transfer limited process was observed. In terms of electrolysis time, the best condition was for $j > j_{lim}$, whereas in terms of instantaneous current efficiency the best condition was for $j = 6.5$ mA cm⁻². In the presence of Cl⁻ ions in solution (1.5 g L⁻¹) using 30 mA cm⁻², a significant improvement in the electrolysis time necessary for 90 % COD removal (65 min) was observed due to the electrogeneration of species such as HOCl and OCl⁻ (predominant active chlorine species at pH 6); for $j = 6.5$ mA cm⁻² no improvement was observed, but the best average current efficiency was attained (58 %). Determinations of COT decay, in the presence and absence of Cl⁻ ions in solution, using 30 and 6.5 mA cm⁻², presented characteristics similar to those of the COD decay under the same conditions. Compared to other electrodes (Ti-Pt/β-PbO₂ and RuTiO₂), both in the absence and presence of Cl⁻ ions in solution, the performance of the Nb/BDD electrode proved to be superior to those of the others. Using a TiRuO₂ electrode, significant COD reduction was attained only in the presence of Cl⁻ ions in solution.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 - Perturbadores endócrinos.....	1
1.2 - Bisfenol A	2
1.3 - Diamante	4
1.3.1 - Diamante dopado com boro.....	6
1.4 - Métodos eletroanalíticos	7
1.5 - Tratamento de efluentes líquidos contendo poluentes orgânicos.....	9
1.5.1 - Mecanismos de oxidação e tipos de eletrodos	13
1.5.2 - Modelo cinético de degradação de poluentes orgânicos utilizando eletrodo de diamante dopado com boro	17
1.6 - Objetivos.....	20
Capítulo 2 – Material e métodos.....	21
2.1 - Determinação eletroquímica do bisfenol A.....	21
2.2 - Degradação eletroquímica do bisfenol A	22
2.2.1 - Determinação do coeficiente de transporte de massa	23
2.2.2 - Acompanhamento do processo	24
2.3 - Produção do eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO ₂	24
2.5 – Reagentes	26
Capítulo 3 - Resultados e discussão	28
3.1 - Determinação eletroquímica do bisfenol A.....	28
3.1.1 – Voltametria cíclica.....	28
3.1.2 - Efeito do pH no sinal analítico	29
3.1.3 - Efeito do pré-tratamento do eletrodo de DDB	31
3.1.4 - Otimização dos parâmetros da voltametria diferencial de pulso	32
3.1.5 - Repetibilidade e reprodutibilidade.....	34
3.1.6 - Curva analítica.....	35
3.1.7 – Testes de adição e recuperação	36
3.2 - Oxidação eletroquímica do BFA	38
3.2.1 - Determinação do coeficiente de transporte de massa e da densidade de corrente limite.....	38
3.2.2 - Efeito da vazão	41
3.2.3 - Efeito da temperatura	43
3.2.4 – Estudo do efeito do pH	45

3.2.5 - Efeito da densidade de corrente	47
3.2.6 - Efeito do material de eletrodo	55
3.2.7 - Eletroxidação na presença de íons cloreto	59
3.2.8 - Mineralização do bisfenol A.....	64
Capítulo 4 – Conclusões	67
4.1 - Determinação eletroquímica do bisfenol A.....	67
4.2 - Degradação eletroquímica do bisfenol A	68
Capítulo 5 - Referências bibliográficas	70

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - PERTURBADORES ENDÓCRINOS

Os perturbadores ou interferentes endócrinos (*endocrine disrupters*) se enquadram em uma classe de poluentes chamados de poluentes emergentes. Esses poluentes podem ser prejudiciais ao meio ambiente ou à saúde pública, cuja presença ampla em ambientes aquáticos tem sido recentemente relatada. Esses compostos, como o próprio nome diz, são substâncias que de alguma forma podem desregular as funções normais do sistema endócrino. Existem muitas definições para perturbadores endócrinos, sendo que a EPA (*Environmental Protection Agency*, EUA), por exemplo, define estas substâncias como sendo um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais do corpo que são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento dos organismos (BILA & DEZOTTI, 2007). Essas substâncias podem ser classificadas em substâncias naturais, como, por exemplo, os hormônios naturais do ser humano, além de substâncias de origem vegetal chamadas de fitoestrogênios, ou em substâncias sintéticas, como, por exemplo, os pesticidas (herbicidas, inseticidas) utilizados no setor agrícola e diversas substâncias utilizadas em larga escala pela indústria (bifenilas policloradas, ftalatos, alquilfenóis) (GHISELLI & JARDIM, 2007; GOLOUBKOVA & SPRITZER, 2000).

Tem-se atribuído a esses compostos inúmeros males aos seres vivos. Alguns exemplos são a disfunção da tireóide em aves e peixes, a diminuição da fertilidade em aves, peixes, crustáceos e mamíferos, a diminuição do sucesso de incubação e 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). Em mulheres, por exemplo, a exposição a substâncias que mimetizam o hormônio natural feminino pode levar a doenças como endometriose, câncer de mama e útero. Já nos homens, a exposição a esses compostos pode levar a crescimento de

mamas, diminuição da libido, impotência sexual, diminuição dos níveis de hormônio masculino e diminuição da contagem de espermatozóides.

De uma maneira geral, os perturbadores endócrinos podem agir de duas maneiras, como mostrado na FIGURA 1.1. Na ausência de qualquer perturbador (FIGURA 1a), os hormônios se ligam aos receptores específicos dentro das células. O complexo formado liga-se ao DNA, levando a uma determinada ação do gene. Na presença de um perturbador, este pode se ligar ao receptor, mimetizando o hormônio e levando à mesma ação do gene (FIGURA 1b). Este efeito é chamado de agonista. A outra maneira pela qual pode agir um perturbador é a de ligar-se ao receptor, impedindo que o hormônio se ligue ao mesmo, agindo, portanto, como um bloqueador (FIGURA 1c). Este efeito é chamado de antagonista. Devido à grande sensibilidade dos receptores, mesmo em baixas concentrações, na faixa de micro a nanogramas, os efeitos da presença de perturbadores endócrinos no organismo podem ser muito grandes (GHISELLI & JARDIM, 2007).

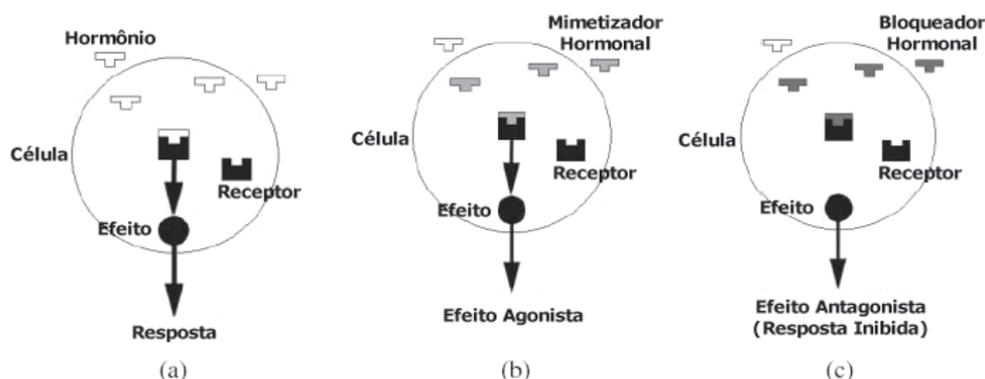


FIGURA 1.1: Efeito da presença de um perturbador endócrino no organismo: a) resposta natural; b) efeito agonista; c) efeito antagonista. (Figura reproduzida de GHISELLI & JARDIM, 2007).

1.2 - BISFENOL A

O bisfenol A (BFA) é um difenol como mostrado na FIGURA 1.2 que vem despertando enorme preocupação devido à sua atividade xenoestrogênica, ou seja, apresenta similaridades com estrogênios endógenos. Largamente empregado pela indústria química, o BFA é utilizado para muitos fins, sendo os principais deles a produção do plástico policarbonato e a fabricação de polissulfonas e poliéster

sulfonas. É utilizado também como antioxidante em plastificantes e como inibidor de polimerização em PVC. Para se ter uma idéia, a produção mundial de BFA no ano de 2003 foi de aproximadamente 2 milhões de toneladas. No mesmo ano a produção americana de BFA foi utilizada em 72% para a produção de policarbonato e 21% na fabricação de resinas epóxi. Os plásticos policarbonatos são utilizados para inúmeros fins, como fabricação de mamadeiras e garrafas de água, equipamentos esportivos, dispositivos médicos e dentários, cimentos e selantes dentais, lentes de óculos, CDs e DVDs, e eletrodomésticos. As resinas epóxi são principalmente utilizadas para a fabricação de revestimentos em embalagens metálicas.

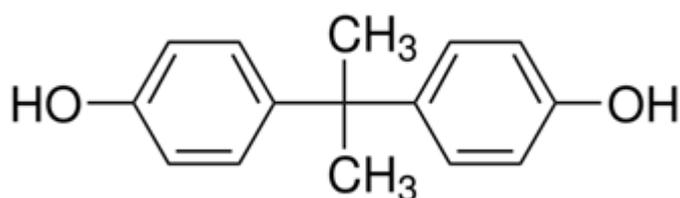


FIGURA 1.2: Estrutura química do BFA ($C_{15}H_{16}O_2$); $M = 228,3 \text{ g mol}^{-1}$.

Pelo fato do bisfenol A ser bastante empregado nos processos industriais e também estar presente em produtos domésticos, suas principais fontes no meio ambiente são os efluentes industriais e esgotos domésticos, bem como os lodos provenientes das estações de tratamento de esgoto (GHISELLI & JARDIM, 2007), sendo o limite máximo aceitável deste composto em águas de até $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, segundo as normas da união européia (UE Commission, 1994). Além disso, o BFA pode ser encontrado em alimentos armazenados em materiais fabricados a partir de BFA, como, por exemplo, as resinas epóxi que são usadas para recobrimento de latas. Isso ocorre porque existe a possibilidade de migração do BFA do material para o alimento, em decorrência de polimerização incompleta na fase de fabricação do material ou, ainda, de hidrólise causada em altas temperaturas (GOLOUBKOVA & SPRITZER, 2000). A EPA estabeleceu como dose de referência para exposição oral crônica diária humana via alimentos o valor de $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$, isto é, um máximo de 0,05 mg de BPA por quilograma de massa corporal.

A ação endócrina do BFA foi descoberta ocasionalmente por pesquisadores da Universidade de Stanford, EUA, que identificaram uma proteína

ligadora de estrogênio em uma levedura e posteriormente estudaram a existência de um ligante endógeno ligado a esta proteína. Após alguns estudos mais detalhados, eles pesquisadores concluíram que a atividade estrogênica provinha do meio de cultura e não da levedura; após purificação do meio de cultura, constataram que a substância era o BFA, proveniente do frasco de policarbonato autoclavado onde o meio era preparado. Embora o BFA apresente pouca semelhança estrutural com o estradiol, ele apresenta semelhanças com o dietilbestrol, o hexistriol e o componente bifenólico da proteína ligadora do tamoxifeno, o que o caracteriza como uma substância estrogênica, visto que apresenta afinidade pelo receptor de estrogênios (GOLOUBKOVA & SPRITZER, 2000).

Muitos efeitos sobre a saúde têm sido atribuídos à presença de BFA no organismo. Ele pode agir como bloqueador do hormônio da tireóide, apresenta grande afinidade a receptores estrogênicos, como já comentado, pode provocar alterações no sistema dopaminérgico de ratos, aumento no risco de câncer de mama, aumento no tamanho da próstata de ratos, entre outros efeitos que vêm sendo relatados na literatura (ZOELLER, 2007; SUZUKI *et al.*, 2005; OKADA *et al.*, 2008; BRISKEN, 2008, PRINS *et al.*, 2007).

1.3 - DIAMANTE

O diamante possui inúmeras propriedades, sendo as principais delas a elevada densidade atômica, dureza, isolamento elétrico, condutividade térmica, inércia química, entre outras (PLESKOV, 2002). Devido a estas propriedades, o homem busca sintetizar este material há muito tempo, o que só foi possível na década de 50 por pesquisadores da General Electric, que conseguiram transformar grafite em diamante usando altas pressões e temperaturas (HPHT – *high pressure/high temperature*). No ano anterior, pesquisadores da Union Carbide produziram diamante através de deposição química a vapor (CVD – *chemical vapor deposition*) usando fluxo de metano sob uma grade de diamante aquecida; no entanto além da baixa taxa de crescimento, grande quantidade de grafite foi formada juntamente com o diamante (BUNDY *et al.*, 1955). Depois de muitos anos de pesquisa, atualmente os filmes de diamante são feitos principalmente através do método CVD, em reatores como o esquematizado na FIGURA 1.3.

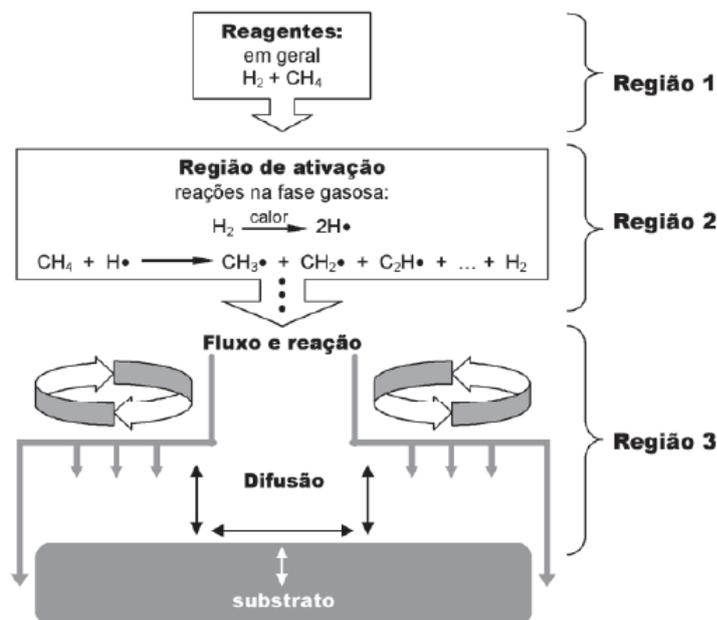


FIGURA 1.3: Esquema de reator utilizado para produção de diamante pelo método CVD. (Figura reproduzida de BARROS *et al.*, 2005).

Na região 1 representada na FIGURA 1.3 são injetados os gases metano e hidrogênio no reator. Na região 2 (região de ativação), são formados hidrogênio atômico e radicais metila, sendo este último o principal precursor do crescimento do diamante. A ativação pode ser realizada de diversas maneiras: filamento quente de tungstênio, plasma de microondas, plasma de rádio frequência, chama de oxiacetileno, entre outras. Outros radicais de carbono também são formados, mas não exercem papel fundamental no crescimento do diamante. Por difusão, as espécies reagentes chegam até o substrato, iniciando a formação do diamante através de uma camada intermediária de carbetto, que é formado da reação entre o substrato e o radical metila ou através de diamante previamente depositado pelo método de semeadura. Independentemente do substrato já possuir ou não diamante previamente depositado, a camada intermediária de carbetto é formada.

Após o domínio das técnicas de fabricação de diamante, este material passou a ser aplicado em diversas formas na indústria, como os setores mecânico (devido à alta dureza, condutividade térmica e força de flexão), eletrônico, opto - eletrônico, óptico e espacial (devido à alta condutividade térmica, baixa constante dielétrica, alta temperatura de operação, bom isolamento elétrico e boa transparência óptica), médico (devido à inércia química e baixo coeficiente de fricção), entre outros (BARROS *et al.*, 2005).

Como já comentado acima, o diamante é um material isolante elétrico, com exceção do diamante natural tipo IIb, que possui boro em sua composição. Deste modo através da fabricação de eletrodos dopados com boro ou outros elementos, é possível obter um material condutor, porém com as outras características de diamante.

1.3.1 - DIAMANTE DOPADO COM BORO

O diamante possui em sua estrutura predominantemente carbono sp^3 , o que impossibilita uma elevada condutividade como a observada no carbono vítreo, por exemplo, que predominantemente é formado por ligações duplas conjugadas. O diamante natural tem uma resistividade da ordem de $10^{16} \Omega \text{ cm}$. Sabendo que o diamante natural do tipo IIb é um semicondutor do tipo p devido à presença de boro em sua estrutura, POFERL *et al.* (1973) promoveram a dopagem do diamante com boro a partir de uma mistura B_2H_6/CH_4 , diminuindo muito sua resistividade. Em 1986, FUJIMORI *et al.* produziram filmes de diamante dopado com boro (DDB) pelo método CVD utilizando como substrato silício, conseguindo filmes de resistividade da ordem de $10^{-2} \Omega \text{ cm}$, resistividade esta próxima à do carbono vítreo.

Dentre inúmeras aplicações já comentadas, a partir dos anos 90 os eletrodos de DDB começaram a ser confeccionados para utilização em eletroquímica. Do ponto de vista eletroquímico, as principais características do DDB são a baixa e estável corrente de fundo, ampla janela de potencial em meios aquosos e não aquosos, estabilidade morfológica e microestrutural em altas temperaturas e densidades de correntes, boa resposta a alguns analitos aquosos e não-aquosos, fraca adsorção de moléculas polares evitando desativação da superfície, estabilidade da resposta a longo prazo e transparência óptica, o que facilita medidas espectroeletroquímicas (HUPERT *et al.*, 2003).

As terminações do diamante em geral, após sua fabricação, apresentam-se com átomos de hidrogênio. Essas terminações podem ser mudadas para terminações de grupos de oxigênio através da exposição da superfície a um plasma de oxigênio, a uma solução de ácido forte em ebulição, ou ainda a polarizações anódicas (GRANGER & SWAIN, 1999). Essas terminações de hidrogênio ou oxigênio influenciam as propriedades acima descritas, o que por sua vez influencia na cinética das reações redox (SUFFREDINI *et al.*, 2004). Deste

modo, para aplicações eletroanalíticas um estudo sobre o efeito de pré-tratamentos faz-se necessário para se obter a melhor resposta do analito.

1.4 - MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

Dentre muitos métodos de detecção e quantificação, os métodos eletroquímicos se destacam por poderem apresentar grande sensibilidade, baixos limites de detecção, seletividade e especificidade das determinações resultantes da oxi-redução das espécies analíticas de interesse em um potencial aplicado específico. Esses métodos se baseiam na medição de parâmetros elétricos como potencial, corrente e carga associados à oxi-redução de um analito de interesse. Em geral os métodos eletroquímicos se baseiam em voltametrias, ou seja, em varreduras de potencial ao longo do tempo obtendo uma resposta de corrente que pode ser relacionada com a concentração do analito na solução. Um destes métodos voltamétricos é a voltametria de pulso diferencial (VPD), que consiste na aplicação de pulsos de determinados valores de potencial (ΔE) por tempo determinado (t) sob uma rampa de potencial com uma determinada velocidade de varredura (v), como mostra a FIGURA 1.4. A vantagem dos métodos de pulso consiste na diminuição da contribuição da corrente capacitiva, o que aumenta a sensibilidade da medida garantindo assim baixos limites de detecção. A corrente é amostrada em dois momentos, antes da aplicação do pulso (I_1), e no final da aplicação do pulso (I_2). A resposta de corrente consiste na subtração entre esses dois parâmetros, corrigindo a contribuição da corrente capacitiva.

Comumente, os perturbadores endócrinos são determinados por meio de métodos cromatográficos diversos (vide, por exemplo, WU *et al.*, 2008; BALLESTEROS-GÓMEZ *et al.*, 2009; SÁNCHEZ-AVILA *et al.*, 2009). Assim, métodos eletroanalíticos para a detecção e quantificação de estrogênios são praticamente inexistentes (exceto por trabalho de VEGA *et al.*, 2007, e recentíssimo trabalho de SANTOS *et al.*, 2010). Já para o caso específico do BFA, existem alguns métodos relatados na literatura, entretanto nenhum deles envolvendo uso diretamente da superfície de um eletrodo de DDB (NOTSU *et al.*, 2002; HUANG, 2005; AGUÍ *et al.*, 2006; HUANG & YANG, 2007; TU *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2009; YIN *et al.*, 2009 e 2010). Em muitos casos, na realidade foi desenvolvido um sensor para uso em cromatografia (vide, por exemplo, VEGA *et al.*, 2007; WU *et al.*, 2008;).

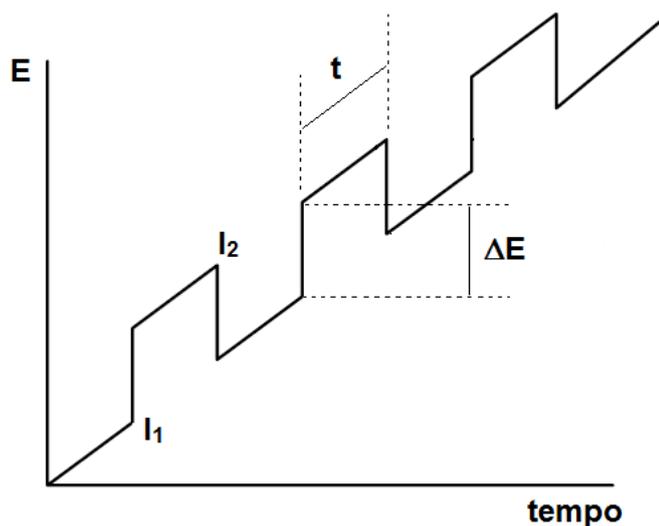


FIGURA 1.4: Programação da variação do potencial com o tempo na voltametria de pulso diferencial (VPD).

NOTSU *et al.* (2002) investigaram o comportamento de um eletrodo de DDB modificado covalentemente com tirosinase para a determinação de BFA, entre outros derivados fenólicos. Aplicando o sensor desenvolvido em um sistema de injeção em fluxo, obtiveram um limite de detecção de $1 \mu\text{mol L}^{-1}$.

HUANG (2005) relatou investigação sobre a influência de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) no comportamento de BFA sobre um eletrodo de pasta de carbono. Segundo o autor, o CTAB adsorvido na superfície da pasta de carbono afeta a resposta eletroquímica do BFA. Com isso, foi possível desenvolver um método voltamétrico simples para a determinação de BFA, sendo que sob condições ótimas obteve-se uma curva analítica na faixa de [BFA] de $0,025 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $1 \mu\text{mol L}^{-1}$, com limite de detecção de $7,5 \text{ nmol L}^{-1}$.

HUANG & YANG (2007) usaram um eletrodo de carbono vítreo recoberto com um filme compósito de hidrogenofosfato de dihexadecil e negro de acetileno para a determinação de BFA por VPD. Obtiveram resposta linear na faixa $0,020 \mu\text{mol L}^{-1} \leq [\text{BFA}] \leq 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ e um limite de detecção de $6,0 \text{ nmol L}^{-1}$.

TU *et al.* (2009) relataram o desenvolvimento de um eletrodo de carbono vítreo (ECV) modificado com um filme híbrido de nanotubos de carbono multiparedados (NTCME) - nanopartículas de ouro (NPO), que foi preparado tendo por base a interação eletrostática entre CTAB positivamente carregado e NTCMEs e NPOs carregados negativamente. O eletrodo NTCME-NPO-ECV apresentou uma

atividade eletroanalítica aumentada em relação ao NTCME-ECV ou ao ECV não-modificado, sendo que sob condições ótimas obteve-se, por VPD, uma curva analítica para a faixa $0,02 \mu\text{mol L}^{-1} \leq [\text{BFA}] \leq 20 \mu\text{mol L}^{-1}$, com limite de detecção de $7,5 \text{ nmol L}^{-1}$.

WANG *et al.* (2009) desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em um tipo de sílica meso-porosa (MCM-41) misturada em pasta de carbono para a determinação de BFA. Sob condições ótimas, usando VPD, obteve-se uma curva analítica para a faixa $0,22 \mu\text{mol L}^{-1} \leq [\text{BFA}] \leq 8,8 \mu\text{mol L}^{-1}$, com limite de detecção de 38 nmol L^{-1} .

Já YIN *et al.* (2009) desenvolveram um eletrodo de pasta de carbono modificada com ftalocianina de cobalto para a determinação de BFA. Sob condições ótimas, usando VPD, obteve-se uma curva analítica para a faixa $0,0875 \mu\text{mol L}^{-1} \leq [\text{BFA}] \leq 12,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, com limite de detecção de 10 nmol L^{-1} .

Finalmente, YIN *et al.* (2010) relataram o desenvolvimento de um eletrodo de carbono vítreo modificado por hidróxido de Mg-Al de camada dupla. Neste caso, sob condições ótimas e também usando VPD, obteve-se uma curva analítica para a faixa $0,010 \mu\text{mol L}^{-1} \leq [\text{BFA}] \leq 1,05 \mu\text{mol L}^{-1}$, com limite de detecção de 5 nmol L^{-1} .

1.5 - TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS CONTENDO POLUENTES

ORGÂNICOS

Existem muitos tipos de tratamentos de efluentes contendo compostos orgânicos, sendo o mais utilizado deles o tratamento biológico, que consiste no uso de microorganismos capazes de degradar a matéria orgânica existente. Embora este método seja de baixo custo, e em muitos casos eficiente, o tratamento biológico gera grande quantidade de lodo e muitos compostos orgânicos tóxicos e biorefratários não são degradados pelos microorganismos, o que limita o uso desse tipo de tratamento. Outros tipos de tratamentos chamados de físico-químicos se baseiam na separação do poluente da água. Como exemplos pode-se citar a filtração, coagulação, adsorção e floculação. A filtração e adsorção em geral promovem apenas uma transferência de fase, da fase líquida para uma sólida, não levando à degradação das moléculas poluentes, já a coagulação e a floculação geram grande quantidade de lodos, sendo estas as principais desvantagens destes métodos. Já os

métodos químicos consistem na utilização de agentes químicos altamente oxidantes como cloro ativo, ozônio, peróxido de hidrogênio, entre outros. Além da inconveniente necessidade de estocagem e transporte de grandes quantidades de compostos oxidantes perigosos, esses métodos apresentam baixa velocidade de oxidação e podem, principalmente no uso de cloro ativo, gerar substâncias ainda mais tóxicas que as iniciais. Já os métodos conhecidos como POAs (processos oxidativos avançados) têm como principal característica a oxidação via radicais hidroxila gerados por diversos métodos, como, por exemplo, através de radiação ultra-violeta na presença de ozônio ou reação de Fenton. Os métodos conhecidos como POAs têm como principal inconveniente o alto custo de instalação (COMNINELLIS & CHEN, 2010; PANIZZA & CERISOLLA, 2009).

A tecnologia eletroquímica configura-se como uma alternativa a esses processos, tendo muitas vantagens. Apresenta-se como um método versátil, visto que pode ser usado para oxidar um grande número de compostos, pode ser utilizado para soluções diluídas ou concentradas, em pequenos ou grandes volumes de efluentes. Apresenta alta eficiência, visto que através da otimização adequada do sistema é possível minimizar perda de energia através de queda ôhmica ou com reações paralelas. O sistema pode ser facilmente automatizado, já que as principais variáveis controladas são a corrente e o potencial. Além disso, não apresenta custo elevado, visto que os materiais necessários para sua implantação são relativamente baratos. Finalmente, comumente utiliza como único reagente o elétron, que é um reagente limpo, e, portanto, em geral nenhum outro reagente precisa ser adicionado ao efluente (RAJESHWAR *et al.*, 1994).

Além dessas importantes características, o tratamento eletroquímico pode ser capaz de mineralizar totalmente os compostos orgânicos, levando à formação de CO₂ e água (ALFARO *et al.*, 2006). Processos eletrolíticos, portanto, podem ser uma possibilidade interessante para a remoção de BFA, que já foi investigada por alguns autores (BOSCOLETTO *et al.*, 1994; KURAMITZ *et al.*, 2001 e 2004; TANAKA *et al.*, 1999 e 2002; KORSHIN *et al.*, 2006; MURUGANANTHAN *et al.*, 2008; YOSHIHARA & MURUGANANTHAN, 2008; CUI *et al.*, 2009).

BOSCOLETTO *et al.* (1994) foram pioneiros na investigação de métodos eletroquímicos para a degradação de BFA em solução, usando uma rede de platina ou um eletrodo de Ti-PbO₂ como anodo e uma rede de titânio como catodo. A concentração de BFA foi variada na faixa 20 a 2000 mg L⁻¹, na presença

de NaCl 2,8%, em pH > 10,5; segundo os autores, este pH foi usado porque aumenta consideravelmente a solubilidade do BFA. Usando altas densidades de corrente, encontraram que todo o BFA (2000 mg L⁻¹) presente em solução era degradado, sendo que esta degradação ocorria mais rapidamente quando o eletrodo de Ti-PbO₂ era usado.

TANAKA *et al.* (1999) investigaram a degradação eletroquímica de BFA usando um eletrodo de Ti-Pt, encontrando que a degradação ocorria via uma série de intermediários. O acompanhamento da eletrólise por análises do teor de carbono orgânico total (COT) permitiu concluir que ocorria a mineralização do composto. Posteriormente, KURAMITZ *et al.* (2001 e 2004) relataram a possibilidade de remoção do BFA de soluções por meio de polimerização usando um eletrodo de fibra de carbono. Neste caso, a remoção era realizada potenciostaticamente, mas eficiências altas de remoção somente foram possíveis para soluções muito diluídas.

TANAKA *et al.* (2002) investigaram a degradação eletroquímica de BFA usando telas cilíndricas (3 cm de diâmetro por 4 cm de altura) de Ti-Pt ou Ti-SnO₂ como anodo e um fio espiralado de platina como catodo. Encontraram que a degradação do BFA (1,0 mmol L⁻¹, em NaSO₄ 0,1 mol L⁻¹, usando 0,3 A) era possível com ambos os anodos, mas foi mais rápida com Ti-SnO₂, quando foi conseguida mineralização total do BFA após 6 h de eletrólise; para o eletrodo de Ti-Pt, isto não foi possível nem mesmo após 30 h de eletrólise, quando somente cerca de 50% do COT foi removido. Por outro lado, o predomínio de diferentes intermediários de oxidação foi observado em função do anodo usado.

KORSHIN *et al.* (2006) fizeram um estudo comparativo sobre a cloração de BFA (20 µmol L⁻¹) por cloração gasosa convencional e eletrólise em uma solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ usando um anodo de Co-PbO₂ (50 mA cm⁻²) em uma célula de fluxo de um único compartimento, com catodo de aço inox e vazão de 25 mL min⁻¹ (tempo de residência de 12 s na célula). Encontraram que na eletrólise ocorre formação em maior quantidade do ácido monoclora acético, e que na cloração ocorre formação em maior quantidade dos ácidos dicloro e tricloro acético.

Nos últimos anos, eletrodos de diamante dopado com boro têm sido crescentemente usados para a oxidação anódica de poluentes tóxicos e biologicamente refratários, conforme revisado por PANIZZA & CERISOLA (2005), ALFARO *et al.* (2006) e, mais recentemente, novamente por PANIZZA & CERISOLA (2009). Isto se deve às excelentes propriedades deste eletrodo, destacando-se seu

elevado poder de oxidação decorrente do alto sobrepotencial para a reação de despreendimento de oxigênio (KAPALKA *et al.*, 2008). Assim, recentemente MURUGANANTHAN *et al.* (2008) relataram uma investigação da degradação de BFA por oxidação anódica galvanostática em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (250 mL), usando um anodo de DDB e investigando o efeito de diferentes variáveis: eletrólito suporte (Na_2SO_2 ou NaNO_3 ou NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e pH inicial (2, 6 e 10), densidade de corrente (14,3, 25 e $35,7 \text{ mA cm}^{-2}$) e [BFA] (10, 20 e 30 mg L^{-1}); também foi feita comparação de desempenho com os eletrodos de Pt e de carbono vítreo. No caso do eletrodo de DDB, quaisquer das condições experimentais investigadas levaram à mineralização completa, sendo que menor dispêndio de energia foi atingido para a maior concentração de BFA e o menor valor de densidade de corrente. Encontrou-se que a degradação de BFA é significativamente influenciada pelo pH (melhores resultados obtidos em pH 10), mas que a mineralização ocorre mais rapidamente em pH 6. Por outro lado, a eficiência de mineralização em NaCl não foi boa, quando comparada às nos outros eletrólitos de suporte. Finalmente, a comparação entre os materiais de eletrodo confirmou que o DDB é o único deles que leva à mineralização completa do BFA. Estes mesmos resultados foram posteriormente relatados por YOSHIHARA *et al.* (2008), comparativamente a dados obtidos para 17β -estradiol.

Mais recentemente, CUI *et al.* (2009) relataram resultados de estudos sobre a degradação eletrolítica de BFA (100 mg L^{-1}) em uma célula convencional (80 mL) de três eletrodos, usando como catodo placas de aço e quatro tipos diferentes de anodo: Ti/BDD, Ti/Sb-SnO₂, Ti/RuO₂ e Pt. Foram investigados dois valores de densidade de corrente (10 e 50 mA cm^{-2}) e as eletrólises foram realizadas usando Na_2SO_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Foi encontrado que os anodos de BDD e Ti/Sb-SnO₂ apresentaram bons desempenhos na mineralização de BFA, mas o último eletrodo era instável, desativando-se na densidade de corrente mais alta. Além dos estudos das variáveis que influenciam na velocidade de eletrooxidação, esse trabalho inclui estudos de identificação de intermediários através de técnicas como HPLC; os principais intermediários encontrados foram hidroquinona e benzoquinona, além de alguns ácidos alifáticos como ácido malêico, fumárico, tartárico e acético.

1.5.1 - MECANISMOS DE OXIDAÇÃO E TIPOS DE ELETRODOS

A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos pode ser dividida basicamente em dois tipos: eletrólise direta e indireta. Os mecanismos de oxidação dependem do tipo de eletrodo utilizado, das espécies presentes em solução, e também do tipo de eletrólise realizada que pode ser galvanostática ou potencioestática.

1.5.1.1 - OXIDAÇÃO DIRETA

A oxidação direta de compostos orgânicos ocorre quando a espécie a ser oxidada se adsorve na superfície do eletrodo e troca elétrons diretamente com o mesmo, como mostra a equação abaixo:

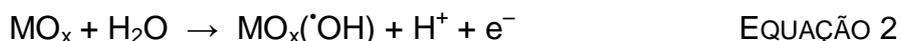


Em geral este tipo de oxidação ocorre quando se utiliza como anodo metais nobres, como platina, ouro etc. Comumente este tipo de eletrólise é realizada potenciostaticamente e apresenta baixa velocidade de degradação, além da perda de rendimento por possível polimerização de moléculas e conseqüente inativação da superfície do eletrodo, como é comumente observado principalmente quando o poluente é um composto fenólico (PANIZZA & CERISOLLA, 2009).

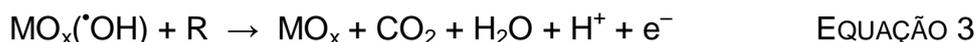
1.5.1.2- OXIDAÇÃO NA REGIÃO DE DESPRENDIMENTO DE O₂

A oxidação de matéria orgânica pode ocorrer a partir da geração de espécies intermediárias da reação de oxidação da água (desprendimento de oxigênio). Para que este tipo de eletrólise ocorra, é necessário que o potencial de eletrodo esteja próximo do potencial de desprendimento de oxigênio. Este tipo de mecanismo é comum para muitos eletrodos de óxidos (PbO₂, SnO₂, RuO₂, IrO₂) e para eletrodos de DDB (PANIZZA & CERISOLLA, 2009). Os eletrodos capazes de promover a oxidação da matéria orgânica via intermediários da reação de oxidação da água podem ser divididos em duas classes: eletrodos ativos e eletrodos não-ativos (ALFARO *et al.*, 2006).

Os eletrodos não-ativos geram radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) adsorvidos fisicamente nas suas superfícies através da troca de apenas um elétron, como mostra a seguinte equação:



Estes radicais adsorvidos atacam carbonos oxidáveis, podendo levar à mineralização completa do poluente orgânico, como mostra a equação abaixo:



Alguns eletrodos que promovem a oxidação de matéria orgânica a partir destes mecanismos são os eletrodos de PbO_2 e SnO_2 , além do DDB (MARSELLI *et al.* 2003).

Em alguns outros casos, ocorre a geração de radicais $\cdot\text{OH}$ seguida da transferência do oxigênio do radical para o óxido, levando à formação de óxidos superiores, ou seja, ocorre uma ligação química entre o oxigênio proveniente da água e o substrato:

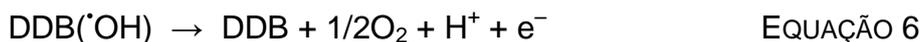


Estes óxidos superiores oxidam a matéria orgânica, levando à formação de produtos de oxidação seletivos:



Alguns eletrodos mais comuns que possuem esta característica são os eletrodos de RuO_2 e IrO_2 ; eles são conhecidos como eletrodos ativos.

Quando um anodo de DDB é usado, há formação de radicais hidroxila, que podem levar à mineralização completa da matéria orgânica. Todavia, uma fração dos radicais hidroxila formados pode ser consumida por reações paralelas, sendo a principal delas a reação de desprendimento de oxigênio:



Quanto menor a perda de radicais por reações paralelas, maior é o poder oxidante de um eletrodo. O poder oxidante está relacionado ao tipo de interação entre a espécie de oxigênio adsorvida (química ou fisicamente adsorvida) e, conseqüentemente, ao sobrepotencial para a oxidação da água, como mostrado na FIGURA 1.5.

De acordo com esta figura, quanto mais fraca a interação entre os radicais hidroxila, ou seja, quanto menor a entalpia de adsorção do radical sobre o eletrodo, maior o poder oxidante do eletrodo, visto que maior será a reatividade deste radical formado. Quanto ao sobrepotencial de oxidação da água, quanto maior este for maior também será o poder oxidante do material, visto que menos radicais serão perdidos para a geração de O_2 devido à baixa interação destes com o substrato. Sendo assim, o eletrodo de DDB reúne essas duas características importantes sendo, portanto, entre os mostrados, o eletrodo que possui maior poder oxidante.

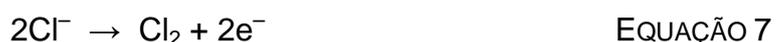
Electrode	Oxidation potential / V	Overpotential of O_2 evolution / V	Adsorption enthalpy of M-OH	Oxidation power of the anode
RuO_2-TiO_2 (DSA- Cl_2)	1.4-1.7	0.18	Chemisorption of OH radical	
$IrO_2-Ta_2O_5$ (DSA- O_2)	1.5-1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7-1.9	0.3		
Ti/ PbO_2	1.8-2.0	0.5		
Ti/ $SnO_2-Sb_2O_5$	1.9-2.2	0.7		
p-Si/BDD	2.2-2.6	1.3	Physisorption of OH radical	

FIGURA 1.5: Poder oxidante de vários tipos de eletrodos. (Figura adaptada de KAPALKA *et al.*, 2008)

1.5.1.3 - OXIDAÇÃO INDIRETA

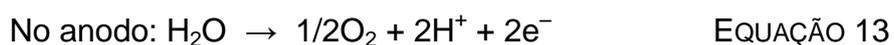
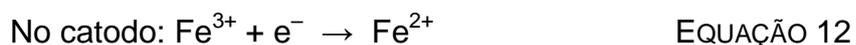
Em muitos casos, a oxidação de compostos orgânicos ocorre através de espécies oxidantes geradas *in situ* eletroquimicamente, como, por exemplo,

radicais hidroxila, íons $S_2O_8^{2-}$ e $P_2O_8^{4-}$, cloro ativo (Cl_2 , $HOCl$, OCl^-), entre outras (CANIZARES *et al.*, 2009). O eletrodo de PbO_2 , por exemplo, tem a capacidade de gerar gás ozônio, sendo que esta espécie é altamente oxidante. Eletrodos como os de RuO_2 e IrO_2 são conhecidos pela geração de gás cloro quando a eletrólise é realizada na presença de íons cloreto, como mostra a EQUAÇÃO 7. A partir do cloro gasoso, dependendo do pH, forma-se ácido hipocloroso e/ou íon hipoclorito (PANIZZA & CERISOLA, 2009; CHENG & KELSALL, 2007):



Estas três espécies de cloro, conhecidas coletivamente como cloro ativo (Cl_2 , $HOCl$, OCl^-), são espécies oxidantes capazes de promover a oxidação da matéria orgânica.

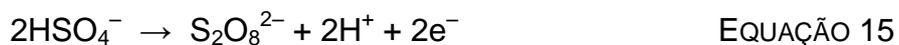
Os processos conhecidos por eletro-Fenton ocorrem quando na solução se utiliza íons Fe^{2+} , que reagem com peróxido de hidrogênio, que pode ser produzido com catodos de difusão gasosa, como, por exemplo, o CVR (carbono vítreo reticulado). Essa reação promove a formação de radicais hidroxila, que, por sua vez, oxidam a matéria orgânica no seio da solução (EL-DESOKY *et al.*, 2010), como mostram as reações abaixo descritas:



As equações 12 e 13 mostram que o processo é auto-catalítico. Os radicais hidroxila presentes no seio da solução aumentam a eficiência do processo eletroquímico, visto que oxidam a matéria orgânica sem a necessidade da mesma ter a necessidade de chegar próxima ao eletrodo.

Uma outra possibilidade de oxidação indireta é a geração eletroquímica de íons persulfato ($S_2O_8^{2-}$) a partir de íons sulfato (SO_4^{2-}) ou ainda de íons

monohidrogenossulfato (HSO_4^-), como mostrado nas reações abaixo (SERRANO *et al.*, 2002):



O íon persulfato pode ser decomposto para formar radicais sulfato (EQUAÇÃO 16), que podem degradar a matéria orgânica. Essa decomposição é realizada por algum ativador, como calor ou luz, e, portanto, em condições normais de temperatura, por exemplo, não apresenta efeito importante na degradação.

1.5.2 - MODELO CINÉTICO DE DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS UTILIZANDO ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO

Como já discutido, o eletrodo de DDB promove a oxidação da matéria orgânica através de radicais $\cdot\text{OH}$ fracamente adsorvidos na sua superfície. Segundo KAPALKA *et al.* (2008), devido a esta fraca adsorção e conseqüente alto poder oxidante, para a degradação de moléculas na superfície do DDB pode-se considerar que:

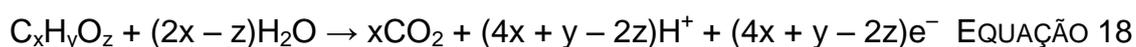
- a) A adsorção de moléculas na superfície do eletrodo pode ser negligenciada, o que é possível trabalhando-se em potenciais de eletrodo na região de desprendimento de O_2 (2,2 – 2,6 V vs. EPH). Em geral, trabalhando-se galvanostaticamente acima de 5 mA cm^{-2} , o potencial do eletrodo de diamante encontra-se acima de 2,0 V.
- b) Todas as moléculas orgânicas possuem o mesmo coeficiente de difusão.
- c) A velocidade da reação entre compostos orgânicos e os radicais $\cdot\text{OH}$ é muito rápida, sendo necessário apenas que a espécie orgânica chegue até a superfície do eletrodo. Portanto, a velocidade do processo, pode ser, dependendo do valor da densidade de corrente, controlada por transporte de massa.

De acordo com esses pressupostos, podemos definir a corrente limite do sistema, a qual expressa a corrente na qual a velocidade do processo de oxidação é limitado totalmente por transporte de massa, como:

$$I_{\text{lim}} = nFk_m AC \quad \text{EQUAÇÃO 17}$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday, k_m o coeficiente de transporte de massa, A a área do eletrodo e C a concentração de espécies eletroativas.

Para degradação de compostos orgânicos, C pode ser expressa em função da demanda química de oxigênio (DQO) do efluente, que consiste na quantidade de oxigênio necessária para decompor a molécula orgânica totalmente a CO_2 e H_2O , de acordo com a seguinte equação:



Levando-se em conta as equações 17 e 18, e fazendo as substituições necessárias, obtém-se:

$$j_{\text{lim}} = 4Fk_m DQO(t) \quad \text{EQUAÇÃO 19}$$

onde j_{lim} é a densidade de corrente limite.

Para a DQO inicial (DQO_0) do efluente, tem-se a corrente limite inicial do sistema:

$$j_{\text{lim}}^0 = 4Fk_m DQO_0 \quad \text{EQUAÇÃO 20}$$

Desta forma, a densidade de corrente limite inicial do sistema divide as regiões de corrente onde a oxidação é controlada por transporte de massa, onde a velocidade do processo de degradação depende da difusão de espécies orgânicas até a superfície do eletrodo, e a região onde a velocidade do processo é limitada pelo valor da corrente aplicada.

Para densidades de correntes aplicadas menores que a densidade de corrente limite ($j_{\text{lim}} < j_{\text{ap}}$), o processo é limitado pela velocidade de formação de radicais hidroxila. Como o processo de formação desses radicais é muito rápido, a velocidade de oxidação da matéria orgânica será limitada pela corrente aplicada. Desta forma, o decaimento da DQO com o tempo é linear, ou seja, independe da

concentração de espécies orgânicas presentes na solução, evidenciando um decaimento de ordem zero, isto é:

$$DQO(t) = DQO_0 \left(1 - \alpha \frac{Ak_m t}{V} \right) \quad \text{EQUAÇÃO 21}$$

onde α é a relação entre as densidades de corrente aplicada e limite do sistema (j_{ap} / j_{lim}) e V o volume de solução.

Como mostra a EQUAÇÃO 19, o valor de j_{lim} depende do tempo, visto que a DQO ao longo do processo diminui. Sendo assim, para eletrólises controladas por transferência de carga, em um determinado tempo, a corrente aplicada passa a ser a corrente limite do sistema ($j_{lim} = j_{ap}$). Neste ponto, a velocidade passa a ser controlada por transporte de massa, ou seja, depende da concentração das espécies eletroativas, evidenciando um decaimento da DQO de primeira ordem. O tempo e a DQO nos quais ocorre essa mudança são chamados de tempo e DQO críticos e são calculados como segue:

$$t_{cr} = \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \frac{V}{Ak_m} \quad \text{EQUAÇÃO 22}$$

$$DQO_{cr} = \alpha DQO_0 \quad \text{EQUAÇÃO 23}$$

Segundo KAPALKA *et al.* (2008), quando o processo passa a ter um valor de j_{ap} maior ou igual a j_{lim} ($j_{ap} \geq j_{lim}$, quando se atinge a DQO_{cr}), o decaimento da DQO com o tempo é descrito pela seguinte equação:

$$DQO(t) = \alpha DQO_0 \exp \left(- \frac{Ak_m t}{V} + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \quad \text{EQUAÇÃO 24}$$

Para uma eletrólise que se inicia com $j_{lim} \geq j_{ap}$, pode-se simplificar a EQUAÇÃO 24, obtendo-se:

$$DQO(t) = DQO_0 \exp \left(- \frac{Ak_m t}{V} \right) \quad \text{EQUAÇÃO 25}$$

Esta expressão mostra que para processos controlados por transporte de massa, o decaimento exponencial da DQO com o tempo pode ser aproximado para um decaimento de primeira ordem, isto é:

$$-\ln\left(\frac{DQO}{DQO_0}\right) = k_{ap}t \quad \text{EQUAÇÃO 26}$$

onde k_{ap} é a constante de velocidade aparente do processo. Comparando as equações 26 e 25, obtém-se a seguinte relação:

$$k_{ap} = \frac{Ak_m}{V} \quad \text{EQUAÇÃO 27}$$

O uso desse modelo cinético facilita a otimização da densidade de corrente a ser aplicada de modo a diminuir perdas de eficiência com a utilização de correntes acima da corrente limite do sistema. Assim, evita-se que uma fração da corrente seja utilizada em processos paralelos que não o de interesse, como a oxidação da água, sem aumentar a velocidade do processo.

1.6 - OBJETIVOS

Tendo em vista os conceitos acima mencionados, os objetivos desta dissertação são o desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para determinação do BFA e o estudo da sua degradação eletroquímica (eletroxidação) na ausência e presença de íons cloreto em um reator em fluxo do tipo filtro-prensa, utilizando eletrodos de diamante dopado com boro.

CAPÍTULO 2 – MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DO BISFENOL A

Visando a determinação eletroquímica do BFA, medidas voltamétricas e pré-tratamentos do eletrodo de DDB foram realizados no sistema mostrado na FIGURA 2.1, composto por:

- (1) compartimento de vidro;
- (2) tampa de teflon com orifícios para encaixe dos eletrodos;
- (3) contra-eletrodo de platina;
- (4) suporte de teflon para o eletrodo de trabalho;
- (5) eletrodo de referência Ag/AgCl (3 mol L^{-1});
- (6) eletrodo de diamante dopado com boro (dopagem = 8000 ppm, área exposta = $0,32 \text{ cm}^2$), adquirido da empresa Adamant Technologies SA (La Chaux-de-Fonds, Suíça).

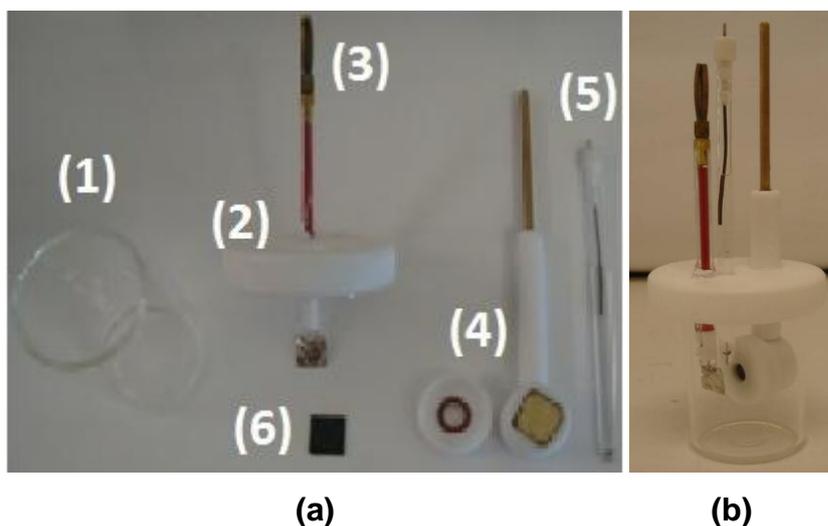


FIGURA 2.1: Sistema eletroquímico usado para a determinação de bisfenol A: desmontado (a) e montado (b).

Para preparar as soluções aquosas de BFA em diferentes concentrações, utilizou-se uma solução estoque de BFA 600 mg L^{-1} preparada em metanol para assegurar a solubilidade total do composto. O volume total de solução utilizado na célula eletroquímica era de 30 mL. Entre uma medida e outra, a solução era agitada com um agitador magnético por 3 min para garantir repetibilidade entre as medidas.

Como mencionado anteriormente (seção 1.3.1), as terminações superficiais do DDB, oxigênio ou hidrogênio, influenciam na cinética das reações redox que ocorrem sobre o eletrodo. Tendo em consideração investigações preliminares realizadas (relatadas na seção 3.1.3), optou-se por trabalhar com eletrodos de DDB pré-tratados catódicamente, visto que assim obtinha-se uma melhor resposta ao analito. Conseqüentemente, no início de cada dia de trabalho, eram realizados pré-tratamentos anódico e catódico do eletrodo de DDB, nesta ordem, em solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Para o pré-tratamento anódico, aplicava-se uma densidade de corrente de 160 mA cm^{-2} durante 60 s ($q_a = 9,60 \text{ C}$). Em seguida, para o pré-tratamento catódico, aplicava-se uma densidade de corrente de -160 mA cm^{-2} durante 180 s ($q_a = -28,8 \text{ C cm}^{-2}$). O pré-tratamento anódico visava realizar uma limpeza da superfície do eletrodo, com a eletroxidação de eventuais contaminantes nela adsorvidos.

2.2 - DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO BISFENOL A

Na investigação da degradação eletroquímica (eletroxidação) do BFA, utilizou-se como eletrólito suporte uma solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O pH desta solução foi ajustado com a adição de pequenos volumes (na faixa de μL) de soluções concentradas de NaOH ou H_2SO_4 . O volume total da solução de BFA (150 mg L^{-1}) a ser eletrolizada era de 400 mL. O sistema em fluxo utilizado, esquematizado na FIGURA 2.2a, era composto por: (1) reservatório termostaticado por um banho, onde era adaptado um termômetro e um medidor de pH; (2) bomba centrífuga de rotor magnético que mantinha a solução em circulação; (3) rotâmetro para controle da vazão; (4) célula eletroquímica (reator eletroquímico); (5) fonte de alimentação. O reator eletroquímico, do tipo filtro-prensa (mostrado na FIGURA 2.2b), consistia em dois contra-eletrodos (catodos) de aço inoxidável AISI 304 (1) e um anodo de DDB, PbO_2 ou RuTiO_2 (2), todos fixados em placas de acrílico; além disso, duas placas de silicone eram usadas para vedação (3). O reator montado é mostrado na FIGURA 2.2c. Antes de cada experimento, realizava-se: (a) uma limpeza do sistema em fluxo, circulando-se água deionizada; (b) um pré-tratamento anódico da superfície do eletrodo de trabalho, aplicando-se 30 mA cm^{-2} por 10 min, utilizando o eletrólito suporte (Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Os anodos de DDB (2000 – 4500 ppm), de área total exposta ao eletrólito igual a $36,36 \text{ cm}^2$, foram adquiridos da empresa Condias GmbH Conductive Diamond Products (Itzehoe, Alemanha). Os filmes de DDB, com cerca de $5 \mu\text{m}$ de espessura, foram depositados pelo método da deposição de vapor químico (CVD) sobre um substrato de nióbio de 2 mm de espessura. Assim, daqui para frente serão referidos como Nb/DDB.

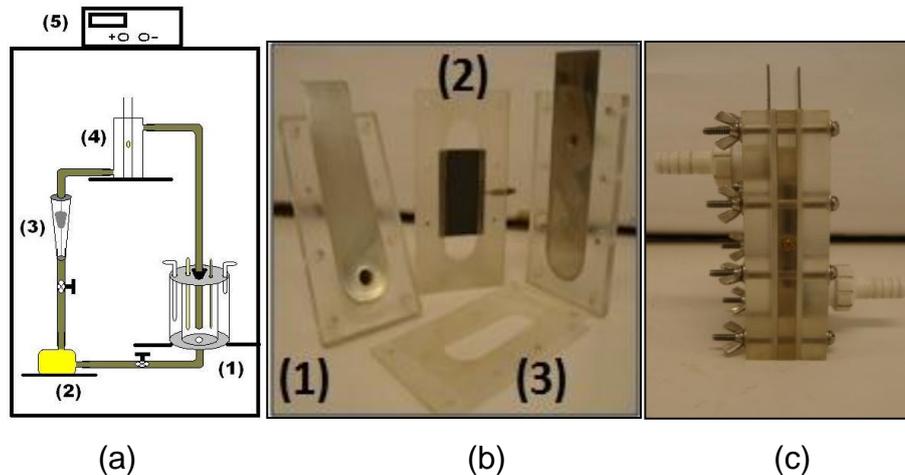


FIGURA 2.2: a) Esquema do reator utilizado. b) Célula eletroquímica desmontada, (1) contra eletrodo de aço inoxidável, (2) eletrodo de trabalho (DDB), (3) placas de silicone para vedação. c) Célula eletroquímica montada.

Os anodos RuTiO_2 , com área total exposta ao eletrólito igual a $11,77 \text{ cm}^2$, foram fornecidos pela empresa De Nora do Brasil (Sorocaba – SP). O filme de RuTiO_2 foi obtido, por método proprietário, sobre substrato de titânio. Assim, daqui para frente estes eletrodos serão referidos como Ti/RuTiO_2 .

Já os anodos de PbO_2 , também com área total exposta ao eletrólito igual a $11,77 \text{ cm}^2$, foram produzidos eletroliticamente no próprio LaPE, como descrito na seção 2.3. Como os filmes de PbO_2 foram eletrodepositados sobre substrato de titânio platinizado e o óxido era majoritariamente da fase β , daqui para frente estes eletrodos serão referidos como $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$.

2.2.1 - DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA

O reator eletroquímico utilizado foi caracterizado determinando-se o coeficiente de transporte de massa, por meio da técnica da densidade de corrente

limite (CAÑIZARES *et al.*, 2006). Para o cálculo do coeficiente de transporte de massa, realizou-se cronoamperometrias em fluxo (vazões de 1,5, 2,5, 4,0, 5,5 e 7,0 L min⁻¹) de uma solução de Na₂CO₃ 0,5 mol L⁻¹ contendo K₄Fe(CN)₆ 0,05 mol L⁻¹ + K₃Fe(CN)₆ 0,1 mol L⁻¹. A concentração duas vezes maior da espécie K₃Fe(CN)₆ em relação à K₄Fe(CN)₆ visa evitar que a corrente do sistema seja limitada pelo processo catódico. As cronoamperometrias foram realizadas variando-se o potencial em saltos de 0,2 e/ou 0,1 V, desde 0 V até 2,4 V; após cada salto de potencial, esperava-se por 40 s para que a corrente se estabilizasse.

2.2.2 - ACOMPANHAMENTO DO PROCESSO

Durante as eletrólises, de tempo em tempo, alíquotas de 4,0 mL eram retiradas para análise de DQO (demanda química de oxigênio) e de absorbância na região do UV-vis, porém sem que o volume retirado total nunca excedesse 10% do volume inicial da solução. Em alguns poucos casos, também foram feitas análises do teor de carbono orgânico total (COT), análises eletroanalíticas da concentração de BFA, com o método previamente desenvolvido, e determinação da concentração total de cloro (cloro total), para casos em que cloreto de sódio foi adicionado ao eletrólito suporte.

As análises de DQO consistiam na adição de 2 mL de alíquota em solução digestora apropriada. A solução era digerida a 150 °C por 2 h; após, realizava-se uma medida de absorbância era realizada em um espectrofotômetro no comprimento de onda de 620 nm. Para as medidas de absorbância de UV-vis, também foram utilizadas alíquotas de 2 mL. Para a análise de COT, foram retiradas alíquotas de 5,0 mL. Para o acompanhamento da concentração de bisfenol A durante o processo de eletrólise utilizando o método voltamétrico desenvolvido, diluições necessárias das alíquotas foram feitas em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Para as medidas de cloro total (cloro ativo e cloro combinado), foram realizadas diferentes diluições de alíquotas em água deionizada, resultando em um volume total de 10,0 mL, nos quais era então adicionado o reagente específico.

2.3 - PRODUÇÃO DO ELETRODO DE TI-PT/B-PBO₂

Os eletrodos de Ti-Pt/ β -PbO₂ foram produzidos de acordo com o procedimento encontrado no trabalho de ANDRADE *et al.* (2007). Para a eletrodeposição de platina sobre o substrato de Ti, realizou-se a eletrólise de uma solução de H₂PtCl₆ 8,2 M, utilizando placas de platina como contra-eletrodos (anodo) e uma placa de Ti como eletrodo de trabalho (catodo). A densidade de corrente aplicada foi de 250 mA cm⁻² durante 15 min, mantendo-se a temperatura da solução em 65 °C. Antes da eletrodeposição da platina, a placa de Ti foi jateada com microesferas de vidro, desengordurada com álcool isopropílico em ultrassom e, posteriormente, submetida a um ataque químico utilizando HCl concentrado em ebulição, por 1 min.

Para a eletrodeposição do filme de PbO₂ no Ti recém-platinizado, preparou-se uma solução aquosa de Pb(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹ + lauril sulfato de sódio 0,5 g L⁻¹ em HNO₃ 0,1 mol L⁻¹. A solução, mantida sob agitação magnética, foi colocada em uma célula termostaticada por um banho a 65 °C. Montou-se o sistema para eletrodeposição utilizando-se placas de aço inoxidável como contra-eletrodos (catodos) e, usando uma fonte, aplicou-se ao eletrodo de trabalho (Ti-Pt) uma densidade de corrente de 20 mA cm⁻², por tempo suficiente para a eletrodeposição de uma massa de PbO₂ correspondente a 50 mg cm⁻² (supondo 100% de eficiência do processo). Após a eletrodeposição, o recém-preparado eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO₂ era transferido para um béquer contendo 30 mL de água deionizada e mantida também na temperatura de 65 °C; então, deixava-se o conjunto ao ar, de modo que lentamente sua temperatura baixasse até a ambiente. Isso era feito para evitar choque térmico no eletrodo, que poderia comprometer a estrutura física do filme de PbO₂ recém-depositado gerando trincas, rachaduras etc.

2.4 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

A bomba magnética utilizada no sistema eletroquímico era da marca BOMAX, modelo NH-10PX-H. Nas eletrólises de fabricação do eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO₂ (eletrodeposição dos filmes de platina e PbO₂), usou-se uma fonte de corrente/tensão usada era da marca IMPAC, modelo 3645 A DC, com capacidade máxima de 36 V e 3 A, e um banho termostático da marca Nova Ética, modelo 512/2D. Correções de pH foram feitas com o auxílio de um medidor Micronal, modelo B474.

O potenciostato/galvanostato utilizado nos experimentos voltamétricos e cronoamperométricos era da marca Ecochemie, modelo PGSTAT 30, controlado por programa de computador Autolab, versão 4.9.

Micropipetas de volume variável da marca Eppendorf A foram usadas para retirada de alíquotas durante as eletrólises e para o preparo de soluções por diluição.

Nas determinações de DQO, utilizou-se um digestor da marca Hach, modelo DRB 200, e um espectrofotômetro também marca Hach, modelo DR/2010; este aparelho também foi usado nas determinações de cloro ativo.

O equipamento utilizado para medidas de COT foi da marca Shimatzu, modelo 5000.

Finalmente, as medidas de absorbância no Uv-vis foram feitas usando um espectrofotômetro Hewlett Packard, modelo 8453.

2.5 – REAGENTES

O BFA era da marca Sigma Aldrich, com grau de pureza p.a. 99%. O metanol utilizado para preparação da solução estoque de BFA era de procedência Mallinckrodt, com grau de pureza p.a. Os ácidos fosfórico, sulfúrico, nítrico, clorídrico utilizados para a preparação de várias soluções eram da marca Mallinckrodt, com grau de pureza p.a.

Para produção do eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO₂, a placa de titânio utilizada era de procedência Aldrich, com grau de pureza de 99,7%; o nitrato de chumbo, o ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆) e o lauril sulfato de sódio eram das marcas Acros (p.a.), Aldrich (p.a.) e Fischer Scientific (99%), respectivamente.

O monohidrogenofosfato de potássio utilizado era da marca Synth p.a. (99,9%). Os reagentes benzoquinona, hidroquinina, ácido fumárico e malêico eram de procedência Acros[®], grau de pureza p.a. (99%). O sulfato de sódio utilizado como eletrólito suporte nas eletrooxidações e o hidróxido de sódio usado para correção de pH, tanto nas eletrooxidações quanto nas medidas voltamétricas, era de procedência Qhemis. O ferrocianeto de potássio (99%) e o ferricianeto de potássio (98,5%) eram das marcas Ecibra e Vetec, respectivamente.

O reagente digestor para realização de medidas de DQO era da marca Hach e consistia em uma mistura de H₂SO₄, K₂Cr₂O₇, Ag₂SO₄ e HgSO₄. A faixa de

DQO do reagente utilizado foi de 0 a 1500 mg L⁻¹. As medidas de cloro total foram realizadas utilizando o reagente específico para o método DPD da Hach.

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água destilada e posteriormente desionizada em aparelho Milli-Q[®], da Millipore.

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DO BISFENOL A

3.1.1 – VOLTAMETRIA CÍCLICA

Primeiramente, usando um eletrodo de DDB, foram realizadas voltametrias cíclicas de uma solução de BFA $0,15 \text{ g L}^{-1}$ em solução em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$), a fim de observar eventuais processos de oxidação e redução. Os voltamogramas obtidos estão mostrados na FIGURA 3.1.

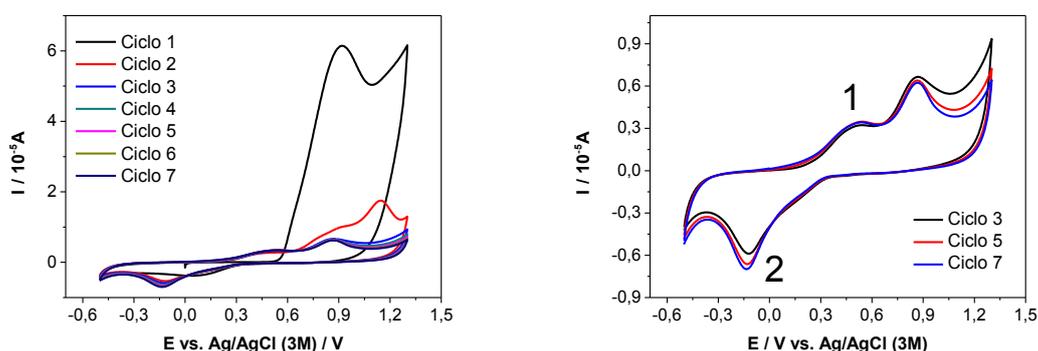


FIGURA 3.1: a) Voltametrias cíclicas consecutivas de BFA $0,15 \text{ g L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$) sobre eletrodo de DDB. b) Ciclos 3, 5 e 7. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na FIGURA 3.1a é possível observar um pico de oxidação do BFA na região de $0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl (3 mol L}^{-1})$, sendo um processo de característica irreversível, visto que nenhum pico reversível de redução é observado na varredura inversa. Nos sucessivos ciclos, o sinal do BFA é praticamente perdido devido à possível formação de um filme polimérico na superfície do eletrodo, passivando-a, como anteriormente observado por KURAMITZ *et al.* (2001) utilizando eletrodo de fibra de carbono. Este comportamento é comum para a oxidação de substâncias fenólicas, visto que a oxidação destas substâncias envolvendo um ou dois elétrons leva à formação do radical fenóxi e/ou de quinona. Assim, KURAMITZ *et al.* (2001) propuseram que a formação do filme polimérico pode ocorrer a partir do radical fenóxi devido a dimerização ou, ainda, a uma polimerização em multi-passos envolvendo o BFA ou um seu produto de oxidação, por exemplo, quinona. Ainda no primeiro ciclo voltamétrico, na varredura inversa (já em valores negativos de

potencial) observa-se um pico catódico (pico 2) na região de $-0,13$ V (FIGURA 3.1a). Por outro lado, a partir do segundo ciclo observa-se a formação de um outro pico de oxidação em $0,5$ V (pico 1), como mostrado na FIGURA 3.1b. Estes picos podem corresponder ao sistema redox benzoquinona/hidroquinona, embora, como se observa no voltamograma, eles não sejam reversíveis.

3.1.2 - EFEITO DO PH NO SINAL ANALÍTICO

O pH da solução pode influenciar tanto a magnitude da corrente como o potencial de pico do sinal voltamétrico. A FIGURA 3.2 mostra o efeito da variação do pH no sinal voltamétrico de uma solução de BFA $1,0$ mg L⁻¹, utilizando como eletrólito suporte soluções tampão de monohidrogenofosfato de potássio $0,1$ mol L⁻¹ de diferentes valores de pH. Como é possível concluir pela análise dessa figura, o potencial de pico desloca-se para valores menos positivos com o aumento do pH. Este comportamento, que também foi observado por outros autores, como VEGA *et al.* (2007) e AGÜÍ *et al.* (2006), indica que o aumento do pH facilita a oxidação do BFA devido à desprotonação da molécula, visto que o pK_a da mesma está próximo de 9,8. Cabe ressaltar que para todos os valores de pH analisados, o sinal voltamétrico era perdido após sucessivas medidas, mesmo após vigorosa agitação entre as medidas, indicando, mais uma vez, a formação de um filme passivante sobre o eletrodo.

Alguns testes com outros eletrólitos suportes também foram realizados, a fim de se conseguir maior reprodutibilidade nas medidas. Utilizando uma solução de H_2SO_4 $0,5$ mol L⁻¹ como eletrólito suporte, obteve-se uma boa repetibilidade nas medidas, mas agitando a solução entre uma medida e outra, como será mostrado mais adiante. O sinal voltamétrico do eletrodo de DDB na presença de BFA em solução de H_2SO_4 $0,5$ mol L⁻¹ pode ser visto na FIGURA 3.3.

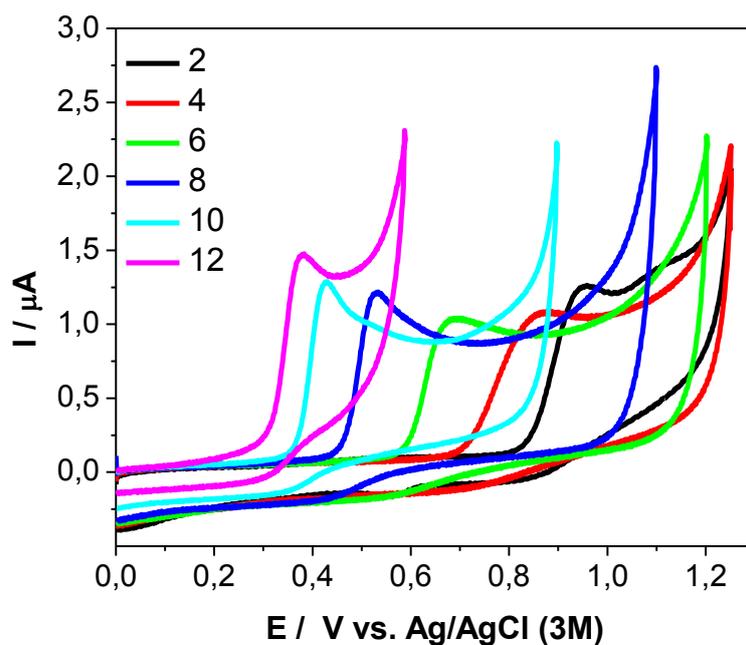


FIGURA 3.2: Voltametrias cíclicas de BFA $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em soluções tampão de fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de diferentes valores de pH sobre eletrodo de DDB. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Dada a maior magnitude do sinal e a maior repetibilidade entre sucessivas medidas, adotou-se H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte.

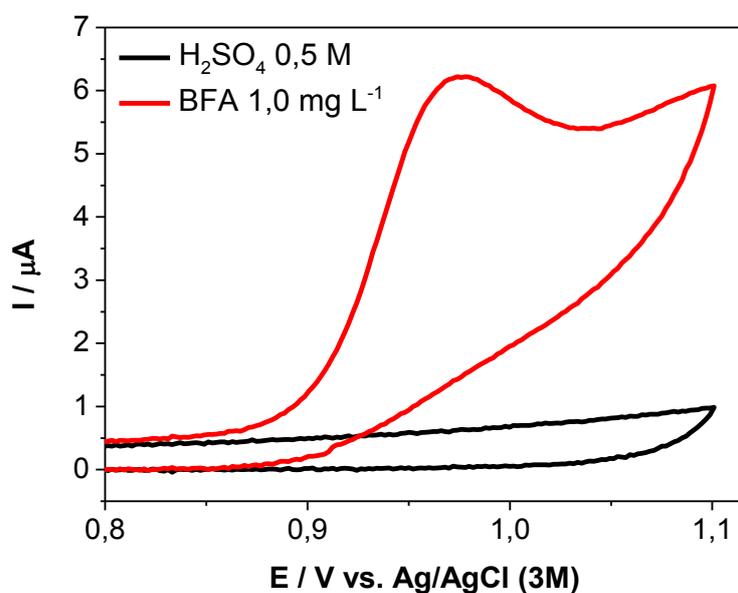


FIGURA 3.3: Voltametria cíclica de BFA $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodo de DDB. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

3.1.3 - EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO DO ELETRODO DE DDB

Como comentado na Introdução (seção 1.3.1), o eletrodo de Ti/DDB tem por característica apresentar terminações de hidrogênio após sua fabricação. Essas terminações podem ser mudadas através de pré-tratamento anódico para terminações de oxigênio, ou através de pré-tratamentos catódicos retornando às terminações de hidrogênio. O estudo do efeito do pré-tratamento foi realizado aplicando densidades de corrente de $\pm 250 \text{ mA cm}^{-2}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O pré-tratamento anódico foi realizado por 60 s, enquanto o catódico foi realizado por 180 s, ou seja, a carga catódica de pré-tratamento era três vezes maior que a carga anódica.

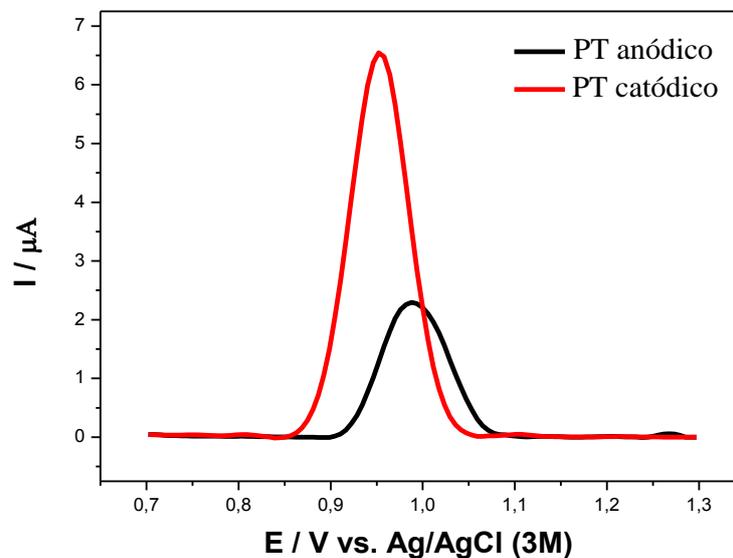


FIGURA 3.4: Efeito dos pré-tratamentos anódico e catódico do eletrodo de DDB no sinal voltamétrico de VDP para uma solução de BFA $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Parâmetros da VDP: $\Delta E = 70 \text{ mV}$, $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$, $t = 3 \text{ ms}$; pré-tratamento anódico: $j = 250 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 60 \text{ s}$; pré-tratamento catódico: $j = -250 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 180 \text{ s}$.

A FIGURA 3.4 mostra o efeito dos pré-tratamentos anódico e catódico, realizados nesta ordem, sobre o perfil voltamétrico de oxidação do BFA obtido por voltametria de pulso diferencial (VPD).

Como é possível concluir analisando a FIGURA 3.4, o pré-tratamento catódico do eletrodo de DDB levou a uma maior sensibilidade de resposta, sendo a

corrente de pico cerca de 2,8 vezes maior que a obtida após o pré-tratamento anódico. Além disso o potencial de pico é deslocado para potenciais menos positivos quando o eletrodo é pré-tratado catodicamente. Deste modo, optou-se por passar a trabalhar com a superfície do eletrodo de DDB pré-tratada catodicamente. Assim, no início de cada dia de trabalho, sempre se realizava um pré-tratamento anódico (250 mA cm^{-2} , 60 s) seguido de um pré-tratamento catódico (-250 mA cm^{-2} , 180 s) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

3.1.4 - OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA VOLTAMETRIA DIFERENCIAL DE PULSO

Os principais parâmetros da VPD consistem na amplitude de pulso (ΔE), na velocidade de varredura (ν) e no tempo de aplicação de pulso (t). Na FIGURA 3.5 é mostrado como o perfil voltamétrico (corrente corrigida pela linha de base) varia em função da amplitude de pulso aplicada, mantendo-se fixo os valores de ν (50 mV s^{-1}) e t (10 ms).

Analisando-se a FIGURA 3.5a, fica claro que o aumento de ΔE provoca um aumento na corrente de pico (I_p) bem como um alargamento do pico, sendo que este último compromete a resolução do pico. É possível observar pela Figura 3.5b que há uma dependência linear entre o valor de I_p e o de ΔE , até 70 mV. A partir deste valor, um aumento no valor de ΔE não resulta em um aumento linear do valor de I_p . Deste modo, escolheu-se fixar o valor de 70 mV para a amplitude de pulso.

A seguir, mantendo fixos os valores de ΔE (70 mV) e t (10 ms), variou-se o valor de ν entre 5 e 80 mV s^{-1} , sendo que os resultados obtidos são mostrados na FIGURA 3.6. Pode-se observar que o aumento da velocidade de varredura leva a um aumento da corrente de pico, além de um alargamento do mesmo. Com base nesses dados, fixou-se o valor de 60 mV s^{-1} para a velocidade de varredura no prosseguimento dos estudos.

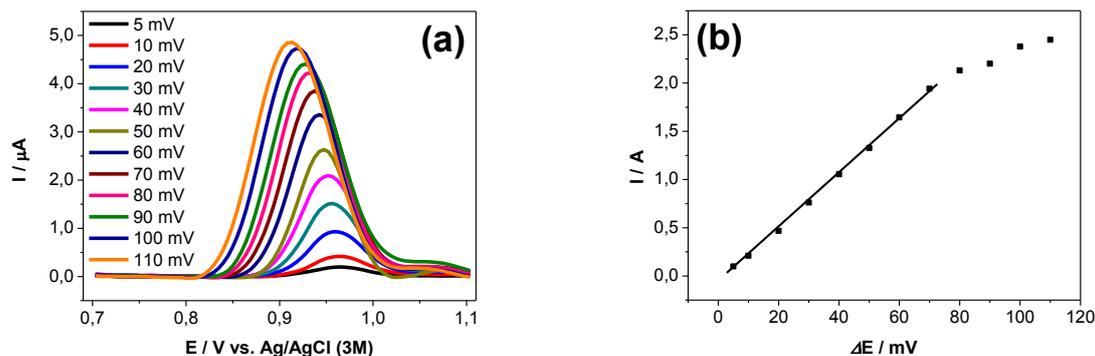


FIGURA 3.5: a) Voltamogramas para diferentes amplitudes de pulso aplicadas, mantendo $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $t = 10 \text{ ms}$, para uma solução de BFA $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. b) Variação do valor da corrente de pico em função da amplitude de pulso (ΔE).

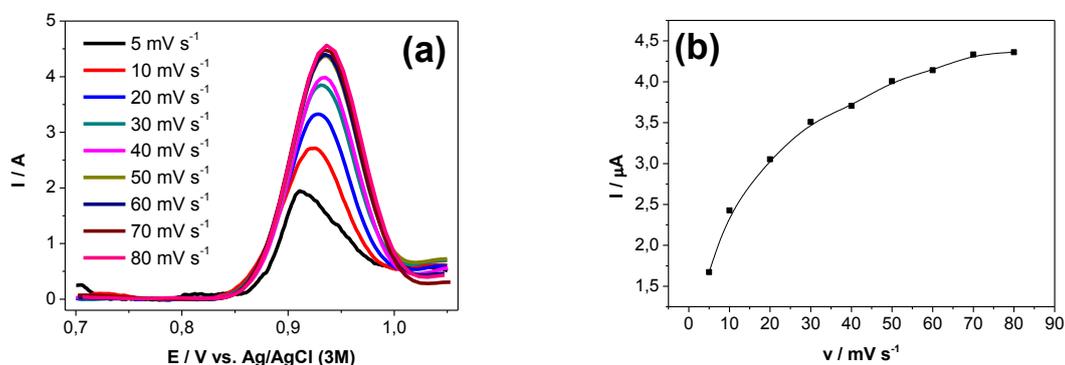


FIGURA 3.6: a) Voltamogramas para diferentes velocidades de varredura aplicadas, mantendo $\Delta E = 70 \text{ mV}$ e $t = 10 \text{ ms}$, para uma solução de BFA $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. b) Variação da corrente de pico em função da velocidade de varredura (ν).

Finalmente, mantendo fixos os valores de ΔE (70 mV) e ν (60 mV s^{-1}), variou-se o tempo de aplicação de pulso, como pode ser observado na FIGURA 3.7a. Analisando-se esta figura, conclui-se que um aumento no valor de t leva a uma diminuição da magnitude da corrente, como explicitamente representado na FIGURA 3.7b. Deste modo concluiu-se que o valor mais apropriado para obtenção dos voltamogramas é $t = 3 \text{ ms}$.

Portanto, para os estudos posteriores, bem como para a construção da curva analítica, utilizou-se as seguintes condições: $\Delta E = 70 \text{ mV}$, $\nu = 60 \text{ mV s}^{-1}$, $t = 3 \text{ ms}$.

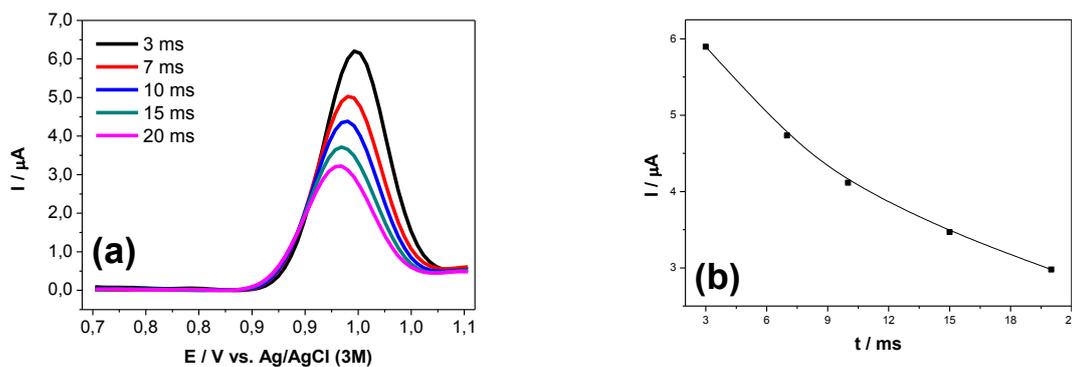


FIGURA 3.7: a) Voltamogramas para diferentes tempos de aplicação de pulso, mantendo $\Delta E = 70$ mV e $\nu = 60$ mV s⁻¹, para uma solução de BFA 1,0 mg L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. b) Variação da corrente de pico em função do tempo de aplicação (t).

3.1.5 - REPETIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE

O teste de repetibilidade foi realizado fazendo-se no mesmo dia 10 medidas seguidas de uma mesma solução de BFA 0,8 mg L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Entre uma medida e outra, a solução foi agitada por 3 min. Já os testes de reprodutibilidade foram realizados em dias e soluções diferentes, realizando um pré-tratamento do eletrodo de DDB antes de cada uma das cinco medidas. A FIGURA 3.8 mostra as voltametrias de pulso diferencial obtidas nos dois testes.

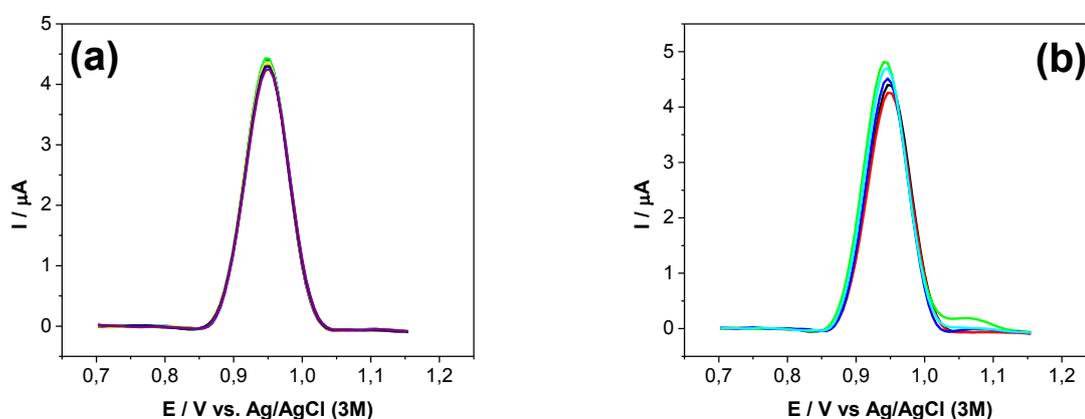


FIGURA 3.8: Testes de repetibilidade (a) e de reprodutibilidade (b), para uma solução de BFA 0,8 mg L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. $\Delta E = 70$ mV, $\nu = 60$ mV s⁻¹ e $t = 3$ ms.

Os desvios padrões tanto de corrente quanto de potencial para os dois testes estão na TABELA 3.1. Os desvios padrões obtidos foram aceitáveis, tanto para

a corrente quanto para o potencial. Assim, pôde-se concluir que o método apresentou boa repetibilidade em 10 medidas e boa reprodutibilidade em 5 medidas

TABELA 3.1: Desvios padrões (S) de corrente e potencial para os testes de repetibilidade (n = 10) e reprodutibilidade (n = 5), para solução de BFA 0,8 mg L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. $\Delta E = 70$ mV, $v = 60$ mV s⁻¹, $t = 3$ ms.

Teste	S (corrente)	S (potencial)
Repetibilidade	1,23 %	0,33 %
Reprodutibilidade	4,04 %	0,28 %

3.1.6 - CURVA ANALÍTICA

A curva analítica foi construída realizando-se medidas voltamétricas diferenciais de pulso para soluções na faixa de concentração de 0,44 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (0,10 mg L⁻¹) a 5,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (1,18 mg L⁻¹). A FIGURA 3.9 mostra os voltamogramas de pulso diferencial obtidos (FIGURA 3.9a), juntamente com a respectiva curva analítica (FIGURA 3.9b). Esta curva mostra uma boa linearidade entre os pontos obtidos na faixa de concentração estudada ($R^2 = 0,999$). Por outro lado, praticamente não ocorre deslocamento de potencial de pico com o aumento da concentração.

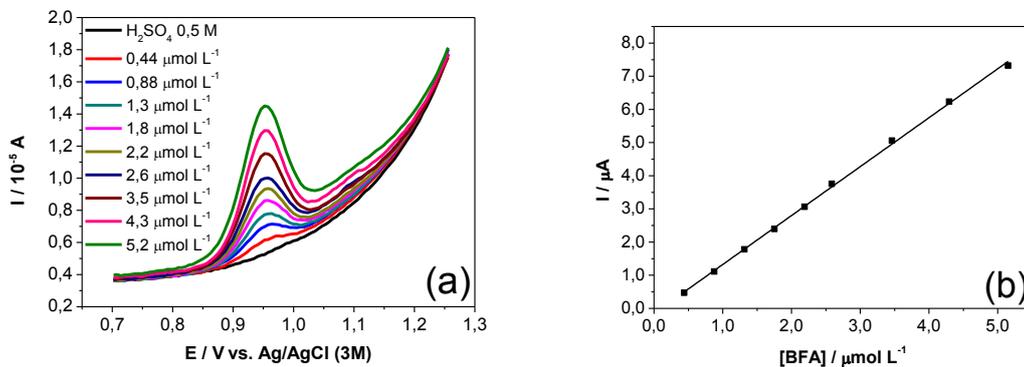


FIGURA 3.9: a) Voltamogramas de pulso diferencial para as diferentes concentrações de BFA na faixa de 0,44 μM (0,10 mg L⁻¹) a 5,2 μM (1,18 mg L⁻¹) ; b) curva analítica. Eletrólito suporte: H₂SO₄ 0,5 M, $\Delta E = 70$ mV, $v = 60$ mV s⁻¹, $t = 3$ ms.

A equação de reta obtida foi:

$$I_p / \mu\text{A} = -0,15 + 1,48 ([\text{BFA}] / \mu\text{mol L}^{-1})$$

Então, a partir do coeficiente angular (b) desta reta e do desvio padrão (S_b) de dez medidas da corrente do branco (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), foram estatisticamente calculados os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) usando as seguintes equações:

$$LD = \frac{3S_b}{b} \qquad LQ = \frac{10S_b}{b}$$

Os valores de LQ e LD obtidos foram $0,71 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,160 \text{ mg L}^{-1}$) e $0,21 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,048 \text{ mg L}^{-1}$), respectivamente. O valor de LD obtido pelo método aqui proposto está acima da maioria dos valores encontrados na literatura para determinação de BFA, como mostra a TABELA 3.2. Entretanto, cabe ressaltar que no método aqui otimizado, o eletrodo é comercial, sem nenhuma modificação (além do pré-tratamento catódico) e extremamente durável, diferentemente do do caso dos demais trabalhos. Nestes, os eletrodos são modificados e, em geral, apresentam baixa durabilidade

TABELA 3.2: Comparação do valor de limite de detecção (LD) obtido neste trabalho para a determinação de BFA e os relatados na literatura.

Trabalho	$LD / \mu\text{mol L}^{-1}$
NOTSU <i>et al.</i> (2002)	1,0
HUANG <i>et al.</i> (2005)	0,0075
HUANG & YANG (2007)	0,006
TU <i>et al.</i> (2009)	0,0075
WANG <i>et al.</i> (2009)	0,038
YIN <i>et al.</i> (2009)	0,010
YIN <i>et al.</i> (2010)	0,05
Este trabalho	0,21

3.1.7 – TESTES DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO

A fim de testar a metodologia desenvolvida, foram preparadas algumas soluções de concentração de BFA dentro da faixa de concentração da curva analítica, usando água purificada (Milli-Q), de torneira e de um lago localizado na

UFSCar; também foi preparada uma solução contendo possíveis intermediários da degradação do BFA visando observar o efeito de possíveis interferentes. A seguir a concentração de BFA nestas soluções foi determinada por VDP usando a curva analítica obtida (vide TABELA 3.3).

No caso da matriz denominada de “mistura” (solução contendo possíveis intermediários da degradação do BFA), primeiramente foram realizadas voltametrias de pulso diferencial de possíveis intermediários do processo de eletrólise como a benzoquinona, a hidroquinona e os ácidos maleico e fumárico (vide FIGURA 3.10). Pela figura é possível notar que os potenciais de oxidação da benzoquinona e da hidroquinona são diferentes do potencial de oxidação para o BFA. Já os ácidos não apresentaram sinal na concentração analisada. Realizou-se então voltametrias diferenciais de pulso para BFA $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ na ausência e presença dos possíveis intermediários de oxidação na concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (20% da concentração do BFA). Finalmente, cabe destacar que, previamente ao seu uso, a água do lago da UFSCar foi filtrada usando-se filtro de $0,45 \mu\text{m}$.

Tabela 3.3: Concentrações de BFA preparadas e obtidas em diferentes matrizes.

Matriz	Adicionado / mg L^{-1}	Encontrado / mg L^{-1}	Encontrado / adicionado
Milli-Q	0,45	0,48	0,94
Milli-Q	0,70	0,71	0,99
Milli-Q	1,00	0,95	1,05
Torneira	0,5	0,51	0,98
Lago	1,00	1,03	1,03
Mistura	0,5	0,48	1,04

A tabela mostra que, nas diversas matrizes analisadas, as concentrações ficaram bem próximas das preparadas, sendo que a relação entre elas ficou entre 0,94 a 1,05, o que indica a ausência de interferência das matrizes.

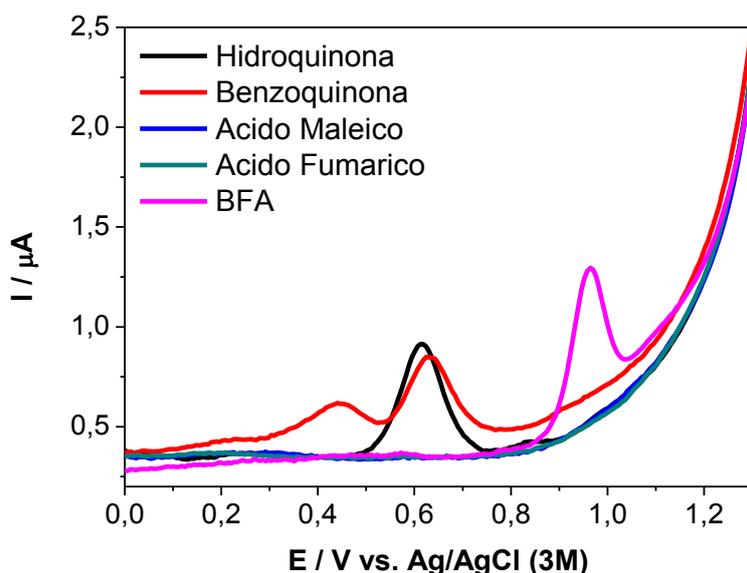


FIGURA 3.10: a) Voltamogramas de pulso diferencial para os diferentes compostos indicados no gráfico, na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $\Delta E = 70 \text{ mV}$, $\nu = 60 \text{ mV s}^{-1}$ e $t = 3 \text{ ms}$.

3.2 - OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO BFA

3.2.1 - DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA E DA DENSIDADE DE CORRENTE LIMITE

Antes do início dos estudos de eletroxidação do BFA, para definir as densidades de corrente a serem utilizadas nos posteriores estudos, determinou-se os coeficientes de transporte de massa (k_m) do reator para as vazões iguais a 1,5, 2,5, 4,0, 5,5 e $7,0 \text{ L min}^{-1}$, sendo esta última a vazão máxima atingida pela bomba utilizada. Para tal, realizou-se cronoamperometrias em fluxo de uma solução de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em Na_2CO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A FIGURA 3.11 mostra as cronoamperometrias realizadas nos diferentes potenciais de célula aplicados para a vazão $7,0 \text{ L min}^{-1}$, bem como os voltamogramas estacionários construídos a partir das correntes registradas após 40 s de polarização e os valores de k_m para as cinco vazões.

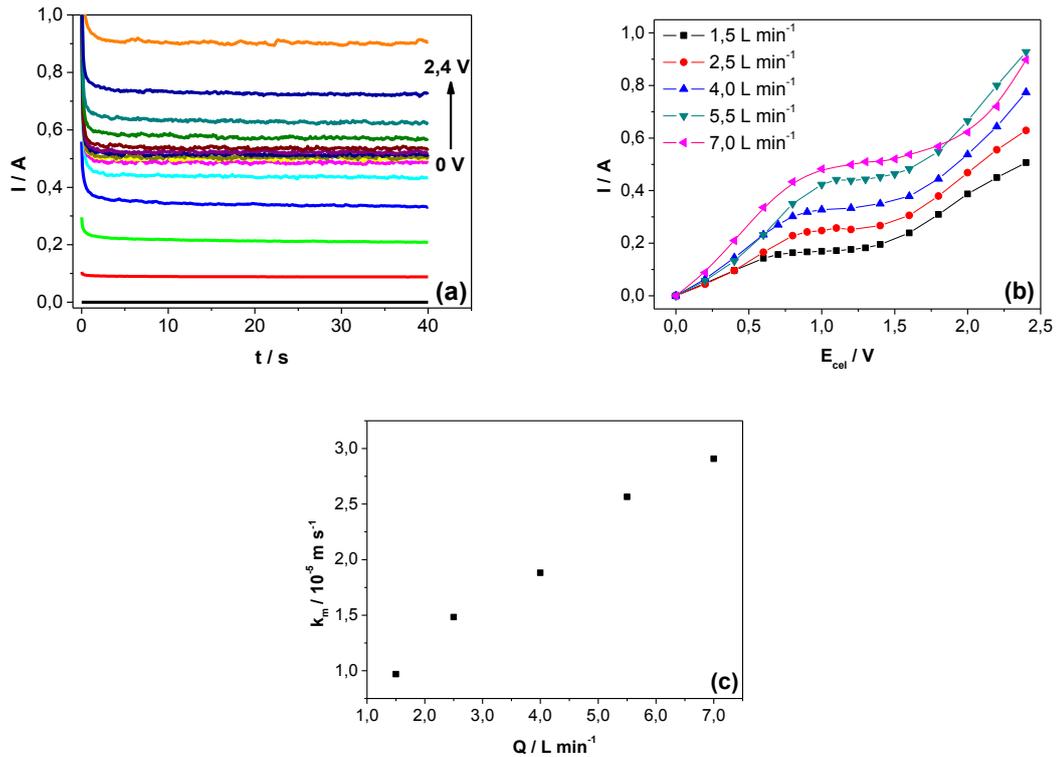


FIGURA 3.11: a) Cronoamperometrias em fluxo (0 - 2,4 V) para a vazão 7,0 L min⁻¹. b) Voltamograma em estado estacionário em diferentes vazões (1,5, 2,5, 4,0, 5,5 e 7,0 L min⁻¹). c) Valor do coeficiente de transporte de massa (k_m) em função da vazão de operação. Condições: solução de $K_4Fe(CN)_6$ 0,05 mol L⁻¹ + $K_3Fe(CN)_6$ 0,1 mol L⁻¹ em Na_2CO_3 0,5 mol L⁻¹; $\theta = 25$ °C.

Na FIGURA 3.11a é possível observar que, para a vazão de 7,0 L min⁻¹, como esperado, um aumento no potencial de célula leva a um aumento na corrente proveniente da oxidação do íon $[Fe(CN)_6]^{4-}$; comportamento semelhante foi obtido para as outras vazões. No início de cada cronoamperograma é observado um valor de corrente alto devido ao carregamento da dupla camada elétrica (corrente capacitiva) e também devido ao excesso de íons $[Fe(CN)_6]^{4-}$ na superfície do eletrodo; mas, imediatamente a corrente passa a decair e, então, se estabiliza. O voltamograma estacionário da FIGURA 3.11b mostra que, próximo do potencial de célula de 1,0 V, a corrente proveniente da oxidação da espécie $[Fe(CN)_6]^{4-}$ não aumenta significativamente com o aumento do potencial, tornando-se praticamente estacionária. Isto ocorre, pois a partir deste potencial aplicado, a concentração de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ chega a zero na superfície do eletrodo. Quando o potencial de célula aplicado ultrapassa o valor de ~1,5 V, a corrente volta a aumentar devido a outro processo, a reação de oxidação da água. A FIGURA 3.11c mostra o aumento do

coeficiente de transporte de massa com a vazão; esses valores de k_m foram calculados, a partir das correntes limites obtidas dos voltamogramas estacionários, utilizando a EQUAÇÃO 17. A TABELA 3.4 mostra os valores da corrente limite (I_{lim}) e os valores de k_m para a oxidação de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em cada uma das vazões investigadas, bem como o valor da densidade de corrente limite (j_{lim}) para a degradação do BFA (DQO inicial medida = 330 mg L^{-1}), calculados usando as equações 17 e 20. Subjacente ao cálculo de j_{lim} para a degradação do BFA está a suposição de que o coeficiente de difusão do BFA é igual ao do íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

TABELA 3.4: Valores de coeficiente de transporte de massa (k_m) e corrente limite (I_{lim}) para oxidação de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, e densidade de corrente limite (j_{lim}) para oxidação de BFA.

Vazão / L min^{-1}	$I_{lim} ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) / \text{A}$	$k_m / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$	$j_{lim} (\text{BFA}) / \text{mA cm}^{-2}$
1,5	0,17	0,97	3,9
2,5	0,26	1,5	5,9
4,0	0,33	1,9	7,5
5,5	0,45	2,6	10
7,0	0,51	2,9	12

Analisando esta tabela, pode-se concluir que o aumento da vazão, na faixa estudada, provoca um significativo aumento no coeficiente de transporte de massa do sistema e, conseqüentemente, na densidade de corrente limite para a oxidação do BFA. Portanto, trabalhando galvanostaticamente com densidades de corrente acima dos valores de j_{lim} observados na tabela para uma determinada vazão, o processo será então controlado por transporte de massa até a superfície do eletrodo, tendo a maior velocidade de degradação possível; trabalhando-se abaixo desta densidade de corrente, o processo será controlado por transferência de carga até que seja atingido um valor de DQO crítica onde a corrente aplicada torna-se a corrente limite do sistema como já explicado na seção 1.5.2. Deste modo, para a análise do efeito das variáveis vazão, temperatura e pH, utilizou-se um valor de densidade de corrente igual a 30 mA cm^{-2} (bem acima dos valores de j_{lim}), para garantir que o regime de oxidação de BFA fosse controlado por transporte de massa, independente da vazão e da temperatura em que fosse realizada a eletrólise.

3.2.2 - EFEITO DA VAZÃO

Uma importante variável do sistema utilizado é a vazão, como comprovado através dos valores de k_m . Assim, para a análise do efeito desta variável sobre a eletroxidação de BFA, utilizou-se densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} . Foram eletrolizadas soluções de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). As figuras 3.12 e 3.13 mostram o decaimento da DQO relativa ($DQO_{\text{rel}} = DQO/DQO_0$) e da absorbância relativa em $\lambda = 276 \text{ nm}$ ($A_{\text{rel}} = A/A_0$), respectivamente, em função da carga utilizada por unidade de volume da solução (Q_{apl}), em três diferentes vazões. A absorbância foi medida em 276 nm porque neste comprimento de onda há significativa influência de anéis aromáticos.

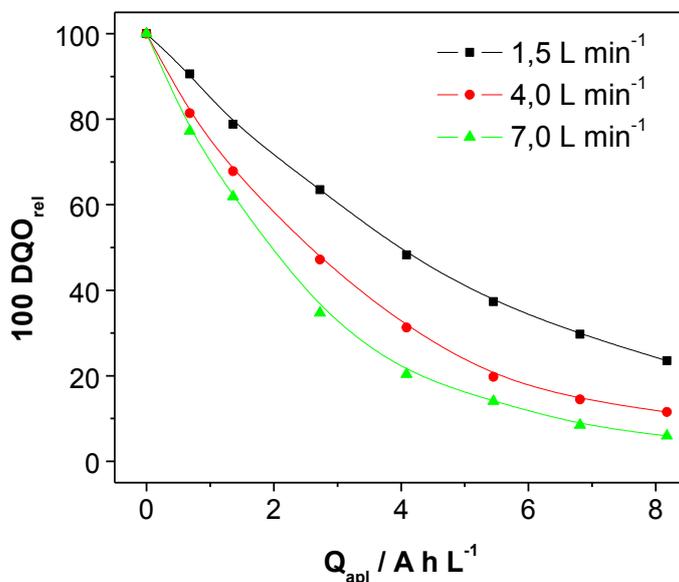


FIGURA 3.12: Decaimento da DQO relativa em função da carga utilizada por unidade de volume de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), para diferentes vazões (indicadas na figura) e $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$.

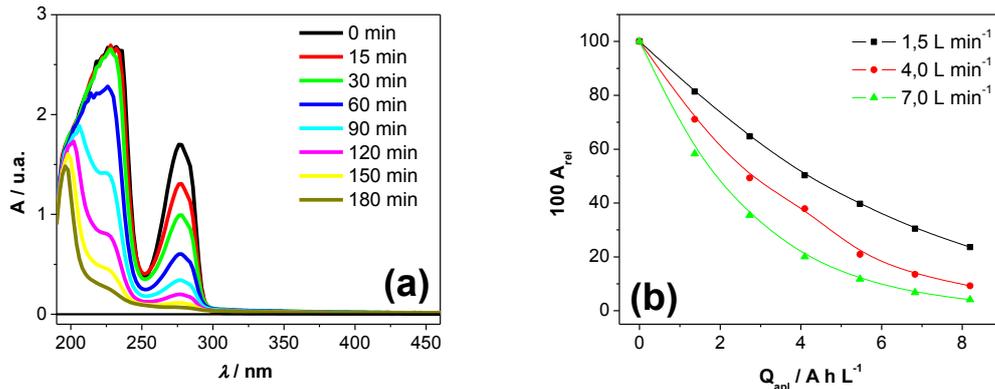


FIGURA 3.13: a) Espectros na região do UV-vis (190 - 460 nm) para alíquotas retiradas ao longo da eletroxidação de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e $\theta = 25$ °C) na vazão 7,0 L min⁻¹ e $j = 30$ mA cm⁻². b) Decaimento da absorbância relativa (em 276 nm) nas três vazões analisadas (indicadas na figura).

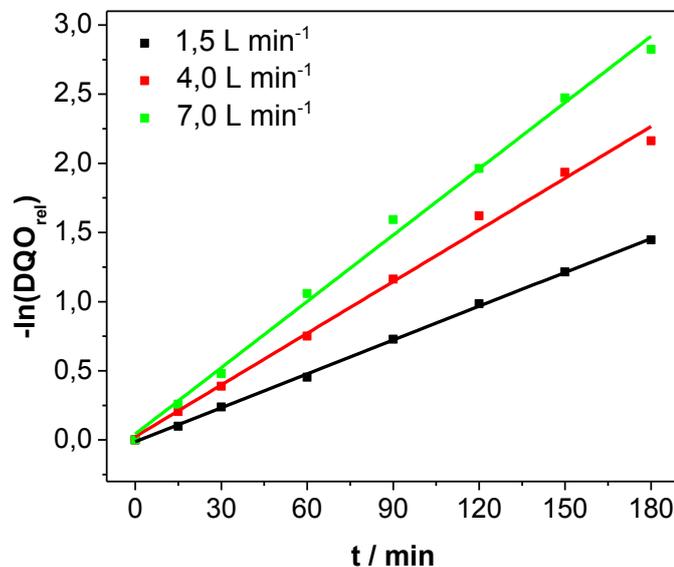


FIGURA 3.14: Gráfico de $-\ln(DQO_{rel})$ em função do tempo de eletrólise para a eletroxidação de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e $\theta = 25$ °C) nas três vazões estudadas (indicadas na figura) e $j = 30$ mA cm⁻².

Conforme pode ser visto na FIGURA 3.14, obteve-se uma boa linearidade de $-\ln(DQO_{rel})$ com o tempo de eletrólise, como é esperado para um processo limitado por transporte de massa. A partir dos valores dos coeficientes angulares das retas, pode-se calcular os valores da constante de velocidade aparente do processo (k_{ap}) para todas as vazões estudadas. A TABELA 3.5 mostra os

valores de k_{ap} e os valores de Q_{75} (carga necessária para remoção de 75% de DQO) obtidos.

TABELA 3.5: Valores de k_{ap} e Q_{75} para as três vazões investigadas – vide figuras 3.13 e 3.14.

Vazão / (L min ⁻¹)	k_{ap} / (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	Q_{75} / (A h L ⁻¹)
1,5	1,4	7,9
4,0	2,1	4,9
7,0	2,7	3,7

Da análise desta tabela, depreende-se que k_{ap} aumenta significativamente com a vazão, quase duplicando de valor. Ao mesmo tempo, Q_{75} diminui consideravelmente, caindo em mais de 50 % quando a vazão é aumentada de 1,5 para 7,0 L min⁻¹. Portanto, para prosseguir as investigações fixou-se a vazão em 7,0 L min⁻¹ devido à maior taxa de oxidação observada.

3.2.3 - EFEITO DA TEMPERATURA

A FIGURA 3.15 mostra o efeito causado pela temperatura da solução na taxa de oxidação da matéria orgânica (FIGURA 3.15a) e na taxa de destruição de anéis aromáticos (FIGURA 3.15b). O aumento da temperatura tem influência positiva em ambos os casos. Isto ocorre, pois, assim como a vazão afeta o coeficiente de transporte de massa, um aumento de temperatura também aumenta o valor de k_m , como mostrado por CAÑIZARES *et al.* (2006), além de aumentar a velocidade da reação entre os radicais hidroxila e a matéria orgânica.

Assim como foi feito no caso do estudo do efeito da vazão, pode-se linearizar as curvas experimentais, supondo decaimento de primeira ordem; os gráficos decorrentes são mostrados na FIGURA 3.16.

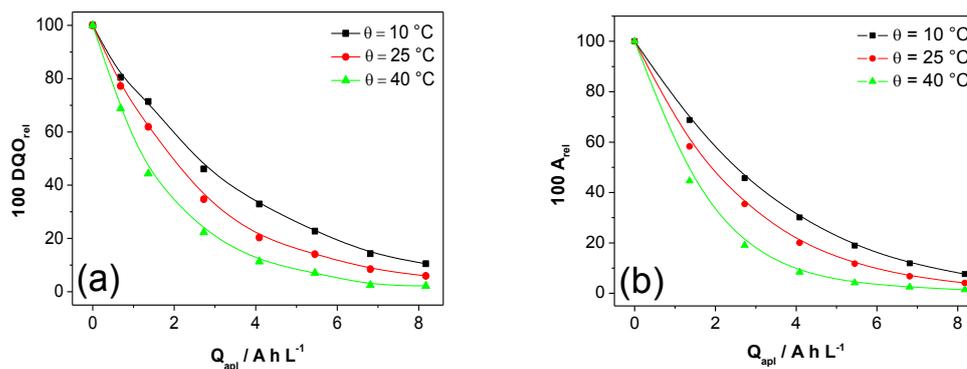


FIGURA 3.15: Decaimento da DQO relativa (a) e da absorvância relativa (b) em função da carga utilizada por unidade de volume de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$) nas três temperaturas estudadas (indicadas na figura), com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ e $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$.

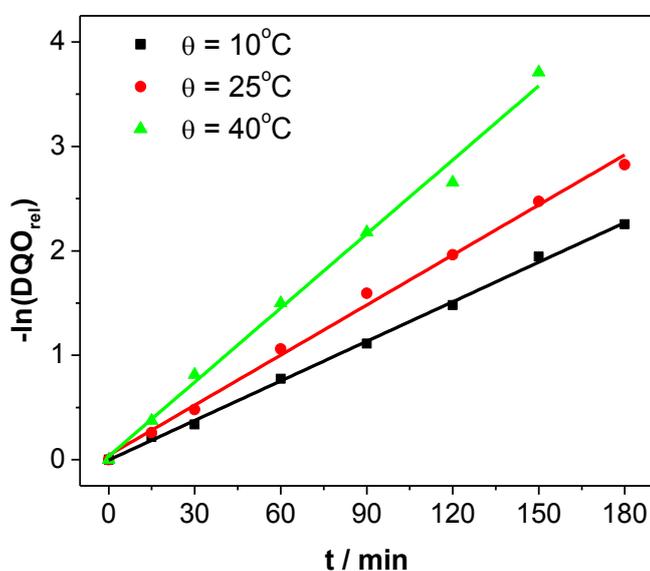


FIGURA 3.16: a) Gráfico de $-\ln(DQO_{rel})$ vs. tempo de eletrólise para a eletroxidação de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$) nas três temperaturas estudadas (indicadas na figura), com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ e $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$.

Conforme pode ser visto na FIGURA 3.16, mais uma vez há uma boa linearidade de $-\ln(DQO_{rel})$ com o tempo de eletrólise, o que permite a obtenção dos valores de k_{ap} . A TABELA 3.6 mostra os valores obtidos para k_{ap} e Q_{80} (carga necessária para remoção de 80 % da DQO). É possível notar que o valor de k_{ap} quase dobra quando a temperatura é aumentada de 10 para 40°C , enquanto Q_{80} cai quase 50 %.

TABELA 3.6: Valores de k_{ap} e Q_{80} para as três temperaturas investigadas – vide figuras 3.15 e 3.16.

$\Theta / ^\circ\text{C}$	$k_{ap} / (10^{-4} \text{ s}^{-1})$	$Q_{80} / (\text{A h L}^{-1})$
10	2,1	6,8
25	2,7	5,3
40	3,9	3,7

Mesmo ciente do efeito positivo do aumento da temperatura, para prosseguir com as investigações das demais variáveis escolheu-se manter a temperatura em 25 °C, buscando condições mais brandas de eletrólise.

3.2.4 – ESTUDO DO EFEITO DO PH

Em muitos estudos, o pH tem se mostrado uma variável importante na degradação de compostos orgânicos. Segundo PANIZZA & CERISOLA (2008), muitos trabalhos relatam efeito de pH na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos, inclusive utilizando DDB, sendo que as diferenças têm sido atribuídas às propriedades químicas do composto; no entanto, os resultados mostrados são contraditórios. Neste mesmo trabalho, PANIZZA & CERISOLA (2008) relatam que a remoção da *DQO* de uma solução contendo vermelho de metila realizada em distintos valores de pH (3, 5 e 7) apresentou a mesma performance. No caso do BFA, MURUGHANANTHAN *et al.* (2008), utilizando eletrodos de DDB, observaram um efeito do pH na mineralização do composto, determinado através de medidas do teor de carbono orgânico total (*COT*), sendo que para pH 6 o processo alcançou a maior velocidade; quanto à concentração de BFA, esta cai mais rapidamente quando se utiliza pH 10. Como destacado anteriormente, o BFA tem dois grupos hidroxila ($pK_a = 9,8$) que em valores de pH próximos de 10 apresentam-se desprotonados; sendo assim, em valores maiores de pH, o BFA se oxida em potenciais menores, ou seja, é mais facilmente oxidado. Para observar o efeito do pH na remoção de *DQO*, foram realizadas eletrólises em três valores de pH (2, 6 e 11). A FIGURA 3.17 mostra como a *DQO* decaiu com o tempo para os valores de pH investigados, bem como o gráfico de $-\ln(DQO_{rel})$ em função do tempo.

Da análise desta figura, depreende-se que o pH exerce pouca ou nenhuma influência na velocidade de oxidação do BFA, como mostrado também pelos valores muito próximos de k_{ap} (TABELA 3.7). Isto reforça a idéia de que, independentemente da espécie presente em solução, a oxidação ocorre dependendo do transporte de massa até a superfície do eletrodo (a uma dada temperatura) como prevê a EQUAÇÃO 25.

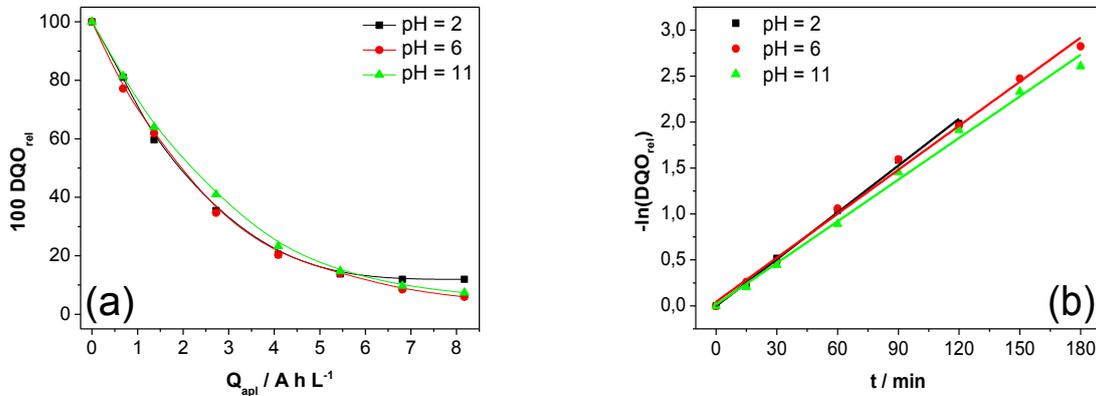


FIGURA 3.17: a) Decaimento da DQO relativa em função da carga utilizada por unidade de volume de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) nos três valores de pH estudados (indicados na figura), com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$ e $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$. b) Correspondente gráfico de $-\ln(DQO_{\text{rel}})$ vs. tempo.

TABELA 3.7: Valores de k_{ap} obtidos para os diferentes valores de pH investigados – vide FIGURA 3.17.

pH	$k_{ap} / (10^{-4} \text{ s}^{-1})$
2	2,8
6	2,7
11	2,5

Este resultado é muito interessante do ponto de vista de aplicação, pois, como discutido por CHEN *et al.* (2006), os efluentes industriais podem ter diferentes valores de pH. Portanto, no caso do BFA, para a remoção de DQO, a aplicação deste método de degradação pode ser realizado para uma extensa faixa de pH sem necessidade de nenhum acerto do pH do efluente. De qualquer modo, para prosseguir as investigações escolheu-se fixar o pH em 6, por este valor estar mais próximo da neutralidade.

3.2.5 - EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE

3.2.5.1 - DECAIMENTO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

A densidade de corrente apresenta forte influência na velocidade do processo, bem como na eficiência e no consumo energético. Para quantificar esse efeito, foram investigados os seguintes valores de j : 6,5, 15 e 30 mA cm⁻², ou seja, valores abaixo (6,5 mA cm⁻²) e acima (15 e 30 mA cm⁻²) do da corrente limite. Na FIGURA 3.18 são mostradas as curvas de decaimento da DQO obtidas para as três densidades de corrente usadas.

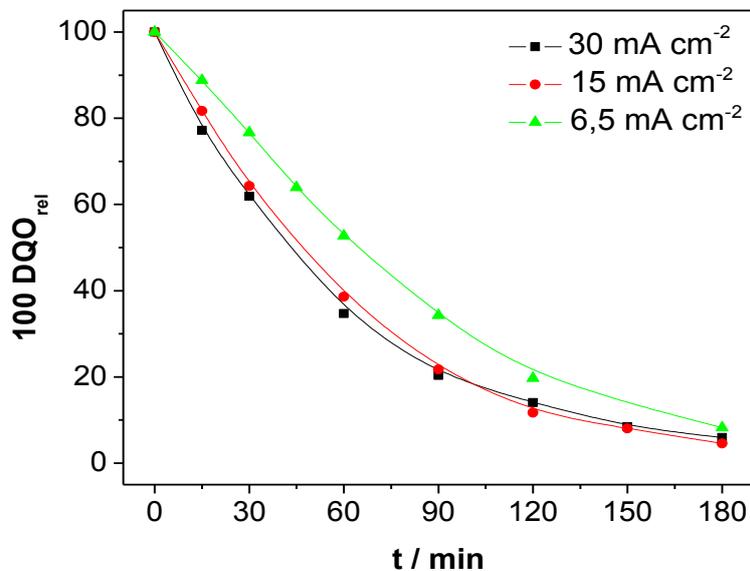


FIGURA 3.18: Decaimento da DQO relativa em função do tempo de eletrólise de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e θ = 25 °C), para diferentes densidades de corrente utilizadas (indicadas na figura), com Q = 7,0 L min⁻¹.

Analisando-se esta figura, é possível notar que para as densidades de corrente de 15 mA cm⁻² e 30 mA cm⁻² o decaimento de DQO_{rel} é praticamente idêntico. Isto ocorre porque, como já comentado, para valores de j acima de 12 mA cm⁻² o processo é limitado por transporte de massa; sendo assim, o aumento da densidade de corrente não implica mais em aumento da taxa de oxidação da matéria orgânica.

Usando a EQUAÇÃO 25, pode-se construir uma curva teórica para o decaimento da DQO relativa e compará-la com as curvas obtidas experimentalmente para as densidades de corrente de 15 e 30 mA cm^{-2} – vide FIGURA 3.19. Conforme pode ser visto nesta figura, obteve-se uma boa concordância entre a curva teórica e os pontos experimentais, o que também é indicado pelos valores obtidos para k_{ap} e k_m – vide Tabela 3.8. Esta boa concordância indica que efetivamente há uma grande semelhança entre os coeficientes de difusão do BFA e do íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, o que fora anteriormente suposto.

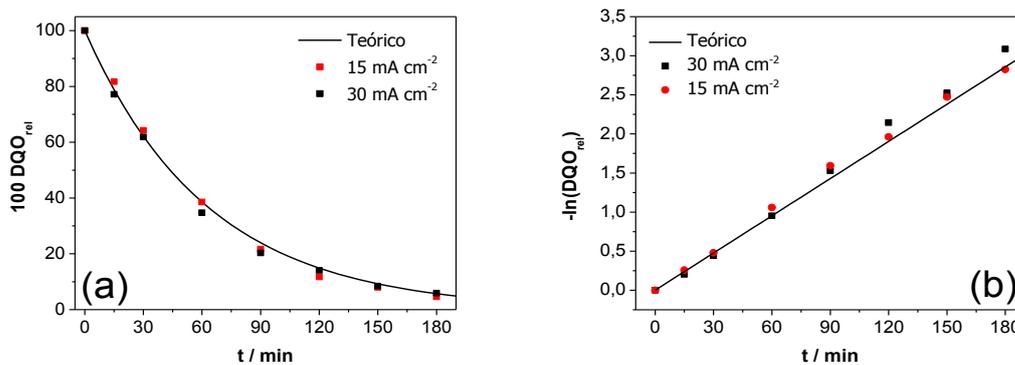


FIGURA 3.19: a) Comparação entre os decaimentos teórico e experimentais da DQO relativa em função do tempo de eletrólise de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25$ $^\circ\text{C}$), para diferentes densidades de corrente utilizadas (indicadas na figura), com $Q = 7,0$ L min^{-1} . b) Correspondentes gráficos de $-\ln(DQO_{\text{rel}})$ vs. tempo.

TABELA 3.8: Valores de k_{ap} e k_m obtidos experimental ($j = 15$ e 30 mA cm^{-2}) e teoricamente (EQUAÇÃO 25) – vide FIGURA 3.19.

$j / (\text{mA cm}^{-2})$	$k_{ap} / (10^{-4} \text{ s}^{-1})$	$k_m / (10^{-5} \text{ s}^{-1})$
15	2,8	3,1
30	2,6	2,9
teórico	2,6	2,9

Já para $j = 6,5$ mA cm^{-2} o processo de degradação é mais lento, quanto comparado às demais densidades de corrente – vide FIGURA 3.18. Isto decorre desta densidade de corrente ser menor que a densidade de corrente limite do sistema. Como pode ser visto nessa figura, inicialmente o decaimento da DQO relativa é linear; portanto, a ordem de decaimento de DQO_{rel} é igual a zero, o que

está de acordo com o modelo discutido na seção 1.5.2. Após a corrente aplicada se igualar à corrente limite, o processo passa a ser governado por transporte de massa, como prevê a EQUAÇÃO 19, ou seja, a ordem de decaimento de DQO_{rel} se torna igual a um. Usando-se as equações 21 e 25, pode-se construir a curva teórica do decaimento de DQO_{rel} para $6,5 \text{ mA cm}^{-2}$. A comparação com os valores experimentais resulta em uma boa concordância, como depreende-se da Figura 3.20.

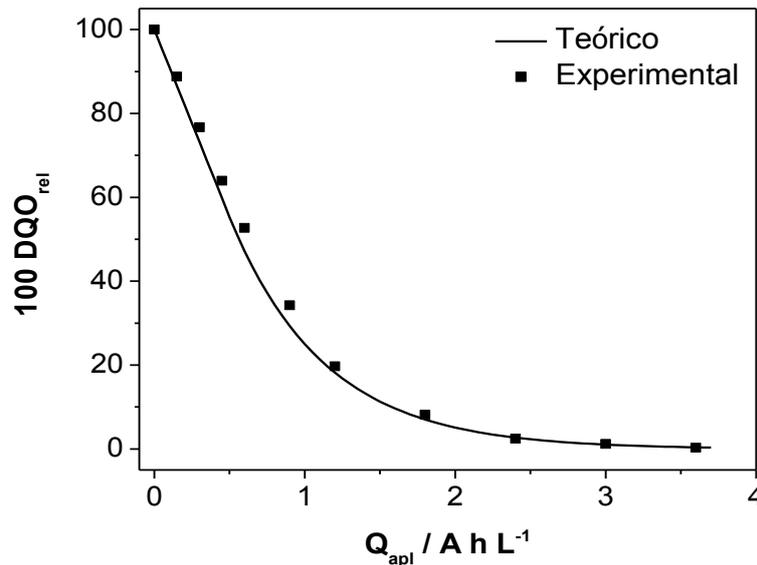


FIGURA 3.20: Comparação entre os decaimentos teórico e experimental da DQO relativa em função da carga por unidade de volume para a eletrólise a $j = 6,5 \text{ mA cm}^{-2}$ de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

Os valores de tempo crítico (t_{cr}) e DQO crítica (DQO_{cr}) teóricos para $6,5 \text{ mA cm}^{-2}$ podem ser calculados pelas equações 22 e 23. Para $\alpha = 0,56$, obtém-se: $DQO_{cr} = 186 \text{ mg L}^{-1}$ e $t_{cr} = 49 \text{ min}$. Portanto, até 49 min de eletrólise tem-se um comportamento característico de transporte de carga; após este tempo, gradualmente o processo passa a ser governado por transporte de massa. Na TABELA 3.9 são mostrados os valores teóricos e experimentais da velocidade do processo de eletrólise antes de 49 min e da sua constante de velocidade após 49 min, podendo-se concluir que há uma boa concordância entre eles.

TABELA 3.9: Valores experimentais e teóricos da velocidade de decaimento da DQO_{rel} (v) antes de 49 min de eletrólise e de k_{ap} após 49 min de eletrólise.

	$v(t < 49 \text{ min}) /$ $(10^{-4} \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$k_{ap}(t > 49 \text{ min}) /$ (10^{-4} s^{-1})
experimental	1,34	2,81
teórico	1,49	2,64

Na FIGURA 3.21 é mostrada uma comparação dos decaimentos de DQO_{rel} em função da carga por unidade de volume para as eletrólises realizadas nas três densidades de corrente ($6,5$, 15 e 30 mA cm^{-2}). Analisando-se este gráfico, fica claro que para $j = 6,5 \text{ mA cm}^{-2}$ é necessária uma carga por unidade de volume muito menor para se atingir 90 % de decaimento de DQO_{rel} ($Q_{90} = 1,7 \text{ A h L}^{-1}$); já para $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q_{90} = 3,0 \text{ A h L}^{-1}$, e para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q_{90} = 6,6 \text{ A h L}^{-1}$. Portanto, no caso das maiores densidades de corrente, grande parte da carga por unidade de volume aplicada é utilizada em processos paralelos ao de interesse, especialmente a reação de desprendimento de oxigênio.

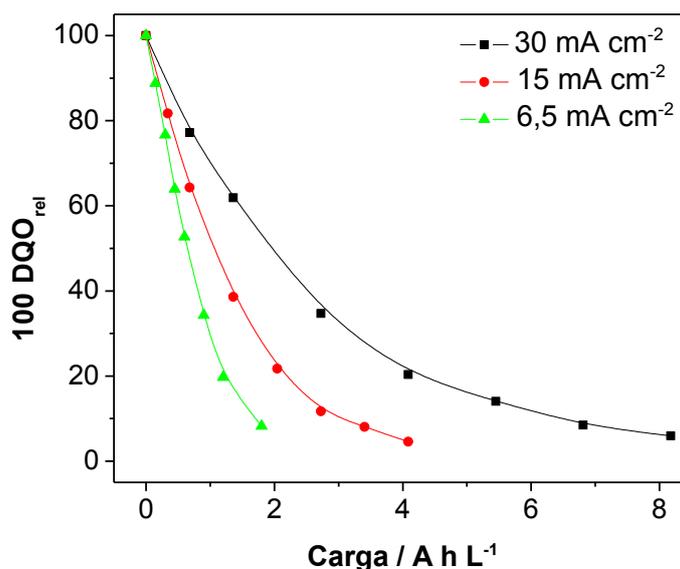


FIGURA 3.21: Comparação entre os decaimentos teórico e experimental da DQO relativa em função da carga por unidade de volume para as eletrólises a distintas densidades de corrente (indicadas na figura) de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

Para avaliar melhor o efeito da densidade de corrente nas eletrólises de BFA, também calculou-se a eficiência instantânea de corrente (Φ_{inst}^e) ao longo do processo para as densidades de corrente utilizadas, segundo a equação:

$$\Phi_{\text{inst}}^e = \left(\frac{FV_R}{8I} \right) \frac{dDQO}{dt} \approx \left(\frac{FV_R}{8I} \right) \frac{DQO_t - DQO_{t+\Delta t}}{\Delta t} \quad \text{Equação 28}$$

Conforme pode-se depreender dos dados apresentados na FIGURA 3.22, quanto maior a densidade de corrente utilizada, menor é a eficiência de corrente. Para $j = 6,5 \text{ mA cm}^{-2}$, é possível observar que na primeira hora de eletrólise o valor de Φ_{inst}^e se mantém bem alto (próximo a 1), passando depois a decair com o tempo. Nesse caso, o valor alto da eficiência instantânea de corrente no início do processo decorre dele ser limitado por transferência de carga, que teoricamente deveria resultar em $\Phi_{\text{inst}}^e = 1$. Isto não é observado provavelmente devido ao consumo de radicais hidroxila por reações paralelas, como a geração de íons persulfato a partir de íons sulfato do eletrólito suporte utilizado. Durante este tempo, praticamente nenhuma carga é perdida para outros processos como a geração de O_2 . Por outro lado, o decaimento na eficiência instantânea de corrente, em todas as densidades de corrente, ocorre devido à diminuição do decaimento de DQO_{rel} ao longo do tempo (vide EQUAÇÃO 28). Utilizando os valores de DQO_{rel} para 90 % de remoção, pode-se calcular os valores da eficiência instantânea média de corrente (Φ_{med}^e). Para $j = 6,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ela foi de 58 %, enquanto que para $j = 15$ e 30 mA cm^{-2} foi de 35 % e 15 %, respectivamente.

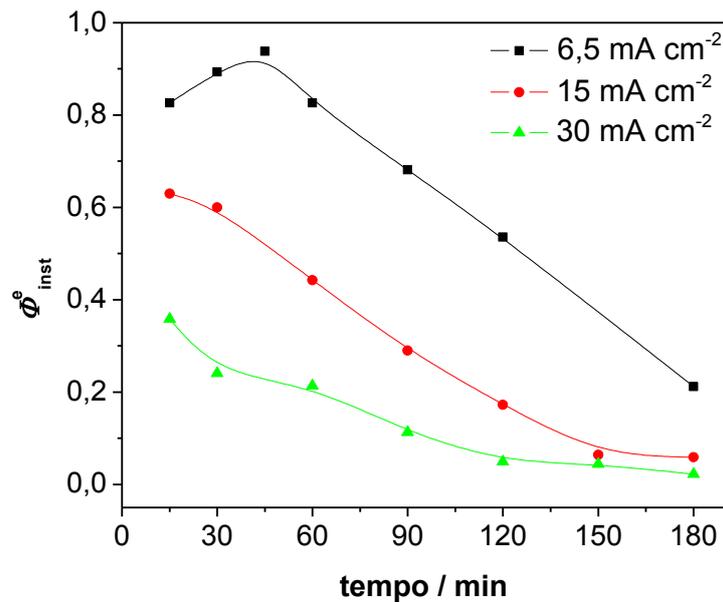


FIGURA 3.22: Eficiência instantânea de corrente (Φ_{inst}^e) em função do tempo de eletrólise a distintas densidades de corrente (indicadas na figura) de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

Outro parâmetro importante é o consumo energético molar em relação à *DQO* consumida (w_m), que pode ser calculado pela seguinte equação:

$$w_m = \frac{4FU_{\text{cel}}}{3,6 \times 10^6 \Phi_{\text{med}}^e} \quad \text{EQUAÇÃO 29}$$

onde F é a constante de Faraday, U_{cel} o potencial de célula médio, que permanece praticamente constante ao longo do processo, como é mostrado na FIGURA 3.23. Para 90% de remoção de *DQO*, os valores de w_m para as densidades de corrente de 6,5, 15 e 30 mA cm^{-2} foram 0,75, 1,4 e $3,8 \text{ kWh mol}^{-1}$, respectivamente. Como observado, o consumo energético molar em relação à *DQO* consumida aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada. Isto ocorre porque, com o aumento de j , aumenta o valor de U_{cel} necessário para manter tal densidade de corrente, como mostrado na FIGURA 3.23, o que implica numa diminuição da eficiência de corrente.

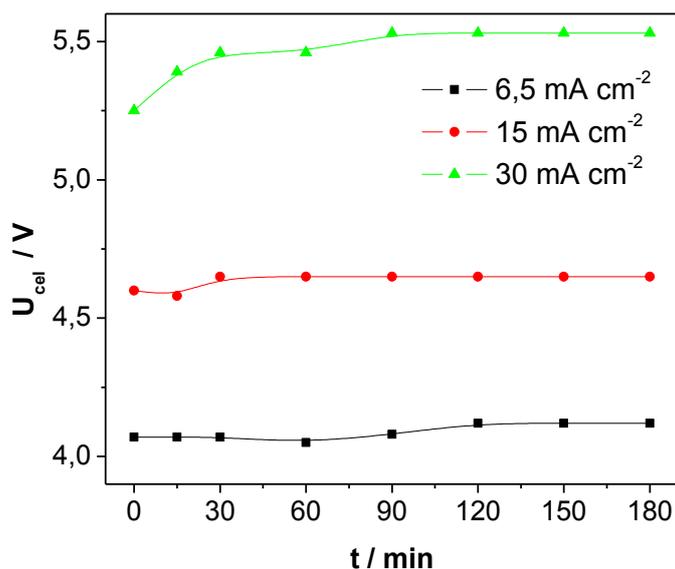


FIGURA 3.23: Potencial de célula (U_{cel}) em função do tempo de eletrólise a distintas densidades de corrente (indicadas na figura) de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

Na TABELA 3.10 estão compilados os valores dos principais parâmetros para as eletrólises realizadas nas três densidades de corrente utilizadas, para 90 % de decaimento de DQO_{rel} . Comparando os resultados entre $j = 6,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$, pode-se concluir que usando a menor densidade de corrente, tem-se uma economia de aproximadamente 46 % em termos de consumo energético médio (com somente cerca de 22 % a mais de tempo de eletrólise). Portanto, em termos de eficiência e economia energética, é recomendável usar a menor densidade de corrente.

TABELA 3.10: Valores de densidades de correntes e respectivos valores de t_{90} , Q_{90} , eficiência de corrente média e consumo energético médio.

$j / (\text{mA cm}^{-2})$	t_{90} / min	$Q_{90} / (\text{A h L}^{-1})$	Φ_{med}^e	$w_m / (\text{kW h mol}^{-1})$
6,5	172	1,7	0,58	0,75
15	134	3,0	0,35	1,4
30	144	6,6	0,15	3,8

3.2.5.2 - DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE BISFENOL A

A concentração de BFA ao longo das eletrólises realizadas nas diferentes densidades de corrente foi determinada pelo método eletroanalítico desenvolvido (seção 3.1), após diluições adequadas em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ das alíquotas retiradas do reator.

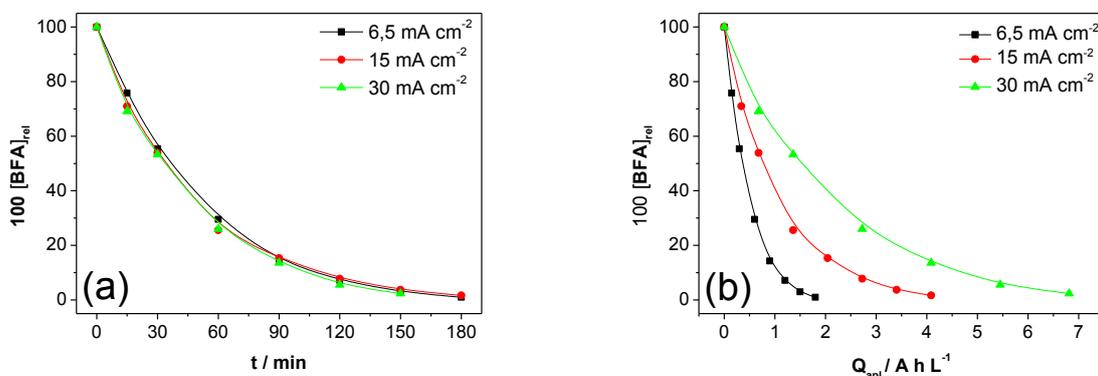


FIGURA 3.24: Decaimento de $[BFA]_{rel}$ em função do tempo (a) e da carga por unidade de volume (b) para eletrólise a distintas densidades de corrente (indicadas na figura) de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

As correspondentes curvas de decaimento da concentração relativa de BFA ($[BFA]_{rel} = [BFA]/[BFA]_0$) em função do tempo de eletrólise e da carga por unidade de volume são mostradas na FIGURA 3.24.. Analisando-se a FIGURA 3.24a, conclui-se que a densidade de corrente não influi no decaimento da concentração de BFA com o tempo de eletrólise. Entretanto, quando se analisa o comportamento em função da carga por unidade de volume (FIGURA 3.24b), observa-se que, similarmente ao que ocorre com o decaimento da *DQO*, a carga por unidade de volume para remoção de BFA aumenta com a densidade de corrente. A partir dos gráficos de $-\ln[BFA]_{rel}$ vs. tempo de eletrólise (FIGURA 3.25), fica claro que a degradação eletroquímica do BFA segue uma cinética de primeira ordem, o que é esperado para processos limitados por transporte de massa. Os valores de k_{ap} , calculados a partir dos coeficientes angulares desses gráficos, estão bastante próximos um do outro (vide TABELA 3.11); isto significa que a velocidade de

degradação do BFA independente da densidade de corrente aplicada, o que já podia inferido da análise da FIGURA 3.24a.

No caso da eletrólise aplicando a menor densidade de corrente ($6,5 \text{ mA cm}^{-2}$), após 3 h de eletrólise a concentração de BFA era de somente cerca de $2,2 \text{ mg L}^{-1}$. Após 6 h de eletrólise, nenhum sinal de BFA foi observado.

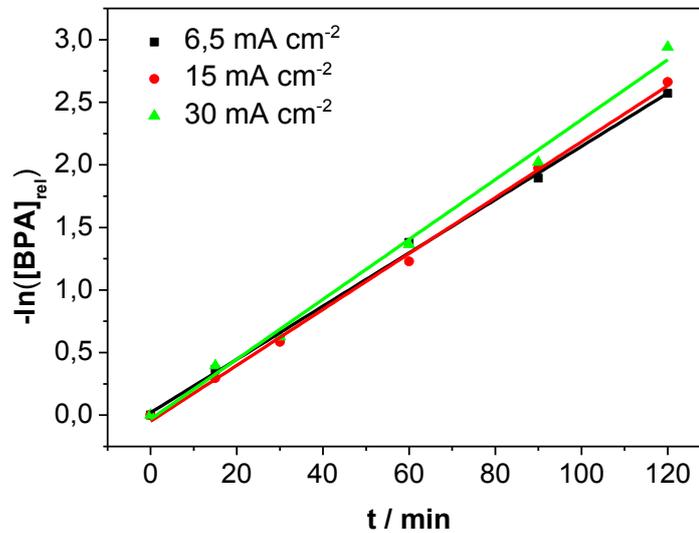


FIGURA 3.25: a) Gráficos de $-\ln[\text{BFA}]_{\text{rel}}$ em função do tempo de eletrólise a distintas densidades de corrente (indicadas na figura) de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

TABELA 3.11: Valores de carga necessária para remoção de 90 % da concentração de BFA ($Q_{90[\text{BFA}]}$) para eletrólises de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) a distintas densidades de corrente, com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$

$j / (\text{mA cm}^{-2})$	$Q_{90[\text{BFA}]} / (\text{A h L}^{-1})$	$k_{\text{ap}} / (10^{-4} \text{ s}^{-1})$
6,5	1,1	3,5
15	2,5	3,7
30	4,7	4,0

3.2.6 - EFEITO DO MATERIAL DE ELETRODO

Como já discutido anteriormente, o material de eletrodo exerce importante influência na eletroxidação de compostos orgânicos, devido a seus diferentes mecanismos de oxidação, além de parâmetros como janela de potencial e

interação entre as espécies provenientes da reação de oxidação da água e o material de eletrodo. Assim, visando comparar desempenho com o do Nb/DDB, foram realizados experimentos com dois outros tipos de anodo: dióxido de chumbo (Ti-Pt/ β -PbO₂), preparado no próprio laboratório por eletrodeposição – vide seção 2.2, e um anodo dimensionalmente estável comercialmente disponível (TiRuO₂). Assim, foram realizadas eletrólises com esses eletrodos nas mesmas condições usadas com o eletrodo de Nb/DDB, para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$. Comparações entre os resultados obtidos para o decaimento de DQO_{rel} e de A_{rel} (em 276 nm) podem ser observadas na FIGURA 3.26.

Análise desta figura permite concluir que o eletrodo de Nb/DDB apresenta desempenho superior ao dos outros eletrodos. Para uma carga de 8,17 A h L⁻¹, o eletrodo de Nb/DDB mostrou o maior decaimento de DQO_{rel} (94 %) – FIGURA 3.26a. O eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO₂ foi capaz de oxidar boa parte da carga orgânica, no entanto para a mesma carga por unidade de volume a remoção de DQO_{rel} foi de somente cerca de 56 %. Já o eletrodo de RuTiO₂ mostrou-se muito inferior aos demais, removendo apenas 9 % da DQO_{rel} . Esta mesma tendência é observada quando se analisa a remoção da absorbância relativa em 276 nm. Estes resultados ocorrem devido ao diferente mecanismo de oxidação dos distintos materiais de eletrodos, e também devido aos diferentes valores de potencial de desprendimento de O₂, como mostrado na FIGURA 1.4.

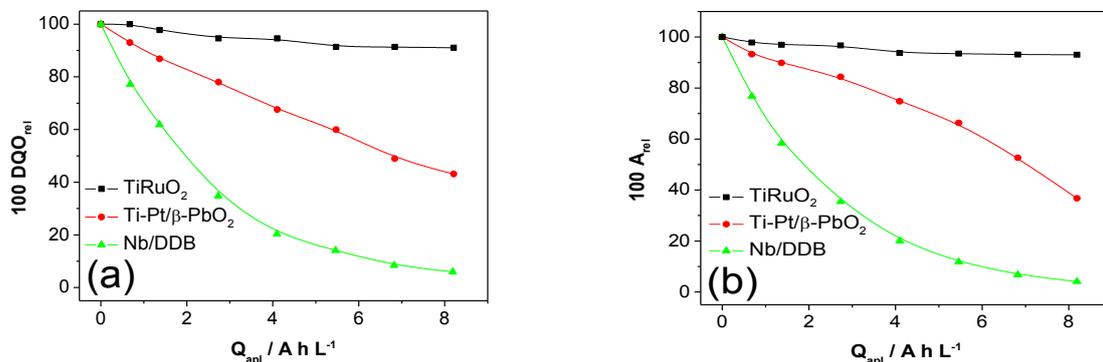


FIGURA 3.26: Decaimento de DQO_{rel} e de A_{rel} em função da carga por unidade de volume para eletrólise com distintos eletrodos (indicados na figura) de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), com $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

Cabe ressaltar que a solução eletrolisada utilizando o eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO₂ adquiriu coloração marrom intensa ao longo do experimento, sendo que esta coloração permaneceu até o final do mesmo (após passagem de 8,17 A h L⁻¹), o que não foi observado a olho nu em nenhum caso para as eletrólises realizadas com o Nb/DDB. Segundo MURUGANANTHAN *et al.* (2008), na rota de degradação do BFA está presente a p-benzoquinona, que caracteriza-se por uma forte coloração marrom. Tal molécula apresenta absorção na região de 245 nm e 285 nm e também absorção na região do visível (435 nm). Assim, uma possibilidade é acompanhar o comportamento da absorbância em 300 nm e 435 nm para os eletrodos de Nb/DDB e Ti-Pt/ β -PbO₂, sendo que o eventual aumento destas bandas poderá evidenciar a formação de intermediários fenólicos como a p-benzoquinona. Isso foi feito, conforme mostrado na FIGURA 3.27.

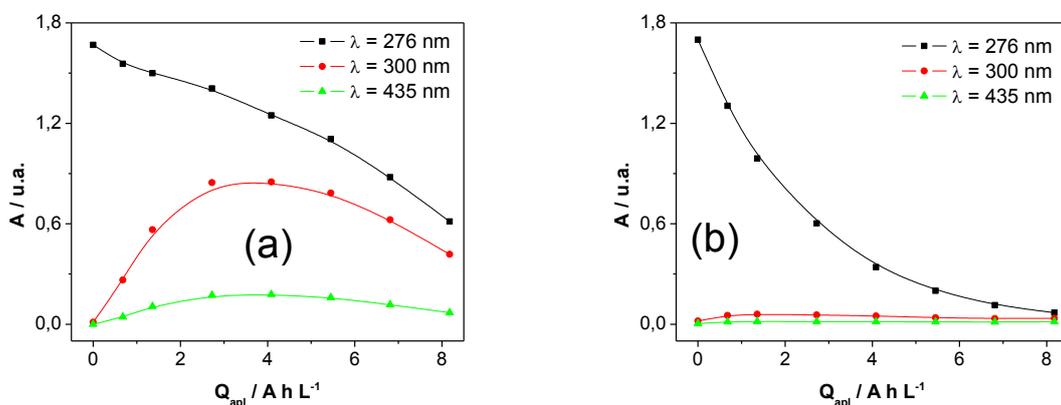


FIGURA 3.27: a) Decaimento da absorbância em três comprimentos de onda (indicados na figura) em função da carga por unidade de volume para eletrólise de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e $\theta = 25$ °C), com $j = 30$ mA cm⁻² e $Q = 7,0$ L min⁻¹. Eletrodo: a) Ti-Pt/ β -PbO₂; b) Nb/DDB.

Conforme pode ser visto na FIGURA 3.27a, para o eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO₂, as absorbâncias em 300 nm e em 435 nm aumentam consideravelmente quando comparadas às obtidas para o eletrodo de Nb/DDB, que permanecem praticamente constantes e bem baixas. Isso indica que, no caso do eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO₂ ocorre um acúmulo de compostos intermediários, o que sugere uma oxidação seletiva. Já no caso do eletrodo de Nb/DDB, não ocorre acúmulo de intermediários, visto que independente da espécie presente na solução, a matéria orgânica é diretamente oxidada devido ao alto poder de oxidação dos radicais

hidroxila gerados na superfície do eletrodo. Portanto, esses dados claramente indicam mecanismos distintos de degradação do BFA em cada um desses eletrodos.

Adicionalmente, pode-se comparar as eficiências instantâneas de corrente (Φ_{inst}^e) para a eletrólise de BFA usando os três eletrodos. Esses dados são mostrados na FIGURA 3.28.

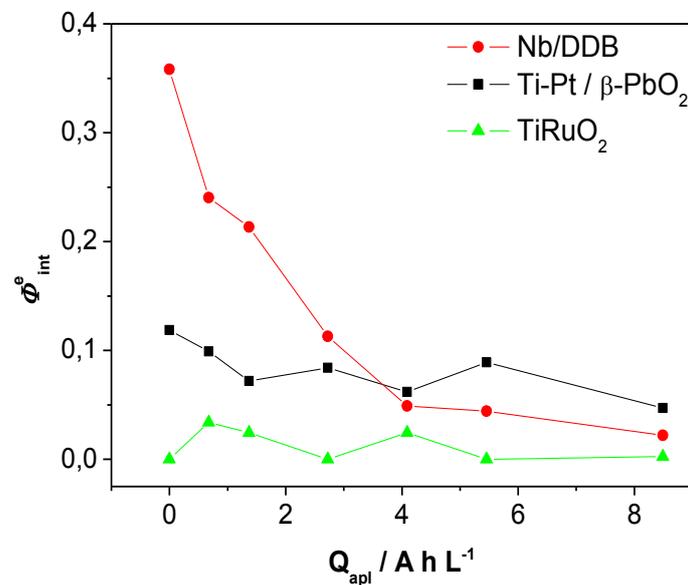


FIGURA 3.28: Eficiência de corrente instantânea (Φ_{inst}^e) em função da carga por unidade de volume para os três eletrodos utilizados (indicados na figura) na eletrólise de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), com $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

A análise desta figura permite concluir que, para cargas por unidade de volume inferiores a 4 A h L^{-1} , a eficiência de corrente para o eletrodo de Nb/DDB é maior que a para os demais eletrodos. Para valores maiores de carga por unidade de volume, o eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO₂ apresentou maior eficiência de corrente. Isto ocorre porque, após a passagem desta carga por unidade de volume, o valor da DQO para o eletrodo de Nb/DDB já está próximo de 20 % do da DQO inicial, enquanto que para o eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO₂ o valor da DQO ainda é cerca de 70 % do da DQO inicial; assim, os valores de ΔDQO usados na EQUAÇÃO 28 são maiores para a eletrólise usando Ti-Pt/ β -PbO₂ do que para a eletrólise usando o Nb/DDB. Finalmente, cabe destacar que o eletrodo de TiRuO₂ apresenta valores de Φ_{inst}^e bem próximas de zero ao longo de todo o experimento, uma consequência do seu baixíssimo poder de oxidação.

3.2.7 - ELETROXIDAÇÃO NA PRESENÇA DE ÍONS CLORETO

Conforme destacado na Introdução (seção 1.5.1.3), a oxidação de compostos orgânicos também pode ocorrer através de espécies oxidantes geradas *in situ* eletroquimicamente, como, por exemplo, cloro ativo (Cl_2 , HOCl , OCl^-) eletrogerado em decorrência da oxidação de íons cloreto presentes em solução. Assim, para o eletrodo de Nb/DDB, foi investigado o efeito da densidade de corrente sobre o decaimento da DQO_{rel} relativa para eletroxidação de BFA na presença de íons cloreto em solução de pH 6. Posteriormente também foi investigado o efeito do material de eletrodo, como apresentado a seguir.

3.2.7.1 - ELETRODO DE Nb/DDB: EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE

O efeito da densidade de corrente foi analisado para um valor abaixo de j_{lim} ($6,5 \text{ mA cm}^{-2}$) e um acima (30 mA cm^{-2}), para NaCl ($1,5 \text{ g L}^{-1}$) adicionado à solução. Os decaimentos de DQO_{rel} em função do tempo de eletrólise e da carga por unidade de volume, na presença e ausência de NaCl em solução, são mostrados na FIGURA 3.29 para as duas densidades de corrente investigadas usando o eletrodo de Nb/DDB.

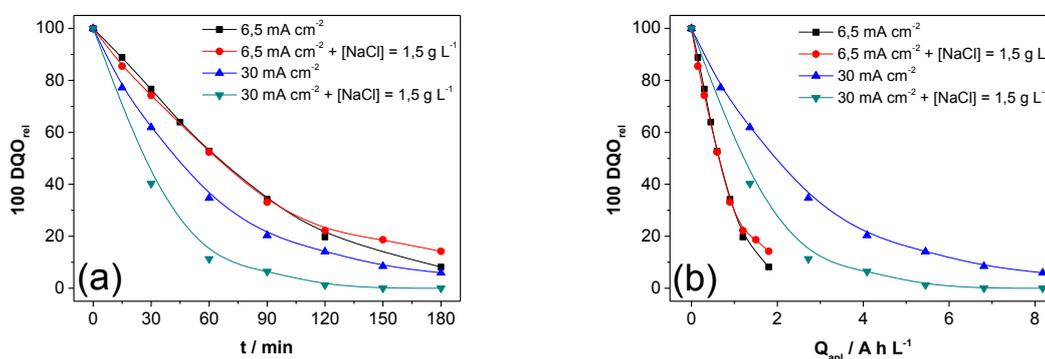
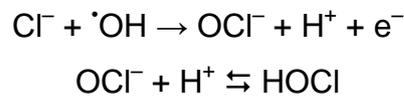


FIGURA 3.29: Decaimento de DQO_{rel} em função do tempo (a) e da carga por unidade de volume (b) para duas densidades de corrente (indicadas na figura) para eletrólise de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) na presença e na ausência de NaCl ($1,5 \text{ g L}^{-1}$), com $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

Conforme pode ser depreendido de análise da FIGURA 3.29a, só ocorreu um efeito positivo na velocidade de oxidação da matéria orgânica com a

adição de íons cloreto à solução quando se usou a densidade de corrente alta (30 mA cm⁻²). Como comentado na seção 1.5.1.3, em pH próximo de 6, o íon hipoclorito (OCl⁻) e o ácido hipocloroso (HOCl) são as espécies de cloro ativo predominantes em solução. No eletrodo de Nb/DDB, os radicais hidroxila são usados para gerar cloro ativo segundo o seguinte mecanismo (CAÑIZARES *et al.*, 2009):



Para remoção de 90 % da DQO, o tempo de eletrólise necessário foi de aproximadamente 72 min (3,3 A h L⁻¹), o que corresponde a cerca da metade da carga por unidade de volume necessária na eletrólise sem adição de íons cloreto (~144 min, ou 6,5 A h L⁻¹). No entanto, quando a eletrólise é realizada na densidade de corrente de 6,5 mA cm⁻², a presença de íons cloreto não leva a nenhuma melhora significativa de desempenho. Na realidade, para $j = 6,5 \text{ mA cm}^{-2}$, conforme pode ser depreendido de análise da FIGURA 3.29, um maior decaimento da DQO foi obtido na ausência de NaCl. Entretanto, quando as duas melhores condições de eletrólise (6,5 mA cm⁻² na ausência de NaCl e 30 mA cm⁻² na presença de NaCl) são comparadas, pode-se observar que embora o tempo de eletrólise para a decaimento de 90 % da DQO tenha diminuído em 68% na presença de NaCl, para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ – vide FIGURA 3.29a, a carga por unidade de volume necessária ainda é cerca de 50 % maior que a aplicada na ausência de NaCl, para $j = 6,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Isto pode ser melhor analisado ressaltando que para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ na presença de íons cloreto, a eficiência de corrente média até a redução de 90% da DQO foi de aproximadamente 0,34, enquanto que, para $j = 6,5 \text{ mA cm}^{-2}$ na ausência de íons cloreto, a eficiência de corrente média foi de 0,58. Portanto, claramente, em termos de eficiência de corrente, a melhor condição para eletroxidação de BFA ainda seria $j = 6,5 \text{ mA cm}^{-2}$ sem adição de NaCl à solução.

A efetiva eletrogeração de cloro ativo usando-se o eletrodo de Nb/DDB em solução de NaCl 1,50 mg L⁻¹ foi investigada fazendo-se determinações de cloro total. Os dados obtidos são exibidos na FIGURA 3.30, que mostra a concentração de cloro total, expressa como [Cl₂] em mg L⁻¹, em função do tempo de eletrólise e da carga por unidade de volume, na ausência e na presença de BFA, para as densidades de corrente de 6,5 e 30 mA cm⁻². Na ausência de BFA, em ambas as

densidades de corrente ocorre produção de cloro ativo, sendo que usando-se $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ houve uma maior produção chegando até a 200 mg L^{-1} . No entanto, após certo tempo de eletrólise, a concentração de cloro ativo decaí. Possíveis explicações para este fenômeno podem ser a reação de cloro ativo com espécies reativas de oxigênio, como, por exemplo, H_2O_2 ou até mesmo radicais hidroxila, dando origem a espécies altamente oxidadas tais como ClO_2 , ClO_3^- ou ClO_4^- , conforme discutido por BERGMANN *et al.* (2007, 2009) e CANIZARES *et al.* (2009). Na presença de BFA, observa-se uma concentração menor de cloro ativo, o que sugere o seu consumo pela matéria orgânica. Em ambos os casos, a concentração de cloro ativo se mantém bastante baixa na parte inicial da eletrólise (até cerca de $1,0 \text{ A h L}^{-1}$), passando a aumentar em seguida, o que sugere que a oxidação da matéria orgânica pelo cloro ativo ocorre prontamente nos primeiros minutos de eletrólise. Para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, a concentração de cloro ativo diminui novamente após certo tempo de eletrólise, evidenciando a formação das espécies mais oxidadas de cloro.

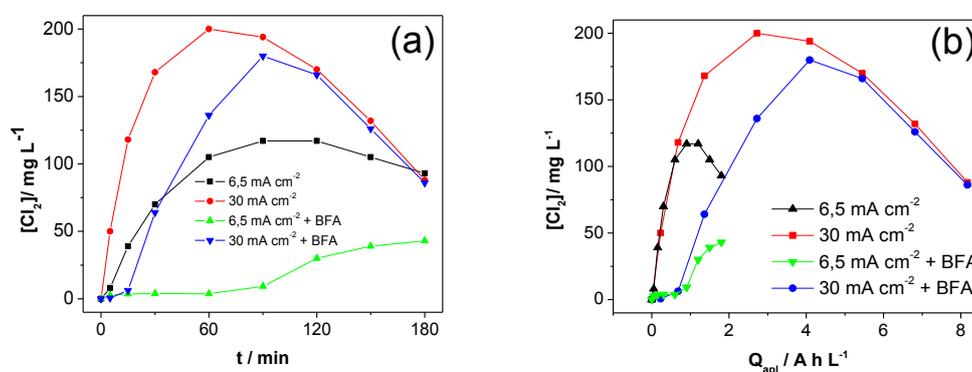


FIGURA 3.30: Perfil da concentração de cloro ativo em função do tempo e da carga por unidade de volume para eletrólises a diferentes densidades de carga (indicadas na figura) de soluções de $\text{NaCl } 1,5 \text{ g L}^{-1}$ em $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) na presença e na ausência de BFA 150 mg L^{-1} , com $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

Uma possível explicação para o desempenho semelhante de remoção de DQO na presença e ausência de cloreto, para a densidade de corrente de $6,5 \text{ mA cm}^{-2}$, pode ser o fato de os radicais hidroxila produzidos serem utilizados apenas para produção de espécies de cloro ativo. Isto parece fazer sentido, pois a concentração de Cl^- na solução é cerca de 40 vezes maior que a concentração inicial de BFA; portanto, poucas moléculas orgânicas teriam acesso aos radicais hidroxila formados, os quais seriam totalmente consumidos pela reação com íons Cl^- e até mesmo por espécies de cloro ativo já eletrogeradas. Sendo assim, a matéria

orgânica seria oxidada unicamente pelas espécies de cloro ativo eletrogeradas. Isto também pode explicar o pior desempenho no final da eletrólise quando a solução contém íons cloreto. Isto pode ocorrer em função da formação de espécies organocloradas que não são adicionalmente oxidadas pelas espécies de cloro ativo, acarretando em um decaimento mais lento da *DQO*.

Além do trabalho de KORSHIN *et al.* (2006) e BOSCOLETTO *et al.* (1994) que relatam o tratamento eletroquímico na presença de Cl^- já comentados anteriormente, alguns outros trabalhos relatam a cloração de BFA. Segundo YAMAMOTO & YASUHARA (2002), que realizaram um estudo da cloração do BFA utilizando hipoclorito de sódio, este processo promove a formação de espécies organocloradas contendo desde um até dois átomos de cloro em cada um dos anéis fenólicos constituintes da molécula do BFA. Com o decorrer do tempo, ocorre a formação de compostos clorados de pesos moleculares menores. Já HU *et al.* (2002) relatam ter encontrado 11 subprodutos clorados, na reação entre BFA e hipoclorito de sódio. Além disso, segundo estes autores, após tratamento de 60 min a atividade estrogênica aumentou 24 vezes em relação à da solução de BFA inicial. Portanto, mesmo considerando que quando se usa $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ a eletrólise na presença de cloreto apresenta decaimento de *DQO* bem mais rápido, são necessários mais estudos envolvendo a identificação de possíveis intermediários clorados, visto que o método da *DQO* não leva necessariamente à total mineralização de compostos orgânicos.

3.2.7.2 - EFEITO DO MATERIAL DE ELETRODO

Embora, na presença de cloro ativo, em princípio a oxidação da matéria orgânica decorra em grande parte de reação com espécies de cloro ativo, o material de eletrodo sobre o qual ele é gerado pode apresentar forte influência. Assim, na presença de NaCl em solução, também foram realizadas eletrólises usando eletrodos de Ti-Pt/ β -PbO₂ e TiRuO₂. A Figura 3.31 apresenta o desempenho dos três eletrodos investigados no consumo da *DQO* da solução de BFA, na presença de NaCl na solução.

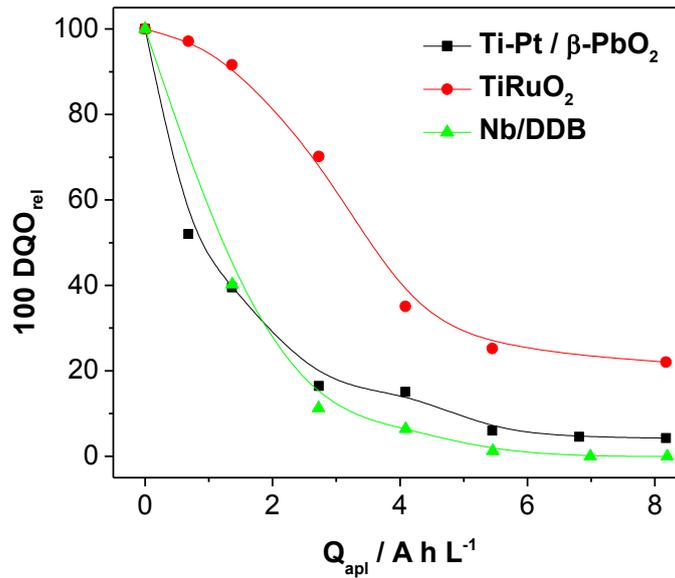


FIGURA 3.31: Decaimento de DQO_{rel} em função da carga por unidade de volume para eletrólise com distintos eletrodos (indicados na figura) de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), com $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

Comparando-se os dados nesta figura com os na FIGURA 3.26, pode-se concluir que em todos os casos a eletrogeração de cloro ativo contribui para acelerar o decaimento de DQO_{rel} , havendo um efeito bastante marcante no desempenho do eletrodos de Ti-Pt/ β -PbO₂ e TiRuO₂. Entretanto, mesmo na presença de cloreto, o eletrodo de Nb/DDB foi o único capaz de levar a DQO a zero (após passagem de $8,17 \text{ A h L}^{-1}$). Como já ressaltado, na presença de íons cloreto os eletrodos de óxidos apresentaram um melhor desempenho na eletroxidação de BFA; no entanto, em ambos os casos observa-se uma tendência do valor de DQO_{rel} permanecer constante (em patamares distintos), após determinado tempo de eletrólise. No caso do eletrodo de TiRuO₂, como o valor de DQO_{rel} diminuiu muito pouco na ausência de íons cloreto em solução – vide FIGURA 3.26, pode-se atribuir a oxidação da matéria orgânica na presença de íons cloreto apenas às espécies de cloro ativo formadas. De qualquer modo, pode-se concluir que a oxidação indireta por cloro ativo por si só não é capaz de fazer que a DQO seja diminuída a zero; claramente, o material do anodo também é importante, mesmo na presença de íons cloreto. Analisando-se a eficiência média de corrente até remoção de 90 % da DQO para os eletrodos de Ti-Pt/ β -PbO₂ e Nb/DDB na presença de cloreto, o eletrodo de Nb/DDB ainda apresenta maior eficiência (0,34) que o de Ti-Pt/ β -PbO₂ (0,22). É importante ressaltar, mais

uma vez, que o uso do eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO₂ não levou à total remoção da DQO, como ocorre com o eletrodo de Nb/DDB.

3.2.8 - MINERALIZAÇÃO DO BISFENOL A

Embora o decaimento da *DQO* indique a oxidação da matéria orgânica, somente determinações do decaimento do teor de carbono orgânico total (*COT*) podem evidenciar a efetiva mineralização dos compostos orgânicos contidos em uma solução ou efluente. Deste modo, usando eletrodo de Nb/DDB, foram realizadas medidas de *COT* para eletrólises em duas densidades de corrente (30 e 6,5 mA cm⁻²), na presença e ausência de íons cloreto na solução de BFA. Os resultados obtidos são mostrados na FIGURA 3.32, como decaimento de COT_{rel} (= COT_t/COT_0) em função do tempo de eletrólise.

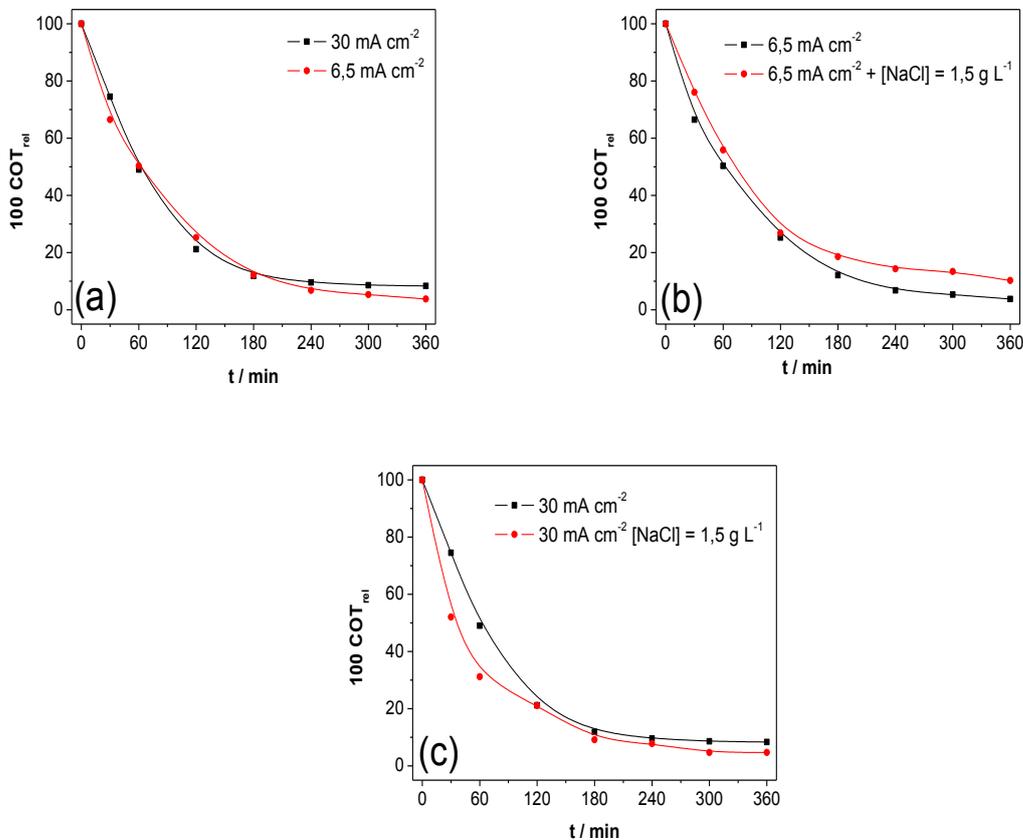


FIGURA 3.32: Decaimento de COT_{rel} vs. tempo de eletrólise de solução de BFA 150 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6 e $\theta = 25$ °C), na ausência (a) e na presença de NaCl 1,5 g L⁻¹ (b e c), em duas densidades de corrente (indicadas na figura), com eletrodo de Nb/DDB e $Q = 7,0$ L min⁻¹.

Como pode ser concluído analisando-se a FIGURA 3.32a, o decaimento de COT_{rel} com o tempo de eletrólise independe da densidade de corrente; comportamento similar foi encontrado para o decaimento da concentração de BFA – vide FIGURA 3.24. Isso indica que a mineralização da matéria orgânica está sob controle de transporte de massa, dada a baixa concentração do BFA. Os dados obtidos na presença de cloreto (figuras 32b e 32c) mostram comportamento algo similar ao observado nos decaimentos de DQO_{rel} nas mesmas condições. Isto reforça a idéia explicitada anteriormente de que, em densidades de correntes baixas, para esta concentração baixa de cloreto ($1,5 \text{ g L}^{-1}$), a oxidação ocorre basicamente pelas espécies de cloro ativo, o que provoca um decaimento mais lento de COT_{rel} . Como, para densidades de corrente elevadas, a degradação ocorre tanto pelo cloro ativo como pelos radicais hidroxila, isto provoca um aumento no decaimento de COT_{rel} , como pode ser observado principalmente no início da eletrólise para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ na presença de íons cloreto. MURUGANANTHAN *et al.* (2008), utilizando eletrodo de DDB para degradar BFA (20 mg L^{-1}), observaram que o decaimento de COT_{rel} dependia do eletrólito suporte. Usando solução de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente de $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, o decaimento de COT_{rel} foi bem mais lento do que quando utilizaram Na_2SO_4 ou NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Por outro lado, ao contrário do caso dos outros eletrólitos suportes, para a solução de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, COT_{rel} não decaiu a zero, permanecendo em 30 % após cerca de 12 h de eletrólise. Isso decorreu, muito provavelmente, da formação de compostos altamente clorados, cuja oxidação é muito difícil, mesmo usando-se eletrodo de DDB.

A TABELA 3.12 mostra o tempo e a carga por unidade de volume necessários para a remoção de 85 % do valor inicial de COT , nas quatro condições analisadas. Estes resultados podem ser comparados com os relatados por MURUGHANANTHAN *et al.* (2008) e por CUI *et al.* (2009), que utilizaram um eletrodo de DDB para a eletroxidação de BFA em uma célula eletroquímica comum, de um só compartimento, com a solução agitada por um agitador magnético.

Para as condições otimizadas por MURUGHANANTHAN *et al.* (2008) para a eletrólise de BFA (20 mg L^{-1} , 250 mL), $35,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ($I = 0,25 \text{ A}$) e eletrólito suporte Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $\text{pH} = 6$, o tempo e a carga por unidade de volume necessários para a remoção de 80 % do COT inicial foram de aproximadamente 4,5

h (270 min) e $4,5 \text{ A h L}^{-1}$. Comparando-se este valor de carga por unidade de volume utilizada com o relatado na TABELA 3.12 para $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ($7,4 \text{ A h L}^{-1}$) fica clara a importância de se usar um reator em fluxo (controle do transporte de massa), pois para uma concentração de BFA 7,5 vezes maior, a carga por unidade de volume usada para que COT_{rel} decaísse para 15 % foi somente cerca de 1,6 vezes maior.

CUI *et al.* (2009), utilizando 10 mA cm^{-2} ($I = 90,4 \text{ mA}$) e Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, obtiveram uma redução de 90 % do COT inicial ($[\text{BFA}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 80 \text{ mL}$) utilizando um tempo e uma carga por unidade de volume de $15,4 \text{ h}$ (926 min) e $17,4 \text{ A h L}^{-1}$, respectivamente. Este resultado, mais uma vez, permite destacar a importância de se usar um reator em fluxo, pois mesmo para uma concentração de BFA equivalente a $2/3$ daquela usada nesta dissertação, necessitou-se de uma carga por unidade de volume superior a 200 % para atingir níveis equivalentes relativos de remoção de COT .

TABELA 3.12: Tempo e carga por unidade de volume necessários para remoção de 85 % do COT em eletrólises de solução de BFA 150 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$ e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), na ausência e na presença de NaCl $1,5 \text{ g L}^{-1}$, em duas densidades de corrente (indicadas na figura), com eletrodo de Nb/DDB e $Q = 7,0 \text{ L min}^{-1}$.

$j / (\text{mA cm}^{-2})$	$[\text{NaCl}] / (\text{mg L}^{-1})$	Tempo / min	Carga / (A h L^{-1})
6,5	0	170	1,7
6,5	1,5	240	2,4
30	0	163	7,4
30	1,5	151	6,9

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos neste trabalho de dissertação, diversas são as conclusões a que se pôde chegar, tanto na parte referente à determinação eletroanalítica do BFA como na referente à sua degradação por método eletroquímico, conforme expostas a seguir.

4.1 - DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DO BISFENOL A

Através de voltametrias cíclicas foi possível observar que a oxidação do BFA é irreversível e que, devido à sua possível polimerização, o sinal é perdido após várias ciclagens.

Para a determinação eletroquímica do BFA, a natureza do eletrólito suporte foi importante para proporcionar uma maior repetibilidade entre as medidas; solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi escolhida como adequada para tal. Além disso, o papel da agitação da solução antes de cada medida também mostrou-se muito importante para assegurar esta repetibilidade. Por outro lado, os estudos sobre o efeito do pré-tratamento mostrou que o eletrodo tornou-se mais sensível quando este era pré-tratado catodicamente.

A curva analítica obtida usando voltametria diferencial de pulso, após otimização de seus parâmetros, apresentou boa linearidade, com limite de detecção ($0,21 \mu\text{mol L}^{-1}$) acima do obtido na maioria dos trabalhos eletroanalíticos referentes à determinação de BFA; com exceção do trabalho de NOTSU *et al.* (2002), os demais trabalhos apresentaram limites de detecção menores. Todavia, cabe ressaltar que todos esses trabalhos usam eletrodos modificados e não comerciais. No caso do eletrodo de DDB, ele é comercial, foi usado sem qualquer modificação (exceto pelo pré-tratamento catódico) e apresentou-se extremamente estável, o que, em geral, não ocorre com os eletrodos modificados usados pelos outros autores. Finalmente, as matrizes analisadas não mostraram nenhuma interferência importante nas medidas de BFA, o que possibilitou a aplicação do método para identificação de BFA na solução eletrolisada na possível presença de intermediários de degradação.

4.2 - DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO BISFENOL A

Quanto à degradação eletroquímica do BFA usando um reator filtro-prensa e anodo de diamante dopado com boro (Nb/BDD), algumas variáveis operacionais como vazão, temperatura e densidade de corrente mostraram-se importantes, tanto na remoção de *DQO* como na diminuição da absorbância referente a compostos fenólicos; no caso das duas primeiras variáveis, seu aumento provoca um aumento na taxa de oxidação de BFA. No caso da densidade de corrente, sua otimização foi possível levando-se em conta valores de coeficiente de transporte, o que possibilitou o cálculo da densidade de corrente limite do sistema eletroquímico usado, de modo que fosse possível ter claro a partir de que densidade de corrente haveria desperdício de carga com processos paralelos, como a reação de oxidação de água. Especificamente, para o caso investigado, um aumento da densidade de corrente acima de 12 mA cm^{-2} não provoca mais um aumento na velocidade de oxidação do BFA, visto que o processo está limitado por transporte de massa. Abaixo desta densidade de corrente, entretanto, o processo passa a ser limitado por transferência de carga, havendo, conseqüentemente, um aumento da eficiência instantânea de corrente, que chegou a estar próxima de 100 %, com conseqüente diminuição do consumo energético, mas requerendo um tempo de eletrólise um pouco mais longo.

Na comparação com outros eletrodos, o eletrodo de Nb/DDB mostrou-se muito superior em relação ao eletrodos de Ti-Pt/ β -PbO₂ e RuTiO₂ na eletroxidação de BFA. No caso deste último eletrodo, praticamente não houve diminuição da *DQO*, mesmo após passagem de uma carga por unidade de volume de $8,17 \text{ A h L}^{-1}$. Estes resultados estão intimamente ligados ao tipo de mecanismo envolvido na oxidação proporcionado por cada eletrodo, isto é, o poder intrínseco de oxidação de cada anodo usado.

Espectros de UV-vis de amostras da solução de BFA ao longo do processo eletrolítico revelaram importantes diferenças de comportamento entre os eletrodos de DDB e Ti-Pt/ β -PbO₂. A solução ao longo da oxidação utilizando este último eletrodo passou a apresentar intensa coloração marrom, com concomitante aumento da absorbância nos comprimentos de onda de 300 e 435 nm. Isto se deve à formação e acumulação, durante o processo de oxidação, de quantidade significativa de compostos intermediários, como a p-benzoquinona. Já para a

oxidação do BFA utilizando o eletrodo de Nb/BDD, as absorvâncias nesses comprimentos de onda permaneceram praticamente constantes e próximas de zero, quando comparadas às absorvâncias observadas para a solução eletrolisada com o eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO₂. Isto indica que sobre o eletrodo de Nb/DDB ocorre uma oxidação não-seletiva, diferentemente de sobre o eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO₂, que leva a uma oxidação mais seletiva e conseqüente acúmulo de intermediários.

Usando-se o eletrodo de Nb/DDB, o efeito da presença de íons cloreto em solução (com conseqüente eletrogeração de cloro ativo) mostrou-se positivo em termos de tempo de eletrólise somente quando a densidade de corrente utilizada foi mais alta (30 mA cm⁻²); então, caiu pela metade o tempo necessário para remoção de 90 % da DQO. Ao se usar densidade de corrente baixa (6,5 mA cm⁻²), nenhuma melhora foi observada no processo de remoção de DQO, apesar de espécies de cloro ativo serem geradas nesta densidade de corrente, como constatado por determinações da sua concentração em função do tempo de eletrólise. Resultados muito similares a este foram obtidos nas determinações de decaimento de COT; neste caso, uma pequena melhora na remoção de COT foi observada para $j = 30$ mA cm⁻², enquanto que para $j = 6,5$ mA cm⁻² houve uma piora na velocidade de mineralização. Isto sugere que para uma dada concentração de íons Cl⁻, faz-se necessária uma densidade de corrente adequada para que a carga orgânica seja oxidada tanto por radicais hidroxila quanto pelas espécies de cloro ativo.

Comparando-se o desempenho dos três eletrodos na remoção de DQO na presença de íons cloreto em solução, pode-se concluir que a eletrogeração de cloro ativo sempre contribui para melhoria de desempenho. Entretanto, o eletrodo de DDB ainda foi o que apresentou a maior taxa de oxidação, levando a DQO a zero, enquanto sobre os eletrodos de Ti-Pt/ β -PbO₂ e RuTiO₂ a oxidação da matéria orgânica cessa após certo tempo de eletrólise.

Finalmente, a comparação dos resultados obtidos com outros relatados na literatura permitiu evidenciar, como previsível, a importância de se maximizar o transporte de massa à superfície do eletrodo, como foi feito nesse trabalho, único em que se usou um reator filtro-prensa. Em termos de eficiência de corrente, os resultados aqui relatados, usando-se este reator, são bastante superiores àqueles relatados na literatura usando células eletroquímicas comuns de um único compartimento, com agitação magnética da solução.

CAPÍTULO 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÜÍ, L.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P. & PINGARRÓN, J. M. "Preparation and characterization of a new design of carbon-felt electrode for phenolic endocrine disruptors". *Electrochim. Acta*, **51**: 2565, 2006.
- ALFARO, M. A. Q.; FERRO, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. & VONG, Y. M. "Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment". *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**: 227, 2006.
- BALLESTEROS-GÓMEZ, A.; RUBIO, S. & PÉREZ-BENDITO, D. "Analytical methods for the determination of bisphenol A in food". *J. Chromat. A*, **1216**: 449, 2009.
- BARROS, R. C. M.; RIBEIRO, M. C.; AN-SUMODJO, P. T.; JULIÃO, M. S. S.; SERRANO, H. P.; FERREIRA, N. G. "Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte 1: Histórico, produção e caracterização". *Quím. Nova*, **28**: 317, 2005.
- BILA, D. M. & BEZOTTI, M. "Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências". *Quím. Nova*, **30**: 651, 2007.
- BOSCOLETTO, A. B.; GOTTARDI, F.; MILAN, L.; PANNOCCHIA, P.; TARTARI, V.; TAVAN, M.; AMADELLI, R.; DE BATTISTI, A.; BARBIERI, A.; PATRACCHINI, D. & BATTAGLIN, G. "Electrochemical treatment of bisphenol-A containing wastewaters". *J. Appl. Electrochem.*, **24**: 1052, 1994.
- BRISKEN, C. "Endocrine disruptors and breast cancer". *Chimia*, **62**: 406, 2008.
- BUNDY, F. P.; HALL, H. T.; STRON, M. G.; JUN, H. R. W. "Man-made diamonds". *Nature*, **176**: 51, 1955.
- CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; SÁNCHEZ-CARRETERO, A & RODRIGO, M. A. "Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology". *J. Appl. Electrochem.*, **39**: 2141, 2009.
- CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; FERNANDÉZ DE MARCOS, I.; RODRIGO, M. A.; LOBATO, J. "Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique". *J. Chem. Educ.*, **83**: 1204, 2006.
- CHEN, X. & CHEN, G. "Anodic oxidation of Orange II on Ti/BDD electrode: Variable effects". *Separation and purification technology*, **48**: 45, 2006.
- CHENG, C. Y. & KELSALL, G. H. "Models of Hypochlorite production in electrochemical reactors with plate and porous anodes". *J. Appl. Electrochem.*, **37**: 1203, 2007.
- COMNINELLIS, C. & CHEN, G. *Electrochemistry for the Environment*. Nova Iorque, Springer, 2010.
- CUI, Y. H.; LI, X. Y. & CHEN, G. "Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes". *Water Res.*, **43**: 43, 2009.
- EL-DESOKY, H.; GHONEIM, M. M.; ZIDAM, N. M. "Decolorization and degradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation". *Desalination*, **264**: 143, 2010.
- FUJIMORI, N.; IMAI, T.; DOI, A. "Characterization of conducting diamond films". *Vacuum*, **36**: 99, 1986.
- GHISELLI, G. & JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. *Quím. Nova*, **30**: 695, 2007.

- GOLOUBKOVA, T. & SPRITZER, P. M. Xenoestrogênios: o exemplo do bisfenol-A. *Arquivos Brasileiros de Endocrinologia e Metabologia*, **44**: 323, 2000.
- GRANGER, M. C. & SWAIN, G. M. "The influence of surface interactions on the reversibility of ferri/ferrocyanide at boron-doped diamond thin-film electrodes". *J. Electrochem. Society*, **146**: 4551, 1999.
- HU, J. Y.; AIZAWA, T. & OOKUBO, S. "Products of aqueous chlorination of bisphenol A and their estrogenic activity". *Environ. Sci. Technol*, **36**: 1980, 2002.
- HUANG, W. "Voltammetric determination of bisphenol A using a carbon paste electrode based on the enhancement effect of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)". *Bul. Korean Chem. Soc.*, **26**: 1560, 2005.
- HUANG, W. & YANG, C. "Voltammetric determination of bisphenol A using an acetylene black-dihexadecyl hydrogen phosphate composite film-modified electrode". *Anal. Let.*, **40**: 3280, 2007.
- HUPERT, M.; MUCK, A.; WANG, J.; STOTTER, J.; CVACKOVA, Z.; HAYMOND, S.; SHOW, Y.; SWAIN, G. M. "Conductive diamond thin-films in electrochemistry". *Diam. and Relat. Materials*, **12**: 1940, 2003.
- KAPALKA, A.; FÓTI, G. & COMNINELLIS, C. "Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment". *J. Appl. Electrochem.*, **38**: 7, 2008.
- KORSHIN, G. V.; KIM, J. & GAN, L. "Comparative study of reactions of endocrine disruptors bisphenol A and diethylstilbestrol in electrochemical treatment and chlorination". *Water Res.*, **40**: 1070, 2006.
- KURAMITZ, H.; MATSUSHITA, M. & TANAKA, S. "Electrochemical removal of bisphenol A based on the anodic polymerization using a column type carbon fiber electrode". *Water Res.*, **38**: 2331, 2004.
- KURAMITZ, H.; NAKATA, Y.; KAWASAKI, M. & TANAKA, S. "Electrochemical oxidation of bisphenol A. Application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode". *Chemosphere*, **45**: 37, 2001.
- MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P. A.; RODRIGO, M. A.; COMNINELLIS, C. "Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes". *J. Electrochem. Society* **150**: 79, 2003.
- MURUGANANTHAN, M.; YOSHIHARA, S.; RAKUMA, T. & SHIRAKASHI, T. "Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode". *J. Hazard. Mater.*, **154**: 213, 2008.
- NOTSU, H.; TATSUMA, T. & FUJISHIMA, A. "Tyrosinase-modified boron-doped diamond electrodes for the determination of phenol derivatives". *J. Electroanal. Chem.*, **523**: 86, 2002.
- OKADA, H.; TOKUNAGA, T.; LIU, X.; TAKAYANAGE, S.; MATSUSHIMA, A.; SHIMOHIGASHI, Y. "Direct evidence revealing structural elements essential for the high binding ability of bisphenol A to human estrogen-related receptor-gamma". *Environ. Health Perspect.* **116**: 32, 2008.
- PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Application of diamond electrodes to electrochemical processes". *Electrochim. Acta*, **51**: 191, 2005.
- PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants". *Chem. Rev.*, **109**: 6541, 2009.
- PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Electrochemical degradation of methyl red using BDD and PbO₂ anodes". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**: 6816, 2008.

- PLESKOV, Y. V. "Synthetic diamond, a new electrode material for electroanalysis". *J. Anal. Chem.*, **55**, 1045, 2000.
- POFERL, D. J.; GARDNER, N. C.; ANGUS, J. C. "Growth of boron-doped diamond seed crystals by vapor deposition". *J. Appl. Phys.*, **44**: 1428, 1973.
- PRINS, G.; TANG, W. Y.; BELMONTE, J. & HO, S. M. "Developmental exposure to bisphenol A increases prostate cancer susceptibility in adult rats: epigenetic mode of action is implicated". *Fertil. Steril.*, **89**: e41, 2008.
- RAJESHUAR, K.; IBANES, J. G.; SWAIN, G. M. "Electrochemistry and the environment". *J. Appl. Electrochem.*, **24**: 1077, 1994.
- SALAZAR-BANDA, G. R.; ANDRADE, L. S.; NASCENTE, P. A. P.; PIZANI, P. S.; ROCHA-FILHO, R. C. & AVACA, L. A. "On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments". *Electrochim. Acta*, **51**: 4612, 2006.
- SÁNCHEZ-AVILA, J.; BONET, J.; VELASCO, G. & LACORTE, S. "Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant". *Sci. Total Environ.*, **407**: 4157, 2009.
- SANTAMARTA, J. A ameaça dos disruptores endócrinos. *Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável*, **3**: 44, 2001.
- SANTOS, K. D; BRAGA, O. C.; VIEIRA, I. C. & SPINELLI, A. "Electroanalytical determination of estriol hormone using a boron-doped diamond electrode". *Talanta*, **80**: 1999, 2010.
- SERRANO, K.; MICHAUD, P. A.; COMNINELLIS, C.; SAVALL, A. "Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes". *Electrochim. Acta*, **48**: 431, 2002.
- SUFFREDINI, H. B.; PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; ROCHA-FILHO, R. C. & AVACA, L. A. "Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment". *Electrochim. Acta*, **49**: 4021, 2004.
- SUZUKI; MIZUO, K; MIYAGAWA, K & NARITA, M. "Exposure to bisphenol-A affects the rewarding system in mice". *Jpn. J. Psychopharmacol.* **25**: 125, 2005.
- TANAKA, S.; NAKATA, Y.; KIMURA, T.; YUSTIAWATI; KAWASAKI, M. & KURAMITZ, H. "Electrochemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and SnO₂/Ti electrodes". *J. Appl. Electrochem.*, **32**: 197, 2002.
- TANAKA, S.; NAKATA, Y.; KURAMITZ, H. & KAWASAKI, M. "Electrochemical decomposition of bisphenol A and nonylphenol using a Pt/Ti electrode". *Chem. Let.*, **28**: 943, 1999.
- TU, X.; YAN, L.; LUO, X.; LUO, S.; XIE, Q. "Electroanalysis of bisphenol A at a multiwalled carbon nanotubes-gold nanoparticles modified glassy carbon electrode". *Electroanal.*, **21**: 2491, 2009.
- VEGA, D.; AGÜÍ, L.; GONZÁLEZ-CORTÉS, A.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P. & PINGARRÓN, J. M. "Electrochemical detection of phenolic estrogenic compounds at carbon nanotube-modified electrodes". *Talanta*, **71**: 1031, 2007.
- YAMAMOTO, T. & YASUHARA, A. "Chlorination of bisphenol A in aqueous media: formation of chlorinated bisphenol A congeners and degradation to chlorinated phenolic compounds". *Chemosphere*, **46**: 1215, 2002.

- YIN, H.; CUI, L.; AI, S.; FAN, H. & ZHU, L. "Electrochemical determination of bisphenol A at Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide modified glassy carbon electrode". *Electrochim. Acta*, **55**: 603, 2010.
- YIN, H.; ZHOU, Y. & AI, S. "Preparation and characteristic of cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode for bisphenol A detection". *J. Electroanal. Chem.*, **626**: 80, 2009.
- YOSHIHARA, S. & MURUGANANTHAN, M. "Decomposition of various endocrine-disrupting chemicals at boron-doped diamond electrode". *Electrochim. Acta*, **54**: 2031, 2009.
- WANG, F.; YANG, J. & WU, K. "Mesoporous silica-based electrochemical sensor for sensitive determination of environmental hormone bisphenol". *Anal. Chim. Acta*, **638**: 23, 2009.
- WU, T.; WANG, W. Y.; JIANG, L. M.; CHU, Q. C.; DELAIRE, J. & YE, J. N. "Determination of natural and synthetic endocrine-disrupting chemicals (EDCs) in sewage based on SPE and MEKC with amperometric detection". *Chromatogr.*, **68**: 339, 2008.
- ZOELLER, R. "Environmental chemicals impacting the thyroid: targets and consequences". *Thyroid*, **17**: 811, 2007.