

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Programa de Pós-Graduação em Química
Tese de Doutorado

Aplicações fotoquímicas e eletroquímicas sustentáveis com aproveitamento do resíduo industrial areia de fundição: Degradação do retardante de chamas 3,3',5,5'-Tetrabromobisfenol A em matrizes ambientais, geração de hidrogênio e redução de nitrogênio

São Carlos/SP

2025

Chubraider Xavier

Aplicações fotoquímicas e eletroquímicas sustentáveis com aproveitamento do resíduo industrial areia de fundição: Degradação do retardante de chamas 3,3',5,5'-Tetrabromobisfenol A em matrizes ambientais, geração de hidrogênio e redução de nitrogênio

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em ciências.

Área de Concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

Co-orientador: Dr. Caue Ribeiro de Oliveira

Exemplar revisado

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

São Carlos/SP

2025

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

Assinatura:
Data:



Documento assinado digitalmente

CHUBRAIDER XAVIER

Data: 25/03/2025 17:19:55-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Xavier, Chubraider

Aplicações fotoquímicas e eletroquímicas sustentáveis com aproveitamento do resíduo industrial areia de fundição: degradação do retardante de chamas 3,3',5,5'-Tetrabromobisfenol A em matrizes ambientais, geração de hidrogênio e redução de nitrogênio / Chubraider Xavier. — São Carlos, 2025.
245 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2025.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

Coorientador: Prof. Dr. Caue Ribeiro de Oliveira

1. Cromatografia. 2. TBBPA. 3. Areia de fundição. 4. Hidrogênio. 5. Nitrogênio. I. Título.



A minha mãe, Maria Madalena Netto, que com dois empregos, garra, e dedicação permitiu aos seus três filhos seguirem seus sonhos, dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo, pela orientação, apoio e confiança. Ao Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira da Embrapa Instrumentação, pela paciência, co-orientação e grandes ideias.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Rafael Del Rio Quero, por me receber em seu grupo de pesquisas no Chile, me acolher em seu grupo e país, guiar-me por uma área de pesquisas completamente nova para mim e pelo exemplo de profissionalismo e excelência.

Às Professoras, Profa. Dra. Eny Maria Vieira e Profa. Dra. Maria Olímpia de Oliveira Rezende, ao Prof. Dr. Fernando Mauro Lanças, ao Prof. Dr. Rafael Martos Buoro, todos do Instituto de Química de São Carlos, por todo o apoio e suporte durante a execução do presente trabalho e suas decorrências.

Ao Prof. Dr. Rafael Salomão do Departamento de Engenharia de Materiais e ao Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha do Departamento de Hidráulica e Saneamento, ambos da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), por todo o apoio e suporte durante a execução do presente trabalho e suas decorrências.

Ao Prof. Dr. Galo Ramírez, Prof. Dr. Juan Francisco Armijo Mancilla e Prof. Dr. Mauricio Isaacs, do Departamento de Química Inorgánica da Facultad de Química y de Farmacia da Pontificia Universidad Católica de Chile, por todo o suporte, paciência e ensinamentos. Um agradecimento especial também ao Prof. Dr. Christian Espinosa-Bustos com quem tive boas conversas e risadas.

Ao Dr. Guilherme Miola Titato, por todo o suporte em análises de cromatografia e espectrometria de massas, pela paciência, discussão e treinamentos.

Ao Instituto de Química de São Carlos, pela estrutura, suporte e apoio sempre em excelente qualidade.

A Embrapa Instrumentação, pela estrutura e apoio a todos os experimentos executados.

A Facultad de Química y de Farmacia da Pontificia Universidad Católica de Chile por todo suporte e apoio aos experimentos executados. Ao MIGA (Millenium Institute on Green Ammonia as Energy Vector -Millennium Science Initiative Program/ICN2021_023) por viabilizar o projeto durante o estágio doutoral.

Às técnicas de laboratório, Maria Diva Landgraf, Silviane Zanni Hubinger, Adriana Coatrini Thomazi, Viviane Faria Soares, Alice Raabe, bem como toda a secretaria da pós-graduação do Instituto de Química de São Carlos e equipes de suporte a pesquisa da Embrapa Instrumentação e da Facultad de Química y de Farmacia da Pontificia Universidad Católica de Chile, pela solicitude, eficiência e auxílio nas atividades desenvolvidas. E em especial a Vânia Cardoso Fernandes, que sempre será para mim um exemplo de profissional e ser humano, e que tanto me ajudou durante essa trajetória.

Aos colegas de Grupo, Rafaely Ximenes de Souza Furtado, Vanessa Feltrin Labriola, Fellipe Magioli Cadan, Maykel Douglas Marchetti, Pedro Ivo Içá Barrenha Denise de Fátima Gonçalves, e Cleuryson de Sousa Lima pela companhia ao longo da trajetória e toda a ajuda na bancada.

Aos colegas da UC, José Ignacio Stears, Francisco Fuentes, Elizabeth Durán, Macarena Kroff, Daniel Correa, José Ibarra, (María) Soledad Silva, Valentina Cavieres, Isidora Novoa, Eric Castañeda, Francisco Martínez, Pablo Encalada, Valentina Muñoz, Erika Martínez, Marjorie Martínez, Danilo Ramos, Jessica Honores, Elías Andrés Mardones Herrera e Natalia Sáez por toda a receptividade, ajuda, amizade e paciência com um brasileiro de espanhol roto.

A todos os meus companheiros no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Câmpus de Araraquara, por todo o apoio e incentivo nos últimos anos do meu doutorado.

À minha família, em especial à minha mãe, Maria Madalena Netto, ao meu pai, Juraci Xavier, meus irmãos, João Antônio Rocha, Patrícia Aparecida Netto Rocha, Nelmelice Xavier, Chinaider Juraci Xavier, meus sobrinhos, Maria Luiza Netto Bortoletti, Ana Flávia de Freitas Xavier e André Guilherme de Freitas Xavier, a minha madrinha Nerci Aparecida de Abreu Sanches, e meus primos Odino Belini Junior e Teresa Cristina D’Epiro, pelo carinho e apoio ao longo desses anos.

A Caio César Silva, Thaís Dotti Trida e Adriana Almeida, minha querida amiga, pelo apoio nos experimentos de eletroquímica no Brasil.

A Kaline Nascimento, Oneide Quispe, e João Antonio Oliveria Santos, além de todos os meus companheiros no IQ-Unesp/Araraquara que me apoiaram e deram forças nessa trajetória.

Ao Msc. Fábio Aparecido Damasceno, que teve muita paciência comigo ao longo desses anos de pós-graduação e sempre estava disposto a me ouvir falar sobre o andamento do meu projeto.

Ao CNPq, à Capes e à FAPESP e ao MIGA pelo apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.

*“A ciência e a vida cotidiana não podem e não
devem ser separadas.” – Rosalind Franklin*

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi empregar o resíduo industrial areia de fundição (FS) na remediação ambiental de sistemas aquáticos por processos oxidativos avançados, tendo como modelo o retardante de chamas 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A (TBBPA), bem como avaliar a evolução eletroquímica de hidrogênio (HER) e a redução eletroquímica de nitrogênio (NRR). Para tanto, verificou-se a necessidade de purificação do resíduo, por tratamento térmico, para eliminação do ligante carbonáceo, e obteve-se que a FS é majoritariamente composta por SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Visando-se os estudos de degradação, desenvolveu-se e validou-se um método analítico por UHPLC-MS/MS a partir do protocolo revisado 2005-01 EPA, e da RDC 166/2017 da ANVISA. Foi assim desenvolvido um método de quantificação de TBBPA em água ultrapura, água de abastecimento, água de rio e seus sedimentos superficiais, empregando-se como branco um ponto de coleta próximo a nascente. O método apresentou boa seletividade para todas as matrizes, adequada na faixa de (2 a $200 \mu\text{g L}^{-1}$ e 1 a $100 \mu\text{g g}^{-1}$), para as curvas ponderadas (de $0,993$ a $0,998$) com resíduo padronizado inferiores a 20% para os pontos da curva, simetria de banda cromatográfica entre $0,8$ a $1,2$; além de recuperação entre 70 a 120% e repetibilidade e reprodutibilidade com erro padronizado inferior a 20% para todas as matrizes, além de efeitos matriz inferiores a 10% e Eco Score acima de 70 para água e sedimentos. Os limites de detecção estiveram entre 27 a 33 ng L^{-1} e 77 ng g^{-1} , mas ainda assim detectou-se o TBBPA apenas nos sedimentos da malha hídrica de São Carlos. A FS (100 mg L^{-1}) purificada (PFS) apresentou um desempenho adequado para reações de foto-Fenton com 95% de TBBPA ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) em água ultrapura, 92% em água de abastecimento, 85% em água de rio, próximo a nascente, e 51% em um ponto de jusante de ETE, em um tempo de 15 min de reação e $313 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , apresentando comportamento cinético de pseudo-primeira ordem, e gerando produtos de degradação aparente centenas de vezes menos tóxicos, pelos cálculos do ECOSAR v 2.2. Ao passo que em eletrodos de pasta de carbono 10% de FS em massa, operando em pH neutro, apresentou atividade para HER com aglutinante de óleo mineral, NADES e líquidos iônicos, sendo com o último possível expressar eletrocatalise para NRR. Nas melhores condições de eletrodo (20% óleo mineral: líquido iônico OPyPF6 1:1, 10% PFS) apresentou uma taxa geométrica de $2,9 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, TON de 6407, eficiência faradaica de 75,8% e Eco Score verde de 88. Dessa forma o resíduo industrial permitiu aplicações sustentáveis, pelas métricas verdes, em degradação de poluentes e reações envolvendo vetores energéticos.

ABSTRACT

The objective of this study was to use the industrial waste foundry sand (FS) in the environmental remediation of aquatic systems by advanced oxidation processes, using the flame retardant 3,3',5,5'-tetrabromobisphenol A (TBBPA) as a model, as well as to evaluate the electrochemical evolution of hydrogen (HER) and the electrochemical reduction of nitrogen (NRR). It was necessary to purify the residue by thermal treatment to eliminate the carbonaceous binder, and it was obtained that the FS is mainly composed of SiO_2 , Al_2O_3 , and Fe_2O_3 . Aiming at degradation studies, an analytical method by UHPLC-MS/MS was developed and validated based on the revised protocol 2005-01 EPA, and RDC 166/2017 of ANVISA. Thus, a method for quantifying TBBPA in ultrapure water, tap water (water supply), river water, and their surface sediments was developed, using samples from a close point to the water source as a blank. The method showed good selectivity for all matrices, adequate in the range (2 to 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 1 to 100 $\mu\text{g g}^{-1}$), for weighted curves (from 0.993 to 0.998) with standardized residue below 20% for the curve points, chromatographic band symmetry between 0.8 and 1.2; besides to recovery between 70 and 120% and repeatability and reproducibility with a standardized error below 20% for all matrices, furthermore, the matrix effects below were below 10% and Eco Score above 70 for water and sediments. The detection limits were between 27 and 33 ng L^{-1} and 77 ng g^{-1} , but TBBPA was still detected only in the sediments of the São Carlos water network. Purified FS (100 mg L^{-1}) (PFS) showed adequate performance for photo-Fenton reactions with 95% TBBPA (100 $\mu\text{g L}^{-1}$) in ultrapure water, 92% in supply water, 85% in river water, near the water source, and 51% at a downstream point of WWTP, in a 15 min reaction time and 313 $\mu\text{mol L}^{-1}$ of H_2O_2 , presenting pseudo-first-order kinetic behavior, generating apparent degradation products hundreds of times less toxic, according to ECOSAR v 2. On the other hand, in carbon paste electrodes with 10% FS by mass, operating at neutral pH, it showed activity for HER with mineral oil binder, NADES, and ionic liquids, with the latter possible to express electrocatalysis for NRR. Under the best electrode conditions (20% mineral oil: ionic liquid OPyPF6 1:1, 10% PFS) it presented a geometric rate of 2.9 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$, TON of 6407, Faradaic efficiency of 75.8% and green Eco Score of 88. Thus, the industrial waste allowed sustainable applications, according to green metrics, in pollutant degradation and reactions involving energy vectors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Exemplo de reações majoritárias em um processo foto-Fenton com íons de ferro e seus complexos	31
Figura 1.2 – Principais Processos Oxidativos Avançados agrupados de acordo com sua natureza e composição de fases de estado de agregação	38
Figura 2.1 – Diagrama de blocos genérico de um cromatógrafo de fase líquida simples	53
Figura 2.2 – Pontos experimentais a serem executados em um Planejamento Composto Central (CCD) com dois fatores: ● pontos fatoriais, ● pontos axiais e ● ponto central	64
Figura 2.3 – Exemplo de Pictograma NEMI para um método analítico hipotético que emprega dois reagentes listados pelo EPA na lista PBT, emprega um reagente da lista de reagentes perigosos da EPA, gera pelo menos 150 g de resíduos e não é manuseado em faixa corrosiva de pH.....	66
Figura 2.4 – Imagens de satélite (Google Earth™) dos pontos de coleta: (a) Córrego do Espraiado; (b) Tijuco preto; (c) Córrego do Mineirinho, Córrego do Gregório e Rio Monjolinho I; (d) Rio Monjolinho II; (e) Córrego Primeira Água; (f) Córrego Água Quente; (g) Pontos de coleta na bacia de São Carlos	74
Figura 2.5 – Exemplo esquemático de uma banda cromatográfica genérica e os parâmetros a, b e c utilizados para o cálculo do fator de simetria	82
Figura 2.6 – Parâmetros físico-químicos obtidos com a sonda multiparamétrica nos pontos de coleta de São Carlos/SP: (a) condutividade; (b) temperatura; (c) oxigênio dissolvido; (d) saturação de oxigênio; (e) turbidez; (f) pH; (g) potencial redox.....	88
Figura 2.7 – Resultados de análise de Carbono Orgânico Total para as campanhas de 25/04/22 e 04/07/22 nos pontos de coleta de São Carlos/SP: (a) água superficial; (b) sedimentos superficiais.....	89
Figura 2.8 – Gráfico de Pareto para o planejamento Plackett-Burman para extração em DLLME de TBBPA em água (ESP) com: (a) THF e (b) EtOH	91
Figura 2.9 – Recuperações variando a temperatura de secagem	92
Figura 2.10 – Recuperação por DLLME utilizando-se n-octanol ou diclorometano como extratantes para o TBBPA nas condições otimizadas de extração na matriz do Espraiado (branco analítico).....	93
Figura 2.11 – Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial inicial 2^3 completo, com réplicas em todos os pontos, para a extração sólido-líquido de TBBPA dos sedimentos assistida por ultrassom.....	94
Figura 2.12 – Representação gráfica dos resultados ao longo do caminho de máxima inclinação na otimização da extração sólido-líquido de TBBPA dos sedimentos assistida por ultrassom	95
Figura 2.13 – Gráfico de Pareto para o planejamento composto central na otimização da extração sólido-líquido de TBBPA dos sedimentos assistida por ultrassom	96
Figura 2.14 – Superfície de resposta gerada pelo modelo obtido no planejamento composto central na otimização da extração sólido-líquido dos sedimentos assistida por ultrassom.....	96

Figura 2.15 – Inspeção visual da seletividade. Amostra (intensidade máxima do sinal): (a) branco de água ultrapura (70,8); (b) branco de água ultrapura fortificado ($1,87 \times 10^4$); (c) branco de água de abastecimento (84,7); (d) branco de água de torneira fortificado ($1,55 \times 10^4$); (e) branco de água de rio (93,5); (f) branco de água de rio fortificado ($1,00 \times 10^4$); (g) branco de sedimentos (79,4); (h) branco de sedimentos fortificados ($3,95 \times 10^5$).....	99
Figura 2.16 – Curvas de calibração ponderadas, amostras da matriz sedimentos: (a) e (c) curva em metanol e em sedimentos do Espraiado fortificado (branco analítico); (b) e (d) ER% dos pontos das respectivas curvas	103
Figura 2.17 – Curvas de calibração ponderadas, amostras de matrizes aquosas: (a), (c), (e) e (g) curvas em metanol, água ultrapura, água de abastecimento e água de rio; (b), (d), (f) e (h) ER% dos pontos das respectivas curvas.....	104
Figura 2.18 – Cromatogramas selecionados aleatoriamente das réplicas dos diferentes pontos utilizados na construção das curvas analíticas para amostras de matriz de sedimentos: (a) curva em metanol; (b) curva em sedimentos (Espraiado, branco analítico).....	105
Figura 2.19 – Cromatogramas selecionados aleatoriamente das réplicas dos diferentes pontos utilizados na construção das curvas analíticas para amostras de matrizes aquosas: (a) curva em metanol; (b) curva em água ultrapura; (c) curva em água de torneira; (d) curva em água de rio (Espraiado, branco analítico)	105
Figura 2.20 – Recuperação frente às soluções metanólicas de TBBPA em três níveis de concentração: (a) matrizes aquosas (água ultrapura, água de abastecimento e água de rio) $4,00 \mu\text{g L}^{-1}$, $40,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $160 \mu\text{g L}^{-1}$; (b) sedimentos do Espraiado fortificado (branco analítico) $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$, $7,5 \mu\text{g g}^{-1}$ e $15 \mu\text{g g}^{-1}$	107
Figura 2.21 – Repetibilidade inter e intradias para análise do TBBPA: Repetibilidade (a) intradia e (b) interdias para amostras aquosas; (c) intradia e (d) interdias para amostras de sedimentos	109
Figura 2.22 – Resultados de exatidão e precisão para a validação do método analítico: (a) exatidão e (b) precisão nas amostras aquosas; (c) exatidão e (d) precisão nas amostras de sedimentos	110
Figura 2.23 – Pictogramas NEMI obtidos para a avaliação dos métodos analíticos, do preparo à conclusão da análise: (a) e (c) este trabalho (amostras aquosas e sedimentos, respectivamente); (b) Wang et al. (2013); e (d) Saint-Louis e Pelletier (2004)	113
Figura 2.24 – Valores calculados de HPLC-EAT referentes às condições cromatográficas adotadas no método deste trabalho, por Wang et al. (2013) e por Saint-Louis e Pelletier (2004)	113
Figura 2.25 – Valores calculados para o Eco Score referentes ao método analítico deste trabalho, Wang et al. (2013) e Saint-Louis e Pelletier (2004).....	114
Figura 2.26 – Cromatogramas de massas obtidos em amostras ambientais coletadas na malha hídrica de São Carlos/SP: (a) amostras da coluna d'água (intensidade máxima de sinal: 200); (b) amostras dos sedimentos superficiais (intensidade máxima de sinal: $1,01 \times 10^4$)	116
Figura 3.1 – Curvas de distribuição das porcentagens α das espécies baseadas em íons de ferro em água em função do pH de: (a) Fe^{2+} e (b) Fe^{3+}	124
Figura 3.2 – Aparato utilizado para os experimentos de fotodegradação: (a) reator de batelada construído no laboratório, contando com agitação magnética, circulação forçada de ar, borbulhamento de ar em solução e lâmpada de altura regulável; (b) espectro de	

emissão da lâmpada, medido com o dinodo do espectrorradiômetro Luzchem SPR-01 – 235-850 nm posicionado ortogonalmente à lâmpada a uma distância de 30 cm	135
Figura 3.3 – Registro fotográfico da areia de fundição antes e após o tratamento térmico de purificação	140
Figura 3.4 – Curvas da análise termogravimétrica realizada entre 30 e 1.000°C. Amostras aquecidas até 600°C em atmosfera de nitrogênio e de 600 até 1.000°C em ar sintético: (a) RFS; (b) PFS.....	141
Figura 3.5 – Espectros de fluorescência de raios-X obtidos na análise direta de FS: (a) RFS e (b) PFS	141
Figura 3.6 – Imagens de FSEM (20,0 kV, magnificação 300 x), suporte de cobre com fita de carbono: (a) RFS e (b) PFS.....	142
Figura 3.7 – Perfil de potencial zeta vs. pH obtido para a PFS na faixa de estabilidade do material	143
Figura 3.8 – Difratoogramas de raios X obtidos utilizando-se uma fonte Cu K α com filtro de níquel, emissão em 0,154 nm, passo angular de 0,02°, tempo de integração de 7 s, varredura de 10 a 100° para: (a) RFS e (b) PFS	143
Figura 3.9 – Espectros de RFS e PFS: (a) FTIR e (b) Espalhamento Raman	144
Figura 3.10 – Perfil de carga formal do retardante de chamas 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A (TBBPA) de acordo com o pH do meio	146
Figura 3.11 – Representação gráfica dos resultados de remoção nos experimentos preliminares para avaliação das condições de fotodegradação: PFS (100 mg L ⁻¹), 240 μ mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , borbulhamento de ar de 270 mL min ⁻¹ , temperatura de 25°C, tempo de 1 h, luz negra Empalux 24 W a 15 cm do topo da solução de água ultrapura de TBBPA (50 mL, 100 μ g L ⁻¹ , 0,1% metanol, em volume).....	146
Figura 3.12 – Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial 2 ³ completo, com réplicas em todos os pontos, para avaliação dos fatores da degradação do TBBPA em água ultrapura pelo processo foto-Fenton heterogêneo, empregando-se areia de fundição como fonte de ferro.....	148
Figura 3.13 – Superfícies de resposta resultantes do planejamento fatorial 2 ³ completo, com réplicas.....	150
Figura 3.14 – Resultados obtidos nas melhores condições de degradação do TBBPA: (a) Cromatograma antes da irradiação (Intensidade máxima de sinal: 6,18 $\times$ 10 ⁴); (b) Cromatograma após a irradiação (Intensidade máxima de sinal: 4,17 $\times$ 10 ²); e (c) Comparação entre os cromatogramas (Intensidade máxima de sinal: 6,18 $\times$ 10 ⁴).....	152
Figura 3.15 – Comportamento cinético (triplicatas autênticas) da degradação do TBBPA (50 mL, 100 μ g L ⁻¹ , 0,1% MeOH) em diferentes matrizes, em pH 6,0 (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio), empregando-se 100 mg L ⁻¹ de PFS e 313 μ mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , borbulhamento de ar de 270 mL min ⁻¹ , 25°C, 30 min de agitação no escuro seguida de irradiação com uma lâmpada de luz negra 24 W a 15 cm do topo da solução	153
Figura 3.16 – Resultados de carbono orgânico total obtidos após a degradação do TBBPA (50 mL, 100 μ g L ⁻¹ , 0,1% MeOH) em pH 6,0 (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio), empregando-se 100 mg L ⁻¹ de PFS e 313 μ mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , borbulhamento de ar de 270 mL min ⁻¹ , 25°C, 30 min de agitação no escuro seguida de irradiação com uma lâmpada de luz negra 24 W a 15 cm do topo da solução, descontados 3,75 mg L ⁻¹ de carbono referentes a 0,1% de metanol na solução original: (a) Água do Espriado e (b) Jusante da ETE	154

Figura 3.17 – Perfil de lixiviação de alumínio e ferro durante o estudo cinético da degradação do TBBPA (50 mL, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,1% MeOH) em pH 6,0 (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio), empregando-se 100 mg L^{-1} de PFS e 313 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , borbulhamento de ar de 270 mL min^{-1} , 25°C, 30 min de agitação no escuro seguida de irradiação com uma lâmpada de luz negra 24 W a 15 cm do topo da solução (descontaram-se as concentrações de fundo).....	155
Figura 3.18 – Resultados de experimentos de inibição de radicais livres (2,0 mmol L^{-1} do inibidor, adicionado simultaneamente ao H_2O_2) para a degradação do TBBPA (50 mL, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, em água ultrapura com 0,1% MeOH) em pH 6,0 (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio), empregando-se 100 mg L^{-1} , de PFS e 313 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , borbulhamento de ar de 270 mL min^{-1} , 25°C, 30 min de agitação no escuro seguida de 15 min de irradiação com uma lâmpada de luz negra 24 W a 15 cm do topo da solução	157
Figura 3.19 – Dados espectrais para proposição de estruturas de produtos de degradação: (a) Cromatograma de massas de íons totais de amostras de cinética em água ultrapura (Intensidade máxima de sinal: $8,4 \times 10^6$); (a) espectro de massas relativo ao tempo de retenção 9,8 min em amostra de cinética em água ultrapura tempo 0 min (Intensidade máxima de sinal: $6,2 \times 10^6$); (c) (a) espectro de massas relativo ao tempo de retenção 9,8 min em amostra de cinética em água ultrapura tempo 0 min (Intensidade máxima de sinal: $4,6 \times 10^4$).....	158
Figura 3.20 – Prováveis estruturas dos potenciais produtos de degradação produzidos durante o ensaio cinético de degradação do TBBPA (modo negativo de ionização): (a) TBBPA (íon m/z 543); (b) Produto A (íon m/z 311); (c) Produto B (íon m/z 325); (d) Produto C (íon m/z 339)	159
Figura 3.21 – Ecotoxicidades estimadas (ECOSAR v. 2.2): ■ TBBPA, ■ Produto A, ■ Produto B e ■ Produto C.....	159
Figura 4.1 – Fórmula estrutural do líquido iônico hexafluorofosfato de N-Octapiridil (OPyPF6).....	178
Figura 4.2 – Estruturas dos componentes dos NADES empregados na fabricação do aglutinante (excluídos os componentes da cera vegetal de soja).....	179
Figura 4.3 – Curva de calibração para quantificação de hidrogênio (construída com H_2 99,999% de pureza) por cromatografia gasosa em um cromatógrafo a gás DANI-Instruments®, detector de condutividade térmica equipado com uma coluna Supelco Mol Sieve 5A PLOT 30 m $\times$ 0,53 mm, operado isotermicamente a 200°C	182
Figura 4.4 – Curva de calibração para a quantificação indireta de amônia por espectrofotometria, utilizando-se o método de formação do azul de indofenol – adaptado de Lee et al. (2017) – com medidas em espectrofotômetro UV-VIS de duplo feixe, modelo UV-2600 da Shimadzu, no comprimento de onda de 665 nm.....	183
Figura 4.5 – Perfis voltamétricos com taxa de varredura 0,1 V s^{-1} : (a) branco, 10% em massa de RFS ou PFS em 0,1 mol L^{-1} tampão fosfato pH 7,2; (b) branco e 10% em massa de PFS 0,1 mol L^{-1} tampão fosfato pH 7,2 em Ar e N_2 ; (c) branco, 5, 10, 20% em massa de PFS 0,1 mol L^{-1} tampão fosfato pH 7,2; (d) 10% em massa de PFS em 0,1 mol L^{-1} tampão fosfato pH 7,2, em 0,1 mol L^{-1} tampão citrato pH 4,4, e 0,05 mol L^{-1} tetraborato de di-sódio pH 9,4	185

Figura 4.6 – Perfis voltamétricos a taxa de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,2: branco, 10 e 20% em massa PFS com aglutinante de óleo mineral..	186
Figura 4.7 – Imagens de microscopia (FSEM) de pasta de carbono de PFS: (a) 10% PFS em massa, (b) 5% PFS em massa, (c) 10% PFS em massa e (d) 20% PFS em massa (Al em ciano, Si em amarelo e Fe em azul).....	186
Figura 4.8 – Determinação da área eletroativa do eletrodo com PFS 10% em massa por meio do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$: (a) voltametrias cíclicas com taxa de varredura entre 20 e 120 mV s^{-1} ; (b) gráfico de $\log(I_p)$ vs. $\log(v)$ para verificação do controle difusional; (c) gráfico de I_p vs. $v^{1/2}$ (equação de Randles-Sevcik).....	187
Figura 4.9 – Curva de Tafel de um eletrodo de 10% PFS com aglutinante óleo mineral, em taxa de varredura de 2 mV s^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2.....	189
Figura 4.10 – Estudo de estabilidade de um eletrodo 10% PFS em massa com aglutinante óleo mineral a potencial fixa $-1,3 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl durante 4 h em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2	190
Figura 4.11 – Perfil voltamétrico a taxa de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2 para o eletrodo utilizado para o experimento de eletrólise.....	191
Figura 4.12 – Perfis voltamétricos a varredura em $0,1 \text{ V s}^{-1}$: (a) eletrodos de IL em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão fosfato pH 7,2 sob atmosfera de Ar ; (b) eletrodos de IL em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão fosfato pH 7,2 sob atmosfera de N_2 ; (c) eletrodos de IL 1:1 em diferente tampões e atmosfera de Ar e N_2 ;	194
Figura 4.13 – Medida do ângulo de contato óptico das superfícies polidas das pastas de carbono com aglutinante: (a) 100% óleo mineral (ângulo de contato médio $105,4^\circ$); (b) OPyPF6 :óleo mineral 1:1 em massa (ângulo de contato médio $86,0^\circ$)	194
Figura 4.14 – Perfis voltamétricos a taxa de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,2: branco 1:1, PFS 10% em massa com aglutinante contendo óleo mineral:líquido iônico 1:1 em massa.....	195
Figura 4.15 – Curva de Tafel de um eletrodo de PFS 10% com aglutinante de líquido iônico:óleo mineral 1:1 em massa, em taxa de varredura de 2 mV s^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2	196
Figura 4.16 – Curvas de eletrólise para o eletrodo 10% PFS e aglutinante óleo mineral:líquido iônico 1:1 em potenciais fixados em (atmosfera): (a) $-0,5 \text{ V}$ (Ar); (b) $-0,5 \text{ V}$ (N_2); (c) $-1,3 \text{ V}$ (Ar); e (d) $-1,3 \text{ V}$ (N_2)	197
Figura 4.17 – Quantificação de produtos de eletrólise com eletrodo 10% PFS e aglutinante óleo mineral:líquido iônico 1:1 em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2 (potenciais vs. Ag/AgCl): (a) cromatogramas de produção de H_2 a $-0,5 \text{ V}$; (b) cromatogramas de produção de H_2 a $-1,3 \text{ V}$; (c) espectros de UV-Vis para a quantificação indireta da amônia pelo método do azul de indofenol, eletrólise a $-0,5 \text{ V}$; e (d) espectros de UV-Vis para a quantificação indireta da amônia pelo método de azul de indofenol, eletrólise a $-1,3 \text{ V}$	198
Figura 4.18 – Perfis voltamétricos com varredura a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em pH 7,2 de Ar e N_2 : (a) eletrodos de brancos de NADES; (b) eletrodos 10% PFS e NADES.....	199
Figura 4.19 – Perfis voltamétricos com taxa de varredura a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,2: branco 1:1, 10% em massa PFS com aglutinante de 20% NADES	201

Figura 4.20 – Curva de Tafel de um eletrodo de 10% PFS com aglutinante de líquido iônico:óleo mineral 1:1 em massa, em taxa de varredura de 2 mV s^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2	201
Figura 4.21 – Estudo de estabilidade de um eletrodo 10% PFS em massa e 20% NADES a potencial fixo de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ durante 4 h em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2	202
Figura C1 – Perfis de voltametria cíclica entre $0,02$ e $0,12 \text{ V s}^{-1}$ utilizando-se $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do par redox $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$, para medidas de área eletroativa dos eletrodos de óleo mineral: (a) grafite; (b) PFS, 5% em massa; (c) PFS, 10% em massa; (d) PFS, 20% em massa, e; (e) RFS, 10% em massa.....	230
Figura C2 – Gráficos $\log(v)$ vs. $\log(I_p)$, obtidos a partir da Figura C1 para verificação do controle difusional: (a) grafite; (b) PFS, 5% em massa; (c) PFS, 10% em massa; (d) PFS, 20% em massa, e; (e) RFS, 10% em massa	231
Figura C3 – Gráficos de $v^{0,5}$ vs. I_p , obtidos a partir da Figura C2 para a determinação da área eletroquímica: (a) grafite; (b) PFS, 5% em massa; (c) PFS, 10% em massa; (d) PFS, 20% em massa, e; (e) RFS, 10% em massa	232
Figura C4 – (a) Perfis voltamétricos a taxa de varredura de $0,002 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2 de eletrodo PFS 10% em massa com aglutinante de óleo mineral; (b) Perfil completo da curva de Tafel.....	233
Figura C5 – Quantificação de H_2 por cromatografia gasosa em diferentes tempos de amostragem para o eletrodo de 10% PFS com aglutinante de óleo mineral. As bandas cromatográficas correspondem, da esquerda para a direita, a H_2 , N_2 e O_2 , respectivamente	233
Figura C6 – Perfis voltamétricos a varredura em $0,1 \text{ V s}^{-1}$: (a) eletrodos brancos de IL em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão fosfato pH 7,2 sob atmosfera de Ar e N_2 ; (b) eletrodos de PFS e IL em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão fosfato pH 7,2 sob atmosfera de Ar e N_2 ; (c) eletrodos brancos de IL em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão citrato pH 4,4, sob atmosfera de Ar e N_2 ; (d) eletrodos de PFS e IL em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão citrato pH 4,4, sob atmosfera de Ar e N_2 ; (e) eletrodos brancos de IL em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ tetraborato de dissódio pH 9,4, sob atmosfera de Ar e N_2 ; (e) eletrodos de PFS e IL em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ tetraborato de dissódio pH 9,4, sob atmosfera de Ar e N_2	234
Figura C7 – Perfis voltamétricos a varredura em $0,1 \text{ V s}^{-1}$: (a) eletrodos de IL 1:2 em diferentes tampões e atmosfera de Ar e N_2 ; (b) eletrodos de IL 2:1 em diferentes tampões e atmosfera de Ar e N_2	235
Figura C8 – Perfis voltamétricos a taxa de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,2: (a) branco 1:2 e 10% em massa PFS com aglutinante de óleo mineral:líquido iônico 1:2 em massa; (b) branco 2:1 e 10% em massa PFS com aglutinante de óleo mineral:líquido iônico 2:1 em massa	235
Figura C9 – Perfis de voltametria cíclica entre $0,02$ e $0,12 \text{ V s}^{-1}$ utilizando-se $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do par redox $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$, para medidas de área eletroativa dos eletrodos de líquido iônico: (a) branco 1:1; (b) PFS, 10% em massa e aglutinante 1:1; (c) branco 1:2; (d) PFS, 10% em massa e aglutinante 1:2; (e) branco 2:1; (f) PFS, 10% em massa e aglutinante 2:1.....	236
Figura C10 – Gráficos $\log(v)$ vs. $\log(I_p)$, obtidos a partir da Figura C8 para verificação do controle difusional: (a) branco 1:1; (b) PFS, 10% em massa e aglutinante 1:1; (c) branco 1:2; (d) PFS, 10% em massa e aglutinante 1:2; (e) branco 2:1; (f) PFS, 10% em massa e aglutinante 2:1.....	237

Figura C11 – Gráficos de $v^{0,5}$ vs. I_p , obtidos a partir da Figura C9 para a determinação da área eletroquímica: (a) branco 1:1; (b) PFS, 10% em massa e aglutinante 1:1; (c) branco 1:2; (d) PFS, 10% em massa e aglutinante 1:2; (e) branco 2:1; (f) PFS, 10% em massa e aglutinante 2:1.....	238
Figura C12 – (a) Perfis voltamétricos a taxa de varredura de $0,002 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2 de eletrodo PFS 10% em massa com aglutinante de líquido iônico:óleo mineral 1:1 em massa; (b) Perfil completo da curva de Tafel.....	239
Figura C13 – Curvas de voltametria cíclica linear para o eletrodo 10% PFS e aglutinante óleo mineral: líquido iônico 1:1 em : (a) empregado para eletrólise a potencial fixo de $-0,5 \text{ V}$ sob atmosfera de Ar ; (b) empregado para eletrólise a potencial fixo de $-0,5 \text{ V}$ sob atmosfera de N_2 ; (c) empregado para eletrólise a potencial fixo de $-1,3 \text{ V}$ sob atmosfera de Ar ; (d) empregado para eletrólise a potencial fixo de $-1,3 \text{ V}$ sob atmosfera de N_2	240
Figura C14 – Perfis de voltametria cíclica entre $0,02$ e $0,12 \text{ V s}^{-1}$ utilizando-se $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$, para medidas de área eletroativa dos eletrodos de NADES: (a) branco 70:30; (b) PFS, 10% em massa e aglutinante 20% NADES; (c) branco 50:50; (d) PFS, 10% em massa e aglutinante 40% NADES.....	241
Figura C15 – Gráficos $\log(v)$ vs. $\log(I_p)$, obtidos a partir da Figura C13 para verificação do controle difusional: (a) branco 70:30; (b) PFS 10% em massa e aglutinante 20% NADES; (c) branco 50:50; (d) PFS, 10% em massa e aglutinante 40% NADES.....	242
Figura C16 – Gráficos de v vs. I_p , obtidos a partir da Figura C14 para a determinação da área eletroquímica: (a) branco 70:30; (b) PFS 10% em massa e aglutinante 20% NADES; (c) branco 50:50; (d) PFS, 10% em massa e aglutinante 40% NADES.....	243
Figura C17 – (a) Perfis voltamétricos a taxa de varredura de $0,002 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2 de eletrodo PFS 10% em massa e aglutinante 20% NADES; (b) Perfil completo da curva de Tafel.....	243
Figura C18 – Quantificação de H_2 por cromatografia gasosa em diferentes tempos de amostragem para o eletrodo de PFS 10% em massa e aglutinante 20% NADES. As bandas cromatográficas correspondem, da esquerda para a direita, a H_2 , N_2 , respectivamente	244
Figura C19 – Perfil voltamétrico a taxa de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2 para o eletrodo de NADES utilizado para o experimento de eletrólise	244

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Os 12 Princípios da Química Verde estabelecidos por Anastas e Warner em 1998	34
Tabela 2.1 – Propriedades Físico-Químicas gerais e estrutura química do retardante de chamas 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A (TBBPA)	51
Tabela 2.2 – Exemplo de tabela ANOVA completa empregada para avaliar os parâmetros de ajuste do modelo polinomial adotado em uma abordagem RSM	61
Tabela 2.3 – Tabela de critérios semiquantitativos para os pictogramas NEMI em avaliação de métricas verdes para métodos de análises químicas, de acordo com a proposta de La Guardia et al. (2011)	67
Tabela 2.4 – Exemplo de tabela de cálculo empregado pela Eco Scale, demonstrando os parâmetros adotados e o cálculo do Esco Score	68
Tabela 2.5 – Coordenadas geográficas e identificação dos pontos de coleta	73
Tabela 2.6 – Matriz para o planejamento Plackett-Burman executado para avaliar o processo de extração do TBBPA de amostras aquosas preparadas a partir do branco analítico (ESP), variável resposta: recuperação analítica comparada a sinal de padrão equivalente a recuperação de 100%.....	76
Tabela 2.7 – Matriz de experimentos do planejamento fatorial 2^3 com réplicas em todos os pontos para extração de TBBPA em sedimentos, empregando-se como variável-resposta a recuperação frente a solução etanólica de padrão analítico em concentração equivalente à de recuperação 100%.....	79
Tabela 2.8 – Caminho de máxima inclinação (PSA) para a extração de TBBPA em sedimentos superficiais, tomando-se como variável-resposta a resposta a recuperação frente a solução etanólica de padrão analítico em concentração equivalente à de recuperação 100%.....	80
Tabela 2.9 – Planejamento Composto Central (CCD) para extração de TBBPA em sedimentos, empregando-se como variável-resposta a recuperação frente a solução etanólica de padrão analítico em concentração equivalente à de recuperação 100%.....	80
Tabela 2.10 – Resultados dos Planejamentos Plackett-Burman para extração em DLLME de TBBPA em água (ESP).....	90
Tabela 2.11 – Recuperações de amostras de água da nascente fortificada com TBBPA $100 \mu\text{g L}^{-1}$ por fortificação de solução metanólica estoque e dissolução de solução aquosa concentrada em meio alcalino	92
Tabela 2.12 – Resultados dos Planejamento fatorial Inicial 2^3 , com réplicas em todos os pontos, para a extração sólido-líquido dos sedimentos assistido por ultrassom.....	94
Tabela 2.13 – Resultados dos Planejamento Composto Central para otimização da extração sólido-líquido dos sedimentos assistido por ultrassom	97
Tabela 2.14 – Tabela ANOVA para verificar o ajuste o modelo aos dados do planejamento CCD empregado para otimizar a extração líquido-sólido de TBBPA assistida por ultrassom ($F_{\text{tab}}(5; 7; 0,95) = 9,52$; $F_{\text{tab}}(4; 3; 0,95) = 24,3$)	97
Tabela 2.15 – Teste F aplicado as matrizes estudadas: comparação com F para 2 e 2 graus de liberdade e 99% de intervalo de confiança ($F(6; 2; 0,99) = 10,9$ e ($F(6; 6; 0,99) = 11,1$	100

Tabela 2.16 – Parâmetros de ponderação e seus respectivos valores obtidos para a equação das curvas analíticas ($y = bx + a$) para as diferentes matrizes estudadas.....	102
Tabela 2.17 – Efeito Matriz e Sensibilidade calculados para as matrizes de água ultrapura, torneira e rio e também sedimentos do Espriado	106
Tabela 2.18 – Limites de Detecção (LoD) e Quantificação (LoQ) de TBBPA calculados para cada uma das matrizes estudadas pelo método do branco fortificado	108
Tabela 2.19 – Compilação de parâmetros básicos dos métodos analíticos comparados para determinação de TBBPA em amostras aquosas que são necessários para os cálculos de métricas verdes	111
Tabela 2.20 – Compilação de parâmetros básicos dos métodos analíticos comparados para determinação de TBBPA em amostras de sedimentos que são necessários para os cálculos de métricas verdes	112
Tabela 3.1 – Matriz de experimentos do planejamento fatorial 2^3 completo com réplicas em todos os pontos para a degradação do TBBPA (50 mL, $100 \mu\text{g L}^{-1}$) em água ultrapura pelo processo foto-Fenton em batelada empregando-se areia de fundição (100 mg L^{-1}), borbulhamento de ar (270 mL min^{-1}) e irradiação (15 min) com luz negra (24 W) após 30 min de adsorção no escuro.....	137
Tabela 3.2 – Sequestrantes empregados na elucidação mecanística da degradação do TBBPA pelo processo foto-Fenton heterogêneo empregando-se areia de fundição como catalisador	139
Tabela 3.3 – Resultados de composição elementar percentual relativa estimada por Fluorescência de raios-X (XRF) para areia de fundição bruta e purificada	141
Tabela 3.4 – Resultados obtidos para Análise de Área Superficial Específica por meio de fisiossorção de nitrogênio e modelagem BET (Brunauer, Emmett, Teller). Pré-processamento por tratamento térmico a 150°C e pressão reduzida (até $6 \mu\text{m Hg}$) por 3 h, medidas a temperatura do N_2 líquido, empregando-se o grafite como referência de densidade	142
Tabela 3.5 – Matriz de experimentos do planejamento 2^3 com réplicas em todos os pontos para a degradação do TBBPA (50 mL, $100 \mu\text{g L}^{-1}$) em água ultrapura pelo processo foto-Fenton em batelada empregando-se areia de fundição (100 mg L^{-1}) como catalisador, borbulhamento de ar (270 mL min^{-1}) e irradiação por 15 min com luz negra (24 W) após 30 min de adsorção no escuro	147
Tabela 3.6 – Tabela ANOVA para verificar o ajuste do modelo aos dados do planejamento 2^3 completo, com réplicas em todos os pontos, empregado para avaliar os fatores na fotodegradação do TBBPA em água ultrapura por foto-Fenton heterogêneo, empregando-se areia de fundição como fonte de ferro.....	149
Tabela 3.7 – Concentrações de fundo ($\mu\text{g L}^{-1}$) de ferro e alumínio nas matrizes estudadas	155
Tabela 3.8 – Medidas de pH das soluções de TBBPA antes e após o tratamento fotoquímico.....	156
Tabela 4.1 – Áreas eletroativas, rugosidade aparente (área eletroativa/área geométrica), potencial de início (E_0) vs. Ag/AgCl , e densidade de corrente dos eletrodos estudados a $-1,5 \text{ V}$, taxa de varredura de 100 mV s^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2 sob atmosfera de Ar para eletrodos com aglutinante de óleo mineral	188
Tabela 4.2 – Comparação de potenciais de início (E_0), coeficientes angulares de Tafel e frequência de rotação (TON) em sistemas similares	192

Tabela 4.3 – Parâmetros de produção de hidrogênio. Eletrólise a potencial fixo de $-1,3$ V vs. Ag/AgCl por 4 h empregando-se eletrodo 10% PFS em massa e aglutinante de óleo mineral em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2	193
Tabela 4.4 – Áreas eletroativas, rugosidade aparente (área eletroativa/área geométrica), potencial de início (E_0) vs. Ag/AgCl, e densidade de corrente dos eletrodos estudados a $-1,5$ V, taxa de varredura de 100 mV s^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2 sob atmosfera de Ar para os eletrodos com aglutinante de líquido iônico.....	195
Tabela 4.5 – Parâmetros de produção de hidrogênio e amônia. Eletrólise a potencial fixo de $-1,3$ V vs. Ag/AgCl por 4 h empregando-se eletrodo 10% PFS em massa e aglutinante de óleo mineral e OPyPF6 1:1 em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2	198
Tabela 4.6 – Áreas eletroativas, rugosidade aparente (área eletroativa/área geométrica), potencial de início (E_0) vs. Ag/AgCl, e densidade de corrente dos eletrodos estudados a $-1,5$ V, taxa de varredura de 100 mV s^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2 sob atmosfera de Ar para os eletrodos com aglutinante de NADES.....	200
Tabela 4.7 – Parâmetros de produção de hidrogênio e amônia. Eletrólise a potencial fixo de $-1,3$ V vs. Ag/AgCl por 4 h empregando-se eletrodo 10% PFS em massa e aglutinante de óleo mineral em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2.....	202
Tabela 4.8 – Parâmetros de produção de hidrogênio a potencial fixo de $-1,3$ V vs. Ag/AgCl após 4 h empregando-se eletrodos de 10% PFS em massa e aglutinante de óleo mineral, 10% PFS e aglutinante óleo mineral:OPyPF6 1:1, e 10% PFS 20% NADES com taxa de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2.....	203
Tabela A1 – Áreas cromatográficas obtidas na validação de método para as curvas analíticas das matrizes aquosas, seguindo as recomendações do RDC 166/2017 da ANVISA e do protocolo revisado 2005-01 EPA.....	215
Tabela A2 – Áreas cromatográficas obtidas na validação de método para as curvas analíticas da matriz de sedimentos, empregando-se os sedimentos do Espreado como branco analítico, seguindo as recomendações do RDC 166/2017 da ANVISA e do protocolo revisado 2005-01 EPA	216
Tabela A3 – Áreas cromatográficas obtidas na validação de método para o cálculo de exatidão, recuperação e repetibilidade intradia das matrizes aquosas, seguindo as recomendações do RDC 166/2017 da ANVISA e do protocolo revisado 2005-01 EPA	217
Tabela A4 – Áreas cromatográficas obtidas na validação de método para o cálculo de exatidão, recuperação e repetibilidade intradia da matriz de sedimentos, empregando-se os sedimentos do Espreado como branco analítico, seguindo as recomendações do RDC 166/2017 da ANVISA e do protocolo revisado 2005-01 EPA.....	218
Tabela A5 – Áreas cromatográficas obtidas na validação de método para o cálculo de precisão e repetibilidade interdia das matrizes aquosas, seguindo as recomendações do RDC 166/2017 da ANVISA e do protocolo revisado 2005-01 EPA, resultados para três dias distintos de experimentos (A, B e C)	219
Tabela A6 – Áreas cromatográficas obtidas na validação de método para o cálculo de precisão e repetibilidade interdia da matriz de sedimentos, empregando-se os sedimentos do Espreado como branco analítico, seguindo as recomendações do RDC 166/2017 da ANVISA e do protocolo revisado 2005-01 EPA, resultados para três dias distintos de experimentos (A, B e C).....	220

Tabela A7 – Cálculo de HPLC-EAT para as condições cromatográficas desenvolvidas para o método de determinação de TBBPA em diferentes matrizes desenvolvido neste trabalho	220
Tabela A8 – Cálculo de HPLC-EAT para as condições cromatográficas desenvolvidas para o método de determinação de TBBPA em matrizes de água de rio e de abastecimento desenvolvido no trabalho original de Wang et al. (2013).....	221
Tabela A9 – Cálculo de HPLC-EAT para as condições cromatográficas desenvolvidas para o método de determinação de TBBPA em matrizes de sedimentos e lodo de esgoto desenvolvido no trabalho original de Saint-Louis e Pelletier (2004)	221
Tabela A10 – Cálculo do Eco Score para o método desenvolvido neste trabalho para a determinação de TBBPA em amostras aquosas por DLLME e LC-MS/MS	221
Tabela A11 – Cálculo do Eco Score para o método desenvolvido por Wang et al. (2013) para a determinação de TBBPA em amostras aquosas por DLLME e LC-DAD.....	222
Tabela A12 – Cálculo do Eco Score para o método desenvolvido neste trabalho para a determinação de TBBPA em amostras de sedimentos por extração sólido-líquido assistida por ultrassom e LC-MS/MS	222
Tabela A13 – Cálculo do Eco Score para o método desenvolvido por Saint-Louis e Pelletier (2004) para a determinação de TBBPA em sedimentos por extração sólido-líquido assistida por ultrassom e LC-MS/MS	222
Tabela B1 – Resultados dos experimentos preliminares para avaliação das condições de fotodegradação: areia de fundição purificada (100 mg L^{-1}), $240 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , borbulhamento de ar de 270 mL min^{-1} , e temperatura de 25°C tempo de experimento 1 h, luz negra Empalux 24 W a 15 cm do topo da solução de água ultrapura de TBBPA (50 mL , $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, 0,1% metanol, em volume)	223
Tabela B2 – Resultados dos experimentos do planejamento 2^3 com réplicas em todos os pontos para a degradação de TBBPA (50 mL , $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) em água ultrapura por processo foto-Fenton em reator de batelada empregando-se areia de fundição (100 mg L^{-1}), borbulhamento de ar (270 mL min^{-1}) como catalisador e irradiação de 15 min de luz negra 24 W após 30 min de adsorção no escuro	224
Tabela B3 – Áreas cromatográficas das duplicatas dos experimentos univariados com passo unitário na concentração de H_2O_2 para avaliação dos fatores da degradação de TBBPA em água ultrapura por foto-Fenton heterogêneo, empregando-se areia de fundição purificada como fonte de ferro	224
Tabela B4 – Áreas cromatográficas do Planejamento fatorial 2^2 , com réplicas em todos os pontos, para avaliação dos fatores da degradação de TBBPA (10 mL , $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, 0,1% em volume de MeOH) em eletrólito suporte de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$, $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$ ajustado para pH 7,2 com NaOH, empregando-se uma célula eletroquímica de compartimento único, com agitação magnética constante, com eletrodo de trabalho de pasta de carbono com área eletroativa de $0,046 \text{ cm}^2$, composto por 70% em massa de grafite, 10% em massa de PFS e óleo mineral M8410 q.s.p.; contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol/L}$).....	225
Tabela B5 – Áreas cromatográficas obtidas durante o ensaio cinético (triplicatas autênticas) da degradação de TBBPA (50 mL , $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, 0,1% MeOH) em diferentes matrizes, em pH 6,0 (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio), empregando PFS em uma concentração de 100 mg L^{-1} , com $313 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , borbulhamento de	

ar de 270 mL min ⁻¹ , temperatura de 25°C, com 30 min de agitação no escuro seguindo de irradiação com uma lâmpada de luz negra 24 W a 15 cm do topo da solução.....	226
Tabela B6 – Valores de carbono orgânico total obtidos após a degradação de TBBPA (50 mL, 100 µg L ⁻¹ , 0,1% MeOH) em pH 6,0 (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio), empregando PFS em uma concentração de 100 mg L ⁻¹ , com 313 µmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , borbulhamento de ar de 270 mL min ⁻¹ , temperatura de 25°C, com 30 min de agitação no escuro seguindo de irradiação com uma lâmpada de luz negra 24 W a 15 cm do topo da solução, descontados 3,75 ppm de carbono referentes ao 0,1% de metanol na solução original	226
Tabela B7 – Perfil de lixiviação de alumínio e ferro durante o estudo cinético da degradação de TBBPA (50 mL, 100 µg L ⁻¹ , 0,1% MeOH) em pH 6,0 (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio), empregando PFS em uma concentração de 100 mg L ⁻¹ , com 313 µmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , borbulhamento de ar de 270 mL min ⁻¹ , temperatura de 25°C, com 30 min de agitação no escuro seguindo de irradiação com uma lâmpada de luz negra 24 W a 15 cm do topo da solução, descontado o valor de ocorrência natural desses elementos (Inicial).....	227
Tabela B8 – Resultados dos ensaios de inibidores (2,0 mmol L ⁻¹ , no reator adicionado simultaneamente ao H ₂ O ₂) para a degradação de TBBPA (50 mL, 100 µg L ⁻¹ , 0,1% MeOH) em pH 6,0 (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio), empregando PFS em uma concentração de 100 mg L ⁻¹ , com 313 µmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , borbulhamento de ar de 270 mL min ⁻¹ , temperatura de 25°C, com 30 min de agitação no escuro seguindo de 15 min de irradiação com uma lâmpada de luz negra 24 W a 15 cm do topo da solução	228
Tabela B9 – Resultados obtidos pelos cálculos do modelo preditivo Ecological Structure Activity Relationships (ECOSAR) v 2.2 disponibilizado pelo EPA para o TBBPA e os potenciais produtos de degradação gerados.....	228
Tabela C1 – Cálculo do Eco Score para o eletrodo de óleo mineral	245
Tabela C2 – Cálculo do Eco Score para o eletrodo de líquido iônico.....	245
Tabela C3 – Cálculo do Eco Score para o eletrodo de NADES	245

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância (do inglês, <i>Analysis of Variance</i>)
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária;
AOP	Processos Oxidativos Avançados (do inglês, <i>Advanced Oxidation Processes</i>)
APCI	Ionização Química à Pressão Atmosférica (do inglês, <i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>)
ATR	Reflectância Total Atenuada (do inglês, <i>Attenuated Total Reflectance</i>)
BET	Determinação de área superficial específica por fisiossorção de nitrogênio com tratamento matemático de Brunauer, Emmett e Teller
CCD	Planejamento Composto Central (do inglês, <i>Central Composite Design</i>)
CEC	Contaminante de Preocupação Emergente (do inglês, <i>Contaminant of Emerging Concern</i>)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Voltametria Cíclica (do inglês, <i>Cyclic Voltammetry</i>)
DLLME	Micro-Extração Líquido-Líquido Dispersiva (do inglês, <i>Dispersive Liquid-Liquid Microextraction</i>)
ECOSAR	Relações Ecológicas Estrutura-Atividade (do inglês, <i>Ecological Structure-Activity Relationships</i>)
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva (do inglês, <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
EPA	Agência Americana de Proteção Ambiental (do inglês, <i>United States Environmental Protection Agency</i>)
ESI	Ionização por Eletropulverização (do inglês, <i>Electrospray Ionization</i>)
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
EtOH	Etanol
FE	Eficiência Faradaica (do inglês, <i>Faradaic Efficiency</i>)
FESEM	Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (do inglês, <i>Field Emission Scanning Electron Microscope</i>)
FS	Areia de Fundição (do inglês, <i>Foundry Sand</i>)
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GC	Química Verde (do inglês, <i>Green Chemistry</i>)

GHS	Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (do inglês, <i>Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals</i>)
HER	Reação de Evolução de Hidrogênio (do inglês, <i>Hydrogen Evolution Reaction</i>)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, <i>High-Performance Liquid Chromatography</i>)
IL	Líquidos Iônicos (do inglês, <i>Ionic Liquids</i>)
ISO	Organização Internacional de Padronização (do inglês, <i>International Organization for Standardization</i>)
LC	Cromatografia Líquida (do inglês, <i>Liquid Chromatography</i>)
LC-MS	Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas (do inglês, <i>Liquid Chromatography-Mass Spectrometry</i>)
LC-MS/MS	Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas Sequencial (do inglês, <i>Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry</i>)
LoD	Limite de Detecção (do inglês, <i>Limit of Detection</i>)
LoQ	Limite de Quantificação (do inglês, <i>Limit of Quantification</i>)
LSV	Voltametria Linear de Varredura (do inglês, <i>Linear Sweep Voltammetry</i>)
MeOH	Metanol
MRM	Monitoramento de Reações Múltiplas (do inglês, <i>Multiple Reaction Monitoring</i>)
MS	Espectrometria de Massas (do inglês, <i>Mass Spectrometry</i>)
MS/MS	Espectrometria de Massas Sequencial (do inglês, <i>Tandem Mass Spectrometry</i>)
MSDS	Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (do inglês, <i>Material Safety Data Sheet</i>)
NADES	Solventes Eutéticos Profundos Naturais (do inglês, <i>Natural Deep Eutectic Solvents</i>)
NEMI	Método de Índice Ambiental Nacional (do inglês, <i>National Environmental Methods Index</i>)
NRR	Reação de Redução do Nitrogênio (do inglês, <i>Nitrogen Reduction Reaction</i>)
OCP	Potencial de Circuito Aberto (do inglês, <i>Open Circuit Potential</i>)

OPyPF6	Hexafluorofosfato de <i>N</i> -Octilpiridina (do inglês, <i>N-Octyl Pyridinium Hexafluorophosphate</i>)
PBT	Produtos Químicos Persistentes, Bioacumulativos e Tóxicos (do inglês, <i>Persistent, Bioaccumulative, and Toxic Chemicals</i>);
PFS	Areia de Fundição Purificada (do inglês, <i>Purified Foundry Sand</i>)
PNRH	Plano Nacional de Recursos Hídricos
PSA	Caminho de Máxima Inclinação (do inglês, <i>Path of Steepest Ascent</i>)
RFS	Areia de Fundição Bruta (do inglês, <i>Raw Foundry Sand</i>)
RSM	Metodologia de Superfícies de Resposta (do inglês, <i>Response Surface Methodology</i>)
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SHE	Eletrodo-Padrão de Hidrogênio (do inglês, <i>Standard Hydrogen Electrode</i>)
TBBPA	3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A
THF	Tetrahidrofurano
TOC	Carbono Orgânico Total (do inglês, <i>Total Organic Carbon</i>)
TON	Frequência de Rotação (do inglês, <i>Turnover Number</i>)
UHPLC	Cromatografia Líquida de Ultra Alta Eficiência (do inglês, <i>Ultra-High Performance Liquid Chromatography</i>)
UV	Luz Ultravioleta (do inglês, <i>Ultraviolet Light</i>)
XRD	Difração de Raios-X (do inglês, <i>X-Ray Diffraction</i>)
XRF	Fluorescência de Raios-X (do inglês, <i>X-Ray Fluorescence</i>)
ZP	Potencial Zeta (do inglês, <i>Zeta Potential</i>)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	28
1.1 INTRODUÇÃO	28
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
1.2.1 Economia Circular e Química Verde	33
1.2.2 Tratamentos convencionais e alternativos de água e esgoto: A demanda dos contaminantes de preocupação emergente	35
1.2.3 Processos Oxidativos Avançados (AOPs).....	37
1.2.4 As demandas energéticas e a produção de hidrogênio.....	38
1.2.5 A produção de amônia e processo Haber-Bosch	40
1.3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO TRABALHO	42
1.3.1 Justificativa e motivação.....	42
1.3.2 Objetivo Geral do trabalho	42
1.3.3 Objetivos Específicos do trabalho.....	43
REFERÊNCIAS	44
CAPÍTULO 2	50
2.1 INTRODUÇÃO	50
2.1.1 O retardante de chamas 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A (TBBPA).....	50
2.1.2 Cromatografia Líquida acoplada a espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS).....	51
2.1.3 Micro-extração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e extração líquido-sólido assistida por ultrassom	56
2.1.4 Validação de métodos.....	58
2.1.5 Planejamento de Experimentos.....	60
2.1.6 Métricas Verdes.....	65
2.2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO CAPÍTULO	70
2.2.1 Justificativa	70
2.2.2 Objetivo Geral do Capítulo	70
2.2.3 Objetivos Específicos do Capítulo	71
2.3 MATERIAIS E MÉTODOS	72
2.3.1 Coletas, medidas físico-químicas <i>in situ</i> , preservação de amostras e análises de Carbono Orgânico Total (TOC).....	72
2.3.2 Desenvolvimento do método de extração para amostras em fase aquosa	

2.3.3	Desenvolvimento do método de extração para sedimentos	78
2.3.4	Análises em UHPLC-MS/MS	81
2.3.5	Validação do Método Analítico	81
2.3.5.1	Seletividade	82
2.3.5.2	Linearidade	83
2.3.5.3	Efeito-matriz e Sensibilidade	84
2.3.5.4	Recuperação.....	84
2.3.5.5	Limite de Detecção (LoD) e Limite de Quantificação (LoQ)	85
2.3.5.6	Repetibilidade intra e interdias	85
2.3.5.7	Exatidão e Precisão.....	85
2.3.6	Avaliação das Métricas Verdes do Método.....	86
2.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
2.4.1.	Caracterização dos Pontos de Coleta, Medidas Físico-Químicas <i>in situ</i> e TOC	87
2.4.2.	Desenvolvimento do método de extração para as matrizes aquosas	90
2.4.3.	Desenvolvimento do Método de extração para os Sedimentos.....	93
2.4.4	Validação do Método Analítico	98
2.4.4.1	Seletividade	98
2.4.4.2	Linearidade	98
2.4.4.3	Efeito matriz e Sensibilidade	106
2.4.4.4	Recuperação.....	106
2.4.4.5	Limite de Detecção (LoD) e Limite de Quantificação (LoQ)	107
2.4.4.6	Repetibilidade intra e interdias	108
2.4.4.7	Exatidão e Precisão.....	109
2.4.5	Avaliação das métricas verdes do método desenvolvido.....	110
2.4.6	Análises do TBBPA nas Coletas de Água do Rio e dos Sedimentos	115
2.5	CONCLUSÕES PARCIAIS	117
	REFERÊNCIAS	119
	CAPÍTULO 3.....	123
3.1	INTRODUÇÃO	123
3.1.1	Os Processos Fenton.....	123
3.1.2	Degradação do TBBPA.....	127
3.1.3	Areia de Fundição	129
3.2	JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO CAPÍTULO	131
3.2.1	Justificativa	131

3.2.2	Objetivo Geral do Capítulo	131
3.2.3	Objetivos Específicos do Capítulo	132
3.3	MATERIAIS E MÉTODOS	133
3.3.1	Coleta e tratamento da areia de fundição	133
3.3.2	Caracterizações da areia de fundição.....	134
3.3.3	Experimentos de fotodegradação.....	135
3.3.4	Estudo cinético de degradação em amostras ambientais.....	138
3.3.5	Estudo dos radicais envolvidos na reação, identificação dos potenciais produtos de degradação e estimativa de sua ecotoxicidade	139
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	140
3.4.1	Tratamento e caracterizações da areia de fundição.....	140
3.4.2	Experimentos de fotodegradação.....	145
3.4.3	Estudo cinético de degradação em amostras ambientais e avaliação de potenciais impactos secundários do tratamento	153
3.4.4	Estudo dos radicais envolvidos na reação, identificação dos produtos de degradação e ecotoxicidade.....	156
3.5	CONCLUSÕES PARCIAIS	161
	REFERÊNCIAS	163
	CAPÍTULO 4.....	168
4.1	INTRODUÇÃO	168
4.1.1	Eletrodos de pasta de carbono	168
4.1.2	Reação de evolução de hidrogênio por rota eletroquímica	170
4.1.3	Reação de redução de nitrogênio por rota eletroquímica	171
4.1.4	Solventes verdes: Líquidos iônicos e Solventes Eutéticos Profundos Naturais.....	173
4.2	JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO CAPÍTULO	175
4.2.1	Justificativa	175
4.2.2	Objetivo Geral do Capítulo	175
4.2.3	Objetivos Específicos do Capítulo	176
4.3	MATERIAIS E MÉTODOS	177
4.3.1	Preparo das Pastas de Carbono com Aglutinante Óleo Mineral	177
4.3.2	Preparo das Pastas de Carbono com Aglutinante Líquido Iônico Hexafluorofosfato de N-Octapiridil	178
4.3.3	Preparo das Pastas de Carbono com Aglutinante de Solventes Eutéticos Profundos Naturais.....	179
4.3.4	Provas Eletroquímicas das Pastas de Carbono	180

4.3.5 Experimentos de Eletrólise para Evolução de Hidrogênio e Redução de Nitrogênio	181
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	184
4.4.1 Provas Eletroquímicas e Eletrólises – Pastas de Carbono (aglutinante óleo mineral)	184
4.4.2 Provas Eletroquímicas e Eletrólises para as Pastas de Carbono com Aglutinante de Líquido Iônico Hexafluorofosfato de N-Octapiridil	193
4.4.3 Provas Eletroquímicas e Eletrólises para as Pastas de Carbono com de Solventes Eutéticos Profundos Naturais	199
4.4.4 Comparações entre os diferentes eletrodos e avaliação do Eco Score de fabricação	203
4.5 CONCLUSÕES PARCIAIS	205
REFERÊNCIAS	206
CAPÍTULO 5	210
5.1 CONCLUSÕES.....	210
5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	213
5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	214
Apêndice A – Dados da validação do método analítico.....	215
Apêndice B – Dados de degradação de TBBPA.....	223
Apêndice C – Dados eletroquímicos	229

1

1.1 INTRODUÇÃO

A partir da década de 1990 surge no panorama científico-acadêmico e industrial uma nova visão sobre a necessidade de gestão de resíduos gerados dos processos químicos e novas abordagens que possibilitem a mitigação de impactos gerados e uma possível redução na geração de substâncias que afetem a saúde humana ou o meio ambiente (Anastas; Warner, 1998).

Essa abordagem ficou conhecida como Química Verde (GC, do inglês Green Chemistry), cuja pretensão vai em direção a processos e produtos químicos baseados em tecnologias limpas na geração de compostos de menor potencial agressor ao meio ambiente e à saúde humana (Lenardão et al., 2003).

Antunes et al. (2019) enfatizam que converter areia de fundição (FS, do inglês Foundry Sand) em um insumo para outro produto é um excelente exemplo dos princípios da GC e da economia circular. FS é amplamente gerada no Brasil devido à produção de alumínio e da metalurgia, e é oriunda dos moldes utilizados para a produção das peças metálicas. Seu descarte tende a ocupar grandes volumes de capacidade dos aterros sanitários, inutilizando-os muito rapidamente. De acordo com Bansal e Verma (2019), a produção anual de FS alcançava 13 milhões de toneladas ao redor do mundo em 2019, o que por si só justificava a necessidade de se buscar tecnologias que pudessem agregar valor a esse resíduo.

Nesse contexto, tem-se que a crescente queima de combustíveis fósseis leva a problemas ambientais que incluem a intensificação do efeito estufa, a acidificação dos oceanos, depleção da camada de ozônio entre outros fenômenos que resultam em mudanças climáticas graves que comprometem o equilíbrio ambiental (Dincer, 2007; Dale; Efroymsen; Kline, 2011; Hanley; Deane; Gallachóir, 2018).

Por conta disso, a busca por fontes de energia alternativas, que consumam menos carbono e sejam renováveis é imprescindível. Nesse aspecto, o H_2 tem sido considerado um promissor combustível verde, uma vez que não gera gases carbonados quando queimado; pelo contrário, gera vapor d'água. A produção eletroquímica de hidrogênio vem se mostrando nas últimas décadas uma das formas mais interessantes de se obter hidrogênio como combustível verde (Dale; Efroymsen; Kline, 2011; Hanley; Deane; Gallachóir, 2018). Dado o teor de óxidos metálicos presentes na FS, é possível que ela possa constituir eletrodos para esse tipo de aplicação.

Outra aplicação eletroquímica interessante, pensando-se em processos sustentáveis alinhados às propostas de GC, é a reação de redução de nitrogênio (NRR, do inglês, Nitrogen Reduction Reaction). A NRR é provavelmente a alternativa mais sustentável e viável de produção de amônia ao processo Haber-Bosch tradicional, e toma sua inspiração dos processos bioquímicos empregados pela microbiota do solo para reduzir o abundante nitrogênio molecular atmosférico em amônia/amônio, espécies mais reativas que podem ser assimiladas por outros organismos para a produção de substratos nitrogenados para o metabolismo (Leigh, 2004; Cheema; Krewer, 2018).

Ainda em termos de processos sustentáveis e tecnologias ambientais, tem-se que a qualidade da água é um tema de crescente preocupação na comunidade acadêmica. Sem tal recurso, atividades tais como as práticas agrícolas, a fabricação de bens de consumo, o transporte e o lazer são inviabilizadas (ANA, 2018; UNESCO, 2017). Contudo esse é um recurso desigualmente distribuído no globo terrestre: apenas 2,6% da água do planeta é própria para suprir ambientes terrestres e práticas antrópicas. Dessa parcela, 70% encontra-se congelada nas calotas polares e está se perdendo nos oceanos, com o aquecimento global. Da parcela restante, 40% distribuem-se entre umidade do solo e atmosfera. Assim, aproximadamente 0,0007% da água do planeta se apresenta como água doce superficial, a fonte de prospecção mais acessíveis à sociedade (Gleick, 2003; UNESCO, 2017; ANA, 2018). Além de fatores físicos e geográficos, questões sociais, tecnológicas e econômicas contribuem para que a distribuição de recursos hídricos seja ainda mais desigual.

Com o panorama apresentado, fica clara a necessidade de tecnologias de prevenção e remediação da poluição dos corpos hídricos, uma vez que a degradação de sistemas aquáticos torna tais recursos ainda mais escassos. Os métodos tradicionais de tratamento de águas baseiam-se em processos físico-químicos de operações sequenciais: (a) clarificação, (b) flococulação, (c) decantação, (d) desinfecção pela ação de agentes oxidantes, e por fim, (e) o

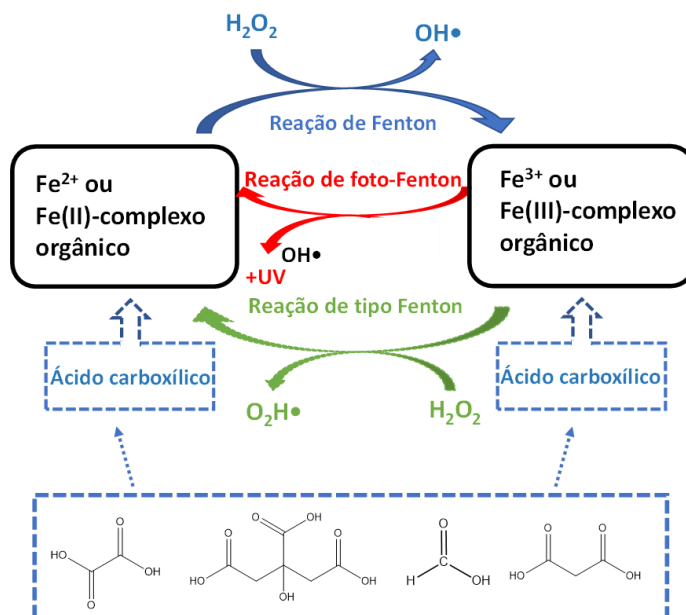
controle de pH (CONAMA 430/2011). Já os métodos biológicos aeróbios e anaeróbios são usados no tratamento de esgotos, sobretudo o esgoto sanitário (SABESP, 2024).

Contudo, tais tecnologias são ineficientes na remoção de compostos que ocorrem na faixa de concentração de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} e cuja presença não é mandatoriamente monitorada, os chamados contaminantes de preocupação emergente (CEC, do inglês, Contaminants of Emerging Concern) (Fioreze; Dos Santos; Schmachtenberg, 2014). Para essas espécies, tecnologias complementares são requeridas com destaque para os Processos Oxidativos Avançados (AOP, do inglês, Advanced Oxidation Processes). Os AOP têm destaque principalmente por se mostrarem eficientes, versáteis em termos de configuração, além de apresentar operações relativamente rápidas, sendo capazes de remover diversas classes de compostos. Todos os AOP são baseados na formação in situ de radicais livres, pronunciadamente, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), visando oxidar moléculas poluentes e contaminantes (Fioreze; Dos Santos; Schmachtenberg, 2014).

Entretanto, apesar dos avanços nos AOP, há ainda dificuldades em adaptá-los a grandes escalas. Grandes avanços foram alcançados nos sistemas heterogêneos, ou seja, aqueles em que mais de um estado de agregação da matéria existe em coexistência gerando uma interface entre si (Ebrahiem; Al-Maghrabi; Mobarki, 2017).

Um dos AOP heterogêneos muito promissor nos tratamentos d'água é o processo foto-Fenton heterogêneo (Ebrahiem; Al-Maghrabi; Mobarki, 2017). Nesse processo, um íon metálico capaz de se estabilizar em mais de um estado de oxidação, como por exemplo os íons de ferro, encontra-se imobilizados em um material sólido, enquanto as moléculas-alvo encontram-se dispersas em um fluido. O mecanismo físico-químico desse processo consiste na oxidação do íon metálico imobilizado e consequente transferência de elétrons para a água ou para um agente oxidante, como o H_2O_2 , formando espécies radicalares. Posteriormente, o íon oxidado, mediante absorção fotônica, reage com a água ou outra molécula e é capaz de se reduzir, reiniciando o ciclo reacional gerando mais radicais livres conforme a Figura 1.1 (Machulek Junior et al., 2012; Bokare; Choi, 2014; Fioreze; Santos; Schmachtenberg, 2014; Wang et al., 2016).

Figura 1.1 – Exemplo de reações majoritárias em um processo foto-Fenton com íons de ferro e seus complexos



Fonte: Adaptado de Baba et al. (2015).

Apesar de bastante eficiente, o processo tradicional apresenta alguns problemas para a ampliação de escala, tal como a faixa de pH de operação (2,5-3,0), a qual demanda grandes quantidades de reagente e encarece o processo, bem como a formação de lodo à base de hidróxidos de ferro. Nesse sentido, os processos heterogêneos têm tido sucesso em operar eficientemente, minimizando esses problemas (Vorontsov, 2019).

Contudo o custo de operação ainda é um problema dos AOP. Assim, o uso de resíduos como insumos para processos de remediação é altamente desejável. Já são relatados na literatura trabalhos que utilizam FS e cinzas volantes como fontes alternativas de ferro para processos foto-Fenton heterogêneo (Rajput et al., 2016; Aggarwal et al., 2017; Bansal; Verma, 2018a; 2018b; 2018c; Bansal; Verma; Talwar, 2018).

Em termos de eficiência em um processo heterogêneo, há a dependência não apenas do material empregado, mas de diversos fatores, dentre eles, o tipo de reator empregado e sua geometria é um ponto-chave, não só para a eficiência de remoção, mas também no aspecto cinético do processo.

No contexto dos contaminantes emergentes, o 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A (TBBPA), o retardante de chamas mais utilizado no mundo, ganha destaque. O TBBPA é uma espécie bio-acumulativa, interferente endócrina e que vem sendo encontrada em águas superficiais (Han et al., 2007; Kowalski; Płaszczyk, 2017).

Com uso principalmente nas indústrias de fabricação de móveis, papéis, eletroeletrônicos e, em menor extensão, termoplásticos, o TBBPA não só é nocivo ao ser humano, como também tóxico ao meio ambiente. Mesmo sendo pouco solúvel em água (no máximo 1 mg L^{-1}), o que o faz se concentrar no solo e sedimentos, o TBBPA pode solubilizar-se com o aumento da alcalinidade do meio, fazendo-o se infiltrar nos reservatórios subterrâneos de água. Nesses reservatórios, as concentrações normalmente são da ordem de centenas de ng L^{-1} . Apesar de baixa, já nessas concentrações a presença do TBBPA é preocupante dada à sua bioacumulação, biomagnificação e mimese endócrina. Ele é 25 vezes mais ativo que o seu análogo largamente estudado, o bisfenol A (Han et al., 2007; Horikoshi et al., 2008).

Além disso, a maioria dos trabalhos encontrados para a degradação de TBBPA valem-se de modelos univariados em matrizes não-aquosas, o que não traduz a realidade das estações de tratamento de água e/ou esgoto (Guo et al., 2012; Zhong et al., 2012; An et al., 2013). Modelos univariados podem levar o experimentalista às chamadas condições pseudo-ótimas, em detrimento das reais condições otimizadas. Nesse aspecto, a Quimiometria, em particular o Planejamento Experimental, é uma ferramenta estratégica para a obtenção de um grande número de informações de um sistema a partir de um número reduzido de experimentos, de forma a permitir a previsão das reais condições ótimas (Pereira Filho, 2015).

Dessa forma, ainda há lacunas na literatura quanto à otimização da degradação do TBBPA por processos empregando-se catalisadores de baixo custo, com reatores contínuos e em matrizes reais.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 Economia Circular e Química Verde

As abordagens que constituem os fundamentos do que conhecemos como Química Verde (GC) advém de uma série de discussões e estudos da década de 1990, em que um esforço coletivo e global se estabeleceu na pretensão de quantificar, prever e mitigar os efeitos deletérios dos processos e produtos químicos que vigoravam, assim como consolidar estratégias para o desenvolvimento de tecnologias limpas e na geração de compostos de menor potencial agressor ao meio ambiente e à saúde humana (Lenardão et al., 2003).

Agrupa-se, de acordo com Lenardão et al. (2003), os processos/produtos da GC em três classes:

- i) o uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima;
- ii) aumento da eficiência de energia, ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto;
- iii) evitar o uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas.

O trabalho de Anastas e Warner (1998) é considerado um pilar na consolidação das bases da GC, e sumariza 12 ideias que sintetizam a visão sobre os procedimentos químicos à luz da GC (Tabela 1.1).

O debate sobre a adoção dessas práticas não ficou restrito apenas às necessidades industriais, como por exemplo, na restrição de solventes orgânicos presentes em corantes utilizados na indústria alimentícia (Anastas; Warner, 1998).

No ambiente acadêmico, com enfoque nos cursos de graduação e pós-graduação, a presença de rotas sintéticas é representativa, uma vez que a prática experimental está ancorada na obtenção de um dado composto que apresenta um rendimento em termos percentuais, muitas vezes com reagentes não sendo totalmente incorporados ao produto desejado (Lenardão et al., 2003). Tem-se também a busca por tecnologias analíticas que gerem menos resíduos e exponham os alunos a substâncias menos nocivas.

Tabela 1.1 – Os 12 Princípios da Química Verde estabelecidos por Anastas e Warner em 1998

Princípios		Descrição
1	Prevenção	É melhor prevenir os resíduos do que tratar ou limpar os resíduos depois de formados.
2	Economia de Átomos	Os métodos sintéticos devem ser projetados para maximizar a incorporação de todos os materiais utilizados no produto desejado.
3	Síntese de Produtos Menos Perigosos	Sempre que praticável, as metodologias sintéticas devem ser projetadas para usar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e o meio ambiente.
4	Projeto de Produtos Seguros	Os produtos químicos devem ser projetados para preservar a eficácia da função enquanto reduzem a toxicidade.
5	Solventes e Auxiliares mais seguros	O uso de substâncias auxiliares (por exemplo, solventes, agentes de separação etc.) deve ser dispensado sempre que possível e ser inofensivo quando usado.
6	Busca pela Eficiência de Energia	Os requisitos de energia devem ser reconhecidos por seus impactos ambientais e econômicos e devem ser minimizados. Os métodos sintéticos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.
7	Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima	Uma matéria-prima deve ser renovável, em vez de esgotar-se sempre que for técnica e economicamente impraticável.
8	Evitar a Formação de Derivados	Processos de derivatização (grupos de bloqueio, proteção/desproteção, modificação temporária de processos físicos/químicos) deve ser evitada sempre que possível.
9	Catálise	Os reagentes catalíticos (os mais seletivos possíveis) são superiores aos reagentes estequiométricos.
10	Projeto para a Degradação	Os produtos químicos devem ser concebidos de modo a não persistirem no meio ambiente ao final de sua função e se decomporem em produtos de degradação inócuos.
11	Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição	Metodologias analíticas precisam ser mais desenvolvidas para permitir o seu monitoramento e controle em tempo real no processo, antes da formação de substâncias perigosas.
12	Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes	As substâncias e a forma de uma substância utilizada em um processo químico devem ser escolhidas de forma a minimizar o potencial de acidentes químicos, incluindo lançamentos, explosões e incêndios.

Fonte: Adaptado de Anastas, Warner (1998) e Lenardão et al. (2003).

Essa visão emergente promovida pela GC pode ser entendida com um novo desafio que se estende como pano de fundo para a formação e atuação dos químicos, como propõe oportunamente o trabalho de Farias e Fávares (2011), uma vez que

“[...] a formação do químico esteve muito preocupada com a excelência técnica do profissional. A meta agora é manter a qualidade técnica do ensino, mas formar, antes de tudo, cidadãos. É uma exigência da sociedade. Ela quer profissionais que tenham conhecimentos técnicos, mas também uma visão global, que possuam os mesmos anseios cívicos, como na questão ambiental e que sejam flexíveis para adaptar o conhecimento técnico às novas exigências sociais.

É importante que a comunidade química esteja plenamente consciente do desafio que os problemas ambientais, agora já globais, nos trazem e que a Química por ela mesma, tem grande capacidade para resolvê-los. Muito conhecimento foi adquirido nesses 20 anos para permitir que continuemos a alegar ignorância a respeito da Química Verde e, consequentemente, sobre a possibilidade de se projetar a fabricação e a utilização de substâncias mais eficazes e seguras.” (Farias; Fávaro, 2011, grifo meu)

Além disso, o princípio da economia circular vem sendo cada vez mais discutido, dada a necessidade de tornar os ciclos produtivos mais sustentáveis. Vem dos ciclos presentes no meio ambiente a ideia de “transformar o resíduo de um processo em matéria-prima para outro” (Stahel, 2016). A filosofia da economia circular traz também a ideia de reutilizar cada recurso o máximo possível antes de reciclar aquilo que já se encontra inviabilizado (Stahel, 2016). Dessa forma os conceitos de GC e economia circular confluem em uma série de mudanças de atitudes na produção científica e industrial. Essa ideia também é sustentada por Antunes et al. (2019), que enfatiza a importância não só da mitigação dos custos, mas também na destinação inteligente dos resíduos, tais qual a FS, objeto de estudo desse trabalho, discutida em maior detalhe no Capítulo 3.

1.2.2 Tratamentos convencionais e alternativos de água e esgoto: A demanda dos contaminantes de preocupação emergente

A água é imprescindível para a formação e continuidade de ecossistemas e do estilo de vida humano, passando pela produção de alimentos, bens de consumo, práticas de lazer, além do seu uso em transporte e paisagismo (Padovan et al., 2021).

Entretanto, a disponibilidade hídrica no planeta é extremamente desigual. Apesar de 70% da superfície do globo ser coberta de água, apenas 2,5% dela é água doce e, portanto,

própria para consumo e abastecimento dos ecossistemas terrestres e das atividades antrópicas. Aproximadamente 80% dessa parcela de água encontra-se congelada nas calotas polares e vem gradativamente se perdendo no oceano devido ao processo de aquecimento global. Dos 20% restantes desse recurso, menos de 1% encontra-se na forma de água superficial. Avaliando-se todas as transferências de massa para a atmosfera e o solo, resta pouco mais de 0,0007% do volume total de água do planeta nos rios e lagos, isto é, as fontes de água mais acessíveis à humanidade e que não demandam grandes avanços tecnológicos para ocorrer a sua prospecção (Gleick, 2003).

Além da distribuição desigual, fatores sociais, tecnológicos e econômicos também contribuem na restrição de acesso a recursos hídricos pela população mundial. Em 2007, 80 países já apresentavam quadros crônicos de falta d'água, sendo os países asiáticos aqueles como a menor relação entre população e água potável disponível (UNESCO, 2017; Victorino, 2007).

Dado esse cenário, faz-se mister que o consumo e a gestão estratégica dos recursos hídricos sejam prioridade para as lideranças mundiais. No caso brasileiro, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e a Lei nº 9.433/97 de 30 de janeiro de 1997 do Ministério do Meio Ambiente (Plano Nacional de Recursos Hídricos – PNRH) atuam como proponentes das diretrizes e bases para a classificação e gestão estratégica das malhas hídricas nacionais. Assim, tomam-se entre os parâmetros de classificação dessas malhas o grau de degradação, a presença de material alóctone e a sua poluição, ou seja, qualquer alteração promovida nos ciclos biogeoquímicos locais (Aguiar; Novaes; Guarino, 2002; CONAMA 57/2005; 430/2011; BRASIL Lei nº 9.433/97).

Parte estratégica da gestão de recursos hídricos está na prevenção da poluição dos recursos disponíveis e no tratamento prévio do mesmo para garantir um consumo seguro. Dessa forma, as tecnologias de tratamento de água e/ou esgoto devem ser constantemente aprimoradas (Ali; Gupta, 2006).

No cenário brasileiro, o tratamento de água apresenta natureza físico-química, e é baseado em etapas sequenciais de coagulação, floculação, decantação, desinfecção, fluoretação e, por fim, controle de pH (CONAMA 430/2011). Já o tratamento de esgoto é tradicionalmente realizado por processos biológicos, quer seja por rotas aeróbias, anaeróbias ou mistas (SABESP, 2022).

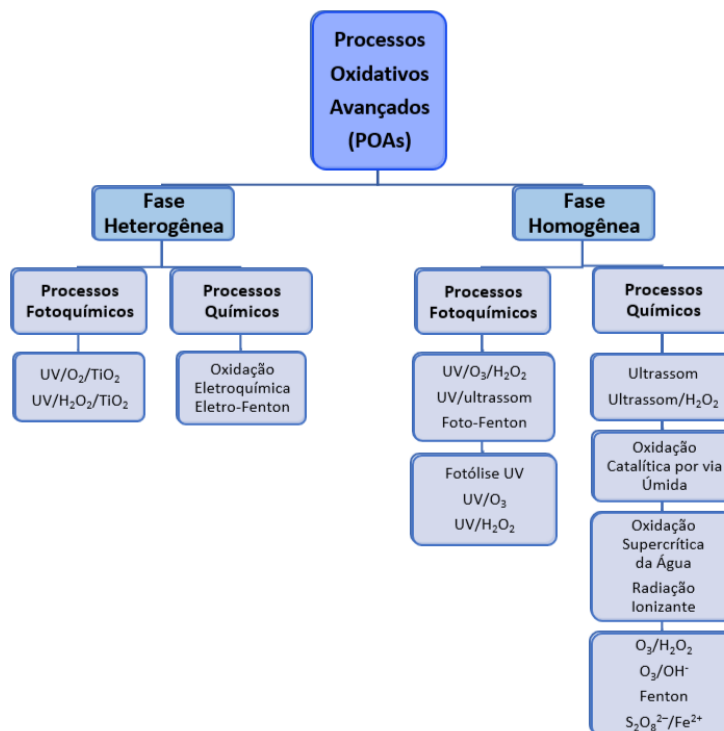
Dessa forma, tecnologias alternativas, tais como os AOPs, tratamentos por adsorção e novos processos de biodegradação ganham cada vez mais destaque na literatura, como etapas complementares aos processos tradicionais, sobretudo visando remover e/ou inativar contaminantes e poluentes persistentes (Fioreze; Dos Santos; Schmachtenberg, 2014; Shaida et al., 2023).

Tais substâncias incluem a chamada classe dos CECs, substâncias químicas que não estão presentes nas listas de monitoramento da legislação vigente, com faixa de concentração de ocorrência variando entre ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$, cujos efeitos deletérios sobre a saúde humana e ambiental vêm chamando a atenção da comunidade científica. São exemplos clássicos de CECs os hormônios, resíduos de fármacos, seus metabólicos e excipientes, compostos fenólicos e derivados, retardantes de chama (principalmente polihalogenados), as diversas classes de pesticidas, resíduos de produtos de higiene pessoal e sanitária, além de metais e resíduos de mineração, entre outros (Fioreze; Dos Santos; Schmachtenberg, 2014). Dentre os CECs, pode-se destacar o TBBPA, poluente-modelo desse trabalho, que é o retardante de chamas mais utilizado no mundo, e apresenta caráter bioacumulativo e atua como interferente endócrino (Han et al., 2007; Kowalski; Płaszczek, 2017) e é discutido em mais detalhes nos Capítulos 2 e 3.

1.2.3 Processos Oxidativos Avançados (AOPs)

Das alternativas tecnológicas de remoção de CECs da água e do esgoto, os AOPs se destacam pela sua eficiência, grande gama de configurações e princípios físicos de funcionamento, além de tempos de operação reduzidos (em condições ótimas de operação) além da robustez na remoção de uma grande diversidade de substâncias. Por mais diversos que os AOP possam ser em termos de operação, geometria de reator etc., todos compartilham o mesmo princípio de funcionamento: a geração *in situ* de radicais livres (principalmente, o radical hidroxila, $\cdot\text{OH}$, que apresenta um potencial de oxidação de + 2,8 V vs. SHE (do inglês, Standard Hydrogen Electrode), grande o bastante para degradar a maioria das moléculas orgânicas em alguma extensão. Os radicais formados são empregados em rotas radicalares de oxidação das espécies contaminantes. A Figura 1.2 apresenta as diversas subdivisões dos AOP de acordo com o número de fases e princípio físico de operação (Trojanowicz et al., 2018; Liu; Zhao; Wang, 2021).

Figura 1.2 – Principais Processos Oxidativos Avançados agrupados de acordo com sua natureza e composição de fases de estado de agregação



Fonte: Adaptado de Trojanowicz et al., (2018).

Os radicais livres, como o radical hidroxila, podem ser gerados diretamente via reações com oxidantes como o peróxido de hidrogênio ou o ozônio, ou reações foto e/ou eletroquimicamente ativadas. O sistema pode ser homogêneo ou heterogêneo e ainda pode contar com operações, em batelada, contínuas e semi-contínuas. Há também sistemas que acoplam AOP com processos eletrocatalíticos e biológicos para maximizar a eficiência de remoção (Trojanowicz et al., 2018). Nesse contexto, o presente trabalho busca apresentar algumas considerações sobre um conjunto desses AOP: os processos tipo Fenton, que se encontram em vários ramos da Figura 1.2 e são discutidos em detalhe no Capítulo 3.

1.2.4 As demandas energéticas e a produção de hidrogênio

A crescente queima de combustíveis fósseis leva a problemas ambientais que incluem a intensificação do efeito estufa, a acidificação dos oceanos, depleção da camada de ozônio entre outros fenômenos que resultam em mudanças climáticas graves que comprometem o equilíbrio ambiental (Dincer, 2007; Dale; Efroymsen; Kline, 2011; Hanley; Deane; Gallachóir, 2018).

Por conta disso, a busca por fontes de energia alternativas, que consumam menos carbono e sejam renováveis é imprescindível. Nesse aspecto, o H_2 tem sido considerado um promissor combustível verde, uma vez que não gera gases carbonados quando queimado, pelo contrário, gera vapor d'água (Dale; Efroymsen; Kline, 2011; Hanley; Deane; Gallachóir, 2018).

Há diversos processos para a produção de hidrogênio, nas mais diversas escalas possíveis. Entre eles, listam-se os métodos termoquímicos (majoritariamente reforma a vapor, mas incluindo também a reforma de líquidos renováveis e processos com oxidação parcial prévia), eletrólise, bio-hidrólise e produção nuclear. Cada um desses processos apresenta suas vantagens e limitações (Wang; Zhang, 2017).

Atualmente, o método mais comum para a produção de hidrogênio em larga escala se dá pela reforma a vapor do gás natural. Esse é considerado um dos processos mais simples de ser conduzido em larga escala, apresentando os menores custos relativos. No entanto, essa tecnologia é dependente de recursos naturais não-renováveis e depende de aplicação de altas temperaturas para apresentar eficiência adequada. Como os combustíveis fósseis apresentam um gama de componentes em sua composição, envenenamento dos catalisadores também são um desafio no aprimoramento desta tecnologia (Wang; Zhang, 2017).

Apesar de o metano ser o principal gás sujeito a reforma a vapor, processos de oxidação parcial são empregados em resíduos de biomassa e de óleos, apresentando como desafio o processamento das quantidades expressivas de CO que tendem a ser geradas. Alternativamente, processos de pirólise têm sido empregados para gerar hidrogênio a partir de carvão mineral, em uma etapa prévia à reforma a vapor. Modernamente, a reforma de combustíveis renováveis como o bioetanol também tem sido amplamente explorada (Wang; Zhang, 2017).

Observados os impactos ambientais associados aos processos térmicos, tecnologias alternativas têm sido pesquisadas ao longo das últimas décadas; uma das mais exploradas é a eletrólise da água para produção de hidrogênio e oxigênio. Maiores detalhes sobre esse tipo de processo são explorados no Capítulo 4, mas destaca-se que o processo de eletrólise tem aplicações predominantemente em pequenas escalas, suprimindo equipamentos, dispositivos ou pequenas instalações como laboratórios, apresentando aplicações limitadas em escala industrial, fator principalmente associado aos custos de processo. No início do século XXI, apenas 4,0% do hidrogênio aplicado em escala industrial era oriundo de eletrólise, mas esses números tendem a aumentar observado que esse é considerado um dos processos mais confiáveis e seguros em relação às outras opções disponíveis (Wang; Zhang, 2017).

Os processos biológicos de produção de hidrogênio também têm sido amplamente explorados nas últimas décadas, principalmente pautados em fotobioprocessos empregando microalgas verdes. O investimento em biorreatores tem sido crucial para o desenvolvimento desses processos, altamente dependentes de um bom estudo fluidodinâmico para apresentar resultados aceitáveis. Apesar de apresentar menores custos relativos, esse tipo de alternativa apresenta grandes desafios no que tange à segurança do processo, demandando especial atenção e manutenção dos reatores por lidarem com altas pressões e a produção de uma mistura altamente inflamável de oxigênio e hidrogênio (Wang; Zhang, 2017).

A produção de hidrogênio tem sido explorada em alguma escala também em processos secundários de eletrólise da água. Apesar de ser um processo com capacidade de produção em larga escala independente de combustíveis fósseis, a operação de processos nucleares ainda apresenta desafios no que tange a passivação dos resíduos e segurança das plantas industriais (Wang; Zhang, 2017). Dessa forma, nota-se que a busca por processos seguros e de baixo custo tem sido a força-motriz para o aprimoramento da produção de hidrogênio, na qual catalisadores de baixo custo e energias renováveis, como a solar e eólica, podem tornar a abordagem da eletrólise muito mais interessante.

1.2.5 A produção de amônia e processo Haber-Bosch

Outra aplicação eletroquímica interessante pensando-se em processos sustentáveis alinhados às propostas de GC é a NRR. A NRR é provavelmente a alternativa mais sustentável e viável de produção de amônia ao processo Haber-Bosch tradicional, e toma sua inspiração dos processos bioquímicos empregados pela microbiota do solo para reduzir o abundante nitrogênio molecular atmosférico em amônia/amônio, espécies mais reativas que podem ser assimilados por outros organismos para a produção de substratos nitrogenados para o metabolismo (Leigh, 2004; Cheema; Krewer, 2018).

O processo Haber-Bosch reduz o nitrogênio molecular a amônia, uma fonte essencial de nitrogênio para a fabricação de explosivos e fertilizantes, sendo o processo mais utilizado para a obtenção de NH_3 em escala industrial. No entanto, para cada quilo de amônia produzida, consomem-se 7,9 kWh de energia e, em todo o mundo, são emitidas diariamente aproximadamente 1.000 toneladas de CO_2 apenas por esse processo produtivo, o que corresponde a cerca de 1,2% de toda a emissão de CO_2 diária oriunda de atividades antrópicas. São esses números

que justificam os investimentos atuais no estudo da NRR (Leigh, 2004; Cheema; Krewer, 2018; Boerner, 2019; Soloveichik, 2019).

O processo de redução do nitrogênio molecular ocorre em condições amenas de temperatura e pressão por meio da enzima nitrogenase (devido aos cofatores baseados em ferro e molibdênio) e não geram poluição secundária, cenário diametralmente oposto ao processo Haber-Bosch tradicional (Hinnemann; Nørskov, 2006; Hoffman et al., 2014; Milton et al., 2016; Foster et al., 2018).

Nesse sentido, rotas alternativas ao tradicional processo Haber-Bosch têm sido relatadas na literatura, incluindo processos termoquímicos, biológicos, foto e eletrocatalíticos, sendo esses dois últimos os mais promissores devido ao rendimento e impacto ambiental associado. No caso de rotas fotocatalíticas, a busca por catalisadores que atuem sob luz solar, como materiais bidimensionais baseados em grafeno, nitretos e sulfetos, são economicamente mais interessantes para ampliação de escala, ao passo que os processos eletroquímicos têm chamado atenção por partirem do nitrogênio molecular para a obtenção de amônia, tal qual o processo Haber-Bosch, mas com a possibilidade de operar com energia limpa, como a solar e a eólica (Manjunatha et al., 2020). Esses autores relatam ainda que avanços nessa tecnologia são importantes, pois a amônia pode ser um interessante substituto em células combustíveis baseadas em hidrogênio, para dispositivos nos quais a limitação de volume é um desafio.

Processos eletroquímicos biomiméticos, baseados em eletrodos contendo materiais à base de Fe e Mo, vêm sendo então estudados para a NRR. Esses estudos avançam não apenas em escala de bancada, mas também há processos em larga escala em plena operação, tais como os implementados nas plantas industriais da ENAEX (amônia, Chile), Incitec Pivot and Wesfarmers (explosivos, Austrália) e Ballance-Agri Nutrients (fertilizantes, Nova Zelândia). Esses processos têm sido energeticamente mais econômicos e livres da geração de poluentes orgânicos e gases estufa, como acontece nos processos tradicionais (MacLeod, Holland, 2013; Chen et al., 2018; Brown, 2019; Harris et al., 2019; Wang et al., 2019).

Os principais desafios associados à geração eletroquímica de amônia a partir do nitrogênio molecular são: (a) baixa eficiência faradaica (FE, do inglês, Faradaic Efficiency), normalmente entre 1 e 10%; e (b) baixa seletividade do processo eletroquímico. Embora as produções eletródicas de amônia alcancem a escala de $\mu\text{g}_{\text{NH}_3} \text{cm}^{-2}$, a competição com a HER mitiga a FE e a taxa geométrica de obtenção de amônia (Qiu et al., 2018; Guo et al., 2019; Song et al., 2019; Suryanto et al., 2019). A NRR é discutida em maior detalhe no Capítulo 4.

1.3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO TRABALHO

1.3.1 Justificativa e motivação

A motivação deste trabalho nasce na dificuldade de se encontrar trabalhos que discutam a degradação do TBBPA em matrizes ambientais reais, bem como na busca de materiais de baixo custo (ou custo zero) para estudos de degradação. Os relatos da literatura acerca do uso de FS na degradação de antibióticos, somado o fato que não terem sido encontrados trabalhos relatando potenciais aplicações eletrocatalíticas desse resíduo, motivaram a proposição do projeto original deste trabalho. Com o interesse em produzir um estudo de matrizes ambientais reais, surgiu a necessidade de desenvolvimento e validação analítica, e o estudo das aplicações de resíduos industriais levaram à discussão crítica das aplicações dos processos e as teorias e modelos da GC e Economia Circular.

1.3.2 Objetivo Geral do trabalho

O objetivo do presente trabalho consiste em estudar potenciais aplicações do resíduo industrial areia de fundição (FS), com o mínimo necessário de processamento, frente a aplicações sustentáveis na produção eletroquímica de vetores energéticos, tais como o hidrogênio e a amônia, e remediação de matrizes aquáticas mediante a degradação do poluente-modelo 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A (TBBPA) em água ultrapura, de abastecimento e água de rio.

1.3.3 Objetivos Específicos do trabalho

- a) Caracterizar a FS e avaliar a necessidade de purificação prévia para os estudos das aplicações propostas;
- b) Desenvolver um método analítico para permitir a quantificação de TBBPA em água ultrapura, água de abastecimento e nos rios (água superficial e sedimentos);
- c) Avaliar a potencial aplicação foto e eletrocatalítica da FS para processos de tratamento de água, incluindo matrizes ambientais tais como água de abastecimento e rio;
- d) Avaliar as aplicações da FS para obtenção de H_2 e NH_3 empregando-se distintas composições de eletrodos de pasta de carbono, por meio do cálculo de frequência de rotação, taxa geométrica e eficiências faradaica;
- e) Calcular as métricas verdes para os processos estudados, quando aplicável, e avaliar criticamente a sustentabilidade das aplicações propostas.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Panorama das águas**. Brasília, DF: ANA, [20--?]. Disponível em: <https://www.gov.br/ana/pt-br/assuntos/gestao-das-aguas/panorama-das-aguas>. Acesso em: 29 ago. 2024.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Quantidade de água**. Brasília, DF: ANA, [20--?]. Disponível em: <http://www3.ana.gov.br/portal/ANA/panorama-das-aguas/quantidade-da-agua>. Acesso em: 03 ago. 24.
- AGGARWAL, K.; VERMA, A.; BANSAL, P.; SINGH, A. Heterogeneous photo-fenton and photocatalytic degradation studies of 2-chloro-4-nitrophenol (2CL4NP) using foundry sand and TiO₂ coated cement/clay beads. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Heidelberg, v. 34, p. 747-58, 2017.
- AGUIAR, M.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6/B, p. 1145-1154, 2002.
- ALI, I.; GUPTA, V. Advances in water treatment by adsorption technology. **Nature Protocols**, Berlin, v. 1, n. 6, p. 2661, 2006.
- AN, J.; ZHU, L.; WANG, N.; SONG, Z.; YANG, Z.; DU, D.; TANG, H. Photo-Fenton like degradation of tetrabromobisphenol A with graphene–BiFeO₃ composite as a catalyst. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 219, p. 225-237, 2013.
- ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green chemistry: theory and practice**. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- ANTUNES, M. L. P.; SOUZA, C.; MORAES, R.; RANGEL, E.; CRUZ, N. Use of industrial waste to produce ceramic coatings on metal. **European Journal of Sustainable Development**, Rome, v. 8, n. 5, p. 9-15, 2019.
- BABA, Y.; YATAGAI, T.; HARADA, T.; KAWASE, Y. Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: effects of carboxylic acids on iron redox cycling. **Chemical Engineering Journal**, Rome, v. 277, p. 229-241, 2015.
- BANSAL, P.; VERMA, A. Applications of sunlight responsive Fe-Ag-TiO₂ composite incorporating in-situ dual effect for the degradation of pentoxifylline. **Materials Science and Engineering: B**, Lausanne, v. 236-237, p. 197-207, 2018a.
- BANSAL, P.; VERMA, A. In-situ dual effect studies using novel Fe-TiO₂ composite for the pilot-plant degradation of pentoxifylline. **Chemical Engineering Journal**, Rome, v. 332, p. 682-694, 2018b.
- BANSAL, P.; VERMA, A. N, Ag co-doped TiO₂ mediated modified in-situ dual process (modified photocatalysis and photo-Fenton) in fixed-mode for the degradation of Cephalexin under solar irradiations. **Chemosphere**, Oxford, v. 212, p. 611-619, 2018c.

BANSAL, P.; VERMA, A.; MEHTA, C.; SANGAL, V. K. Potential use of waste foundry sand in dual process (photocatalysis and photo-Fenton) for the effective removal of phenazone from water: slurry and fixed-bed approach. **Journal of Environmental Management**, London, v. 233, p. 793-801, 2019.

BANSAL, P.; VERMA, A.; TALWAR, S. Detoxification of real pharmaceutical wastewater by integrating photocatalysis and photo-Fenton in fixed-mode. **Chemical Engineering Journal**, Rome, v. 349, p. 838-848, 2018.

BOERNER, L. K. Industrial ammonia production emits more CO₂ than any other chemical-making reaction. Chemists want to change that. **Chemical and Engineering News**, Washington, 2019. Disponível em: <https://cen.acs.org/environment/green-chemistry/Industrial-ammonia-production-emits-CO2/97/i24>. Acesso em: 02 ago. 2024.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 275, p. 121-135, 2014.

BRASIL. Congresso Nacional. Lei nº 9.433/97. Institui a política nacional de recursos hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 199, p. 470-484, 21 jan. de 1997.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 53, p. 58-63, 17 mar. de 2005.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Diário Oficial da União**: Seção 1, Brasília, DF, n. 92, p. 89-98, 13 mai. de 2011.

BROWN, T. **Ammonia plants in Chile, Australia, New Zealand**. Ashburn: Ammonia Energy Association, 2019. Disponível em: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/green-ammonia-plants-in-chile-australia-new-zealand/>. Acesso em: 02 ago. 2024.

CHEEMA, I. I.; KREWER, U. Operating envelope of Haber–Bosch process design for power-to-ammonia. **RSC Advances**, Cambridge, v. 8, n. 61, p. 34926-34936, 2018.

CHEN, J. G.; CROOKS, R. M.; SEEFELDT, L. C.; BREN, K. L.; BULLOCK, R. M.; DARENSBOURG, M. Y.; HOLLAND, P. L.; HOFFMAN, B.; JANIK, M. J.; JONES, A. K.; KANATZIDIS, M. G.; KING, P.; LANCASTER, K. M.; LYMAR, S. V.; PFROMM, P.; SCHNEIDER, W. F.; SCHROCK, R. R. Beyond fossil fuel-driven nitrogen transformations. **Science**, Washington, D. C., v. 360, n. 6391, eaar6611, 2018.

CHOI, J.; NKHAMA, A.; KUMAR, A.; MISHRA, S. R.; PEREZ, F.; GUPTA, R. K. A facile preparation of sulfur doped nickel–iron nanostructures with improved HER and supercapacitor performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 12 p. 7511-7521, 2022.

DALE, V. H.; EFROYMSON, R. A.; KLINE, K. L. The land use–climate change–energy nexus. **Landscape Ecology**, Dordrecht, v. 26, p. 755–773, 2011.

DINCER, I. Environmental and sustainability aspects of hydrogen and fuel cell systems. **International Journal of Energy Research**, Oxford, v. 31, p. 29–55, 2007.

EBRAHIEM, E. E.; AL-MAGHRABI, M. N.; MOBARKI, A. R. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. **Arabian Journal of Chemistry**, Amsterdam, v. 10, p. S1674-S1679, 2017.

FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. Vinte anos de química verde: conquistas e desafios. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 6, p. 1089-1093, 2011.

FIGUEIREDO, M.; DOS SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FOSTER, S. L.; BAKOVIC, S. I. P.; DUDA, R. D.; MAHESHWARI, S.; MILTON, R. D.; MINTEER, S. D.; JANIĆ, M. J.; RENNER, J. N.; GREENLEE, L. F. Catalysts for nitrogen reduction to ammonia. **Nature Catalysis**, Berlin, v. 1, n. 7, p. 490-500, 2018.

GLEICK, P. H. Water use. **Annual Review of Environment and Resources**, Palo Alto, v. 28, n. 1, p. 275-314, 2003.

GUO, X.; DU, H.; QU, F.; LI, J. Recent progress in electrocatalytic nitrogen reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 7, n. 8, p. 3531-3543, 2019.

GUO, Y.; CHEN, L.; YANG, X.; MA, F.; ZHANG, S.; YANG, Y.; GUO, Y.; YUAN, X. Visible light-driven degradation of tetrabromobisphenol A over heterostructured Ag/Bi₅Nb₃O₁₅ materials. **RSC Advances**, Cambridge, v. 2, n. 11, p. 4656-4663, 2012.

HAN, S.-K.; BILSKI, P.; KARRIKER, B.; SIK, R.; CHIGNELL, C. Oxidation of flame retardant tetrabromobisphenol A by singlet oxygen. **Environmental Science & Technology**, Washington, D. C., v. 42, n. 1, p. 166-172, 2007.

HANLEY, E. S.; DEANE, J. P.; GALLACHÓIR, B. P. Ó. The role of hydrogen in low carbon energy futures—a review of existing perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 82, p. 3027–3045, 2018.

HARRIS, D. F.; LUKOYANOV, D. A.; KALLAS, H.; TRNČIK, C.; YANG, Z.-Y.; COMPTON, P.; KELLEHER, N.; EINSLE, O.; DEAN, D. R.; HOFFMAN, B. M.; SEEFELDT, L. C. Mo-, V-, and Fe-Nitrogenases use a universal eight-electron reductive-elimination mechanism to achieve N₂ reduction. **Biochemistry**, Washington, D. C., v. 58, n. 30, p. 3293-3301, 2019.

HINNEMANN, B.; NØRSKOV, J. K. Catalysis by enzymes: the biological ammonia synthesis. **Topics in Catalysis**, New York, v. 37, n. 1, p. 55-70, 2006.

HOFFMAN, B. M.; LUKOYANOV, D.; YANG, Z.-Y.; DEAN, D. R.; SEEFELDT, L. C. Mechanism of nitrogen fixation by nitrogenase: the next stage. **Chemical Reviews**, Washington, D. C., v. 114, n. 8, p. 4041-4062, 2014.

HORIKOSHI, S.; MIURA, T.; KAJITANI, M.; HORIKOSHI, N.; SERPONE, N. Photodegradation of tetrahalobisphenol-A (X=Cl, Br) flame retardants and delineation of factors affecting the process. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 84, n. 3, p. 797-802, 2008.

KOWALSKI, B.; PŁASZCZYK, M. UAE-SPE-UHPLC-UV Method for the determination of flame retardants in fish tissues. **Food Analytical Methods**, New York, v. 10, n. 8, p. 2902-2907, 2017.

LEIGH, G. J. Haber-Bosch and other industrial processes. In: SMITH, B. E.; RICHARDS, R. L., NEWTON, W. E. (org.). **Catalysts for nitrogen fixation: nitrogenases, relevant chemical models and commercial processes**. Dordrecht: Springer, 2004. p.33-54.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C.C. "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, p. 123-129, 2003.

LIU, Y.; ZHAO, Y.; WANG, J. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: advances and prospects. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 404, p. 124191, 2021.

MACHULEK JÚNIOR, A.; GOZZI, F. H. Q. F.; SILVA, V. O.; MORAES, L. C. F. J. E. F. Fundamental mechanistic studies of the photo-Fenton reaction for the degradation of organic pollutants. In: PUZYN, T.; MOSTRAG-SZLICHTYNG, A. (org.). **Organic pollutants ten years after the Stockholm convention – environmental and analytical update: fundamental mechanistic studies of the photo-Fenton reaction for the degradation of organic pollutants**. Rijeka: InTech, 2012. p. 271-292.

MACLEOD, K. C.; HOLLAND, P. L. Recent developments in the homogeneous reduction of dinitrogen by molybdenum and iron. **Nature Chemistry**, Berlin, v. 5, n. 7, p. 559-565, 2013.

MANJUNATHA, R.; KARAJIĆ, A.; LIU, M.; ZHAI, Z.; DONG, L.; YAN, W.; WILKINSON, D. P.; ZHANG, J. A Review of composite/hybrid electrocatalysts and photocatalysts for nitrogen reduction reactions: advanced materials, mechanisms, challenges and perspectives. **Electrochemical Energy Reviews**, London, v. 3, n. 3, p. 506-540, 2020.

MILTON, R. D.; ABDELLAOUI, S.; KHADKA, N.; DEAN, D. R.; LEECH, D.; SEEFELDT, L. C.; MINTEER, S. D. Nitrogenase bioelectrocatalysis: heterogeneous ammonia and hydrogen production by MoFe protein. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 9, n. 8, p. 2550-2554, 2016.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A EDUCAÇÃO, A CIÊNCIA E A CULTURA. **Água e emprego**: fatos e números. Relatório mundial das Nações Unidas sobre desenvolvimento de recursos hídricos 2016. Paris: UNESCO, 2016. Disponível em: <http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002440/244041por.pdf>. Acesso em: 03 ago. 2024.

PADOVAN, R. N.; DE CARVALHO, L. S.; DE SOUZA BERGO, P. L.; XAVIER, C.; LEITÃO, A.; SANTOS NETO, A. J.; LANÇAS, F. M.; AZEVEDO, E. B. Degradation of hormones in tap water by heterogeneous solar TiO₂-photocatalysis: optimization, degradation products identification, and estrogenic activity removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, London, v.9, n. 6, p. 106442, 2021.

QIU, W.; XIE, X.-Y.; QIU, J.; FANG, W.-H.; LIANG, R.; REN, X.; JI, X.; CUI, G.; ASIRI, A. M.; CUI, G.; TANG, B.; SUN, X. High-performance artificial nitrogen fixation at ambient conditions using a metal-free electrocatalyst. **Nature Communications**, Berlin, v. 9, n. 1, p. 3485, 2018.

RAJPUT, H.; VERMA, A.; KAUR, M.; KAUR, T.; TOOR, A. P. Heterogeneous solar photo-fenton degradation of reactive black 5 using foundry sand and fly ash: value addition to waste. **Journal of Environmental Engineering and Landscape Management**, Vilnius, v. 24, n. 2, p. 124-132, 2016.

SHaida, M. A.; VERMA, S.; TALUKDAR, S.; KUMAR, N.; SALIM, MAHTAB M. M.; NAUSHAD, M.; FAROOQI, I. H. Critical analysis of the role of various iron-based heterogeneous catalysts for advanced oxidation processes: A state of the art review. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 374, 121259, 2023.

SOLOVEICHIK, G. Electrochemical synthesis of ammonia as a potential alternative to the Haber–Bosch process. **Nature Catalysis**, Berlin, v. 2, n. 5, p. 377-380, 2019.

SONG, P.; WANG, H.; KANG, L.; RAN, B.; SONG, H.; WANG, R. Electrochemical nitrogen reduction to ammonia at ambient conditions on nitrogen and phosphorus co-doped porous carbon. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 55, n. 5, p. 687-690, 2019.

STAHEL, W. R. The circular economy. **Nature**, Berlin, v. 531, n. 7595, p. 435-438, 2016.

SURYANTO, B. H. R.; WANG, D.; AZOFRA, L. M.; HARB, M.; CAVALLO, L.; JALILI, R.; MITCHELL, D. R. G.; CHATTI, M.; MACFARLANE, D. R. MoS₂ polymorphic engineering enhances selectivity in the electrochemical reduction of nitrogen to ammonia. **ACS Energy Letters**, Washington, D. C., v. 4, n. 2, p. 430-435, 2019.

TROJANOWICZ, M.; BOJANOWSKA-CZAJKA, A.; BARTOSIEWICZ, I.; KULISA, K. Advanced oxidation/reduction processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – a review of recent advances. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 336, p. 170-199, 2018.

VICTORINO, C. J. A. **Planeta água morrendo de sede**: uma visão analítica na metodologia do uso e abuso dos recursos hídricos. Porto Alegre: Edipucrs, 2007.

VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 372, n. 15, p. 103-112, 2019.

WANG Y, ZHANG S. Economic assessment of selected hydrogen production methods: a review. **Energy Sources, Part B: economics, planning, and policy**, Philadelphia, v. 12, n. 11, p. 1022-1029, 2017.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, London, v. 4, n. 1, p. 762-787, 2016.

WANG, Z.; ZHENG, K.; LIU, S.; DAI, Z.; XU, Y.; LI, X.; WANG, H.; WANG, L. Electrocatalytic nitrogen reduction to ammonia by Fe_2O_3 nanorod array on carbon cloth. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, Washington, D. C., v. 7, n. 13, p. 11754-11759, 2019.

ZHONG, Y.; LIANG, X.; ZHONG, Y.; ZHU, J.; ZHU, S.; YUAN, P.; HE, H.; ZHANG, J. Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: catalyst characterization, performance and degradation products. **Water Research**, Oxford, v. 46, n. 15, p. 4633-4644, 2012.

2

2.1 INTRODUÇÃO

2.1.1 O retardante de chamas 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A (TBBPA)

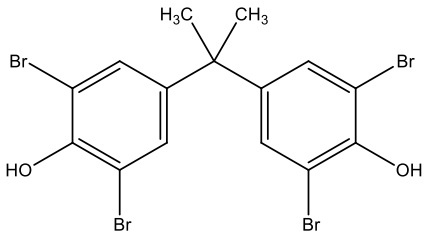
A contaminação dos corpos d'água é um problema ambiental grave e ocorre principalmente através do descarte de cargas poluidoras de fontes pontuais, tais como efluentes urbanos e industriais. Ademais, a contaminação de solos pela agropecuária e por outras fontes são responsáveis por poluir esses recursos hídricos. Assim, apesar da existência das redes de estação tratamento de água e esgoto por todo o país, ainda há incidência de CECs (Fioreze; Dos Santos; Schmachtenberg, 2014).

Uma dessas substâncias em questão é o 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A (TBBPA, Tabela 2.1), conhecido por ser utilizado em larga escala como retardante de chama. Ele está presente em mais de 70% dos aparelhos elétricos e eletrônicos do mundo (Birnbaum; Staskal, 2004; Su et al., 2020), além de ser utilizado na fabricação de polímeros. Embora o TBBPA tenha diversas utilidades, ele é considerado um poluente tóxico, bioacumulativo e interferente endócrino (Okeke et al., 2022). Por isso, determinar a presença desse composto e como ele se comporta em corpos d'água é muito importante para que se tenham parâmetros com os quais seja possível avaliar sua periculosidade.

TBBPA normalmente ocorre em corpos d'água na faixa de ng L^{-1} e pode alcançar $\mu\text{g L}^{-1}$ à medida que o meio se torne mais alcalino (Han et al., 2007; Kowalski; Płaszczyk, 2017). Tal ocorrência tem sido de grande preocupação para a comunidade científica dado que essa espécie,

aproximadamente, apresenta atividade estrogênica 25 vezes maior do que seu análogo não halogenado (e seu precursor sintético) – o largamente estudado bisfenol A (Han et al., 2007; Horikoshi et al., 2008).

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas gerais e estrutura química do retardante de chamas 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A (TBBPA)

Estrutura Química	Informações
	• Nome IUPAC: 2,6-dibromo-4-[2-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano-2-il]fenol • N° CAS: 79-94-7 • Fórmula molecular: $C_{15}H_{12}Br_4O_2$ • Massa molar: $543,875 \text{ g mol}^{-1}$ • $\log D_{pH 7,4} = 5,87$ • $pK_{a1} = 6,57$ / $pK_{a2} = 7,18$ • Solubilidade em água (25°C): $1,0 \text{ mg L}^{-1}$

Fonte: Adaptado de CHEMICALIZE ([busca por: 3,3',5,5'-tetrabromobisphenol A], [maio 2021], <http://chemicalize.com/>, desenvolvido por ChemAxon) e de Luo et al. (2012).

O TBBPA já foi encontrado em águas de rios poloneses na faixa de $0,3$ a $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (Kowalski; Mazur, 2014) e em rios da China em concentrações de até $4,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (Macêdo et al, 2020). Em sedimentos de rio e solos próximos, concentrações entre $3,9 \text{ ng g}^{-1}$ e $8,5 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ já foram relatadas na China (Ge et al. 2022). Dessa forma, tem-se claro o perfil de acúmulo dessa espécie nos materiais particulados, dado seu comportamento hidrofóbico e a importância do seu monitoramento ambiental, para o qual as técnicas cromatográficas são essenciais.

2.1.2 Cromatografia Líquida acoplada a espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS)

A cromatografia consiste em um conjunto de técnicas físico-químicas de separação baseadas na migração diferencial dos componentes de uma mistura entre duas fases imiscíveis entre si: a fase móvel e a fase estacionária. Na cromatografia líquida (LC, do inglês, Liquid Chromatography), a fase móvel empregada consiste em um solvente ou uma solução que percola pela fase estacionária, em geral, sólida ou suportada em um sólido, de forma a promover a distribuição diferencial dos analitos (Lanças, 2009).

Em LC instrumental, em particular em cromatografia líquida de alta ou ultra-alta eficiência (HPLC, do inglês, High Performance Liquid Chromatography, ou UHPLC, do inglês, Ultra-high Performance Liquid Chromatography), a fase estacionária encontra-se confinada em uma coluna com alto grau de empacotamento, de forma que quando houver a percolação da fase móvel, não haja a criação de rotas com velocidades lineares significativamente diferentes (caminhos preferenciais) (Lanças, 2009).

As colunas de UHPLC diferenciam-se das de HPLC convencional pelo tamanho médio das partículas da fase estacionária. Tipicamente, colunas de HPLC convencional empregam partículas de diâmetro médio de 3 a 5 μm , ao passo que colunas de UHPLC empregam fases estacionárias com partículas menores, com diâmetro médio inferiores a 2 μm , maximizando a área superficial específica e, portanto, o número de sítios ativos para a separação (Lanças, 2009).

Para finalidades analíticas, as colunas cromatográficas típicas de HPLC e UHPLC não costumam ultrapassar diâmetros internos de 4,6 mm de leito empacotado, quando operadas em modo reverso de eluição, isto é, quando a fase estacionária é mais apolar que a fase móvel, sendo a separação principalmente pautada no mecanismo de partição (Lanças, 2009).

As colunas de UHPLC em fase reversa tipicamente empregam diâmetros internos inferiores a 3,0 mm. Dessa forma, a manutenção de uma temperatura constante ao longo da coluna pelo forno do cromatógrafo é mais efetivo, mitigando gradientes radiais responsáveis por alterar parâmetros tais como a viscosidade da fase móvel e difusibilidade dos analitos (Lanças, 2009).

Para promover a passagem da fase móvel pelas colunas altamente empacotadas, um sistema de bombeamento é empregado. Tanto em HPLC quanto em UHPLC, bombas de pistão reciprocantes, com sistemas de atenuação de pulso e válvulas de mistura, são amplamente utilizadas. A pressão de trabalho é substancialmente maior nas bombas de UHPLC (até 1.000 bar), ao passo que em HPLC convencional, as bombas não costumam operar acima de 400 a 600 bar (Lanças, 2009).

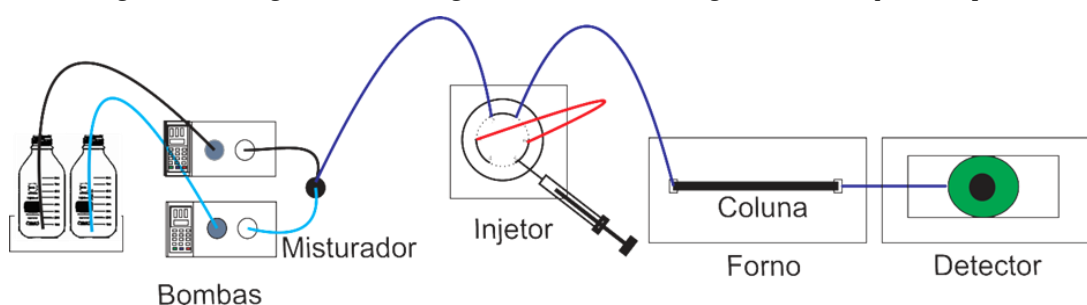
As bombas empregadas em LC instrumental podem apresentar um ou mais canais, de forma a poder-se variar tanto a vazão quanto a composição de fase móvel durante a corrida cromatográfica, sendo historicamente mais comum variar a composição química do que a vazão. Quando a composição da fase móvel é mantida constante durante toda a análise cromatográfica, tem-se que a corrida é isocrática; quando ela varia, tem-se a chamada eluição em gradiente (Lanças, 2009).

Em LC instrumental, a amostra é infundida no sistema por meio de uma seringa e um *loop* de injeção. Por meio de uma válvula, que altera a passagem da fase móvel, desviando-a

do injetor para uma linha direta para a coluna cromatográfica, o *loop* pode ser preenchido com amostra, que é carregada de forma uniforme para a coluna, com o giro da válvula para a posição de injeção. O sistema de injeção em LC é comumente automatizado para ganhos em frequência analítica (Lanças, 2009).

Os componentes separados na coluna cromatográfica podem então ser determinados pelo detector, no caso deste trabalho, um espectrômetro de massas. A Figura 2.1 mostra o esquema do diagrama de blocos de um HPLC/UHPLC típico.

Figura 2.1 – Diagrama de blocos genérico de um cromatógrafo de fase líquida simples



Fonte: Padovan (2015).

O espectrômetro de massas (MS, do inglês, Mass Spectrometer), como detector cromatográfico, leva a uma das análises mais robustas em LC instrumental. O MS pode atuar como detector não-seletivo (modo de varredura), seletivo (análise de íons selecionados) ou, dependendo do instrumento, específico (monitoramento de reações múltiplas, MRM, do inglês, Multiple Reactions Monitoring) (Dass, 2007; Lanças, 2009).

A limitação do uso do MS como detector está no fato desse instrumento analisar apenas compostos na forma de íons, medindo efetivamente a relação entre massa e carga (m/z) dessas espécies. Dependendo das condições experimentais, pode ser calibrado para medir as contagens de sinais (m/z) que são proporcionais à concentração de um determinado analito. Dessa forma, caso o analito não seja naturalmente um íon, o mesmo deve ser ionizado de alguma forma para que seja detectável (Dass, 2007; Lanças, 2009).

O espectrômetro de massas apresenta essencialmente três partes principais: (i) a fonte de ionização; (ii) o analisador de massas; e (iii) detector. A fonte de ionização tem por função dissociar íons pré-existentes ou ionizar compostos covalentes de forma que se possa obter sua relação massa/carga. Caso a formação da carga se dê pela adição de um íon positivo (geralmente um próton) a partir de um par de elétrons não-ligantes do analito neutro, tem-se o chamado modo positivo, no qual a relação massa/carga (m/z) do íon é maior que a massa molar

média do composto neutro. Caso a ionização se dê pela captura de um átomo de hidrogênio, ou outro grupamento eletropositivo/ácido na molécula do analito, deixando para trás uma carga negativa, tem-se então o modo negativo, cuja relação massa/carga (m/z) do íon é menor que a massa molecular média do composto neutro (Dass, 2007).

Para acoplamentos com LC, há três principais tipos de fonte de ionização que são comumente empregados: (i) Ionização por Eletropulverização (ESI, do inglês, Electrospray Ionization); (ii) Ionização Química a Pressão Atmosférica (APCI, do inglês, Atmospheric Pressure Chemical Ionization); e (iii) Fotoionização a Pressão Atmosférica (do inglês, Atmospheric Pressure Photoionization), que é o menos comum entre os três (Dass, 2007).

Cada fonte de ionização tem desempenhos distintos frente a diferentes compostos-alvo, a saber: compostos polares tendem a ionizar melhor em electrospray, ao passo que compostos mais apolares, com massas de até 10.000 Da, respondem melhor ao APCI. O APPI tende a responder melhor para compostos de massas inferiores a 10.000 Da que sejam extremamente apolares (Syage; Short; Cai, 2008).

O ESI é baseado em um cone metálico aquecido no qual a um capilar de vidro é aplicado um potencial na ordem de kV em relação a um contra-eletródo, promovendo a ionização/dissociação dos analitos à medida que eles são desorvidos para a fase gasosa pelo aquecimento de parte do eluente da coluna cromatográfica, associado à pulverização por meio de uma vazão da ordem de L min^{-1} de nitrogênio gasoso (Dass, 2007).

Os íons formados no spray do ESI são acelerados por um hexapolo/octapolo para uma antecâmara, na qual lentes eletromagnéticas colimam o feixe de íons para a entrada do analisador de massas. Já a APCI, opera de forma que o potencial elétrico não é aplicado no capilar, mas sim em uma agulha de descarga corona, que entra em contato com o spray já formado. Dessa forma, íons, a partir de moléculas neutras dos solventes, que estão presentes no eluente são primariamente formadas, e essas induzem a ionização dos compostos-alvo (Dass, 2007).

É comum que uma mesma fonte de ionização seja construída de forma a operar tanto com ESI quanto APCI. Outro ponto importante, é que a ESI é sensível à concentração de analitos, o que requer atenção ao volume de capilar empregado, ao passo que a APCI é sensível ao fluxo de massas, operando a vazões reduzidas em relação à ESI (Dass, 2007).

O analisador é a principal parte do espectrômetro de massas e opera sobre alto vácuo ou pressão extremamente reduzida (na ordem de 10^{-6} a 10^{-7} psi). O analisador, independente do princípio físico de operação e sua geometria, tem por finalidade filtrar e separar os íons oriundos da fonte de ionização. Os íons que são separados ou selecionados em um analisador podem tanto ser contados por um detector ou podem ser fragmentados e formarem novos íons, que são

por sua vez analisados, e então contados, configurando a chamada espectrometria de massas sequencial (MS/MS, no inglês, Tandem Mass Spectrometry) (Dass, 2007).

Diferentes analisadores apresentam diferentes empregos e finalidades. Para identificação estrutural, dá-se preferência para analisadores de alta resolução, como analisador de tempo de voo, o Orbi-trap e o ressonância ciclotrônica de íons. Ao passo que analisadores de resolução de massa unitária tendem a apresentar melhores respostas em análises quantitativas (Dass, 2007).

O principal analisador de resolução unitária é o quadrupolo, no qual quatro hastes (geralmente) metálicas são minuciosamente arranjadas de forma que ao se aplicar potencial alternado por radiofrequência e uma corrente elétrica contínua, tem-se a formação de um campo elétrico que deflete todos os íons que são axialmente introduzidos em relação às hastes e não possuam uma relação massa/carga (m/z) específica. (Santos-Neto, 2007).

Uma possível construção de analisador MS/MS empregando-se quadrupolos é o triplo-quadrupolo. Esse analisador consiste em dois analisadores quadrupolares conectados a uma câmara de colisão para fragmentação de íons. Como originalmente essa câmara era constituída por um terceiro quadrupolo, tem-se o nome desse sistema. Atualmente, os fabricantes têm optado por hexapolos ou octapolos para a câmara de colisão. Com esse sistema, experimentos MRM são possíveis, nos quais um primeiro quadrupolo seleciona um íon de massa/carga (m/z) específica, que é fragmentado e apenas contabilizado como sinal caso determinados íons sejam detectados no segundo quadrupolo, agindo assim como um detector bastante específico (Dass, 2007).

Por fim, o espectrômetro de massas possui um detector, geralmente do tipo eletromultiplicadora. Nesse dispositivo, os íons separados no analisador são sequencialmente acelerados contra placas carregadas que amplificam o sinal por efeito de emissão secundária. Os elétrons gerados nesse dispositivo, tipicamente um dinodo contínuo, atinge por fim um anodo. Essa perturbação de corrente gerada é traduzida como um sinal que é digitalmente convertido em contagem de sinal. Cada relação massa/carga registrada é então normalizada pela maior contagem obtida, gerando assim um espectro de massas (Dass, 2007).

Em LC-MS ou LC-MS/MS, o cromatograma obtido é chamado de cromatograma de massas e é virtualmente reconstruído de forma que cada ponto na abscissa, que corresponde ao tempo de corrida, tem um espectro de massas correspondente, que se traduz em uma intensidade relativa no eixo das ordenadas conforme a intensidade do(s) íon(s) de interesse naquele espectro de massas. Sob uma banda cromatográfica, normalmente obtém-se o espectro de massas médio, dos pontos coletados durante aquele tempo para a banda ser completamente eluída e a área

dessa banda é proporcional à(s) concentração(ões) do(s) composto(s) de interesse (Dass, 2007). É também notável que, para a obtenção de um cromatograma de massas adequado, é necessário um preparo de amostras adequado.

2.1.3 Micro-extração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e extração líquido-sólido assistida por ultrassom

Uma técnica de preparo de amostras muito útil à cromatografia é a extração líquido-líquido. Os primeiros trabalhos de miniaturização da extração líquido-líquido ficaram conhecidos pelo acrônimo “DLLME” (do inglês, Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, Micro-Extração Líquido-Líquido Dispersiva) e datam do início dos anos 2000, sendo essa nomenclatura padronizada em 2016 pela IUPAC (do inglês, International Union of Pure and Applied Chemistry, União Internacional de Química Pura e Aplicada) (Kokosa, 2020).

Dentro das microtécnicas de extração líquido-líquido, têm-se: técnicas de restrição de acesso (fibra oca), na qual o extratante imiscível com a amostra está fisicamente contido dentro de uma fibra permeável; técnicas de acesso direto, que incluem a abordagem single-drop, na qual uma pequena gota de extratante é posta em contato com a amostra por um determinado tempo; ou a DLLME tradicional propriamente dita (Kokosa, 2020).

Independente da abordagem escolhida, o princípio básico da microtécnica de extração líquido-líquido consiste em migrar os analitos da matriz original da amostra para um solvente extratante imiscível, por partição, empregando-se não mais do que algumas centenas de microlitros de extratante (Kokosa, 2020).

Originalmente, a DLLME era realizada com a mistura de um extratante clorado com um solvente miscível com a amostra, como etanol, e rapidamente infundido em uma solução a ser extraída. Como artifício de separação, a centrifugação era empregada para separar as fases e o extrato recolhido era tipicamente injetado diretamente em um cromatógrafo a gás. Posteriormente, métodos envolvendo a secagem do extrato e ressuspensão em solvente compatível com LC de fase reversa passaram a ser relatados (Kokosa, 2020).

Apesar de serem técnicas mais sustentáveis e seguras que a extração líquido-líquido convencional, a DLLME clássica ainda empregava solventes clorados muito tóxicos, como o

diclorometano, mesmo que em quantidades diminutas. Dessa forma, buscou-se a sua substituição por outros compostos como álcoois de cadeia longa, alguns hidrocarbonetos como derivados de hexano, e solventes eutéticos profundos (Kokosa, 2020).

Com o passar do tempo, a micro-extração líquido-líquido assistida por vortex (que não envolve o uso de um dispersante) e a DLLME com auxílio de vortex passaram a ser utilizadas para melhores resultados de recuperação e reprodutibilidade. Adaptações envolvendo alterações de pH da amostra, salting-out, cristalização seletiva e purgas de gás passaram a ser etapas adotadas para melhores resultados (Kokosa, 2020).

Assim, os principais parâmetros que afetam uma extração de DLLME incluem a escolha e proporção de volume de solventes extratantes, dispersantes, uso do salting-out, pH da amostra, condições de ressuspensão e separação do extrato (Kokosa, 2020).

Apesar de ser um método de preparo de amostras simples que não apresenta etapa intrínseca de clean-up, como no caso da extração em fase sólida (SPE, do inglês, solid phase extraction), a DLLME ainda tende a ser uma abordagem de fácil execução e que pode ser utilizada como estratégia de concentração de amostras diluídas (Kokosa, 2020).

Por outro lado, para a extração de amostras sólidas, extrações sólido-líquido podem ser necessárias para análises cromatográficas. Uma abordagem que vem ganhando destaque nas últimas duas décadas, principalmente pelos avanços da Química Verde, é a extração assistida por ultrassom (Carreira-Casais et al., 2021).

A extração assistida por ultrassom se pauta no princípio da cavitação acústica, na qual as ondas ultrassônicas promovem a formação de microbolhas que se formam e colapsam com incrementos locais de energia cinética que promovem a dessorção dos analitos da matriz, empregando-se quantidades diminutas de solventes (Carreira-Casais et al., 2021).

A ruptura das microbolhas promove tanto efeitos erosivos na matriz, aumentando a superfície de contato, quanto fluxos turbulentos locais e permeabilização da superfície em uma extensão que normalmente não se observaria sem a aplicação das ondas ultrassônicas (Carreira-Casais et al., 2021).

Os principais parâmetros envolvidos nesse tipo de extração incluem o solvente extrator (em casos de soluções aquosas, pH e força iônica), frequência, potência e tempo de exposição, bem como quão bem homogeneizada a amostra está (Carreira-Casais et al., 2021).

Dessa forma, uma extração miniaturizada assistida por ultrassom pode ser uma abordagem mais sustentável do que uma extração sólido-líquido convencional, quando não se consegue uma abordagem empregando-se solventes mais verdes (Carreira-Casais et al., 2021).

2.1.4 Validação de métodos

A validação de um método analítico consiste em submeter o procedimento de amostragem, coleta, armazenamento, preparo de amostras, determinação de analitos e processamento de dados à uma série de provas a fim de se verificar a confiabilidade (estatística) dos dados obtidos, de forma a garantir que o procedimento analítico seja exato, preciso, reprodutível e robusto o suficiente para ser utilizado em rotinas laboratoriais. Dessa forma, a validação de métodos analíticos é essencial para bons processos de manufatura, boas práticas de laboratório, e a obtenção de certificação ISO (do inglês, International Organisation for Standardisation), em particular as certificações para as ISO17025 e ISO15189 (González et al., 2014).

O processo de validação analítico é geralmente dividido em três tipos: (i) validação parcial; (ii) validação completa; e (iii) validação cruzada. A validação parcial é utilizada para se verificar se um método em desenvolvimento atende a demandas de protocolos definidos pelos órgãos oficiais que regulamentam alguma atividade, como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) ou a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA, do inglês, United States Environmental Protection Agency). Nesse tipo de validação, testes principalmente relacionados ao limite de quantificação e à faixa linear de trabalho são realizados para detectar necessidades de modificação na etapa de desenvolvimento do método. Outro uso da validação parcial se dá na verificação de conformidade de um método que é aplicado com modificações ou adaptações (González et al., 2014).

Já a validação completa é exigida para a acreditação de análises e implementação de novos métodos analíticos. Ela inclui uma série de estudos que versam tanto sobre as etapas do procedimento analítico, quanto sobre as condições de armazenamento de amostra, tratando-se de uma validação “in house”, isto é, que demonstra que aquele procedimento atende a um laboratório específico (González et al., 2014).

Por fim, a validação cruzada é um tipo de estudo inter-laboratorial, cujo objetivo é demonstrar a viabilidade de um tipo de método adotado em um laboratório frente a outros tipos de análise realizados por laboratórios que tem acreditação para aquele tipo de validação. Como por exemplo, demonstrar que um pesticida pode ser determinado em alimentos por uma extração seguida de análise espectrofotométrica com a mesma acurácia que aquela realizada por um laboratório acreditado o faz por cromatografia acoplada à espectrometria de massas (MS, do inglês, mass spectrometry) (González et al., 2014).

Diferentes órgãos regulamentadores estabelecem como os ensaios de validação devem ser conduzidos e quais os desvios tolerados em cada figura de mérito avaliada, de acordo com as realidades e demandas das áreas que são regulamentadas. No caso de análises ambientais, a ANVISA, no Brasil, e a EPA, nos Estados Unidos da América, são os principais responsáveis por determinar protocolos de validação de métodos analíticos. Independentemente dos protocolos adotados, há um certo padrão na definição das figuras de mérito a serem estudadas em uma validação de método analítico (González et al., 2014):

A partir de uma curva analítica, que nada mais é que um equacionamento que relaciona a resposta físico-química do instrumento com a concentração/quantidade do analito, pode-se determinar diversas figuras de mérito da validação analítica. Por exemplo, da curva analítica, define-se o limite inferior e superior de quantificação. Tanto a ANVISA quanto a EPA adotam modelos baseados em uma função afim para curva analítica. Dessa forma, pode-se avaliar a faixa linear de trabalho e, a partir do coeficiente angular da curva, a sensibilidade do método analítico (González et al., 2014).

A partir da curva analítica também se avalia a heterocedasticidade dos dados ao longo da faixa de concentração estudada para os analitos, que pode demandar a ponderação do modelo. Geralmente, curvas analíticas incluem pelo menos seis pontos de medidas, com demandas variadas de réplicas, a depender do protocolo e órgão regulamentador. Sabe-se, no entanto, que a menos que os protocolos definam de forma distinta, os resíduos das medidas (diferença entre valor calculado pelo modelo e o valor real) não devem se desviar mais que 20% do valor esperado para aquele ponto (González et al., 2014).

Além disso é comum avaliar-se a seletividade do método analítico, que é definida como a capacidade de o método medir e diferenciar o(s) sinal(is) do(s) analito(s) (e quando necessário do padrão interno) dos sinais oriundos da matriz. É preciso certa cautela para não confundir a seletividade com a especificidade, que se refere à capacidade de um detector reconhecer e responder de forma inequívoca a um analito, sem sofrer interferências da matriz analítica (devendo então ser perfeitamente seletivo) (González et al., 2014).

Nesse sentido, outra figura de método que é importante se avaliar é o efeito-matriz, sobretudo no que se diz respeito a métodos baseados na MS. O efeito-matriz avalia o grau de interferência que a matriz causa sobre o sinal analítico, mesmo que seus componentes sejam transparentes ao detector. Isso porque, mesmo não sendo detectados, esses compostos podem suprimir ou intensificar o sinal do analito a partir de sua interação com ele (González et al., 2014).

A matriz, dessa forma, pode alterar o limite de quantificação e de detecção do método analítico. Apesar desse primeiro geralmente ser definido como o primeiro ponto da curva analítica, o menor limite de detecção possível é determinado em função do limite de quantificação, que consiste no menor sinal que pode ser seguramente diferenciado do ruído analítico (González et al., 2014).

Ainda em relação à matriz, estudos de recuperação indicam o quanto a matriz afeta na eficiência de extração de um composto, sendo geralmente avaliado pela comparação do sinal do extrato do branco analítico fortificado contra o do padrão analítico do analito (González et al., 2014).

Por fim, também é necessário avaliar a exatidão, que é definida como a capacidade de um método analítico apresentar um resultado de mensuração com alta concordância com o valor real do mensurado, ao passo que a precisão corresponde a dispersão aceitável dos dados de réplicas da medida em torno do valor médio de medidas. Quando materiais de referência certificados estão disponíveis, a veracidade da medida pode ser avaliada, isto é, pode-se separar os efeitos de tendência e erros aleatórios associados à medida da exatidão (González et al., 2014).

Alguns métodos analíticos também são avaliados em relação à reprodutibilidade e à robustez, que consiste em responder de forma uniforme mesmo que observadas pequenas variações nas condições analíticas. Contudo, os procedimentos e limites aceitáveis para cada uma das figuras de mérito dependem do protocolo adotado. No caso do TBBPA, que é um CEC, não há uma norma que regule sua presença no ambiente. Então, os protocolos adotados a validação de método para esse analito em matrizes ambientais são de escolha arbitrária (González et al., 2014).

2.1.5 Planejamento de Experimentos

O planejamento experimental é uma abordagem bastante conveniente para a otimização de um processo ou procedimento laboratorial (tal como uma análise química) uma vez que ele viabiliza a obtenção do máximo de informações com um mínimo de experimentos, algo que também é desejável pela GC.

Dentre as possíveis estratégias de planejamentos experimentais, a metodologia de Superfícies de Resposta (RSM, do inglês, Response Surface Methodology) é bastante robusta (Pereira Filho, 2015) .

A RSM é vantajosa frente às estratégias de estudo univariado, à medida que determina as reais melhores condições experimentais, do ponto de vista estatístico. A RSM leva em conta como as variáveis interagem entre si e, dependendo do modelo matemático obtido, permite até mesmo estimar as respostas de condições experimentais não realizadas, desde que os valores dessas variáveis estejam contidos dentro das faixas de valores testados para as variáveis estudadas (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010; Pereira Filho, 2015).

Na RSM, os resultados obtidos são tratados como uma variável dependente (resposta) dentro do espaço definido pelos valores testados das variáveis independentes (fatores). Essas variáveis são então modeladas por uma função polinomial, cujos parâmetros de ajuste são avaliados por uma tabela de análise de variância (ANOVA do inglês, Analysis of Variance), conforme mostrado na Tabela 2.2. A partir do polinômio-modelo, obtém-se, quando existem, os pontos críticos que representam as respostas máximas e/ou mínimas de um dado sistema (Bezerra Neto et al., 2008).

Tabela 2.2 – Exemplo de tabela ANOVA completa empregada para avaliar os parâmetros de ajuste do modelo polinomial adotado em uma abordagem RSM

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ
Regressão	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y} - \bar{y})^2$	$p - 1$	$\frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y} - \bar{y})^2}{p - 1}$
Resíduos	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y})^2$	$n - p$	$\frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y})^2}{n - p}$
Falta de ajuste	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$\frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{m - p}$
Erro Puro	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$\frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{n - m}$
Total	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \bar{y}_i)^2$	$n - 1$	$\frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \bar{y}_i)^2}{n - 1}$
R^2	$\frac{SQ_R}{SQ_T}$		
R_{max}^2	$\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$		

Fonte: Barros Neto; Scarminio; Bruns, (2010), apud Xavier, 2019.

Na Tabela 2.2, observam-se as principais figuras calculadas que se listam em uma tabela ANOVA: uma coluna é dedicada a somas quadráticas (SQ) das fontes de variação, outra coluna é dedicada aos respectivos graus de liberdade dessas fontes e uma terceira coluna informa as médias quadráticas (MQ), que nada mais são do que a divisão de cada SQ pelos respectivos graus de liberdade. A Tabela 2.2, constitui uma versão completa da tabela ANOVA, para a qual é necessário que os experimentos realizados apresentem réplicas, de forma que fonte de variação possa ser separada em três parcelas: resíduos, que se referem à diferença entre a resposta calculada pelo modelo e a resposta real; falta de ajuste do modelo; e erro puro, ou seja, aquele oriundo de variações aleatórias da resposta. Assim, viabiliza-se também que se calcule, além do coeficiente de determinação (R^2) que é um dos indicativos de ajuste do modelo às respostas experimentais, o chamado coeficiente de determinação máximo (R_{max}^2), uma figura que permite avaliar a máxima variância explicável (Barros Neto; Scarminio; Bruns., 2010).

Para que o modelo seja adequadamente parametrizado e os efeitos de cada variável ou interação entre variáveis possam ser determinados, é preciso eliminar a influência das distintas escalas dos fatores em estudo de forma que sua magnitude não deforme o modelo. Uma forma de se realizar essa operação é empregar a Equação 2.1 de forma que os valores dos diferentes fatores são convertidos em números adimensionais (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

$$V_c = \frac{V_r - \left(\frac{N_{máx} + N_{mín}}{2} \right)}{\frac{N_{máx} - N_{mín}}{2}} \quad (2.1)$$

Na Equação 2.1, V_c é a chamada variável codificada, V_r é o valor da variável real, $N_{máx}$ é o valor real da variável no nível mais alto escolhido para o planejamento e $N_{mín}$ o menor valor escolhido para esse fator (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

A relevância de um fator, ou da interação entre fatores, é obtida via regressão linear. Normalmente, essa relevância é graficamente representada no chamado gráfico de Pareto, em que barras horizontais representando os efeitos calculados, padronizados por seus erros ou não, são sobrepostos a uma linha vertical, representando o valor crítico referente ao intervalo de confiança considerado. Apenas se o fator for estatisticamente significativo, para aquele intervalo de confiança, ele cruzará essa linha (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

Tipicamente, em uma otimização, realizam-se três etapas: planejamento(s) inicial(is), caminho de máxima inclinação (PSA, do inglês, Path of Steepest Ascent) e planejamento de otimização (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

Em termos de planejamento iniciais, um planejamento fatorial de dois níveis costuma ser a abordagem mais comum quando poucas variáveis precisam ser exploradas. Esse tipo de planejamento permite determinar: os efeitos dos fatores (e suas interações) sobre a(s) resposta(s) experimental(ais) avaliada(s), o erro experimental (tendo se realizado as réplicas autênticas) além da direção na qual a resposta do sistema é maximizada ou minimizada, isto é, a direção do caminho de máxima inclinação. Alternativamente, quando muitas variáveis são estudadas, é comum adotar planejamentos fatoriais fracionários, ou matrizes assimétricas de planejamentos saturados, tais quais a matriz de Plackett-Burman, com a qual a partir de um número n , múltiplo de 4, de experimentos, pode-se avaliar a relevância estatísticas de $(n - 1)$ fatores, às custas de não se poder estudar os fatores de interação entre as variáveis (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

Independentemente do tipo de planejamento abordado, havendo a execução de réplicas, o erro experimental é calculado partindo-se da variância conjunta dos dados obtidos empregando-se a Equação 2.2, na qual s^2 é o valor da variância conjunta, s_i^2 é a variância de cada conjunto de réplicas dos i experimentos e ν_i é número de graus de liberdade de cada um desses conjuntos (n réplicas $- 1$). A partir da raiz quadrada do valor obtido na Equação 2.2, obtém-se a estimativa do erro experimental (s) (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \nu_i s_i^2}{\sum_{i=1}^n \nu_i} \quad (2.2)$$

O passo seguinte é realizar uma série de experimentos, partindo-se do ponto central do planejamento inicial na direção que o modelo polinomial aponta para a região experimental ótima. Nesse sentido, essa sequência, o PSA é geralmente realizado até que a resposta altere seu perfil de crescimento/decrescimento ou se torne inadequada aos interesses do experimentalista ou ainda fisicamente impossível. Caso tal condição experimental de inflexão exista, ela será denominada região de ótimo (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

Para se determinar os experimentos realizados no PSA, normalmente adota-se que o fator de maior efeito no planejamento inicial é variado a passos unitários, em variáveis codificadas, a partir do modelo polinomial obtido para esse planejamento, genericamente demonstrado na Equação 2.3); os demais fatores estatisticamente significativos têm o passo definido pela Equação 2.4. Nessas equações, R é o valor da variável resposta, b_0 é o termo independente que advém da média das respostas, Δx_j é o passo a ser dado ao longo da variável codificada x_j ,

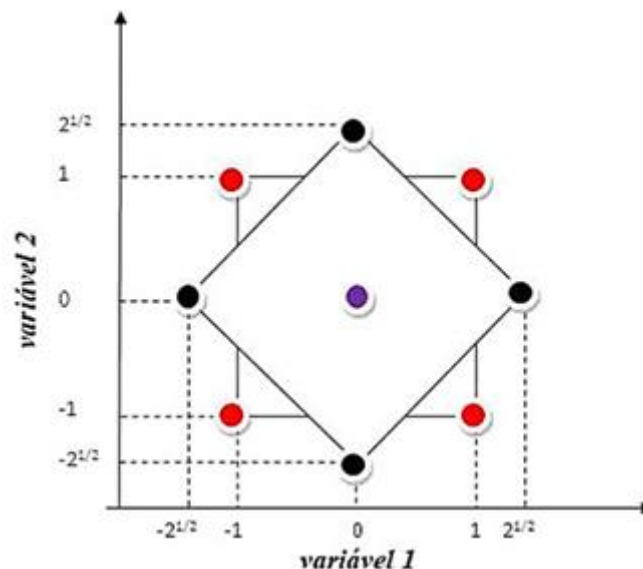
b_j é o valor do coeficiente da variável x_j no polinômio ajustado, b_i é o maior coeficiente, em termos de módulo, do polinômio (excetuando-se o termo independente que se refere à resposta média do sistema) e Δx_i é o passo escolhido para a variável x_i , que é a variável de maior efeito, em módulo (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

$$R = b_0 + b_i x_i + b_j x_j + \dots + b_n x_n$$

$$\Delta x_j = \frac{b_j}{b_i} \Delta x_i \quad (2.4)$$

Se uma região de ótimo é encontrada, costuma-se realizar um novo planejamento, com mais do que dois níveis, capaz de modelar superfícies de resposta que apresentem curvaturas, buscando-se assim determinar os pontos críticos desse sistema. O planejamento composto central (CCD, do inglês, Central Composite Design), constituído por pontos axiais e fatoriais é uma das estratégias mais eficientes para modelos com poucas variáveis em estudo. A Figura 2.2 representa graficamente um CCD com 2 fatores (Bezerra Neto et al., 2008; Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

Figura 2.2 – Pontos experimentais a serem executados em um Planejamento Composto Central (CCD) com dois fatores: ● pontos fatoriais, ● pontos axiais e ● ponto central



Fonte: Bezerra Neto, Scarminio e Bruns (2010) apud Xavier (2019).

O CCD apresenta cinco níveis de variáveis decorrentes da rotação em 45° dos seus pontos axiais (constituindo os pontos fatoriais) e do ponto central (definido pela intersecção das diagonais criadas pelos pontos axiais e equatoriais). Assim o CCD apresenta níveis suficientes

para modelar curvaturas, diferentemente dos modelos fatoriais puros (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

A RSM gera modelos empíricos, isto é, a superfície de resposta busca modelar a região definida pelos níveis dos fatores estudados. Dessa forma, a previsão de respostas experimentais é viabilizada por interpolação de valores, assumindo-se que o modelo se ajuste adequadamente aos resultados experimentais a ponto de ser preditivo. Um modelo estatisticamente significativo é também preditivo se a razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos (valores retirados da ANOVA do modelo) for pelo menos 10 vezes maior do que o valor F tabelado para os respectivos graus de liberdade, tipicamente para um intervalo de confiança de 95% (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

2.1.6 Métricas Verdes

As métricas verdes consistem em avaliações quantitativas das abordagens que visam à Química Verde (GC). A aplicação dessas métricas é considerada um desafio, dado a natureza difusa dos impactos ambientais e de saúde associados aos procedimentos analíticos, quando comparados com os procedimentos sintéticos e processos industriais (Tobiszewski et al., 2015; Tobiszewski, 2016).

Muitas são as proposições de métricas para mensurar os reais impactos e a sustentabilidade de um método analítico. Há métricas qualitativas e quantitativas, com distintos graus de complexidade de implementação e diferentes vantagens e desvantagens (Tobiszewski et al., 2015; Tobiszewski, 2016).

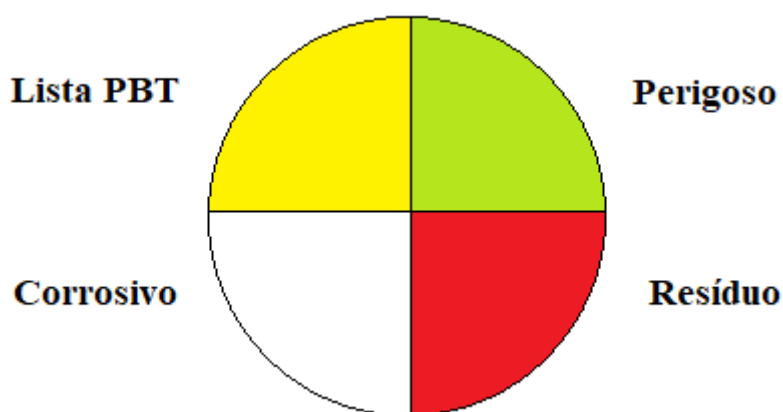
O NEMI (National Environmental Methods Index, Figura 2.3) foi uma das primeiras métricas verdes propostas e adotadas no meio corporativo. Essa métrica foi desenvolvida pela agência de controle ambiental norte-americana e se destaca por sua simplicidade. O NEMI se apresenta na forma de um pictograma, tal qual o diamante de Hommel (já em desuso), dividido em quatro quadrantes (National Environmental Methods Index, 2024):

- i. O primeiro quadrante se refere ao uso de produtos químicos presentes na lista da EPA de produtos químicos persistentes, bioacumulativos e tóxicos (PBT, do inglês, Persistent, Bio-accumulative, and Toxic Chemicals), que pode ser consultada no endereço https://enviro.epa.gov/triexplorer/tri_text.list_chemical_pbt;

- ii. O segundo quadrante se refere à geração de resíduos perigosos listados pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA, do inglês, United States Environmental Protection Agency), disponível no endereço https://enviro.epa.gov/triexplorer/release_chem?p_view=USCH&trilib=TRIQ1&sort=_VIEW_&sort_fmt=1&state=All+states&county=All+coun-tries&chemical=All+chemicals&industry=ALL&year=2022&tab_rpt=1&fld=RELLBY&fld=TSFDSP;
- iii. O terceiro quadrante se refere à geração de resíduos, sendo considerado significativo a produção acima de 50 g de resíduos totais em um procedimento analítico.
- iv. O quarto quadrante se refere a corrosividade do procedimento analítico. Consideram-se procedimentos corrosivos aqueles em que em alguma etapa é manuseado alguma solução com pH abaixo de 2 ou acima de 12.

Apesar de o NEMI ser inicialmente uma abordagem qualitativa, La Guardia e Armenta (2011) propuseram uma escala de codificação por cores que torna o NEMI uma ferramenta semiquantitativa, conforme Tabela 2.3.

Figura 2.3 – Exemplo de Pictograma NEMI para um método analítico hipotético que emprega dois reagentes listados pelo EPA na lista PBT, emprega um reagente da lista de reagentes perigosos da EPA, gera pelo menos 150 g de resíduos e não é manuseado em faixa corrosiva de pH



Fonte: Autoria própria.

Tabela 2.3 – Tabela de critérios semiquantitativos para os pictogramas NEMI na avaliação de métricas verdes para métodos de análises químicas, de acordo com a proposta de La Guardia e Armenta (2011)

Quadrante	Critério	Cor do pictograma
1°	1 produto químico	Verde
	2 produtos químicos	Amarelo
	3 ou mais produtos químicos	Vermelho
2°	1 produto químico	Verde
	2 produtos químicos	Amarelo
	3 ou mais produtos químicos	Vermelho
4°	50 g de resíduo	Verde
	100 g de resíduo	Amarelo
	150 g de resíduo	Vermelho

Fonte: Adaptado de La Guardia e Armenta (2011).

A abordagem do NEMI, apesar de simples, não é muito fidedigna uma vez que não leva em conta as quantidades de cada tipo de produto químico que é utilizada, nem os gastos energéticos e tampouco a exposição do analista. Nesse sentido, a proposição da métrica “Eco Scale” tem ganhado destaque dentro das métricas verdes.

A Eco Scale, diferente do NEMI, é uma métrica verde quantitativa e com escala definida. Além de levar em consideração os produtos químicos utilizados no procedimento analítico, também considera suas quantidades, bem como o uso de energia e riscos associados aos analistas (Gałuszka et al., 2012).

A Eco Scale é tipicamente calculada por meio de uma tabela de pênaltis, que são somados e descontados de um valor de 100 pontos. Para o caso de pênaltis associados aos produtos químicos utilizados, basta conhecer sua classificação no GHS (Global Harmonized System) (American Chemical Society, 2024). Assim, para cada produto químico, o pênalti é calculado pelo produto entre o número de pictogramas na ficha de segurança do produto (MSDS, do inglês, Material Safety Data Sheet), o peso atribuído à palavra de aviso (risco) associada e o score atribuído à quantidade utilizada, conforme demonstrado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Exemplo de tabela de cálculo empregado pela Eco Scale, demonstrando os parâmetros adotados e o cálculo do Eco Score

Classes	Fatores	Critério	Pontos de Pênalti (PP)
Reagentes	Quantidade (mL ou g)	< 10 (1*) 10 – 100 (2*) > 100 (3*)	Número de pictogramas GHS × score da quantidade utilizada × score da palavra de risco do GHS
	Risco (GHS)	Nenhuma (0*) Atenção (1*) Perigo (2*)	
Instrumentos	Energia (kWh/amostra)	Titulação, UPLC, UV-vis, FTIR ($\leq 0,1$)	0
		AAS, LC-UV, GC, ICP-MS ($\leq 1,5$)	1
		RMN, LC-MS, GC-MS, DRX ($> 1,5$)	2
	Resíduos (mL or g)	Nenhum	0
		< 1	1
		1 – 10	3
		> 10	5
		Reciclagem	0
		Degradação	1
Operador	Risco ocupacional	Passivação	2
		Sem tratamento	3
		O processo analítico é hermético.	0
Eco Score		Emissão de vapores ou gases no ar.	3
		$100 - \sum PP$	

* (score)

Fonte: Adaptado de Gałuszka et al. (2012).

Além de simples, em relação a outras métricas, a Eco Scale é uma métrica com escala associada, diferente do NEMI que é interpretado por comparação de pictogramas. O Eco Score obtido na Eco Scale permite afirmar que um método analítico é verde, se seu Eco Score é igual ou maior que 75 pontos; moderadamente verde, se o resultado final está entre 50 e 74 pontos; e se for inferior a 50 pontos, o método analítico não é verde (Gałuszka et al., 2012).

Apesar das vantagens, a Eco Scale tem limitações, como não considerar as pegadas de carbono para obtenção dos reagentes ou tratar resíduos, ou não levar em conta a demanda de amostras para análise.

Por fim, é válido abordar uma métrica que foi desenvolvida para comparar o grau de GC de análise cromatográficas em fase líquida: o HPLC-EAT Score, que consiste na soma de

parâmetros associados à segurança (S, do inglês, safety), impacto ambiental (E, do inglês, environmental) e impacto sobre a saúde (H, do inglês, health). Todos os parâmetros são ponderados pelas massas dos solventes empregados na corrida cromatográfica.

A Equação 2.4 mostra o cálculo do HPLC-EAT Score, no qual m_i consiste na massa do solvente i , S_i , E_i , e H_i são seus respectivos fatores de impacto listados acima. Tais fatores são calculados de acordo com o modelo de Koller et al. (2000), e podem ser obtidos de forma tabulada com o uso de freewares (Gaber et al., 2011).

$$\text{HPLC-EAT Score} = \sum_{i=1}^N m_i (S_i + E_i + H_i) \quad (2.4)$$

2.2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO CAPÍTULO

2.2.1 Justificativa

Para se estudar a degradação do TBBPA em matrizes ambientais, faz-se necessário ter um método analítico capaz de permitir tais quantificações. Como deseja-se estudar a degradação, inicialmente em água ultrapura e depois em águas de abastecimento (coletadas em torneiras domésticas) e de rios com impactação antrópica, é necessário que o método desenvolvido seja capaz de quantificar o TBBPA em todas essas matrizes, sendo que no caso de amostras provenientes de rio, é necessário determinar-se o TBBPA tanto na coluna d'água quanto nos sedimentos, para uma caracterização completa da matriz.

Dessa forma, o intuito desse capítulo abrange o desenvolvimento e validação de um método analítico baseado em micro-extrações líquido-líquido e líquido-sólido do TBBPA nas matrizes de interesse, de forma a minimizar a geração de resíduos e obter as condições analíticas de menor custo, ambientalmente amigáveis e seguras para o operador, tanto o quanto possível.

2.2.2 Objetivo Geral do Capítulo

Desenvolver e validar um método analítico para a determinação de TBBPA em água ultrapura, água de abastecimento e água de rio (impactada antropicamente) e seus sedimentos superficiais, através de micro-extrações líquido-líquido e sólido-líquido, assim como avaliar as métricas verdes desse método.

2.2.3 Objetivos Específicos do Capítulo

- a) Determinar as condições de separação e ionização do TBBPA por LC-MS/MS com monitoramento de reações múltiplas;
- b) Desenvolver um método de micro-extração líquido-líquido assistida por vórtex para extração de TBBPA em água de rio (matriz mais complexa estudada), empregando-se planejamento de experimentos e a recuperação como variável-resposta;
- c) Desenvolver um método de extração líquido-sólido assistida por ultrassom para extração de TBBPA em sedimentos superficiais empregando-se planejamento de experimentos e a recuperação como variável-resposta;
- d) Validar o método analítico otimizado nas várias matrizes, seguindo as recomendações de uma norma nacional, a resolução RDC 166/2017 da ANVISA, e de um documento internacional, o protocolo revisado 2005-01 EPA (Mishalanie et. al, 2016);
- e) Avaliar as métricas verdes do método desenvolvido e compará-lo com os métodos de partida.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho desenvolvido neste capítulo foi possível pela parceria com o grupo de Engenharia Ambiental Aplicada a Recursos Hídricos, do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, e pela estrutura do Laboratório de Cromatografia (CROMA), onde foram realizadas a totalidade das análises cromatográficas. Os estudos de preparo de amostras foram realizados no Laboratório do Grupo de Química Analítica Ambiental e Ecotoxicologia, ambos do Instituto de Química de São Carlos, a quem se agradece pela parceria.

2.3.1 Coletas, medidas físico-químicas *in situ*, preservação de amostras e análises de Carbono Orgânico Total (TOC)

Para o desenvolvimento de um método analítico para a quantificação do TBBPA, que permitisse a quantificação dessa espécie durante os estudos de degradação, empregou-se amostras de água ultrapura, coletada diretamente de um sistema de purificação por osmose reversa (DETAL DEFA220N, pH 5,6 – 6,0), água de abastecimento fornecida pelo SAAE (Serviço Autônomo de Água e Esgoto) de São Carlos (pH 5,2 – 5,5) e amostras coletadas em dezembro de 2021 e março e julho de 2022, da nascente do córrego do Espraiado (Tabela 2.5, Figura 2.3a) como branco.

As amostras do monitoramento foram coletadas em 25 de março e 4 de julho de 2022. A Tabela 2.5 e a Figura 2.4 mostram, respectivamente, as coordenadas e a localização dos pontos de coleta. Sempre que possível, coletou-se tanto água superficial quanto os sedimentos superficiais (profundidade aproximada de 2 cm). No Córrego do Tijuco Preto, Rio Monjolinho II e Córrego do Gregório coletou-se apenas água superficial, pois no primeiro há canalização em concreto e nos outros últimos havia pedras e/ou falta de acessibilidade ao sedimento.

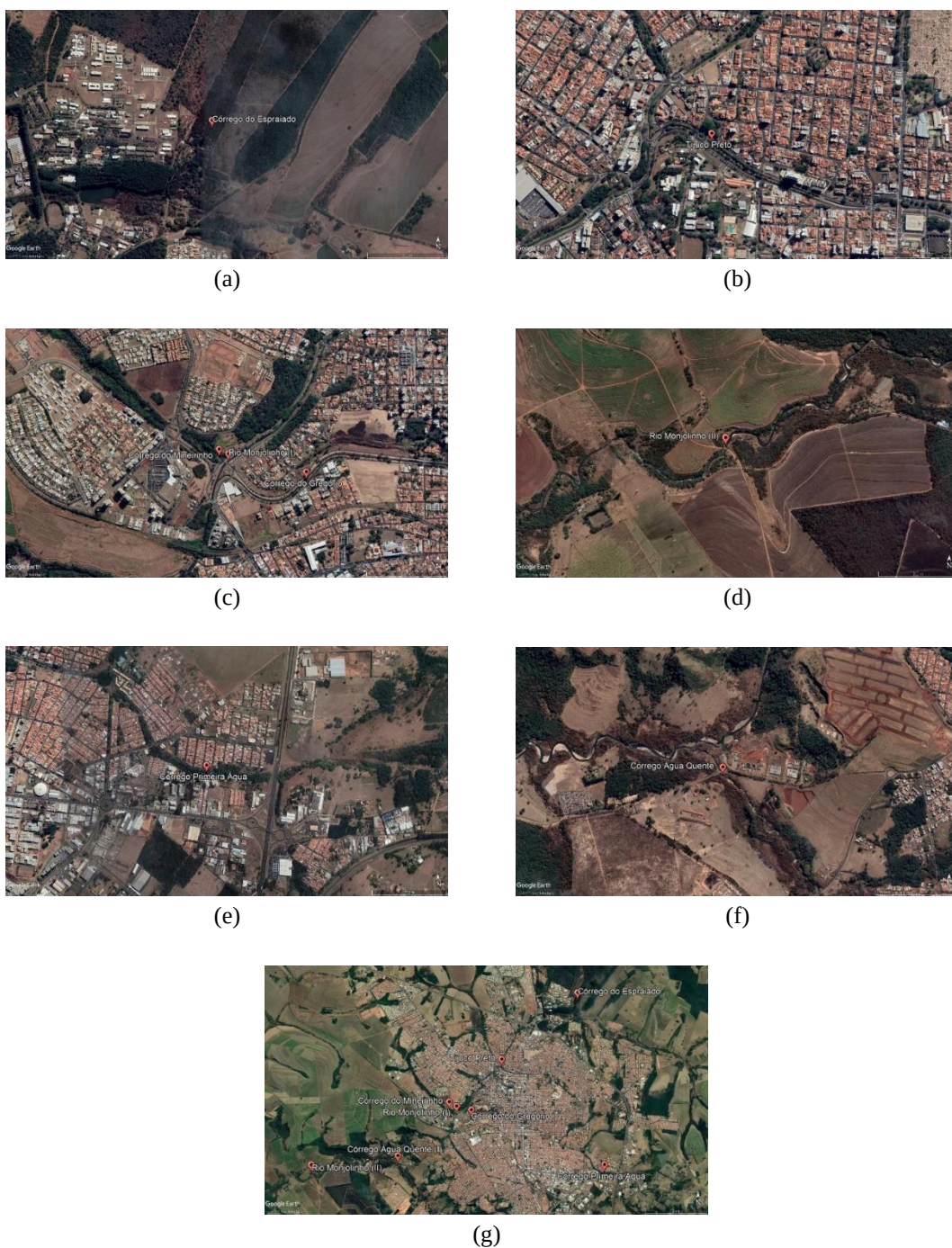
Tabela 2.5 – Coordenadas geográficas e identificação dos pontos de coleta

Ponto de coleta	Coordenadas geográficas	Abreviação
Córrego do Espraiado	21°59'4.01"S 47°52'32.29"O	ESP
Córrego do Tijuco Preto	22°00'09.2"S 22°00'09.2"S	TP
Rio Monjolinho I	22° 1'13.82"S 47°54'48.59"O	EX1
Rio Monjolinho II	22°02'06.7"S 47°57'26.7"W	EX2
Córrego do Gregório	22°01'00.3"S 47°54'00.7"O	GRE
Córrego Primeira Água	22°01'58.2"S 47°51'53.6"O	PA
Córrego Mineirinho	22°00'59.0"S 47°54'45.6"W	MIN
Córrego Água Quente	22° 1'53.89"S 47°55'48.87"O	AQ

Fonte: Autoria própria.

As amostras de água dos rios de São Carlos foram coletadas seguindo-se as recomendações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (American Public Health Association, 2018). Uma sonda multiparamétrica Thermo Scientific, modelo Orion 5 Star, foi empregada para realizar as medidas físico-químicas *in loco* de pH, temperatura, condutividade, potencial redox, turbidez e oxigênio dissolvido (OD). Além disso, em função da altitude (pressão barométrica), da condutividade e da temperatura medidas, a sonda transforma o OD medido em uma porcentagem da saturação de oxigênio prevista para aquelas condições.

Figura 2.4 – Imagens de satélite (Google Earth™) dos pontos de coleta: (a) Córrego do Espirado; (b) Tijuco preto; (c) Córrego do Mineirinho, Córrego do Gregório e Rio Monjolinho I; (d) Rio Monjolinho II; (e) Córrego Primeira Água; (f) Córrego Água Quente; (g) Pontos de coleta na bacia de São Carlos



Fonte: Autoria própria.

As amostras de água superficial coletadas foram acondicionadas em garrafas de vidro com ácido fosfórico em volume suficiente para manter o pH abaixo de 2,0 e foram mantidas resfriadas a 5°C até o momento da extração das amostras.

Os sedimentos superficiais coletados foram condicionados em potes de polipropileno sob um filme de água de aproximadamente 1 cm, de forma a prevenir oxidação, até o momento do preparo de amostra.

A aquisição dos dados de Carbono Orgânico Total (TOC, do inglês, Total Organic Carbon) foram realizadas para água empregando-se em um analisador de carbono Sievers InnovOx da General Electric Company, que opera por oxidação supercrítica, injetando-se diretamente as amostras coletadas e preservadas. Os sedimentos por sua vez foi seco a 100°C, macerado em almofariz de ágata e analisado por via seca em um analisador de carbono TOC-V CPH da Shimadzu. Todas as análises foram feitas em triplicata.

2.3.2 Desenvolvimento do método de extração para amostras em fase aquosa

O método para as amostras de água foi desenvolvido adaptando-se a metodologia de micro-extração líquido-líquido dispersiva (DLLME, do inglês, Dispersive Liquid-Liquid MicroExtraction) proposta por Wang et al. (2013). Para tanto, um planejamento Plackett-Burman foi empregado para avaliar os parâmetros de extração (Tabela 2.6), empregando-se o software StatSoft Statistica v. 12 para realização dos cálculos do modelo. Os experimentos foram conduzidos em ordem aleatória (minimização do efeito de erros sistemáticos) e como variável-resposta foi empregada a razão percentual entre as áreas do extrato e do padrão analítico correspondente a uma recuperação de 100%.

Soluções de TBBPA 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água da Nascente do Espriado filtrada em membrana de acetato de celulose 0,45 μm (Unifil, Brasil) foram diluídas a partir de soluções 10 mg L^{-1} de TBBPA (padrão analítico, Sigma-Aldrich, EUA) em metanol (Merck, Alemanha). Em uma extração típica, alíquotas de 5,00 mL de TBBPA 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ eram condicionadas em tubos de centrifuga cônicos, de polipropileno, com tampa rosqueável, de 15 mL (Olen, Brasil). A cada tubo se adicionou um volume de clorofórmio (P.A.-A.C.S., Synth, Brasil) como solvente extrator e um volume de metanol (MeOH) ou tetrahydrofurano (THF, grau HPLC, Merck, Alemanha) como solvente dispersante, podendo-se ou não se adicionar 100 μL de ácido clorídrico, conforme Tabela 2.6. Destaca-se ainda que se empregou a água de rio para esse desenvolvimento pois ela representava a matriz mais complexa entre as águas que foram estudadas neste trabalho.

Tabela 2.6 – Matriz para o planejamento Plackett-Burman executado para avaliar o processo de extração do TBBPA de amostras aquosas preparadas a partir do branco analítico (ESP). Variável-resposta: recuperação analítica comparada ao sinal do padrão equivalente à recuperação de 100%

Fatores					Níveis		
Variável	código				Baixo (–1)	Alto (+1)	
Tempo de extração/min	x_1				1,5	2,5	
Tempo de centrifugação/min	x_2				5,0	10	
Presença de ácido clorídrico	x_3				Sem	Com	
Volume de extrator/ μL	x_4				125	250	
Dispersante	x_5				THF	Metanol	
Volume de dispersante/ μL	x_6				100	200	
Temperatura de evaporação/ $^{\circ}\text{C}$	x_7				20	70	

Exp.	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7
6	–1	+1	+1	+1	+1	–1	–1
13	+1	–1	+1	+1	–1	–1	+1
14	–1	+1	+1	+1	+1	–1	–1
16	–1	–1	–1	–1	–1	–1	–1
12	–1	+1	+1	–1	–1	+1	+1
4	–1	+1	+1	–1	–1	+1	+1
2	+1	+1	–1	+1	–1	+1	–1
3	+1	+1	–1	–1	+1	–1	+1
8	–1	–1	–1	–1	–1	–1	–1
1	+1	–1	+1	–1	+1	+1	–1
5	+1	–1	+1	+1	–1	–1	+1
7	–1	–1	–1	+1	+1	+1	+1
9	+1	–1	+1	–1	+1	+1	–1
11	+1	+1	–1	–1	+1	–1	+1
15	–1	–1	–1	+1	+1	+1	+1
10	+1	+1	–1	+1	–1	+1	–1

Fonte: Autoria própria.

Cada tubo era agitado com o auxílio de um agitador Vórtex (Fisatom, modelo 772, 2.800 rpm) por um determinado tempo e centrifugado por um certo tempo em centrífuga Hettich Rotina 380 com rotor móvel com adaptadores para seis tubos Falcon® a 4.000 rpm. A fase orgânica no fundo do tubo foi recuperada com auxílio de uma microseringa cromatográfica de 50 μL (Hamilton série 700 com agulha fixa) e condicionada em microtubos de polipropileno de fundo cônico não estéreis (Olen, Brasil).

Os extratos foram secos em uma temperatura determinada em uma capela de exaustão, com auxílio (ou não) de um bloco de aquecimento (Macherey-Nagel, nanocolor vario 4), res-suspendidos com 75 μL de MeOH com agitação no vórtex por mais 1 min. Os extratos metanólicos foram colocados em redutores de volume com fundo cônico e molas de polipropileno, de 150 μL de (Uniglass, Brasil), dentro vials âmbar de 1,5 mL (Uniglass, Brasil) com tampas de septo pré-cortado. Essas amostras foram mantidas seladas com Parafilm® em freezer a -20°C até o momento da análise. Todas as amostras foram extraídas e analisadas em duplicatas autênticas e o erro experimental foi calculado pela Equação 2.2.

Após o planejamento, os níveis foram fixados de forma a se obter a melhor resposta, avaliando-se de forma univariada a temperatura de secagem. As condições finais de análise puderam ser determinadas com 13 experimentos, e se definiu o uso de 125 μL de diclorometano como solvente extrator, 100 μL de MeOH como solvente dispersante, agitação no vórtex por 1,5 min seguido de centrifugação por 5 min e secagem à temperatura ambiente.

A fim de se tentar reduzir a exposição do operador ao MeOH e se obter um método mais verde, o mesmo planejamento foi executado novamente. Substituiu-se o THF, que juntamente com o MeOH é um dos solventes dispersantes mais utilizados nesse tipo de análise (Wang et al., 2013), por etanol (EtOH), tanto como solvente dispersante, quanto como solvente de res-suspensão. Finalmente, testou-se a substituição do solvente clorado por *n*-octanol, utilizando-se de um comparativo de dez extrações feitas conforme descrito por último utilizando-se 125 μL de *n*-octanol no lugar do diclorometano e dez realizadas normalmente com o solvente clorado.

Finalmente, as melhores condições de análise foram definidas como: 125 μL de clorofórmio para solvente extrator, 100 μL de EtOH para solvente dispersante, agitação no vórtex por 1,5 min seguido de centrifugação por 5 min, secagem à temperatura ambiente e ressuspensão em 75 μL de EtOH.

A fim de testar se a presença do MeOH nas soluções-estoque alterava a extração, preparou-se uma solução de TBBPA $1,00\text{ mg L}^{-1}$ em água da nascente ajustada a pH 10,0 com NaOH. Após quatro dias para a completa solubilização, protegida da luz por papel alumínio, fez-se a diluição a $100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, correção do pH ao pH original com ácido fórmico e realizou-se uma triplicata de extração.

2.3.3 Desenvolvimento do método de extração para sedimentos

As amostras de sedimentos foram preparadas por extração com solventes assistida por ultrassom, adaptando-se a metodologia de Saint-Louis e Pelletier (2004), iniciando-se as adaptações em termos de redução de escala (10 vezes), objetivando-se a miniaturização da extração, e assim diminuindo-se a quantidade de solventes não-verdes.

Empregou-se o sedimento do ponto de coleta do Espraiado (ESP) como branco e, para o preparo de amostra fortificada, 2,00 g de sedimento foram secos em estufa (FANEM 315SE, $40 \pm 5^\circ\text{C}$) em placa de Petri. Posteriormente, o material seco foi macerado em almofariz de ágata e peneirado a 200 mesh.

Ao material previamente macerado, foram adicionados 10,00 mL de uma solução metanólica de TBBPA 20 mg L^{-1} . O material foi homogeneizado por maceração e a pasta formada foi seca em capela, à temperatura ambiente com um fluxo suave de nitrogênio a 15 cm da placa. O sedimento fortificado seco foi novamente macerado e pesado em porções de 100,00 mg (balança HPB, modelo HPB2265Di, Itália) em microtubos de centrífuga de polipropileno com capacidade de 2 mL em quantidade suficiente para realizar os 16 experimentos de um planejamento fatorial 2^3 completo (três fatores, dois níveis) com réplicas autênticas em todos os pontos, executado em ordem aleatória como mostrado na Tabela 2.7, empregando-se o software StatSoft Statistica v. 12 para a realização dos cálculos dos modelos.

Os três fatores estudados (Tabela 2.7) foram o teor de hexano e diclorometano na mistura do extratante, o tempo de ultrassom e o tempo de centrifugação. Para cada tubo, 1.000 mL de extratante foi adicionado e realizou-se uma agitação vórtex por 1 min. A seguir, submeteram-se os tubos ao banho de ultrassom (Unique MaxiClean 1400) pelos tempos pré-determinados e realizou-se a centrifugação (Eppendorf 5415R) a 4.000 rpm.

O extrato coletado foi filtrado em Nylon 0.22 μm (Sartorius, Alemanha) e seco à temperatura ambiente sob atmosfera de N_2 em microtubos de centrífuga de polipropileno com capacidade de 500 μL . Os extratos secos foram ressuspensos em 75 μL de EtOH com agitação no vórtex por mais 1 min. Os extratos etanólicos foram colocados em redutores de volume de 150 μL com fundo cônico e molas de polipropileno (Uniglass, Brasil) dentro vials âmbar de 1,5 mL (Uniglass, Brasil) com tampas de septo pré-cortado. Essas amostras foram mantidas seladas com Parafilm® em freezer a -20°C até o momento da análise.

Tabela 2.7 – Matriz de experimentos do planejamento fatorial 2^3 completo, com réplicas em todos os pontos, para a extração de TBBPA em sedimentos, empregando-se como variável-resposta a recuperação frente a solução etanólica de padrão analítico em concentração equivalente à de recuperação 100%

Fatores	Níveis	
	Baixo (−1)	Alto (+1)
Mistura hexano:diclorometano	30:70	50:50
Tempo de ultrassom (min)	5,0	10
Tempo de centrifugação (min)	5,0	10

Experimento	x_1 Mistura hexano:diclorometano	x_2 Tempo de ultrassom (min)	x_3 Tempo de centrifugação (min)
8	+1	+1	+1
3	−1	+1	−1
6	+1	−1	+1
4	+1	+1	−1
1	−1	−1	−1
5	−1	−1	+1
2	+1	−1	−1
7	−1	+1	+1
16	+1	+1	+1
11	−1	+1	−1
14	+1	−1	+1
12	+1	+1	−1
9	−1	−1	−1
13	−1	−1	+1
10	+1	−1	−1
15	−1	+1	+1

Fonte: Autoria própria.

Após essa etapa, foram realizados experimentos ao longo do caminho de máxima inclinação (PSA, do inglês, Path of Steepest Ascent) em duplicata (Tabela 2.8), tomando-se como variável de passo unitário o tempo de centrifugação e calculando-se o passo das demais variáveis conforme a Equação 2.4. Tais experimentos foram importantes para eliminar as hipóteses da existência de máximos locais, dentro dos valores com sentido físico para as variáveis.

Finalmente, detectado uma inflexão no perfil das respostas, foi realizado um Planejamento Composto Central (CCD, do inglês, Central Composite Design) foi realizado para se determinar o ponto ótimo, conforme a Tabela 2.9. Nesse planejamento, o tempo de ultrassom foi fixado em 7,0 min e 37 s.

Tabela 2.8 – Caminho de máxima inclinação (PSA) para a extração de TBBPA em sedimentos superficiais, tomando-se como variável-resposta a recuperação frente a solução etanólica de padrão analítico em concentração equivalente à de recuperação 100%

Experimento	Mistura hexano:diclorometano	Tempo de ultrassom (min)	Tempo de centrifugação (min)
17	34,0:66,0	7,0 min e 35 s	4,0 min e 18 s
22	34,0:66,0	7,0 min e 35 s	4,0 min e 18 s
19	31,2:68,8	7,0 min e 37 s	2,0 min e 48 s
23	32,6:67,4	7,0 min e 36 s	3,0 min e 30 s
20	29,9:70,1	7,0 min e 38 s	2,0 min e 00 s
24	31,2:68,8	7,0 min e 37 s	2,0 min e 48 s
26	28,5:71,5	7,0 min e 39 s	1,0 min e 18 s
21	28,5:71,5	7,0 min e 39 s	1,0 min e 18 s
25	29,9:70,1	7,0 min e 38 s	2,0 min e 00 s
18	32,6:67,4	7,0 min e 36 s	3,0 min e 30 s

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2.9 – Planejamento Composto Central (CCD) para a extração de TBBPA em sedimentos, empregando-se como variável-resposta a recuperação frente a solução etanólica de padrão analítico em concentração equivalente à de recuperação 100%

Fatores	Níveis				
	$(-\sqrt{2})$	(-1)	(0)	$(+1)$	$(+\sqrt{2})$
Mistura hexano:diclorometano	33:67	32:68	30:70	28:72	27:73
Tempo de centrifugação (min)	1,29	1,5	2,0	2,5	2,71

Experimento	x_1 Mistura hexano:diclorometano	x_3 Tempo de centrifugação (min)
35	0	0
29	+1	+1
39	0	0
31	$-\sqrt{2}$	0
37	0	0
33	0	$+\sqrt{2}$
27	-1	+1
38	0	0
32	$+\sqrt{2}$	0
28	-1	-1
36	0	0
34	0	$-\sqrt{2}$
30	+1	-1

Fonte: Autoria própria.

2.3.4 Análises em UHPLC-MS/MS

As análises foram conduzidas em um cromatógrafo para UHPLC modelo Acquity UPLC (Waters Corporation, USA) composto por uma bomba binária de fase móvel, um injetor automático e um forno para acondicionamento da coluna cromatográfica e *loop* de injeção de 10 μL . Utilizou-se um espectrômetro de massas modelo XEVO TQ MS (Waters Corporation), com analisador de triplo quadrupolo e fonte de ionização de eletropulverização, (ESI). O software empregado para a aquisição e o processamento dos dados foi o Masslynx, versão 4.2 (2018, Waters Inc.).

As condições de eluição e ionização foram empiricamente determinadas com o emprego de um padrão 1,00 mg L^{-1} de TBBPA em metanol. A cromatografia foi realizada em modo reverso de eluição, empregando-se uma coluna Agilent Pore shell EC-C18 (150 $\times$ 4,6 mm, 2,7 μm), volume de injeção de 3,75 μL e fase móvel composta de água (A) e MeOH (B), com o seguinte gradiente de eluição: 0-1 min – 90% A; 3-8 min – 0% A; 9-14 min – 90% A (retorno à condição inicial e estabilização), com vazão constante de 0,4 mL min^{-1} . Durante as análises, a coluna foi mantida a 40°C e o injetor a 15°C.

O espectrômetro de massas, por sua vez, foi operado com o ESI em modo negativo de ionização, voltagem do capilar de 3 kV, temperatura de dessolvatação de 400°C e vazão do gás de dessolvatação de 800 L h^{-1} . Foi empregado o modo de aquisição MRM para as transições: (i) Quantificação: 542,7 $\rightarrow$ 81 (dwell time: 0,203 s; energia do cone: 50 V; energia de colisão: 50 V) e (ii) Confirmação: 542,7 $\rightarrow$ 419,7 (dwell time: 0,203 s; energia do cone: 50 V; energia de colisão: 40 V).

2.3.5 Validação do Método Analítico

A qualificação do método analítico foi feita por meio de uma “in house validation”, tanto para a análise de água, quanto a de sedimentos, por se tratar de um analito cujo monitoramento não é regulamentado. Como não há uma normativa específica que se aplique à sua análise, seguiram-se as recomendações de uma norma nacional, a resolução RDC 166/2017 da ANVISA, e de um documento internacional, o protocolo revisado 2005-01 EPA (Mishalanie et. al, 2016).

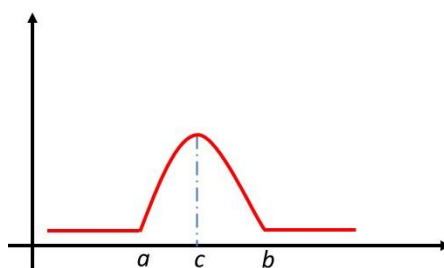
A fim de tornar o método mais versátil, a qualificação foi realizada em amostras de rio, empregando-se amostras de água e sedimentos do Espirado como brancos analíticos, bem como para água de abastecimento e água ultrapura. Determinaram-se as seguintes figuras de mérito: seletividade, linearidade, efeito matriz, recuperação, limites de detecção e quantificação, repetibilidade intra e interdias, precisão e exatidão.

2.3.5.1 Seletividade

A seletividade do método foi determinada pela inspeção visual de dez extrações de brancos para cada matriz avaliada, frente a injeção de extratos de amostra fortificada em concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e $25 \mu\text{g g}^{-1}$, para amostras aquosas e de sedimentos, respectivamente, conforme a recomendação das normas (ANVISA, 2017; Mishalanie et. al, 2016).

A partir dos cromatogramas dos brancos fortificados calculou-se o fator de simetria das bandas cromatográficas f_a , empregando-se a Equação 2.5, na qual os parâmetros a , b e c são mostrados na Figura 2.5. Os valores obtidos para a simetria são considerados adequados desde que $0,8 \leq f_a \leq 1,2$ (Gonzáles et al., 2014).

Figura 2.5 – Exemplo esquemático de uma banda cromatográfica genérica e os parâmetros a , b e c utilizados para o cálculo do fator de simetria



Fonte: Padovan et al. (2021).

$$f_a = \frac{b - c}{c - a} \quad (2.5)$$

2.3.5.2 Linearidade

Avaliou-se o coeficiente de determinação (R^2) das curvas analíticas para as diferentes matrizes com concentrações de TBBPA variando entre 2,00 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ (matrizes aquosas) e entre 1,00 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (sedimentos). As curvas foram construídas com seis pontos, três deles em triplicata (20,0, 100 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, para amostras aquosas, e 5,00, 25,0 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, para sedimentos) e três em setuplicata (2,00, 50,0 e 150 $\mu\text{g L}^{-1}$, para amostras aquosas, e 1,00, 10,0 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, para sedimentos), conforme as recomendações do protocolo revisado 2005-01 da EPA.

De acordo com as normas empregadas como referência (resolução RDC 166/2017 da ANVISA e protocolo revisado 2005-01 da EPA), a equação da curva analítica deve ser ponderada se os dados que a compõem apresentarem comportamento heterocedásticos. Para tanto, realizou-se o teste F tomando-se em conta as razões entre as variâncias do ponto mais alto e mais baixo das amostras injetadas para a construção da curva de calibração (200 e 2,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, para amostras aquosas, e 100 e 1,00 $\mu\text{g g}^{-1}$, para amostras de sedimentos) e o valor F crítico para o número de graus de liberdade associados ao número de réplicas feitas por ponto, ou seja, dois para o ponto alto e seis para o ponto baixo, com um intervalo de confiança de 99% (ANVISA, 2017; Mishalanie et. al, 2016). O método de ponderação (Equações 2.6 a 2.9) e os pesos testados foram os sugeridos por Almeida, Castel-Branco e Falcão (2002).

$$y = bx + a \quad (2.6)$$

$$b = \frac{\sum w_i \cdot \sum w_i x_i y_i - \sum w_i x_i \cdot \sum w_i y_i}{\sum w_i \cdot \sum w_i x_i^2 - (\sum w_i x_i)^2} \quad (2.7)$$

$$a = \frac{\sum w_i x_i^2 \cdot \sum w_i y_i - \sum w_i x_i \cdot \sum w_i x_i y_i}{\sum w_i \cdot \sum w_i x_i^2 - (\sum w_i x_i)^2} \quad (2.8)$$

$$R^2 = \left(\frac{\sum w_i \cdot \sum w_i x_i y_i - \sum w_i x_i \cdot \sum w_i y_i}{\sqrt{\sum w_i \cdot \sum w_i x_i^2 - (\sum w_i x_i)^2} \cdot \sqrt{\sum w_i \cdot \sum w_i y_i^2 - (\sum w_i y_i)^2}} \right)^2 \quad (2.9)$$

2.3.5.3 Efeito-matriz e Sensibilidade

O efeito-matriz ($EF(\%)$) foi calculado a partir dos coeficientes angulares das curvas analíticas (ANVISA, 2017; Mishalanie et. al, 2016). Para tanto, compararam-se os coeficientes angulares das curvas obtidas em água de abastecimento e água de rio com a em água ultrapura, conforme a Equação (2.10), na qual b_M e b_{UP} são, respectivamente, o coeficiente angular da curva na matriz avaliada e em água ultrapura, para amostras de água. No caso dos sedimentos, essa medida não foi possível, por falta de uma amostra simulada de sedimentos.

$$EF(\%) = \left(\frac{b_M - b_{UP}}{b_{UP}} \right) \times 100 \quad (2.10)$$

A sensibilidade foi calculada de forma análoga (Equação 2.11), mas empregando-se o coeficiente angular das curvas analíticas construídas com padrões metanólicos (b_{STD}), para avaliar-se a variação relativa da sensibilidade obtida em cada matriz.

$$Sensibilidade(\%) = \left(\frac{b_M - b_{STD}}{b_{STD}} \right) \times 100 \quad (2.11)$$

2.3.5.4 Recuperação

A recuperação do método foi calculada para três níveis de concentrações: 4,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, 40,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 160 $\mu\text{g L}^{-1}$, para amostras de água; 1,5 $\mu\text{g g}^{-1}$, 7,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 15 $\mu\text{g g}^{-1}$, para amostras de sedimentos. Para tanto, realizaram-se extrações (dez de cada) dessas soluções em água ultrapura, água de abastecimento, água de rio e sedimentos, sendo estas comparadas com as concentrações dos padrões correspondentes em metanol (ANVISA, 2017; Mishalanie et. al, 2016).

2.3.5.5 Limite de Detecção (LoD) e Limite de Quantificação (LoQ)

Os limites de detecção e quantificação (LoD e LoQ, respectivamente) foram obtidos pelo método do branco, no qual dez brancos de cada matriz (água ultrapura, água de abastecimento, água de rio e sedimentos) foram fortificados com a concentração do menor ponto das curvas de calibração e analisados obtendo-se a média da relação sinal/ruído pelo software Mass Lynx™. O valor para cada LoD foi determinado como sendo a concentração equivalente a três vezes o sinal médio de ruído. Os LoQ teóricos foram assumidos como três vezes os valores de LoD, e o LoQ efetivo, como o primeiro ponto das curvas analíticas (ANVISA, 2017; Mishalanie et. al, 2016).

2.3.5.6 Reprodutibilidade intra e interdias

A repetibilidade do método foi avaliada utilizando-se as mesmas concentrações empregadas para a recuperação. Foram realizadas 10 extrações para cada concentração e se avaliou o coeficiente de variação das amostras, para cada uma das matrizes testadas. Para a reprodutibilidade interdias, esse procedimento foi repetido mais duas vezes em dias distintos (ANVISA, 2017; Mishalanie et. al, 2016).

2.3.5.7 Exatidão e Precisão

A exatidão foi calculada comparando-se o erro relativo percentual entre os valores de área obtidos para três níveis de concentrações: $4,00 \mu\text{g L}^{-1}$, $40,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $160 \mu\text{g L}^{-1}$, para amostras de água, e $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$, $7,5 \mu\text{g g}^{-1}$ e $15 \mu\text{g g}^{-1}$, para amostras de sedimentos, com aqueles calculados para essas concentrações obtidas a partir das equações das curvas analíticas. Para tanto, realizaram-se as extrações (dez de cada) dessas soluções em água ultrapura, água de torneira e água de rio e 10 extrações no sedimento do Espriado (ANVISA, 2017; Mishalanie et. al, 2016). A precisão foi avaliada pelo desvio-padrão dessas extrações.

2.3.6 Avaliação das Métricas Verdes do Método

Foram avaliadas as métricas verdes baseadas no NEMI, Eco Score e HPLC-EAT Score comparando-se os métodos desenvolvidos e validados com aqueles empregados como referência para o desenvolvimento, ou seja, o método de Wang et al. (2013) para amostras aquosas e o método de Saint-Louis e Pelletier (2004) para sedimentos.

No caso do HPLC-EAT Score, foi empregado o freeware HPLC_EAT, desenvolvido pela Universidade de Lund (Suécia) (Gaber et al., 2011). O freeware possui a própria tabela com os fatores S, E e H calculados, porém permite a adição de novos solventes à base de dados.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1. Caracterização dos Pontos de Coleta, Medidas Físico-Químicas *in situ* e TOC

A caracterização *in situ* do ambiente de coleta das matrizes tem por objetivo promover um melhor entendimento da natureza de algumas das matrizes testadas. Os resultados das medidas físico-químicas *in situ* estão apresentadas na Figura 2.6, os resultados do TOC para água e sedimentos são mostrados na Figura 2.7.

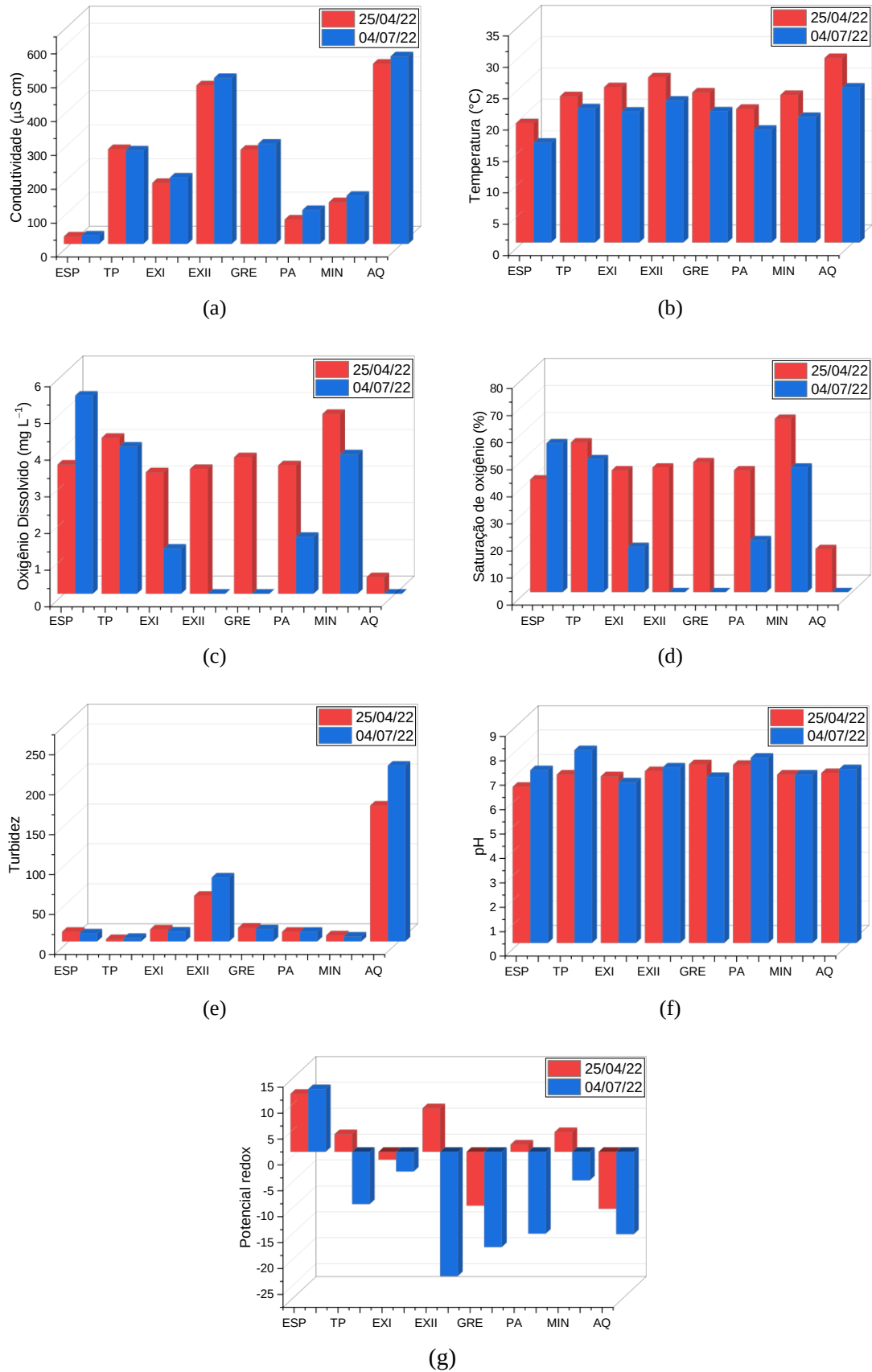
Na Figura 2.6, podem-se observar os parâmetros físico-químicos obtidos com a sonda multiparamétrica: (a) condutividade, (b) temperatura, (c) oxigênio dissolvido, (d) saturação de oxigênio, (e) turbidez, (f) pH e (g) potencial redox.

Em relação à condutividade, Figura 2.6a, tem-se que ESP, que corresponde ao local próximo à nascente, no qual há pouca interferência antrópica, apresenta uma condutividade elétrica relativamente baixa. Já os locais que possuem maior condutividade elétrica são TP, EX1, GRE e AQ, que correspondem aos locais que recebem águas que cruzaram o perímetro urbano, conseqüentemente apresentando maior influência da ação antrópica, ou seja, recebem o aporte de efluentes que fazem com que aumente o número de íons disponíveis na água.

Em termos de temperatura, Figura 2.6b, tem-se que a água superficial manteve-se dentro de uma faixa constante entre 20 e 25°C. Contudo, observa-se que em ESP, a temperatura é relativamente mais baixa, com preservação de mata ciliar. Além disso, observa-se que na região AQ, em que é despejado efluente bruto, a temperatura encontra-se relativamente mais elevada.

O oxigênio dissolvido (OD, Figura 2.6c) apresenta uma grande disparidade de valores tanto em relação ao local em que foi medido, quanto ao dia de coleta das amostras: na coleta do dia 25/04/22 constatou-se maior quantidade de oxigênio dissolvido em comparação à coleta do dia 04/07/22. Verifica-se que a maior diferença entre a quantidade de oxigênio dissolvido está entre MIN e AQ na data de 25/04. Esta diferença se deve ao fato de que apesar de a região do MIN percorrer o perímetro urbano, não há o despejo bruto de efluente como ocorre na região de AQ. Ademais, outros fatores como altitude e temperatura do local influenciam na solubilidade desse gás em água (Fiorucci; Benedetti Filho, 2005). Quanto à porcentagem da saturação de oxigênio (Figura 2.6d), como ela é função do OD medido, observou-se um perfil similar. As pequenas diferenças observadas provavelmente se devem a variações na salinidade em cada ponto de amostragem.

Figura 2.6 – Parâmetros físico-químicos obtidos com a sonda multiparamétrica nos pontos de coleta de São Carlos/SP: (a) condutividade; (b) temperatura; (c) oxigênio dissolvido; (d) saturação de oxigênio; (e) turbidez; (f) pH; (g) potencial redox



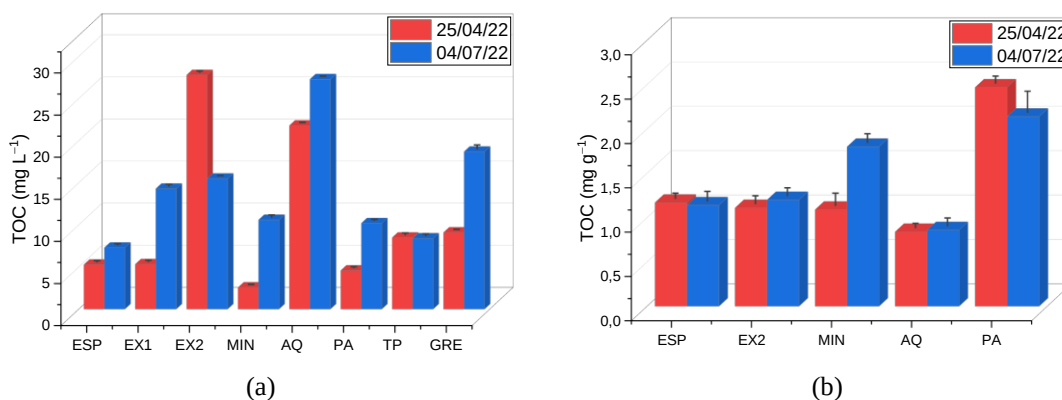
Fonte: Autoria própria.

O parâmetro turbidez (Figura 2.6e) tem relação com a quantidade de partículas sólidas em suspensão provenientes de matéria orgânica, inorgânica, além da presença de organismos e algas no meio. Verifica-se que na região AQ, que possui o despejo de efluentes a turbidez é significativamente maior em relação aos outros locais.

Os pontos de coleta apresentaram valores de pH dentro da faixa recomendada pela CONAMA 430/2011 (entre 6,0 e 9,0) e comportamento constante entre as campanhas (Figura 2.6f). Por último, o potencial redox (Figura 2.6g) tem relação direta com a concentração de OD disponível na água. Assim, regiões com valores negativos de potencial redox representam o consumo da matéria orgânica, em locais mais impactados (EX2, PA, MIN e AQ) no dia 04/07/22.

Na Figura 2.7, tem-se o TOC. Ao se analisar a água superficial (Figura 2.7a) na região próxima à nascente (ESP), a concentração de carbono é relativamente mais baixa em ambas as datas de análise. No local de desembocadura de efluente (AQ), a concentração de carbono orgânico é mais elevada, dado ao aporte irregular de esgoto doméstico. Em linhas gerais, observa-se que quanto maior o valor do TOC, menor a disponibilidade de oxigênio nos corpos d'água.

Figura 2.7 – Resultados de análise de Carbono Orgânico Total para as campanhas de 25/04/22 e 04/07/22 nos pontos de coleta de São Carlos/SP: (a) água superficial; (b) sedimentos superficiais



Fonte: Autoria própria.

Em relação aos sedimentos (Figura 2.7b), na região de PA os valores de TOC são os mais altos, seguidos do GREG. Sabe-se que nessa região existe o despejo de efluentes industriais, o que explicaria a quantidade elevada de carbono nestes locais. Como era de se esperar, observou-se uma maior afinidade da matéria orgânica pelos sedimentos do que pela coluna d'água. Considerando-se a massa específica da água como aproximadamente 1,0 g cm⁻³, a concentração média de TOC nos sedimentos foi 100 vezes maior do que na coluna d'água, o que enfatiza a necessidade de se estudar essas duas matrizes para que a ocorrência, a distribuição e a disponibilidade de poluentes orgânicos sejam completamente caracterizadas (Li et al., 2024).

2.4.2. Desenvolvimento do método de extração para as matrizes aquosas

A Tabela 2.10 apresenta os resultados obtidos para os experimentos dos planejamentos Plackett-Burman realizados para MeOH e THF e MeOH e EtOH. A Figura 2.8 mostra o gráfico de Pareto obtido para os dados de ambos os planejamentos.

Ambos os planejamentos apresentaram valores comparáveis entre os experimentos, sugerindo que não há real diferença entre utilizar MeOH ou EtOH como dispersante. Mais que isso, na Figura 2.8, nota-se que dos sete fatores avaliados, apenas três são estatisticamente significativos, nos níveis testados e com 95% de confiança, em ambos os planejamentos, e o solvente dispersante não é um deles. Dessa forma, pode-se perceber que MeOH, EtOH e THF levam as mesmas eficiências de extração.

Tabela 2.10 – Resultados do planejamento Plackett-Burman para extração por DLLME de TBBPA em água (ESP)

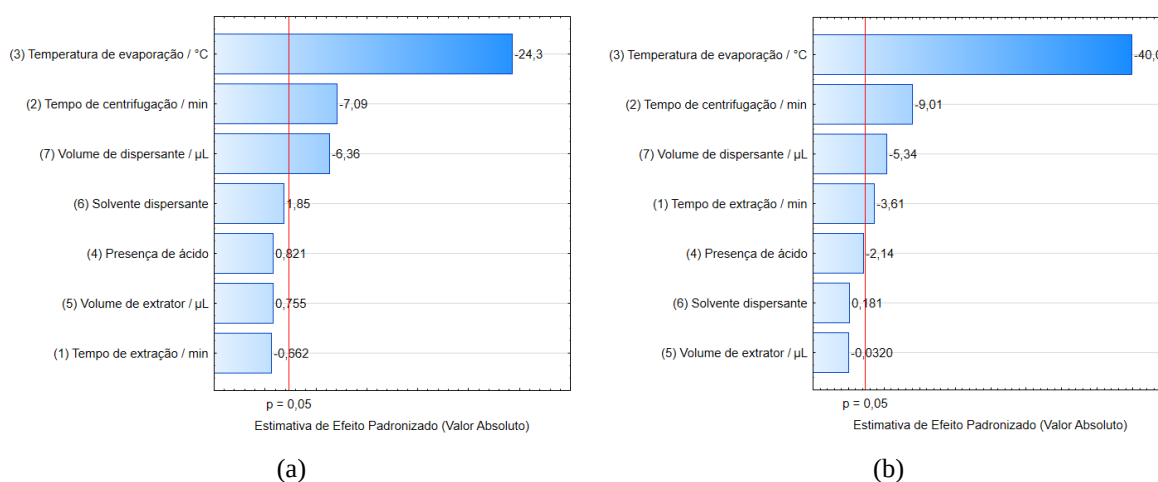
Número do experimento	tempo de extração/min	tempo de centrifugação/min	temperatura de evaporação/°C	presença de ácido	volume de extrator/ μ L	Dispersante	volume de dispersante/ μ L	Recuperação/% (THF)	Recuperação/% (EtOH)
6	1,5	10	20	com	250	THF/EtOH	100	68,8	67,9
13	2,5	5,0	70	com	250	MeOH	100	36,5	28,7
14	1,5	10	20	com	250	THF/EtOH	100	73,0	70,6
16	1,5	5,0	20	sem	125	MeOH	100	74,5	79,6
12	1,5	10	70	com	125	MeOH	200	5,50	15,5
4	1,5	10	70	com	125	MeOH	200	10,8	16,5
2	2,5	10	20	sem	250	MeOH	200	50,2	62,7
3	2,5	10	70	sem	125	THF/EtOH	100	23,6	23,2
8	1,5	5,0	20	sem	125	MeOH	100	81,1	84,7
1	2,5	5,0	20	com	125	THF/EtOH	200	72,2	71,5
5	2,5	5,0	70	com	250	MeOH	100	30,9	28,4
7	1,5	5,0	70	sem	250	THF/EtOH	200	27,5	29,5
9	2,5	5,0	20	com	125	THF/EtOH	200	67,0	67,2
11	2,5	10	70	sem	125	THF/EtOH	100	18,1	18,3
15	1,5	5,0	70	sem	250	THF/EtOH	200	22,3	29,0
10	2,5	10	20	sem	250	MeOH	200	55,0	59,4

Fonte: Autoria própria.

Observando-se a Figura 2.8, tem-se que apenas a temperatura de evaporação, tempo de centrifugação e volume de dispersante são estatisticamente significativos, nos níveis testados e

com 95% de confiança, em ambos os planejamentos. Além disso, o sinal dos efeitos padronizados do tempo de centrifugação e do volume de dispersantes afetam negativamente a recuperação do analito quando se parte de seu nível baixo para o nível alto, em ambos os casos. Isso significa que para maximizar as recuperações, menores tempos de centrifugação e volumes de dispersante deveriam ser utilizados. Os níveis baixos desse planejamento já empregavam valores pequenos, e para manter uma boa reprodutibilidade (já que menores tempos de centrifugação mostraram baixa separação do diclorometano e menores volumes de dispersantes são facilmente adicionados com erro), optou-se por fixar esses fatores em seus níveis baixos. O erro experimental calculado pela Equação 2.2 para o planejamento empregando-se THF e EtOH foi 3,77% e 2,35%, respectivamente.

Figura 2.8 – Gráfico de Pareto para o planejamento Plackett-Burman para extração em DLLME de TBBPA em água (ESP) com: (a) THF e (b) EtOH

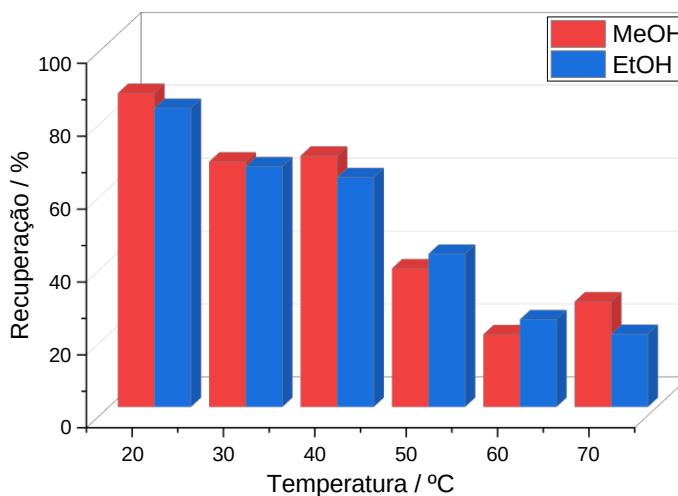


Fonte: Autoria própria.

Optou-se por empregar EtOH como dispersante pois, dos solventes testados, é o que oferece menos risco ao operador. Para os outros fatores que não foram estatisticamente significativos, também se adotou os níveis baixos, para minimizar resíduos e tempo de preparo de amostra.

Para a temperatura, o fator estatisticamente mais significativo, um ensaio univariado foi realizado empregando-se tanto MeOH quanto EtOH como dispersante. A Figura 2.9 mostra os resultados dos ensaios realizados para diferentes temperaturas de secagem.

Figura 2.9 – Recuperações variando a temperatura de secagem



Fonte: Autoria própria.

As secagens à temperatura de 20°C (temperatura ambiente do laboratório) atingiram as recuperações exigidas pelas normas de validação e demoraram em média 30 a 40 min para ambos os dispersantes, ao passo que a 70°C secavam em aproximadamente 20 min. Dessa forma, optou-se por trabalhar à temperatura ambiente, pois o ganho em tempo não justificava a perda na recuperação e o gasto de energia para aquecimento. Por fim, testou-se extrações de TBBPA diluído de soluções-estoque em metanol ou água, para avaliar a interferência do metanol da solução-estoque. As recuperações foram equivalentes (diferença de 3%) para a média de recuperação de triplicatas, conforme Tabela 2.11.

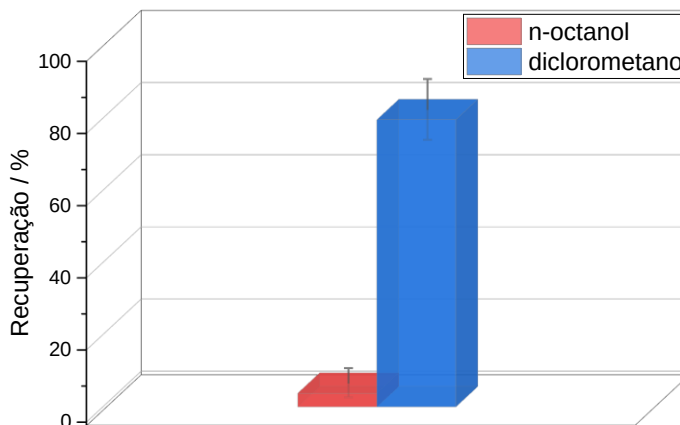
Tabela 2.11 – Recuperações de amostras de água da nascente fortificada com TBBPA 100 µg L⁻¹ por fortificação de solução-estoque metanólica e dissolução de solução aquosa concentrada em meio alcalino

Amostra	Meio metanólico	Dissolução alcalina
1	80,9	83,4
2	76,9	80,1
3	81,8	79,7

Fonte: Autoria própria.

Por fim, testou-se a substituição do solvente clorado por outro mais ameno, o *n*-octanol, que geralmente apresenta-se como uma boa alternativa verde em DLLME (Yiantzi et al., 2010). A Figura 2.10 apresenta os resultados obtidos para a decatuplicata.

Figura 2.10 – Recuperação por DLLME utilizando-se *n*-octanol ou diclorometano como extratantes para o TBBPA nas condições otimizadas de extração na matriz do Espreado (branco analítico)



Fonte: Autoria própria.

Apesar do *n*-octanol ser um álcool bastante apolar, e o TBBPA exibiu claramente maior afinidade pelo solvente halogenado, além de o *n*-octanol tender a formar emulsões com a água durante a extração. Dada a discrepância nas médias de recuperação dos dois solventes, optou-se por continuar utilizando-se o diclorometano.

2.4.3. Desenvolvimento do Método de extração para os Sedimentos

A Tabela 2.12 apresenta os resultados obtidos para o planejamento fatorial 2^3 completo com réplicas autênticas em todos os pontos. A Figura 2.11 apresenta o gráfico de Pareto obtido para esse planejamento e a Equação 2.12, o modelo polinomial que descreve o comportamento dos efeitos dos fatores sobre a resposta.

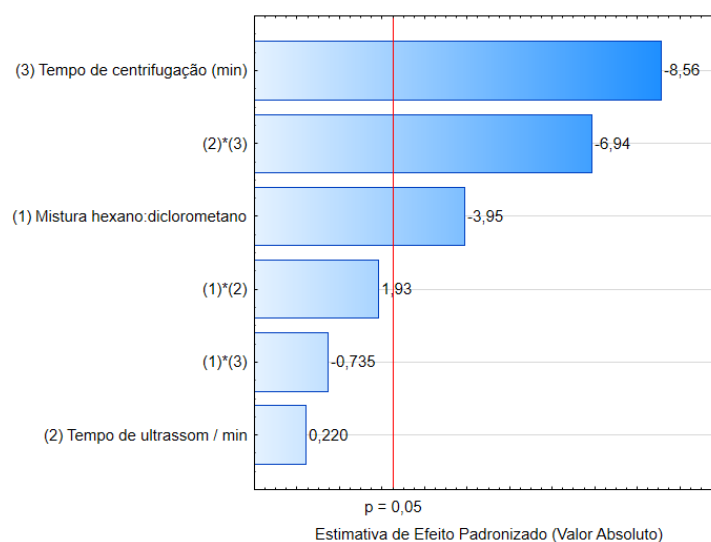
A partir da Figura 2.11, nota-se que os fatores tempo de centrifugação, composição de mistura hexano e diclorometano e a interação entre a composição do extrante e o tempo de sonicação foram estatisticamente significativos, nos níveis testados e com 95% de confiança. Todos esses fatores apresentaram o sinal dos efeitos padronizados negativo, o que novamente significa que a recuperação do analito, quando se parte de seu nível baixo para o nível alto, tem a média negativamente impactada. O erro experimental calculado pela Equação 2.2 foi 2,39%.

Tabela 2.12 – Resultados do planejamento fatorial inicial 2^3 completo, com réplicas em todos os pontos, para a extração sólido-líquido dos sedimentos assistido por ultrassom

Experimento	Mistura hexano:diclorometano (x_1)	Tempo de sonicação / min (x_2)	Tempo de centrifugação / min (x_3)	Recuperação / %
8	50	10	10	91,2
3	30	10	5,0	109,6
6	50	5,0	10	93,9
4	50	10	5,0	106,9
1	30	5,0	5,0	101,4
5	30	5,0	10	103,7
2	50	5,0	5,0	97,0
7	30	10	10	88,3
16	50	10	10	87,0
11	30	10	5,0	108,1
14	50	5,0	10	94,6
12	50	10	5,0	107,4
9	30	5,0	5,0	104,0
13	30	5,0	10	100,2
10	50	5,0	5,0	97,3
15	30	10	10	95,5

Fonte: Autoria própria.

Figura 2.11 – Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial inicial 2^3 completo, com réplicas em todos os pontos, para a extração sólido-líquido de TBBPA dos sedimentos assistida por ultrassom



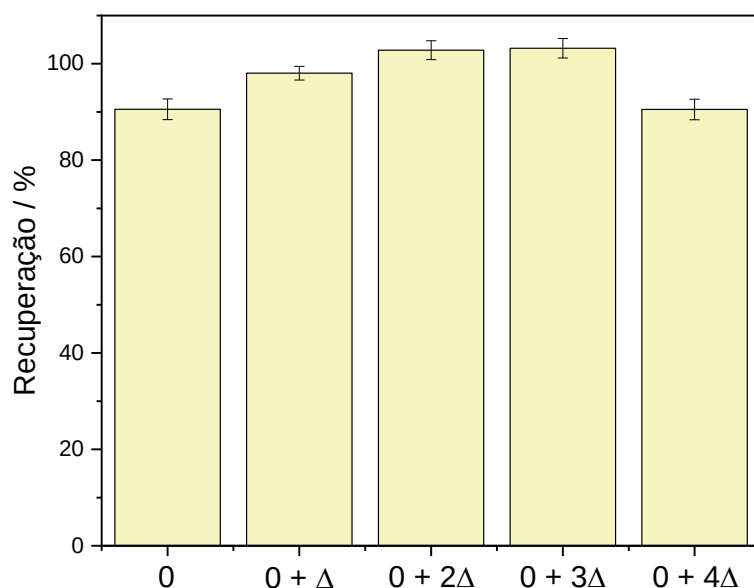
Fonte: Autoria própria.

$$Recuperação (\%) = 99,1 - 2,23x_1 + 0,12x_2 - 4,84x_3 - 3,92x_2x_3 \quad (2.12)$$

$\pm 0,565$ $\pm 0,565$ $\pm 0,565$ $\pm 0,565$ $\pm 0,565$

Para maximizar as recuperações, menores tempos de sonicação e centrifugação, bem como menores teores de hexano deviam ser empregados. Dessa forma, foi realizado um PSA, cujos resultados são mostrados na Figura 2.12, em que “0” corresponde ao ponto central (0,0,0) do planejamento fatorial inicial 2^3 completo, e os passos Δ são dados em incrementos calculados pela Equação 2.4 em direção a menores valores para as três variáveis.

Figura 2.12 – Representação gráfica dos resultados ao longo do caminho de máxima inclinação na otimização da extração sólido-líquido de TBBPA dos sedimentos assistida por ultrassom



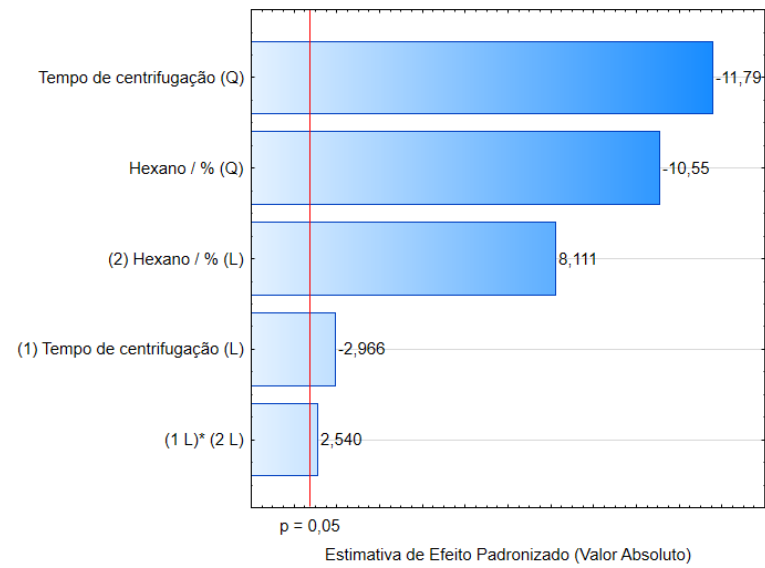
Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 2.12, nota-se que não há mais incremento de resposta a partir do ponto (0 + 2 Δ). Dessa forma, esse ponto foi utilizado como ponto central para a construção de um CCD.

Como o tempo de ultrassom apresentou uma amplitude de variação de apenas 4 s, e não foi um dos fatores estatisticamente significativos no planejamento fatorial inicial, essa variável foi fixada em 7,0 min e 37 s.

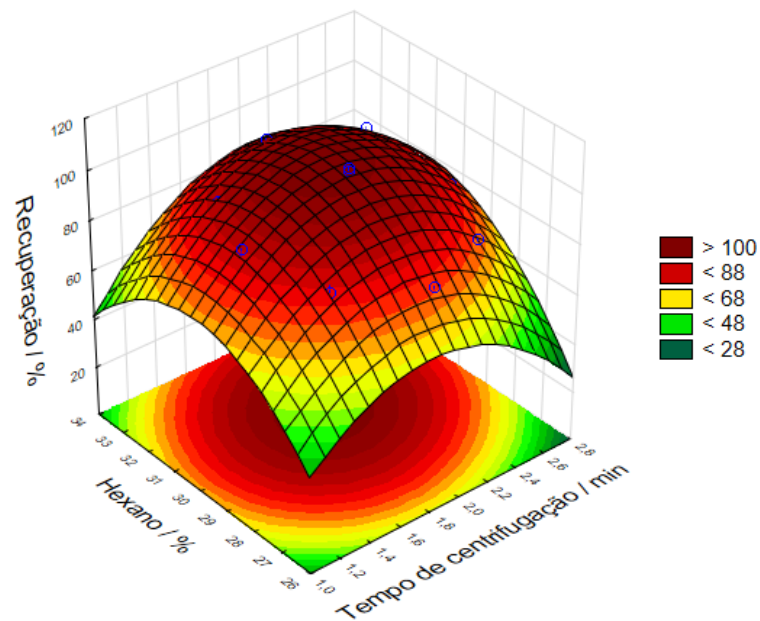
A Tabela 2.13 apresenta os resultados obtidos para esse planejamento, a Figura 2.13 o gráfico de Pareto correspondente e a Equação 2.13 o polinômio que modela a superfície de resposta mostrada na Figura 2.14. A Tabela 2.14, por fim, apresenta a tabela ANOVA obtida para o modelo polinomial ajustado.

Figura 2.13 – Gráfico de Pareto para o planejamento composto central na otimização da extração sólido-líquido de TBBPA dos sedimentos assistida por ultrassom



Fonte: Autoria própria.

Figura 2.14 – Superfície de resposta gerada pelo modelo obtido no planejamento composto central na otimização da extração sólido-líquido dos sedimentos assistida por ultrassom



Fonte: Autoria própria.

$$\begin{aligned}
 \text{Recuperação (\%)} = & 102 - 2,15x_1 - 9,18x_1^2 + 5,69x_2 - 7,47x_2^2 + 2,60x_1x_2 \\
 & \pm 0,915 \quad \pm 0,724 \quad \pm 0,779 \quad \pm 0,702 \quad \pm 0,708 \quad \pm 1,02
 \end{aligned} \quad (2.13)$$

Tabela 2.13 – Resultados do planejamento composto central na otimização da extração sólido-líquido dos sedimentos assistida por ultrassom

Experimento	Mistura hexano:diclorometano	Tempo de centrifugação (min)	Recuperação %
35	30:70	2,00 min e 00 s	102
29	28:72	2,0 min e 30 s	76
39	30:70	2,00 min e 00 s	103
31	30:70	1,0 min e 18 s	90
37	30:70	2,00 min e 00 s	102
33	27:73	2,0 min e 00 s	78
27	28:72	1,0 min e 30 s	82
38	30:70	2,00 min e 00 s	103
32	30:70	2,0 min e 42 s	79
28	32:68	1,0 min e 30 s	89
36	30:70	2,00 min e 00 s	102
34	33:67	2,00 min e 00 s	94
30	32:68	2,0 min e 30 s	93

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2.14 – ANOVA para verificar o ajuste do modelo aos dados do planejamento CCD empregado para otimizar a extração líquido-sólido de TBBPA assistida por ultrassom ($F_{\text{tab}}(5; 7; 0,95) = 9,52$; $F_{\text{tab}}(4; 3; 0,95) = 24,3$)

Figura	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Valor F*
Regressão	$1,3046 \times 10^3$	5	260,92	150,10
Resíduos	12,168	7	1,7383	
Falta de ajuste	10,968	3	3,6561	12,187
Erro puro	1,2000	4	0,30000	
Total	$1,3168 \times 10^3$	12		
R ²	0,9908			
R ² ajustado	0,9842			

Fonte: Autoria própria.

O modelo quadrático da Equação 2.13 apresenta todos os coeficientes estatisticamente significativos, com 95% de confiança. De acordo com a ANOVA, o modelo estava bem ajustado (R^2 ajustado de 0,984), sendo estatisticamente significativo e preditivo, já que considerando a regressão e os resíduos, a estatística F calculada ($260,92/1,7383 = 150,10$) é mais do que 10 vezes maior que tabelada (9,52). Considerando-se a falta de ajuste e o erro puro, a estatística F calculada é 12,187, menor do que a tabelada (24,3), novamente indicando um modelo estatisticamente significativo.

Dessa forma, dado que o modelo foi considerado adequado, obteve-se o ponto crítico da superfície de resposta, que implica em valores de recuperação de aproximadamente 103%. Assim, determinou-se que as condições ótimas de extração são de 1,000 mL de uma mistura de hexano:diclorometano 26:74, em volume, sonicados por 7,0 min e 37 s, seguidos de 2,00 min de centrifugação, para 100,00 mg de sedimentos.

2.4.4 Validação do Método Analítico

Após todas as condições de extrações (fases aquosas e sedimentos), cromatografia e ionização serem determinadas, iniciou-se o estudo de validação do método analítico. A seguir, discute-se cada figura de mérito estudada para as três matrizes de água avaliadas: água ultrapura, água de abastecimento e água de rio, bem como aquelas avaliada para a matriz sedimentos.

2.4.4.1 Seletividade

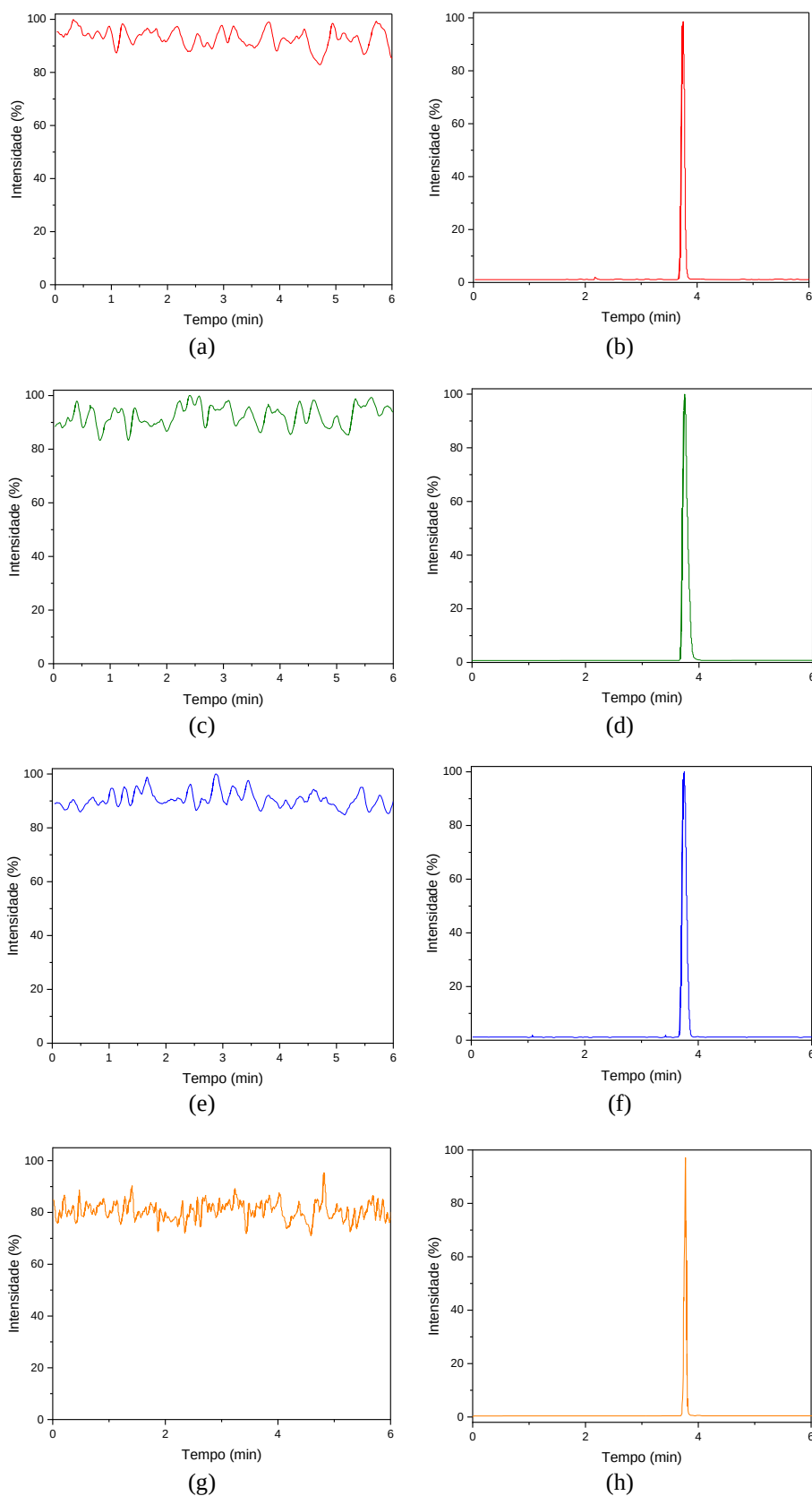
A seletividade do método foi determinada pela inspeção visual de dez extrações de brancos para cada matriz avaliada, frente a injeção de extratos de amostra fortificada em concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, para amostras de água, e $25 \mu\text{g g}^{-1}$, para sedimentos. A Figura 2.15 mostra um exemplo de extrato de branco para cada matriz e de branco fortificado.

A partir dos cromatogramas de branco fortificados nas Figuras 2.15b, 2.15d, 2.15f e 2.15h é possível calcular o fator de simetria das bandas cromatográficas f_a , empregando-se a Equação (2.5). Tem-se que a simetria das bandas cromatográficas de TBBPA para as amostras extraídas de água ultrapura, água de abastecimento, água de rio e sedimentos são, respectivamente, 0,8, 1,2, 1,0 e 0,8. Esses valores são considerados aceitáveis para a simetria de bandas que permitam segurança na quantificação ($0,8 \leq f_a \leq 1,2$) (Gonzáles et al., 2014).

2.4.4.2 Linearidade

Para avaliar a linearidade do método analítico, avaliou-se o coeficiente de determinação (R^2) das curvas analíticas para as diferentes matrizes. De acordo com as normas empregadas como referência (resolução RDC 166/2017 da ANVISA e protocolo revisado 2005-01 da EPA), a equação da curva analítica deve ser ponderada se os dados que a compõem apresentarem comportamento heterocedástico.

Figura 2.15 – Inspeção visual da seletividade. Amostra (intensidade máxima do sinal): (a) branco de água ultrapura (70,8); (b) branco de água ultrapura fortificado ($1,87 \times 10^4$); (c) branco de água de abastecimento (84,7); (d) branco de água de abastecimento fortificado ($1,55 \times 10^4$); (e) branco de água de rio (93,5); (f) branco de água de rio fortificado ($1,00 \times 10^4$); (g) branco de sedimentos (79,4); (h) branco de sedimentos fortificados ($3,95 \times 10^5$)



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 2.15 apresenta o teste F para as curvas de padrões em metanol e as extraídas nas matrizes água ultrapura, água de bastecimento, água da nascente e sedimentos, a fim de verificar a heterocedasticidade dos dados que compõem as curvas. As Tabelas A1 e A2 do Apêndice A sumarizam todas as áreas cromatográficas dos cromatogramas utilizados para a obtenção das curvas analíticas.

Tabela 2.15 – Teste F aplicado às matrizes estudadas: comparação com F para 2 e 6 graus de liberdade e 6 e 6 graus de liberdade, com 99% de confiança: $F_{(2;6;0,99)} = 14,54$ e $F_{(6;6;0,99)} = 11,1$

Matriz	Concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) / ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Área cromato- gráfica média (u.a.)	Desvio- padrão (u.a.)	$F_{exp} = \frac{s_{máx}^2}{s_{mín}^2}$	Conclusão
Metanol (padrões água)	2,00	132	4	745	$F_{exp} > F_{(2;2;0,99)}$ comportamento heterocedástico
	20,0	766	16		
	50,0	1680	126		
	100	3023	60		
	150	4261	114		
	200	5599	122		
Água ultrapura	2,00	279	4	518	$F_{exp} > F_{(2;2;0,99)}$ comportamento heterocedástico
	20,0	585	23		
	50,0	1170	44		
	100	1930	112		
	150	2678	49		
	200	3345	96		
Água de abastecimento	2,00	151	4	462	$F_{exp} > F_{(2;2;0,99)}$ comportamento heterocedástico
	20,0	979	14		
	50,0	2142	18		
	100	4191	64		
	150	5819	268		
	200	7225	56		
Água de rio	2,00	80	6	793	$F_{exp} > F_{(2;2;0,99)}$ comportamento heterocedástico
	20,0	685	1		
	50,0	1610	9		
	100	2763	102		
	150	4144	124		
	200	5123	25		
Metanol (padrões sedimentos)	1,00	10752	44	1488	$F_{exp} > F_{(6;6;0,99)}$ comportamento heterocedástico
	5,00	14784	87		
	10,0	20299	107		
	25,0	30586	4		
	50,0	50506	221		
	100	90778	1697		
Sedimentos	1,00	13054	32	2127	$F_{exp} > F_{(6;6;0,99)}$ comportamento heterocedástico
	5,00	15400	94		
	10,0	19406	296		
	25,0	30463	307		
	50,0	48658	683		
	100	87763	1805		

Fonte: Autoria própria.

Nota-se que todas as curvas apresentaram comportamento heterocedástico significativo. Essa avaliação se deu pela comparação entre a variância do ponto mais alto da curva ($s_{máx}^2$) e do ponto mais baixo ($s_{mín}^2$) de cada curva. Essa razão é comparada com o valor F teórico para um intervalo de confiança de 99%, com dois e seis graus de liberdade, $F_{(2;6;0,99)} = 14,54$, para as curvas em água (visto que o ponto mais alto e mais baixo da curva foram feitos ambos em triplicata) e seis e seis graus de liberdade, $F_{(6;6;0,99)} = 11,9$, nas curvas para sedimentos (visto que tanto o ponto mais alto quanto o mais baixo foram realizados em setuplicata). A intenção desse teste foi verificar como a variância muda entre os pontos baixos e altos da curva, de forma a avaliar a necessidade de uma ponderação que leve ao melhor ajuste a diferentes níveis de concentração.

A Tabela 2.16 apresenta os resultados das ponderações de acordo com os pesos sugeridos por Almeida, Castel-Branco e Falcão (2002). Destacam-se os pesos que melhor atenderam aos critérios das normas: (i) o coeficiente de determinação (R^2) da equação maior ou igual a 0,990; (ii) erro relativo percentual ($ER\%$) das réplicas de cada ponto da curva menor do que 20%, para cada ponto da curva de calibração e (iii) somatória dos $ER\%$ ($\sum ER\%$) a menor possível (em valores absolutos, entre os pesos testados).

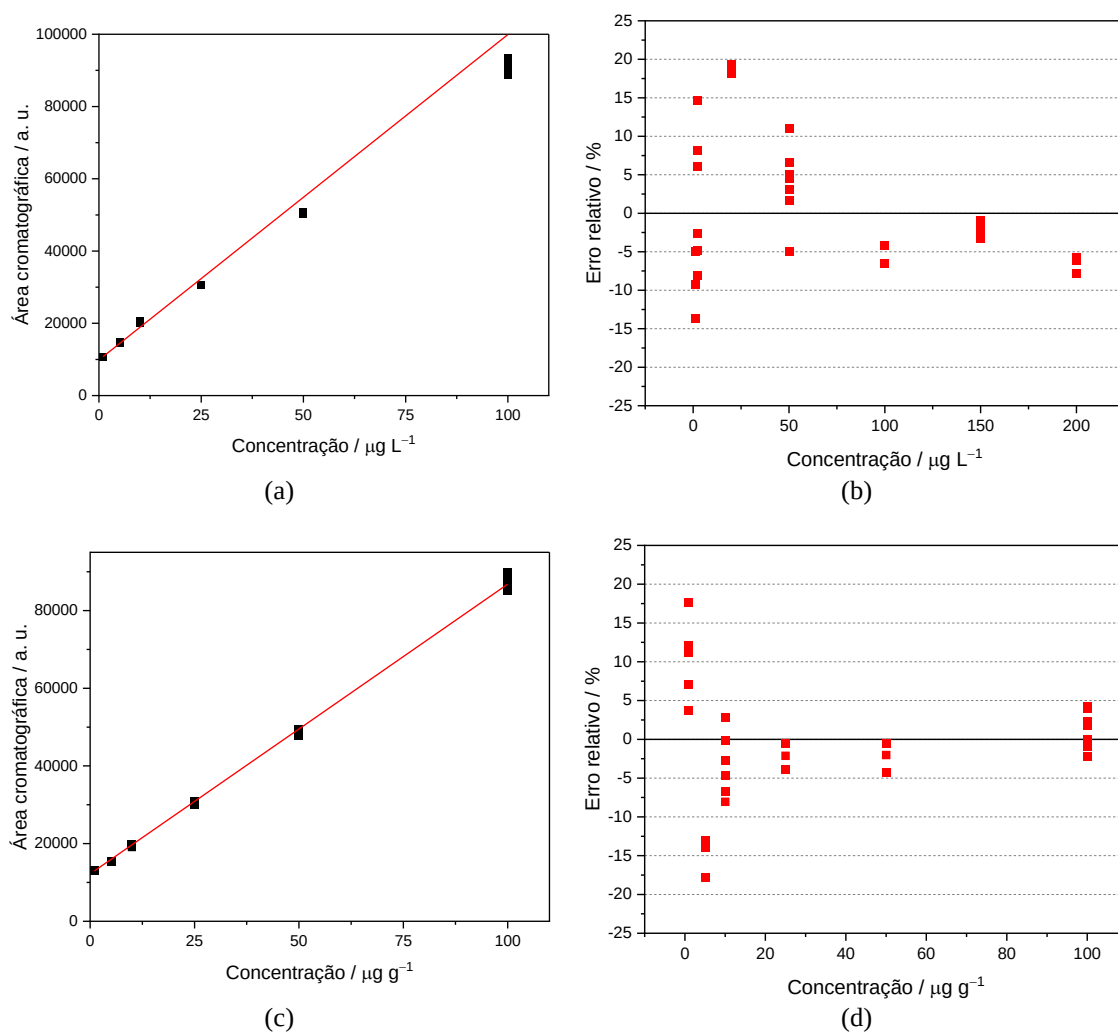
Dessa forma, para todas as curvas analíticas modeladas, apesar de a $\sum ER\%$ não serem necessariamente as menores entre os possíveis valores, os pesos destacados foram escolhidos porque apresentaram o $ER\% < 20\%$ para cada ponto, algo que não foi constatado para os pesos com $\sum ER\%$ menores que a dos pesos destacados. As Figuras 2.16 e 2.17 mostram as curvas analíticas construídas e a distribuição de $ER\%$ de cada ponto, para as matrizes de sedimentos e aquosas, respectivamente. Por outro lado, as Figuras 2.18 e 2.19 mostram exemplos de cromatogramas utilizados na construção das curvas analíticas, para as matrizes de sedimentos e aquosas, respectivamente.

Tabela 2.16 – Parâmetros de ponderação e seus respectivos valores obtidos para a equação das curvas analíticas ($y = bx + a$) para as diferentes matrizes estudadas

Matriz	Peso	b	a	R^2	$\sum ER\%$
Metanol (padrões água)	1	44	217	0,998	- 1384
	$x_i^{-0,5}$	44	145	0,998	- 304
	x_i^{-1}	45	123	0,997	$3,02 \times 10^{-14}$
	x_i^{-2}	47	113	0,991	$3,69 \times 10^{-13}$
	$y_i^{-0,5}$	44	157	0,998	- 475
	y_i^{-1}	45	130	0,997	- 104
	y_i^{-2}	46	116	0,994	18
Água ultrapura	1	41	179	0,999	- 871
	$x_i^{-0,5}$	42	137	0,999	- 207
	x_i^{-1}	42	123	0,999	$2,47 \times 10^{-13}$
	x_i^{-2}	43	116	0,992	$- 8,69 \times 10^{-13}$
	$y_i^{-0,5}$	41	145	0,999	- 337
	y_i^{-1}	42	129	0,999	- 88
	y_i^{-2}	43	119	0,997	4
Água de abastecimento	1	42	49	0,999	182
	$x_i^{-0,5}$	42	62	0,999	- 21
	x_i^{-1}	42	61	0,999	0
	x_i^{-2}	43	56	0,992	0
	$y_i^{-0,5}$	42	62	0,999	- 25
	y_i^{-1}	42	62	0,999	- 19
	y_i^{-2}	42	58	0,997	12
Água de rio	1	42	185	0,998	- 1634
	$x_i^{-0,5}$	43	104	0,997	- 371
	x_i^{-1}	44	78	0,996	$- 9,07 \times 10^{-13}$
	x_i^{-2}	46	66	0,989	$- 4,44 \times 10^{-13}$
	$y_i^{-0,5}$	43	114	0,998	- 515
	y_i^{-1}	43	84	0,997	- 82
	y_i^{-2}	45	69	0,993	27
Metanol (padrões sedimento)	1	798	10948	0,9987	- 772
	$x_i^{-0,5}$	807	10481	0,9977	- 339
	x_i^{-1}	822	10144	0,9943	$- 1,03 \times 10^{-11}$
	x_i^{-2}	900	9870	0,9831	$- 1,08 \times 10^{-11}$
	$y_i^{-0,5}$	801	10823	0,9983	- 644
	y_i^{-1}	805	10681	0,9972	- 506
	y_i^{-2}	824	10386	0,9921	- 259
Sedimentos	1	756	11859	0,9990	374
	$x_i^{-0,5}$	752	12098	0,9991	123
	x_i^{-1}	746	12228	0,9986	$- 1,68 \times 10^{-11}$
	x_i^{-2}	717	12327	0,9944	$- 1,42 \times 10^{-11}$
	$y_i^{-0,5}$	754	11939	0,9991	293
	y_i^{-1}	752	12002	0,9990	232
	y_i^{-2}	744	12100	0,9985	153

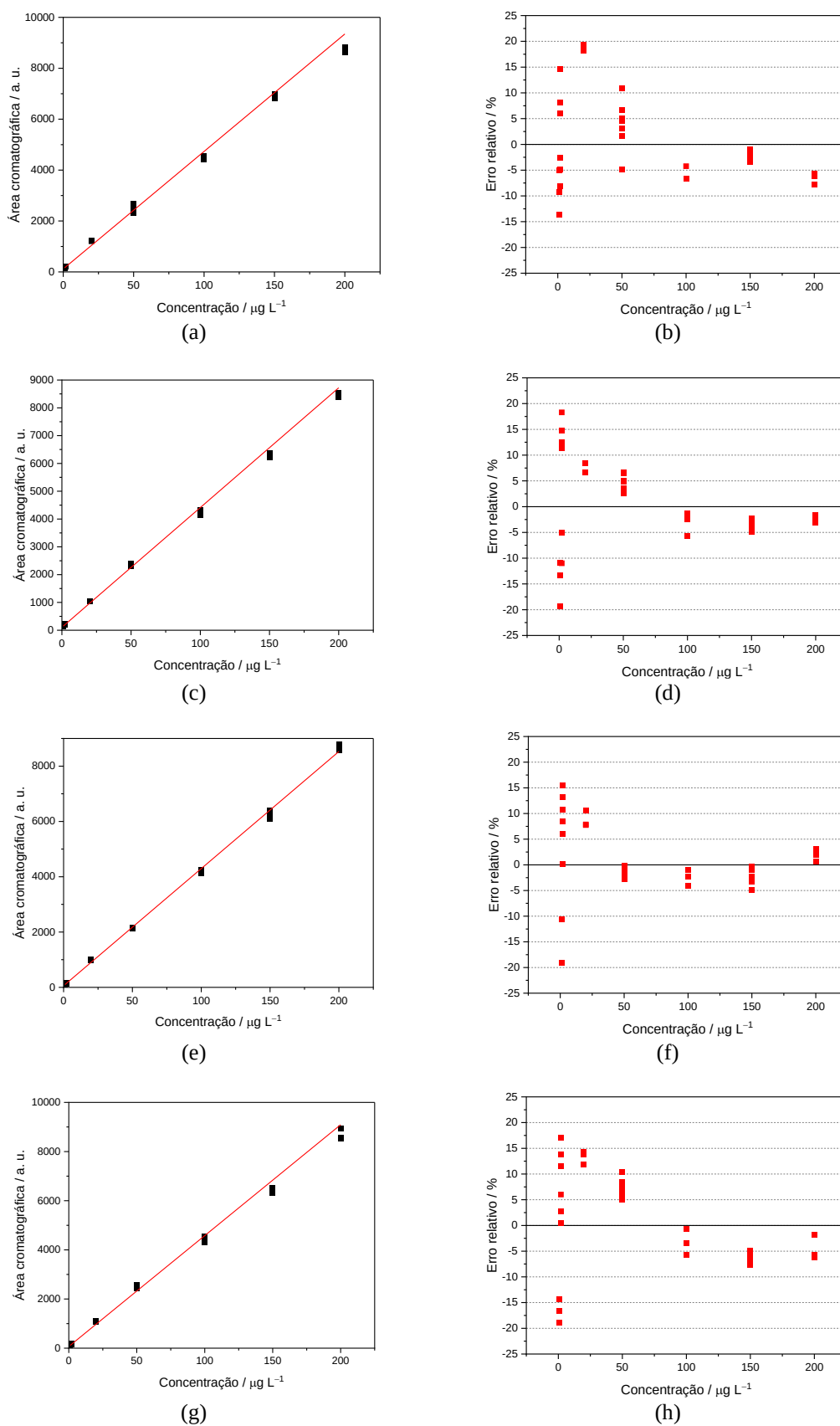
Fonte: Autoria própria.

Figura 2.16 – Curvas de calibração ponderadas, amostras da matriz sedimentos: (a) e (c) curva em metanol e em sedimentos do Espraiado fortificado (branco analítico); (b) e (d) *ER*% dos pontos das respectivas curvas



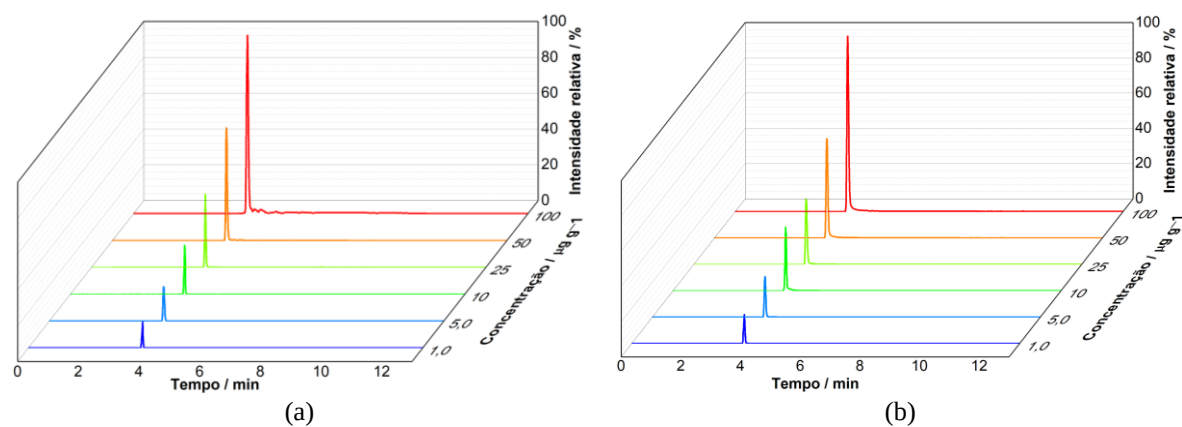
Fonte: Autoria própria.

Figura 2.17 – Curvas de calibração ponderadas, amostras de matrizes aquosas: (a), (c), (e) e (g) curvas em metanol, água ultrapura, água de abastecimento e água de rio; (b), (d), (f) e (h) *ER*% dos pontos das respectivas curvas



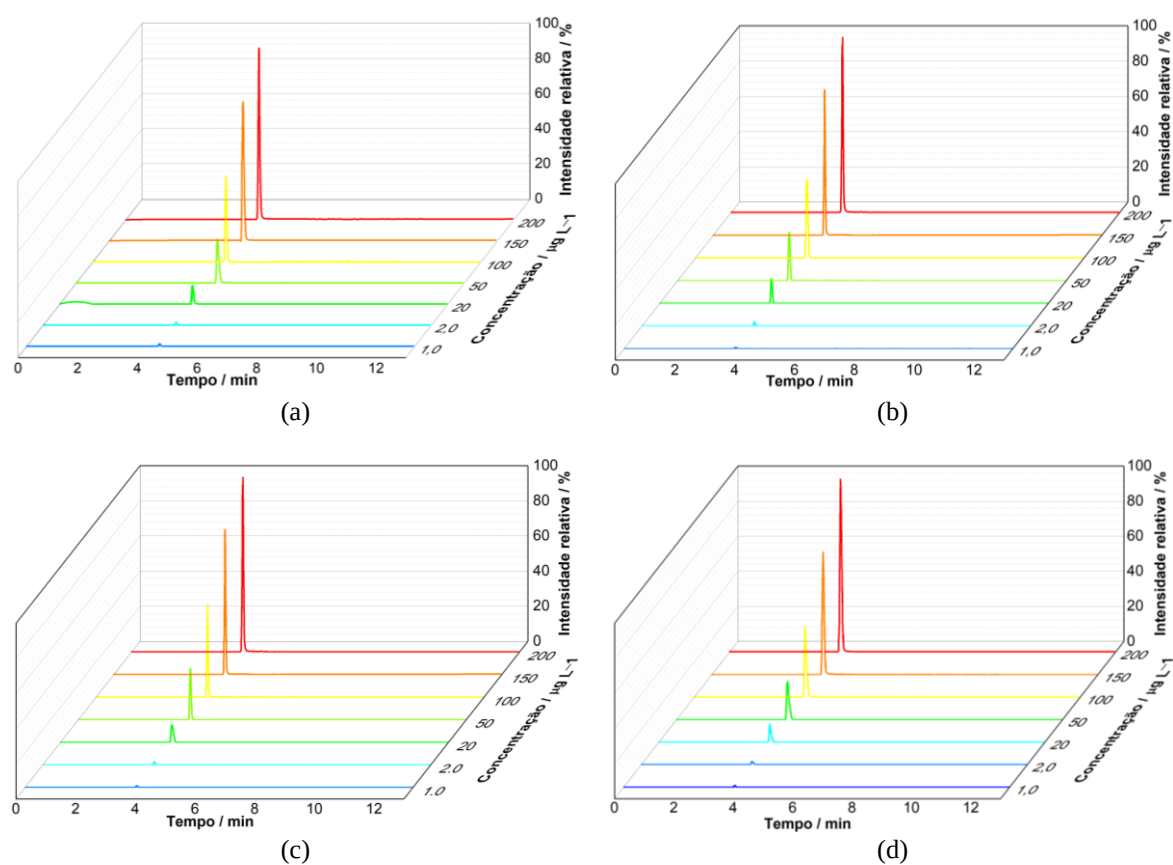
Fonte: Autoria própria.

Figura 2.18 – Cromatogramas selecionados aleatoriamente das réplicas dos diferentes pontos utilizados na construção das curvas analíticas para amostras de matriz de sedimentos: (a) curva em metanol; (b) curva em sedimentos (Espriado, branco analítico)



Fonte: Autoria própria.

Figura 2.19 – Cromatogramas selecionados aleatoriamente das réplicas dos diferentes pontos utilizados na construção das curvas analíticas para amostras de matrizes aquosas: (a) curva em metanol; (b) curva em água ultrapura; (c) curva em água de abastecimento; (d) curva em água de rio (Espriado, branco analítico)



Fonte: Autoria própria.

2.4.4.3 Efeito matriz e Sensibilidade

O efeito matriz e a sensibilidade foram calculados de acordo com as Equações 2.10 e 2.11, respectivamente. Os resultados dos cálculos são apresentados na Tabela 2.17. Observa-se que o efeito matriz não foi superior a 20% para nenhuma das matrizes aquosas estudadas, de forma que a calibração externa pode ser adotada para todas elas. No caso dos sedimentos, não foi possível obter uma amostra simulada, de forma que a calibração adotada foi sempre baseada em uma calibração em branco analítico. No tocante à sensibilidade, em relação a curva de padrões dissolvidos, as extrações de forma geral mostraram alterações negligenciáveis para amostras aquosas e toleráveis para amostras de sedimentos (resolução RDC 166/2017 da ANVISA e protocolo revisado 2005-01 da EPA) (ANVISA, 2017; Mishalanie et. al, 2016).

Tabela 2.17 – Efeito matriz e sensibilidade calculados para as matrizes água ultrapura, água de abastecimento, água de rio e sedimentos do Espraiado

Figura de mérito	Água ultrapura	Água de abastecimento	Água de rio	Sedimentos
Efeito Matriz	—	– 2	+ 5	—
Sensibilidade	– 7	– 8	– 2	– 17

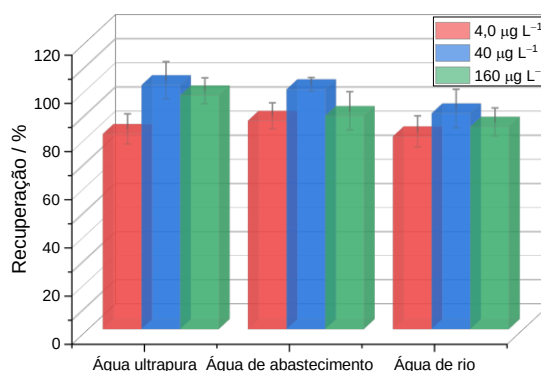
Fonte: Autoria própria.

2.4.4.4 Recuperação

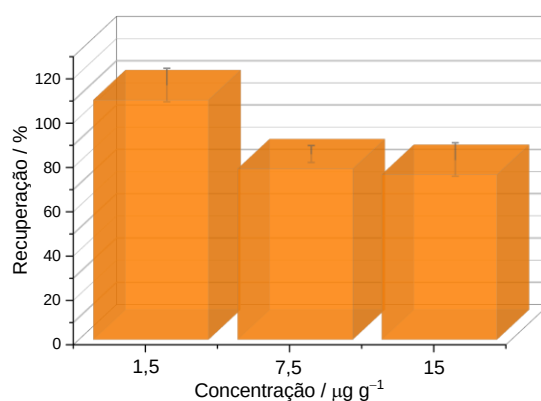
A recuperação do método foi calculada para três níveis de concentração: 4,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, 40,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 160 $\mu\text{g L}^{-1}$, para amostras de água; 1,5 $\mu\text{g g}^{-1}$, 7,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 15 $\mu\text{g g}^{-1}$, para amostras de sedimentos. Para tanto, realizaram-se extrações (dez de cada) dessas soluções em água ultrapura, água de abastecimento, água de rio e sedimentos, comparando-se as concentrações com a dos padrões em metanol correspondentes (ANVISA, 2017; Mishalanie et. al, 2016), conforme pode ser observado nas Tabelas A3 e A4, do Apêndice A. Os resultados médios de recuperação para as quatro matrizes estudadas estão expressos na Figura 2.20.

Nota-se que a recuperação de todos os níveis de concentração, para todas as matrizes, está de acordo com as normas ($70 \leq \text{Recuperação (\%)} \leq 120$) (ANVISA, 2017; Mishalanie et. al, 2016).

Figura 2.20 – Recuperação frente às soluções metanólicas de TBBPA em três níveis de concentração: (a) matrizes aquosas (água ultrapura, água de abastecimento e água de rio) 4,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, 40,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 160 $\mu\text{g L}^{-1}$; (b) sedimentos do Espreado fortificado (branco analítico) 1,5 $\mu\text{g g}^{-1}$, 7,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 15 $\mu\text{g g}^{-1}$



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria.

2.4.4.5 Limite de Detecção (LoD) e Limite de Quantificação (LoQ)

Os limites de detecção e quantificação (LoD e LoQ, respectivamente) foram obtidos pelo método do branco, no qual dez brancos de cada matriz (água ultrapura, água de abastecimento, água de rio e sedimentos) foram fortificados com a menor concentração das curvas de calibração e analisados, obtendo-se a média da relação sinal/ruído pelo software Mass Lynx™. O valor do LoD foi determinado como sendo a concentração equivalente a três vezes o sinal médio do ruído. O LoQ foi assumido como três vezes o valor de LoD. Os dados de LoQ e LoD estão apresentados na Tabela 2.18.

Tabela 2.18 – Limites de Detecção (LoD) e Quantificação (LoQ) do TBBPA calculados para cada uma das matrizes estudadas pelo método do branco fortificado

Matriz	Relação sinal/ruído		Coeficiente de variação (%)	LoD (ng L ⁻¹)/ (ng g ⁻¹)	LoQ (ng L ⁻¹)/ (ng g ⁻¹)
	Média	Desvio-padrão			
Água ultrapura	373	6	1,61	27	80
Água de abastecimento	328	5	1,52	31	92
Água de rio	306	5	1,63	33	98
Sedimentos	2074	389	19	0,73	2,19

Fonte: Autoria própria.

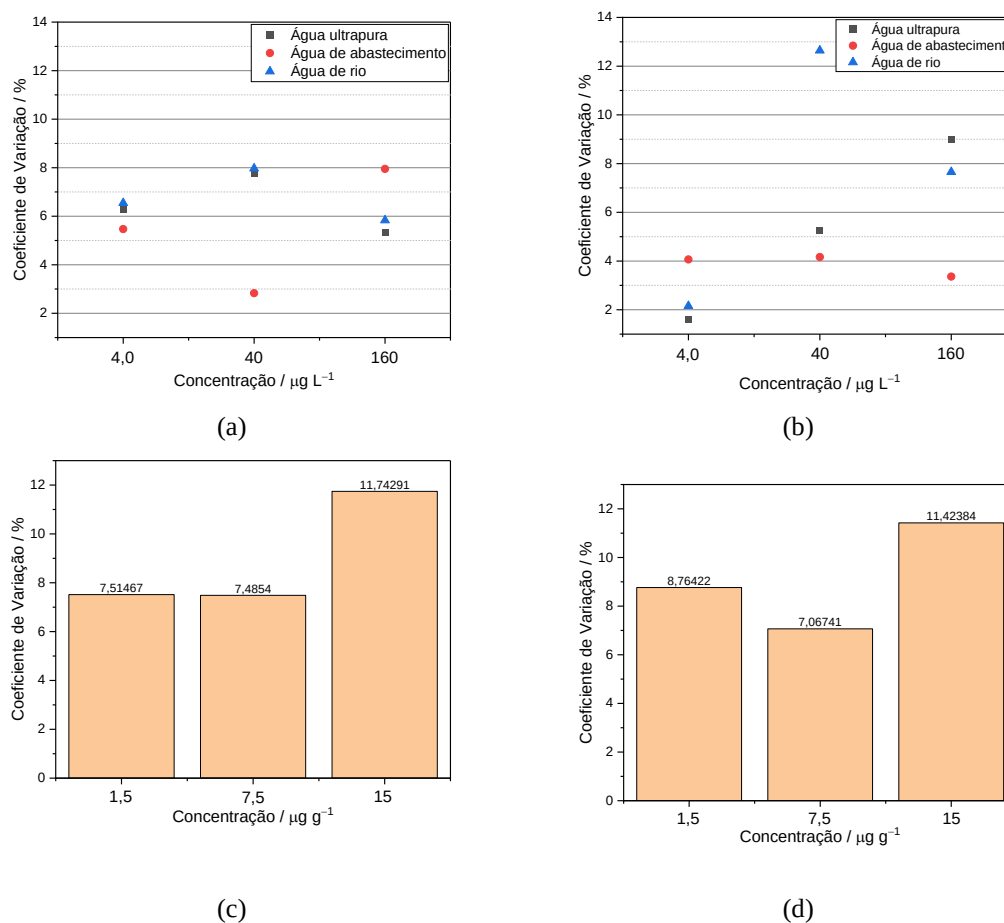
Nota-se na Tabela 2.18 que as variações entre as relações sinal/ruído estiveram entre 1,61 e 19%, o que é uma variabilidade aceitável. Portanto, os valores de LoD e LoQ puderam ser estimados com precisão: entre 27 e 33 ng L⁻¹ e entre 80 e 98 ng L⁻¹, respectivamente, para amostras de água. No caso dos sedimentos, o LoD foi de 0,73 ng g⁻¹ e o LoQ teórico de 2,19 ng g⁻¹.

Apesar de os LoQ teóricos serem bastante baixos para todas as matrizes, esses pontos não foram incluídos nas curvas analíticas, pois mesmo após a ponderação, curvas que continham amplas faixas de concentrações (de ng L⁻¹ / ng g⁻¹ a centenas de µg L⁻¹ / µg g⁻¹) apresentavam falta de ajuste. Dessa forma, optou-se por trabalhar com LoQ efetivos de 2,0 µg L⁻¹ e 2,0 µg g⁻¹, pois atendiam melhor à faixa de concentrações dos estudos de degradação aos quais se desejava aplicar o método.

2.4.4.6 Repetibilidade intra e interdias

As repetibilidades intra e interdias do método foram avaliadas utilizando-se as mesmas concentrações empregadas para a recuperação, sendo calculadas para todas as matrizes testadas. Foram realizadas 10 extrações de cada matriz para cada uma das concentrações, avaliando-se o coeficiente de variação das amostras para se determinar as repetibilidades intradia. Para se determinar a repetibilidade interdias, esse procedimento foi realizado em mais dois dias distintos, calculando-se o coeficiente de variação conjunto, conforme pode ser observado nas Tabelas A3 a A6, do Apêndice A. Os dados dos cálculos estão apresentados na Figura 2.21.

Figura 2.21 – Repetibilidade inter e intradias para análise do TBBPA: Repetibilidade (a) intradia e (b) interdias para amostras aquosas; (c) intradia e (d) interdias para amostras de sedimentos



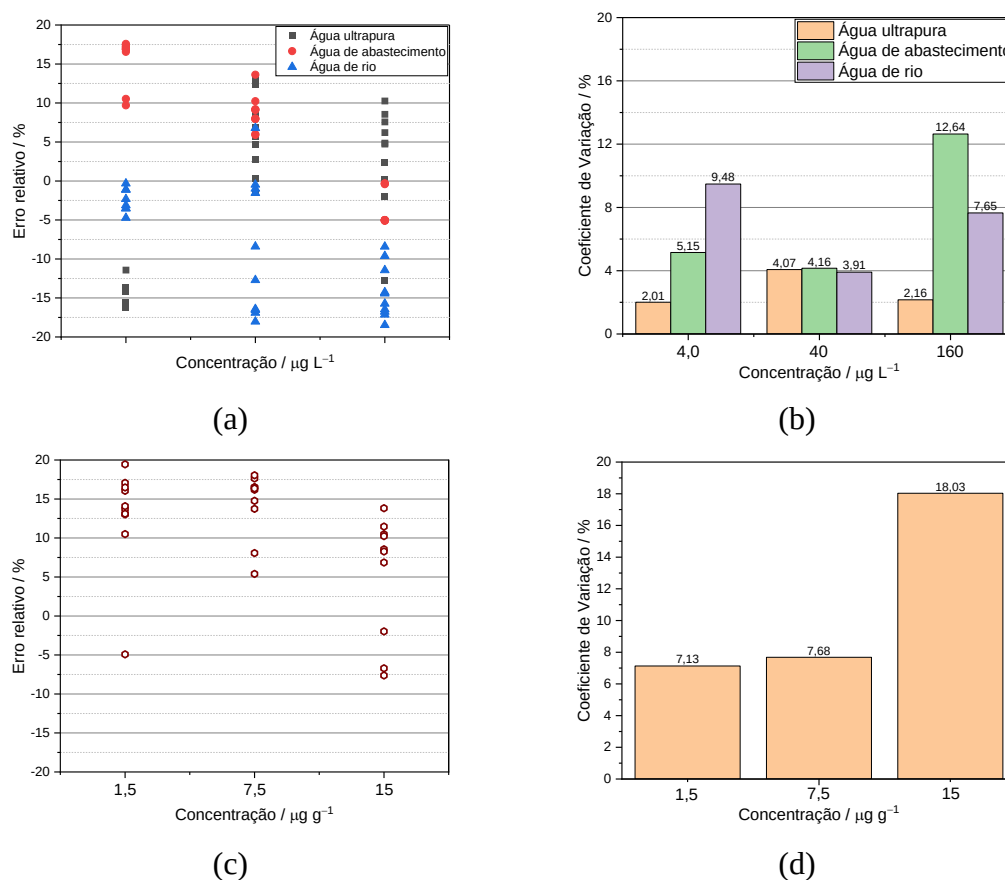
Fonte: Autoria própria.

Nota-se na Figura 2.21 que nenhum nível de concentração, em qualquer umas das matrizes estudadas, apresentou coeficiente de variação superior a 20% tanto para a repetibilidade intra quanto interdias. Portanto, em linhas gerais, a repetibilidade é adequada (ANVISA, 2017; Mishalanie et. al, 2016).

2.4.4.7 Exatidão e Precisão

Os resultados da exatidão para as amostras de matrizes aquosas são apresentados na Figura 2.22a e os da precisão, na Figura 2.22b, respectivamente. As Figuras 2.22c e 2.22d apresentam resultados análogos para as amostras de sedimentos, conforme pode ser observado nas Tabelas A.3 a A.6 do Apêndice A.

Figura 2.22 – Resultados de exatidão e precisão para a validação do método analítico: (a) exatidão e (b) precisão nas amostras aquosas; (c) exatidão e (d) precisão nas amostras de sedimentos



Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado na Figura 2.22, os erros relativos e os coeficientes de variação são inferiores a 20%, tendo sido considerados adequados para uso do método, tanto para matrizes aquosas quanto para sedimentos (ANVISA, 2017; Mishalanie et. al, 2016).

2.4.5 Avaliação das métricas verdes do método desenvolvido

Para a análise das métricas verdes, realizou-se a parametrização dos métodos de extração de amostras aquosas proposta por Wang et al. (2013) e de Saint-Louis e Pelletier (2004), para sedimentos, para comparação com o proposto no método analítico deste trabalho, conforme as Tabelas 2.19 e 2.20.

Tabela 2.19 – Compilação de parâmetros básicos dos métodos analíticos comparados para a determinação de TBBPA em amostras aquosas, necessários para os cálculos de métricas verdes

Método	Fatores		Quantidade / g
Este trabalho (amostras aquosas)	Reagentes	Amostra aquosa	5,0
		Água	3,6
		Clorofórmio	0,19
		Etanol	0,079
		Metanol	1,6
	Equipamentos	Agitador vórtex e centrífuga ($\leq 0,1$ kWh/amostra); LC-MS/MS ($> 1,5$ kWh/amostra)	—
	Resíduos	—	10
Wang et al. (2013)	Reagentes	Amostra aquosa	5
		Acetonitrila	1,6
		Água	13
		Clorofórmio	0,037
		Tetrahidrofurano (THF)	0,53
	Equipamentos	banho de ultrassom ($\leq 0,1$ kWh/amostra); LC-DAD ($\leq 1,5$ kWh/amostra)	—
	Resíduos	—	20

Fonte: Autoria própria.

A partir das Tabelas 2.19 e 2.20, pôde-se obter os pictogramas NEMI mostrados na Figura 2.23, na qual se pode perceber que por essa métrica não é observável qualquer ganho no método para extração em fase aquosa. O método original (Wang et al., 2013) e o aqui desenvolvido: (a) não utilizam substâncias da lista PBT; (b) utilizam duas substâncias listadas pela EPA por gerarem resíduos perigosos; (c) empregam clorofórmio/acetonitrila e clorofórmio/metanol, respectivamente); e (d) são realizados fora da faixa corrosiva de pH e geram menos de 50 g de resíduos por análise. Ainda que o método desenvolvido nesse trabalho empregue uma massa cinco vezes maior de clorofórmio, o resíduo total de análise ainda é metade do resíduo gerado no trabalho original, aproximadamente. Isso se deve principalmente às corridas cromatográficas adotadas, conforme mostrado na Figura 2.24, que relata os resultados da medida de HPLC-EAT para os métodos. Os resultados de cálculo do HPLC-EAT são mostrados nas Tabelas A7 a A9 do Apêndice A.

Tabela 2.20 – Compilação de parâmetros básicos dos métodos analíticos comparados para a determinação de TBBPA em amostras de sedimentos, necessários para os cálculos de métricas verdes

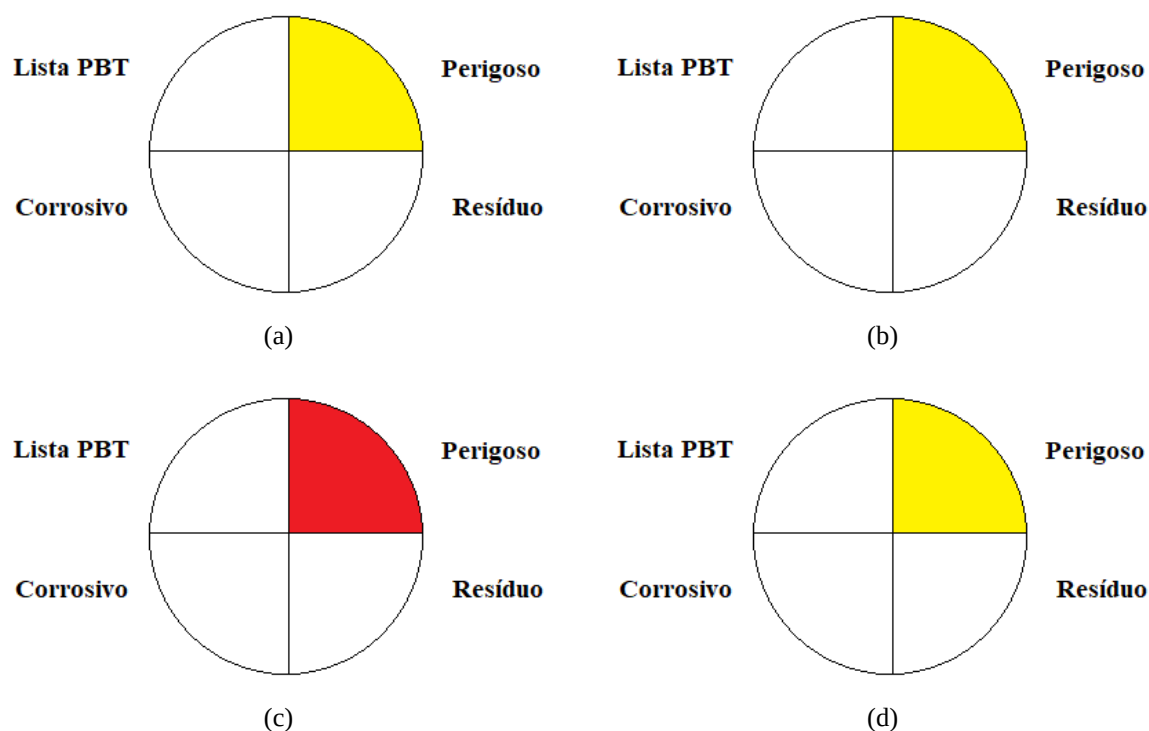
Método	Fatores	Quantidade / g	
Este trabalho (amostras de sedimentos)	Amostra de sedimentos	0,10	
	Água	3,6	
	Reagentes	Diclorometano	0,98
		<i>n</i> -hexano	0,17
		Etanol	0,079
		Metanol	1,6
	Equipamentos	Agitador vórtex, banho de ultrassom e centrífuga ($\leq 0,1$ kWh/amostra); LC-MS/MS ($> 1,5$ kWh/amostra)	—
		Resíduos	—
	Saint-Louis e Pelletier (2004)	Amostra de sedimentos	0,30
Reagentes		Água	2,2
		Diclorometano	4,0
		Metanol	12
		Equipamentos	banho de ultrassom, shaker e bomba de vácuo ($\leq 0,1$ kWh/amostra); LC-MS/MS ($\leq 1,5$ kWh/amostra)
Resíduos			—

Fonte: Autoria própria.

No que tange ao método para análise de sedimentos, pode-se observar na Figura 2.23 que o pictograma referente ao método aqui desenvolvido é pior do que o do método de Saint-Louis e Pelletier (2004). Isto se dá porque o método desenvolvido emprega uma substância listadas pela EPA por gerar resíduos perigosos a mais (*n*-hexano, além de diclorometano e metanol).

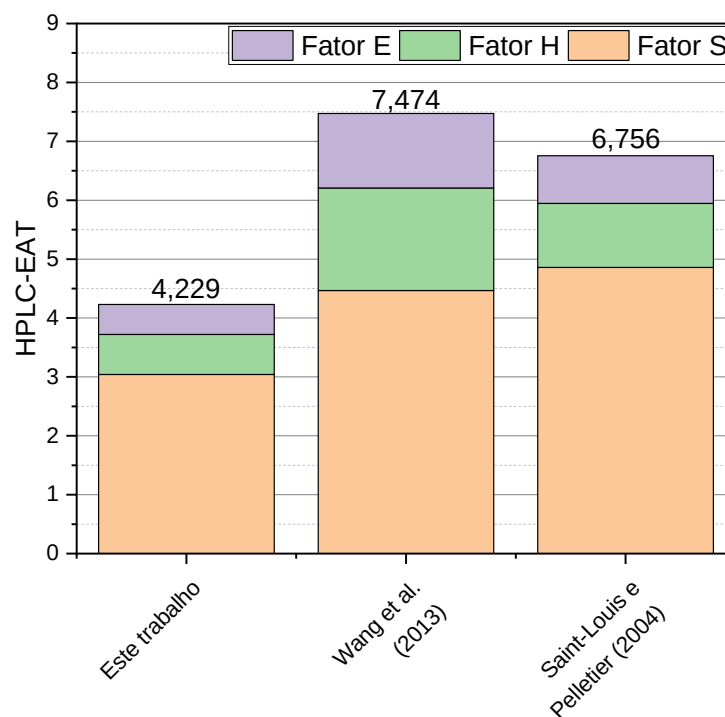
Em contrapartida, o processo de extração de Saint-Louis e Pelletier (2004) demora aproximadamente 24 h, ao passo que neste trabalho esse tempo foi reduzido para menos de 1 h. Além disso, a geração de resíduos foi reduzida em quase um terço e o HPLC-EAT do método desenvolvido é menor que o obtido por Saint-Louis e Pelletier (2004), conforme a Figura 2.24. Como ambos os métodos são realizados fora da faixa corrosiva de pH, não utilizam itens da Lista PBT da EPA e geram menos de 50 g de resíduos por análise, o NEMI não foi uma métrica sensível o suficiente para comparar adequadamente os métodos.

Figura 2.23 – Pictogramas NEMI obtidos para a avaliação dos métodos analíticos, do preparo à conclusão da análise: (a) e (c) este trabalho (amostras aquosas e sedimentos, respectivamente); (b) Wang et al. (2013); e (d) Saint-Louis e Pelletier (2004)



Fonte: Autoria própria.

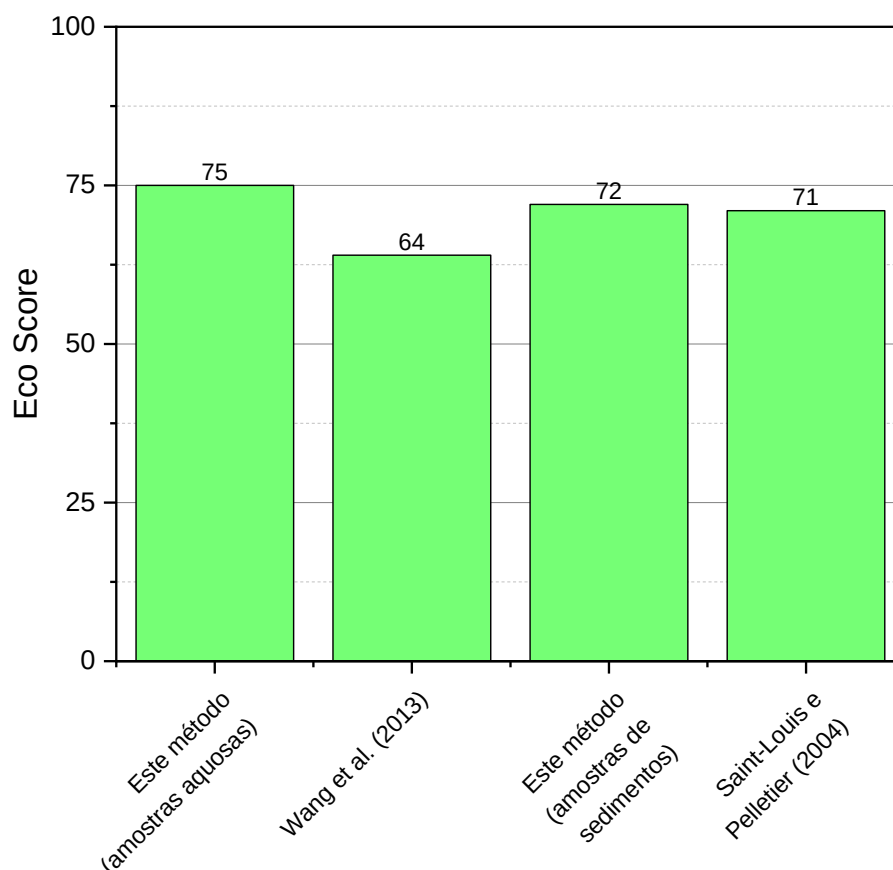
Figura 2.24 – Valores calculados de HPLC-EAT referentes às condições cromatográficas adotadas no método deste trabalho, por Wang et al. (2013) e por Saint-Louis e Pelletier (2004)



Fonte: Autoria própria.

Dessa forma, coube ao Eco-Score uma comparação mais clara entre os métodos. Os cálculos para o método desenvolvido nesse trabalho (amostras aquosas e sedimentos) e os de Wang et al. (2013) e Saint-Louis e Pelletier (2004) são mostrados na Tabelas A10 a A13, do Apêndice A. A Figura 2.25 sumariza os resultados do cálculo do Eco Score.

Figura 2.25 – Valores calculados para o Eco Score referentes ao método analítico deste trabalho, Wang et al. (2013) e Saint-Louis e Pelletier (2004)



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 2.25, observa-se que o método analítico desenvolvido neste trabalho para amostras aquosas é o único que pode ser considerado verdadeiramente verde (Eco Score ≥ 75); os demais são moderadamente verdes ($50 \leq \text{Eco Score} < 75$). Ainda assim, os métodos voltados para sedimentos, tanto o de referência quanto o otimizado nesse trabalho estão muito próximos de 75 pontos e, portanto, de serem considerados métodos verdes (Gałaszka et al., 2012). Em linhas gerais, o método desenvolvido, otimizado e validado neste trabalho apresenta boas figuras de mérito no que tange à GC, além de apresentar ganhos expressivos na redução de resíduos e tempo de análise.

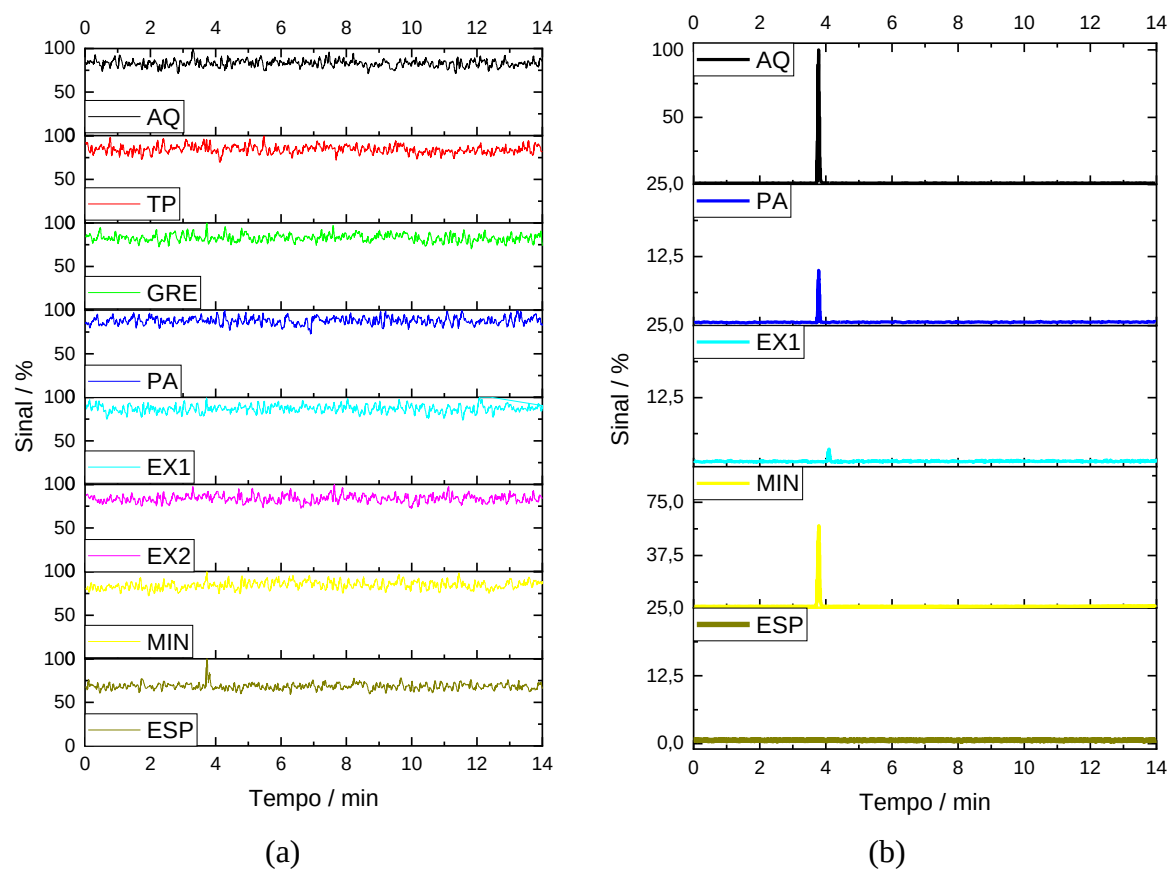
2.4.6 Análises do TBBPA nas Coletas de Água do Rio e dos Sedimentos

A Figura 2.26 mostra alguns dos resultados das análises realizadas em amostras ambientais coletadas na malha hídrica de São Carlos/SP. Pela Figura 2.25a, pode-se constatar que o TBBPA não pôde ser detectado na coluna d'água em nenhum dos pontos de amostragem (em ambas as coletas ocorreu o mesmo resultado). Isso significa que essa molécula não estava presente nas águas dos rios ou estava em concentrações inferiores a 33 ng L^{-1} (LoD para a água dos rios). No entanto, de acordo com a Figura 2.26b, tem-se que o TBBPA pôde ser detectado em sedimentos superficiais em todos os pontos de coleta, exceto na região próxima à Nascente (Córrego do Espraiado, ESP). Apesar de detectado (mesmo perfil em ambas as coletas, concentrações acima de $0,73 \text{ ng g}^{-1}$), em nenhum dos pontos a concentração atingiu o limite de quantificação de $2,0 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$.

Dessa forma, para futuros estudos na região, uma nova validação, com faixa de concentrações de ng g^{-1} deve ser implementada com foco nos sedimentos, explorando o perfil de concentração tanto em sedimentos superficiais como em sedimentos em maior profundidade.

Uma vez que não se detectou o TBBPA na água da malha hídrica de São Carlos/SP, as amostras dessas coletas foram fortificadas com o retardante de chamas para fins de estudo de degradação em amostras ambientais, que é o objeto de estudo do Capítulo 3.

Figura 2.26 – Cromatogramas de massas obtidos em amostras ambientais coletadas na malha hídrica de São Carlos/SP: (a) amostras da coluna d'água (intensidade máxima de sinal: 200); (b) amostras dos sedimentos superficiais (intensidade máxima de sinal: $1,01 \times 10^4$)



Fonte: Autoria própria.

2.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir do estudo elaborado neste capítulo, foi possível desenvolver, otimizar e validar um método analítico capaz de determinar e quantificar o TBBPA em água ultrapura, água de abastecimento e água de rio (impactada antropicamente) e seus sedimentos superficiais, por meio de micro-extrações líquido-líquido e sólido-líquido assistida por ultrassom.

No que tange ao impacto ambiental, o método aqui desenvolvido apresentou parâmetros de corrida cromatográfica e de MS superiores aos dos métodos empregados como base, de acordo com a métrica HPLC-EAT.

O método de preparo de amostras por DLLME desenvolvido para determinar o TBBPA em amostras aquosas apresentou um desempenho adequado, conforme o que é exigido pela RDC 166/2017 da ANVISA e do protocolo revisado 2005-01 EPA. O método exibiu boa seletividade e fator de simetria ideal para uma boa integração automática de banda ($0,8 \leq f_a \leq 1,2$). Foi possível se obter boa linearidade em uma faixa de concentrações de 2,0 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($0,993 \leq R^2 \leq 0,997$), dispersão de resíduos menores que 20%, com alteração de sensibilidade em relação à curva de padrões metanólicos, e efeito-matriz inferior a 10%, de forma que pôde-se realizar a calibração com padrões externos. Foram também obtidos valores de recuperação entre 70 e 120% (para todos os níveis testados) e desvios de exatidão e precisão inferiores a 20%, além de variações de resultado inferiores a 20% em termos de reprodutibilidade intra e interdias. Dessa forma, o método se mostrou confiável para fins quantitativos, principalmente para seu uso nos estudos de degradação.

O método com preparo de amostras por DLLME mostrou os melhores resultados de Eco-Score em relação aos trabalhos de partida, mesmo que não tenha havido indicação clara disso no pictograma NEMI. Um ganho substancial nesse método é a redução no volume de resíduos e substituição de pelo menos um dos solventes tóxicos (o dispersante) por solventes menos agressivos no preparo de amostras.

Apesar de o método com preparo de amostras por DLLME ter se mostrado confiável e apresentado limites de quantificação entre 27 e 33 ng L^{-1} , o TBBPA não pôde ser detectado na malha hídrica de São Carlos/SP. Dessa forma, como proposição de melhorias para trabalhos futuros, sugere-se a revalidação com uma faixa de trabalho de método na escala de ng L^{-1} (que não atende a esse trabalho pela demanda do estudo de degradação), a investigação da presença de TBBPA em outras regiões do estado, bem como o estudo da substituição do extrante clorado por solventes eutéticos profundos, por exemplo.

No âmbito da extração líquido-sólido, houve ganho sensível nas condições de operação analítica pelo emprego de planejamento de experimentos. O método otimizado não apenas é mais rápido, mas gera aproximadamente metade do resíduo do que o método original, bem como mostrou-se mais verde para as métricas HPLC-EAT e Eco Scale.

Quanto à validação do método com preparo de amostras sólido-líquido assistido por ultrassom, este também se mostrou adequado, tendo sido verificada seletividade na matriz, fator de simetria de 0,8, linearidade (R^2) de 0,9986 para uma faixa de 1 a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$, com dispersão de resíduos menor do que 20%, bem como recuperações entre 80 e 120%, para todos os níveis testados. A redução de sensibilidade nesse preparo de amostras foi maior do que para o preparo de amostras aquosas, atingindo -7%. Apesar disso, o limite de detecção desse método foi bastante baixo (0,73 ng g^{-1}) e os desvios de exatidão e variação na precisão ficaram ambos abaixo de 20%, como ocorreu com a variação dos dados na reprodutibilidade intra e interdias. Em se tratando de uma extração de fases heterogêneas, dependendo assim de fenômenos superficiais, pode-se então compreender essa como sendo a razão da extração sólido-líquido ter apresentado desvios maiores do que a extração líquido-líquido. Ainda assim, por essas figuras de mérito é possível se afirmar que esse é um método confiável para quantificações pelas definições da RDC 166/2017 da ANVISA e do protocolo revisado 2005-01 EPA.

Em ambas as campanhas foi possível detectar o TBBPA em quase todos os pontos de coleta, mas não quantificar. Dessa forma, como sugestão de trabalhos futuros, recomenda-se a validação deste método em uma faixa de contração de ng g^{-1} com foco nos sedimentos, explorando o perfil de concentração tanto em sedimentos superficiais quanto em sedimentos de maior profundidade.

Em linhas gerais, foi possível desenvolver, otimizar e validar um método analítico para a determinação/quantificação de TBBPA, em água de abastecimento e em rios (coluna d'água e sedimentos), que se mostrou mais verde que os trabalhos de partida e que atende às necessidades do estudo a que se propõe este trabalho.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, A. M.; CASTEL-BRANCO, M. M.; FALCÃO, A. C. Linear regression for calibration lines revisited: weighting schemes for bioanalytical methods. **Journal of Chromatography B**, Amsterdam, v. 774, n. 2, p. 215-222, 2002.

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **Globally harmonized system for classifying hazardous chemicals**. Washington, D. C.: ACS, [20--?]. Disponível em: <https://www.acs.org/content/acs/en/chemical-safety/basics/ghs.html>. Acesso em: 13 abr. 2024.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods committee 1060: collection and preservation of samples. In: LIPPS, W. C., BAXTER, T. E., BRAUN-HOWLAND, E. (ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, D. C.: APHA Press, 2018. p. 90-127.

BARROS-NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCA-LEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, Amsterdam, v. 76, n. 5, p. 965-977, 2008.

BIRNBAUM, L. S.; STASKAL, D. F. Brominated flame retardants: cause for concern? **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 112, n. 1, p. 9-17, 2004.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 166. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 141, p. 187-208, 25 jul. de 2017.

CARREIRA-CASAS, A.; OTERO, P.; GARCIA-PEREZ, P.; GARCIA-OLIVEIRA, P.; PEREIRA, A. G.; CARPENA, M.; SORIA-LOPEZ, A.; SIMAL-GANDARA, J.; PRIETO, M. A. Benefits and drawbacks of ultrasound-assisted extraction for the recovery of bioactive compounds from Marine algae. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Basel, v. 18, n. 17, 9153, 2021.

CHEMAXON. **TBBPA**. [S. l.], 2022. Disponível em: www.chemicalize.org. Acesso em 18 abr. 2024. Base de dados.

DASS, C. **Fundamentals of contemporary mass spectrometry**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007.

FIGUEIREDO, M.; DOS SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 18, n. 1, p. 79-91, abr. 2014. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/index.php/reget/article/view/10662>. Acesso em: 18 jun. 2024.

FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E. A importância do oxigênio dissolvido em ecossistemas aquáticos. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 22, p. 1-16, 2005.

GABER, Y.; TÖRNVALL, U.; KUMAR, M. A; ALI AMIN, M.; HATTI-KAUL, R. HPLC-EAT (Environmental Assessment Tool): a tool for profiling safety, health and environmental impacts of liquid chromatography methods, **Green Chemistry**, Cambridge, v. 13, n. 8, p. 2021-2025, 2011.

GĄŁUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. M.; KONIECZKA, P.; NAMIEŚNIK, J. Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures, **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Oxford, v. 37, p. 61-72, 2012.

GE, X.; MA, S.; HUO, Y.; YANG, Y.; LUO, X.; YU, Y.; AN, T. Mixed bromine/chlorine transformation products of tetrabromobisphenol A: potential specific molecular markers in e-waste dismantling areas. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 243A, 127126, 2022.

GONZÁLEZ, O.; BLANCO, M. E.; IRIARTE, G.; BARTOLOMÉ, L.; MAGUREGUI, M. I.; ALONSO, R. M. Bioanalytical chromatographic method validation according to current regulations, with a special focus on the non-well defined parameters limit of quantification, robustness and matrix effect. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1353, p. 10-27, 2014.

HAN, S.-K.; BILSKI, P.; KARRIKER, B.; SIK, R.; CHIGNELL, C. Oxidation of flame retardant tetrabromobisphenol A by singlet oxygen. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 42, n. 1, p. 166-172, 2007.

HORIKOSHI, S.; MIURA, T.; KAJITANI, M.; HORIKOSHI, N.; SERPONE, N. Photodegradation of tetrahalobisphenol-A (X=Cl, Br) flame retardants and delineation of factors affecting the process. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 84, n. 3, p. 797-802, 2008.

KOKOSA, J. M. Dispersive liquid-liquid Microextraction. In: POOLE, C. F. (ed.). **Liquid-phase extraction**. New York: Elsevier, 2020. p. 473-97

KOLLER, G.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, K. Assessing safety, health, and environmental impact early during process development. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 39, n. 4, p. 960-972, 2000.

KOWALSKI, B.; MAZUR, M. The simultaneous determination of six flame retardants in water samples using SPE pre-concentration and UHPLC-UV method. **Water, Air, & Soil Pollution**, Amsterdam, v. 225, 1866, 2014.

KOWALSKI, B.; PŁASZCZYK, M. UAE-SPE-UHPLC-UV method for the determination of flame retardants in fish tissues. **Food Analytical Methods**, New York, v. 10, n. 8, p. 2902-2907, 2017.

LA GUARDIA, M.; ARMENTA, S. **Green analytical chemistry: theory and practise**. Amsterdam: Elsevier, 2011. p. 219-232.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia líquida moderna: HPLC/CLAE**. Campinas: Átomo, 2009.

LI, Y-F.; HAO, S.; MA, W-L.; YANG, P-F.; LI, W-L.; ZHANG, Z-F; LIU, L-Y.; MACDONALD, R. W. Persistent organic pollutants in global surface soils: distributions and fractionations. **Environmental Science and Ecotechnology**, Amsterdam, v. 18, 100311, 2024.

LUO, S.; YANG, S.; WANG, X.; SUN, C. Reductive degradation of tetrabromobisphenol using Iron-Silver and Iron-Nickel Bimetallic nanoparticles with microwave energy. **Environmental engineering science**, New Rochelle, v. 29, n. 6, p. 453-460, 2012.

MACÊDO, W. V.; BERNEGOSI, A. C.; SABATINI, C. A.; CORBI, J. J.; ZAIAT, M. Application of dispersive Liquid-Liquid Microextraction Followed by High-Performance Liquid Chromatography/Tandem mass spectrometry analysis to determine Tetrabromobisphenol A in complex matrices. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Hoboken, v. 39, n. 11, p. 2147-2157, 2020.

MISHALANIE, E. A.; LESNIK, B.; ARAKI, B.; SEGALL, R. **Validation and peer review of U.S. Environmental Protection Agency Chemical Methods of Analysis**. Washington, D. C.: The EPA Forum on Environmental Measurements (FEM), 2016. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-02/documents/chemical_method_guide_revised_020316.pdf Acesso em: 18 abr. 2024.

NATIONAL ENVIRONMENTAL METHODS INDEX. **National environmental methods index**. [S. l.], [20--?]. Disponível em: <http://www.nemi.gov/home/> Acesso em: 18 abr. 2024. Base de dados.

OKEKE, E. S.; HUANG, B.; GUANGHUA M.; CHEN, Y.; ZHENGJIA, Z.; QIAN, X.; WU, X.; FENG, W. Review of the environmental occurrence, analytical techniques, degradation and toxicity of TBBPA and its derivatives. **Environmental Research**, San Diego, v. 206, 112594, 2022.

PADOVAN, R. N. **Degradação de hormônios em águas de abastecimento público por fotocatálise heterogênea solar**. Orientador: Eduardo Bessa Azevedo. 2015. 109 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

PADOVAN, R. N.; DE CARVALHO, L. S.; DE SOUZA BERGO, P. L.; XAVIER, C.; LEITÃO, A.; SANTOS NETO, A. J.; LANÇAS, F. M.; AZEVEDO, E. B. Degradation of hormones in tap water by heterogeneous solar TiO₂-photocatalysis: optimization, degradation products identification, and estrogenic activity removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 9, n. 6, 106442, 2021.

PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento fatorial em química**: maximizando a obtenção de resultados. São Carlos: Edufscar, 2015.

SAINT-LOUIS, R.; PELLETIER, E. LC-ESI-MS-MS method for the analysis of tetrabromobisphenol A in sediment and sewage sludge. **Analyst**, Cambridge, v. 129, n. 8, p. 724-730, 2004.

SANTOS-NETO, A. J. **Cromatografia líquida multidimensional e espectrometria de massas em tandem para análise direta de fármacos em fluidos biológicos: da escala convencional à miniaturizada**. Orientador: Fernando Mauro Lanças. 2007. 217 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SU, H.; GUAN, G.; AHMED, R. Z.; LYU, L.; LI, Z.; JIN, X. TBBPA stimulated cell migration of endometrial cancer via the contribution of NOX-generated ROS in lieu of energy metabolism. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 400, 123204, 2020.

SYAGE, J. A.; SHORT, L. C. e CAI, S. S. Atmospheric pressure photoionization - the second source for LC-MS? **LCGC North America**, Cranbury, v. 26, n. 3, p. 286-287, 2008.

TOBISZEWSKI, M. Metrics for green analytical chemistry. **Analytical Methods**, Cambridge, v. 8, n. 15, p. 2993-2999, 2016.

TOBISZEWSKI, M.; MARĆ, M.; GAŁUSZKA, A.; NAMIEŚNIK, J. Green chemistry metrics with special reference to green analytical chemistry. **Molecules**, Basel, v. 20, n. 6, p. 10928-10946, 2015.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Persistent bioaccumulative, and toxic (PBT) chemicals**. Washington, D. C.: EPA, [20--?]. Disponível em: https://enviro.epa.gov/triexplorer/tri_text.list_chemical_pbt. Acesso em: 20 abr. 2024.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **TRI explorer** list. Washington, D. C.: EPA, 2022. Disponível em: https://enviro.epa.gov/triexplorer/release_chem?p_view=USCH&trilib=TRIQ1&sort=_VIEW_&sort_fmt=1&state=All+states&county=All+counties&chemical=All+chemicals&industry=ALL&year=2022&tab_rpt=1&fld=RELLBY&fld=TSFDSP. Acesso em 20 abr. 2024.

WANG, X.; LIU, J.; LIU, Q.; DU, X.; JIANG, G. Rapid determination of tetrabromobisphenol A and its main derivatives in aqueous samples by ultrasound-dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography. **Talanta**, Amsterdam, v. 116, p. 906-911, 2013.

XAVIER, C. **Otimização da síntese de compósitos rGO/g-C₃N₄ para a fotodegradação de poluentes orgânicos empregando-se o bisfenol A como modelo**. Orientador: Eduardo Bessa Azevedo. 2019. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

YIANTZI, E; PSILLAKIS, E; TYROVOLA, K; KALOGERAKIS, N. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction of octylphenol, nonylphenol and bisphenol-A. **Talanta**, Amsterdam, v. 80, n. 5, p. 2057-2062, 2010.

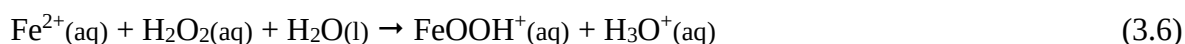
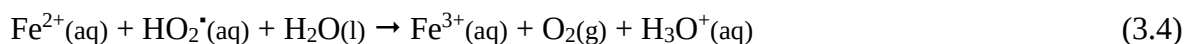
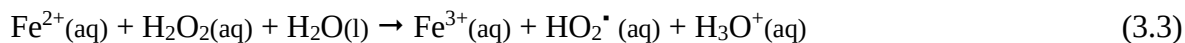
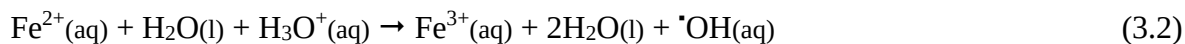
3

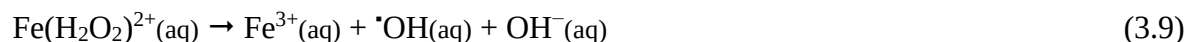
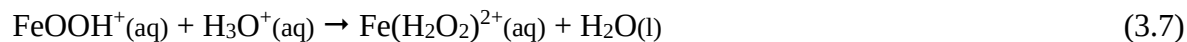
3.1 INTRODUÇÃO

Para este capítulo, os conceitos abordados nos itens “2.1.5 Planejamento de Experimentos” e “2.1.6 Métricas Verdes”, do Capítulo 2, representam parte relevante da conceituação teórica, e recomenda-se revisitá-los, em caso de necessidade.

3.1.1 Os Processos Fenton

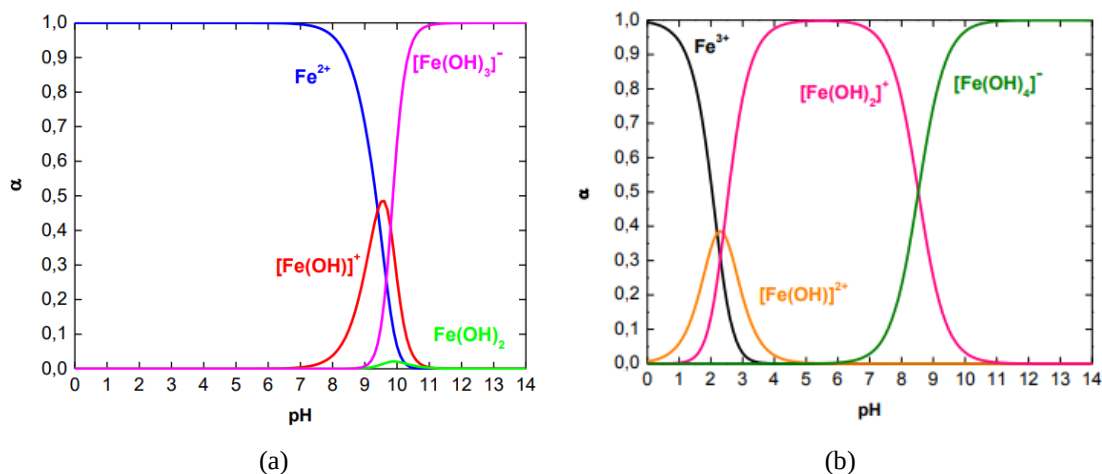
Dentre os AOPs, os Processos Fenton ganham cada vez mais destaque pela sua eficiência. A reação de Fenton se refere à reação realizada com a mistura de Fenton, uma combinação de soluções de sais de Fe(II) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). A reação de Fenton foi primeiramente relatada pelo químico Henry John Horstman Fenton em 1894, que empegou essa solução para degradar ácido tartárico. A reação de Fenton (Equação 3.1) ocorre pela oxidação de Fe(II) a Fe(III) convertendo o H₂O₂ em radicais hidroxila e íons hidroxila. No entanto, é sabido que outras reações paralelas também ocorrem, tais como as listadas nas Equações 3.2 a 3.10, nas quais a água não é mostrada nas esferas de coordenação dos íons de ferro (Jain et al., 2018).





Nota-se, assim, que o processo Fenton não é tão simples quanto possa parecer: há várias espécies radiculares envolvidas e os íons de ferro podem se coordenar com diversas espécies durante as reações. Também é notória a dependência desse processo do pH do meio (Nogueira et al., 2007; Jain et al., 2018). A formação de espécies hidroxiladas (insolúveis) de ferro faz com que esse processo necessite, normalmente, ser conduzido em meios ácidos, o que em escala industrial torna-se bastante dispendioso. O pH ideal de operação do processo Fenton tradicional está entre 2,5 a 3,0, conforme a Figura 3.1.

Figura 3.1 – Curvas de distribuição das porcentagens α das espécies baseadas em íons de ferro em água em função do pH de: (a) Fe^{2+} e (b) Fe^{3+}



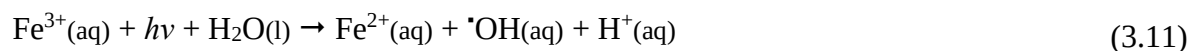
Fonte: Fornazari (2015).

Uma forma de se contornar a faixa muito restrita de trabalho de pH é trabalhar com os íons de ferro não na forma de aquo-complexos, mas na forma de compostos de coordenação como complexos de oxalo ferrato ou citrato ferrato. A formação desses compostos previne a precipitação dos hidróxidos insolúveis, mas a determinação da razão entre ligantes e íons de ferro deve ser muito bem avaliada, pois esses ligantes orgânicos podem atuar no sequestro dos radicais formados, diminuindo a eficiência de processo, quando em grande excesso. Outro aspecto que se deve avaliar é a razão entre concentração de íons ferro e peróxido de hidrogênio, já que similarmente o peróxido também é capaz de sequestrar os radicais formados (Nogueira et al., 2007; Jain et al., 2018).

A despeito das desvantagens do processo Fenton tradicional, o mesmo conta com uma operação simples, sendo a remoção do excesso de ferro ocorre feita pelo aumento do pH com a alcalinização do meio, promovendo a precipitação de lodo. Contudo, essa etapa é bastante crítica, pois a concentração de ferro total é legislada: de acordo com a portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021 e as Resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011, o limite de ferro total em água não deve ultrapassar $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ para água potável e 15 mg L^{-1} para efluentes. Apesar disso, o processo Fenton tradicional já se mostrou muito eficiente na remoção de diversos poluentes, tanto em escala de bancada, quanto em plantas de tratamento de água e esgoto (Su et al., 2012; Verma; Haritash, 2019)

Outro grande problema com o processo Fenton tradicional é a perda do catalisador (ferro), tanto na forma de lodo quanto na forma solúvel no efluente. Uma alternativa é a imobilização do catalisador em um suporte polimérico, cerâmico ou o uso de óxidos de ferro, ou ainda a partir do uso de ferro metálico. O uso de catalisadores heterogêneos apresenta a vantagem de minimizar etapas futuras de separação e as perdas, mesmo que às custas de tornar o processo um fenômeno superficial, de forma que a área superficial se torna um fator crítico. Diversos trabalhos na literatura mostram a aplicação bem-sucedida do processo Fento e foto-Fenton heterogêneos para a degradação de poluentes em meio aquoso (Jain et al., 2018).

O processo foto-Fenton, por outro lado é capaz de operar por mais tempo com uma quantidade limitada de íons ferrosos, a partir da fotorredução do Fe(III) a Fe(II) por meio de fótons de energia $h\nu$ e ligantes L aos íons ferro, de acordo com as Equações 3.11 a 3.13 (Bellotindos; Chang; Lu, 2014; Jain et al., 2018). Dessa forma, um processo cíclico é estabelecido, e o processo pode ocorrer mais eficientemente.



Assim como o processo Fenton, o processo foto-Fenton tradicional é conduzido em faixas ácidas de pH, pois espécies como o $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+(\text{aq})$ não apenas são mais solúveis como também absorvem mais eficientemente radiação na faixa do UVA, requerendo fótons de menor energia para operar. Uma desvantagem desse modo de operação é a necessidade de fótons de energia maior que os de luz visível, o que demanda o uso de iluminação artificial e, portanto, consumo de energia. Por outro lado, a eficiência do processo foto-Fenton é muito superior à

do Fenton tradicional, implicando em uma taxa reacional muito maior para o tratamento de água/efluentes, o que por sua vez também é interessante para os custos e viabilidade do processo (Bellotindos; Chang; Lu, 2014).

Da mesma forma que o processo Fenton pode ser realizado com uso de compostos de coordenação, minimizando a formação de lodo e amenizando as condições de pH, o processo foto-Fenton também pode usar dessa estratégia, alcançando eficiência em pHs mais próximos da neutralidade e podendo ser operado sob luz visível, incluindo a luz solar, o que mitiga custos e a pegada de carbono com demandas energéticas. Também é possível trabalhar com os catalisadores heterogêneos de ferro, analogamente ao processo Fenton tradicional, o que viabiliza uma maior faixa de pH de trabalho e menor perda de catalisador (Nogueira et al., 2007).

Uma das grandes inconveniências do processo Fenton e foto-Fenton tradicionais é a necessidade de infusão de H_2O_2 na linha de processo. Apesar de este não parecer um grande problema em escala de bancada, em termos de processos em escala industrial, há grande risco em transportar e operar grandes volumes de oxidantes, principalmente se os mesmos se apresentam na forma de fluidos. Uma alternativa a isso é a geração *in situ* de um oxidante, e é nesse contexto que os processos do tipo eletro-Fenton estão pautados (Jain et al., 2018; Liu; Zhao; Wang, 2021; Ribeiro; Nunes, 2021).

As reações de eletro-Fenton ocorrem a partir do emprego de eletrodos. Catodos de feltro de carbono e eletrodos de difusão gasosa são amplamente empregados, havendo trabalhos que empregam catodos de ferro como fonte desse elemento. Trabalhos com o processo eletro-Fenton, nos quais o oxidante e ou/fonte de ferro são adicionados externamente ao invés de gerados *in situ* também são conhecidos, sendo empregados quando espécies presentes no meio só são degradadas em condições extremamente oxidantes. As Equações 3.14 a 3.22 exemplificam as reações que ocorrem nesses processos (Jain et al., 2018; Ribeiro; Nunes, 2021).



Apesar de terem apresentado bons resultados em suas aplicações separadamente, também há diversos trabalhos que os empregam em combinações com outros processos Fenton, na forma de fotoeletro-Fenton. As associações desses sistemas diferem em eficiência de acordo com a natureza do efluente tratado, que deve ser amplamente estudado para que os tratamentos possam ser feitos com a menor demanda energética possível. Destaca-se que já há na literatura relatos com diversos efluentes reais (Jain et al., 2018; Liu; Zhao; Wang, 2021; Ribeiro; Nunes, 2021). Assim, tem-se que explorar reações de Fenton heterogêneas é uma abordagem com grande potencial para o tratamento de efluentes reais.

3.1.2 Degradação do TBBPA

O TBBPA, apresentado na seção 2.1.1 do Capítulo 2, também se destaca como um composto altamente recalcitrante. Representando 25% de todos os retardantes de chamas utilizados a nível global de produção, vem chamando a atenção de órgãos governamentais ao redor do planeta, incluindo Estados Unidos, Canadá e China, seu maior produtor mundial (Okeke et al., 2022).

Na tentativa de remediar ambientes contaminados por TBBPA e seus derivados, diversas tecnologias vêm sendo estudadas, incluindo rotas biológicas (Yang; Chen; Chang, 2017), adsorção (Tang et al., 2014) e tecnologias baseadas em AOPs (Han et al., 2022). Nessas últimas, os estudos de degradação por novos materiais vêm ganhando destaque na última década.

Entre os trabalhos encontrados na literatura mostrando sua degradação, An et al. (2013) empregaram grafeno/BiFeO₃ em um processo Fenton heterogêneo: uma solução 0,02 mmol TBBPA L⁻¹ (pH 7,0 e EDTA 0,3 mmol L⁻¹) foi tratada com 0,5 g do catalisador e 20 mmol L⁻¹ H₂O₂ por 3 h, alcançando 90% de remoção do poluente. Guo et al. (2012) degradaram TBBPA (40 mg L⁻¹, dissolvido em 100 mL de uma mistura de acetonitrila:água 50:50 em volume) com Ag/Bi₅Nb₃O₁₅ (150 mg). Eles obtiveram 95% de remoção em 2 h sob luz solar simulada (300 W) após 2 h de adsorção no escuro. Finalmente, Zhong et al. (2012) desenvolveram um processo foto-Fenton heterogêneo para a degradação de TBBPA (20 mg L⁻¹, dissolvido em uma mistura de metanol e água 40:60 em volume em pH 6,5) utilizando como catalisador Fe_{2,02}Ti_{0,98}O₄ (0,125 g L⁻¹) e H₂O₂ 10 mmol L⁻¹. Após 30 min de adsorção no escuro, a degradação completa de TBBPA foi obtida em 2 h, com lâmpada de luz negra (365 nm, 6 W).

A maioria dos estudos da literatura estudaram a degradação do TBBPA em concentrações muito acima das ambientais, sendo que se recomenda o estudo em concentrações mais próximas das de CECs em estações de tratamento de esgoto (ETE), tais com $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (Furtado, 2020), apesar de essa concentração ainda ser de 100 a 1.000 vezes maior do que as determinadas em países como China, que vem monitorando essa espécie, principalmente nas localidades próximas às plantas de produção de TBBPA (Okeke et al., 2022). Essa concentração ainda permite a investigação cinética das reações e os mecanismos de degradação, sendo assim recomendada para este tipo de estudo (Furtado, 2020). Além do mais, os estudos encontrados foram realizados em misturas de solventes ou em água ultrapura com pH alcalino, não em matrizes ambientais reais, como efluentes, águas de rio ou de abastecimento, o que dificulta compreender os processos que ocorrem durante a degradação do TBBPA em matrizes ambientais.

Também se destaca que nenhum estudo de AOP foi encontrado empregando-se FS, objeto deste trabalho, para degradação deste poluente, o que torna bastante inédito o estudo deste capítulo.

Apesar deste cenário, muito tem se estudado acerca dos produtos de degradação do TBBPA. Isso porque, à medida que o TBBPA é oxidado, por via físico-química ou biológica, a tendência natural é a desalogenação e oxidação dos anéis aromáticos, rompendo a simetria e gerando produtos mais hidrossolúveis, porém ainda apolares e bio-acumulativos, podendo causar assim um aumento da toxicidade após a degradação (Liu et al., 2018, 2019; Okeke et al., 2022).

Tanto o TBBPA quanto seus produtos de degradação e derivados têm sido largamente estudados devido aos seus efeitos hepatotóxicos, atividade estrogênica, neurotoxicidade, teratogenicidade e imunotoxicidade (Okeke et al., 2022). As vias de contaminação dessas espécies não se limitam apenas à ingestão, mas à aspiração e ao contato dérmico também. Dessa forma, o estudo da toxicidade dos produtos de degradação, bem como do perfil de lipofilicidade dos mesmos são fatores críticos para se avaliar a qualidade do tratamento dos efluentes e da água de abastecimento.

3.1.3 Areia de Fundição

A areia de fundição (FS, do inglês, foundry sand) é um resíduo industrial amplamente gerado no Brasil devido à produção de alumínio e à fabricação de peças metálicas pela indústria metalúrgica e siderúrgica. Trata-se de um resíduo gerado pela fabricação dos moldes utilizados para a produção das peças metálicas. Seu descarte tende a reduzir exponencialmente o tempo de vida útil dos aterros sanitários, de acordo com Bansal e Verma (2019), a produção anual de FS alcançava 13 milhões de toneladas ao redor do mundo já em 2019, o que por si só justificava a necessidade de buscar tecnologias que pudessem agregar valor a esse resíduo. Antunes et al. (2019) enfatizam que converter FS em um insumo para outro produto é um excelente exemplo dos princípios da GC e da economia circular.

Nas últimas décadas, a FS tem sido empregada em diversos desafios tecnológicos, tais como: produção de ligas passivantes de alumínio por oxidação eletrolítica plasmática (Antunes et al., 2019), utilizada como aditivo em produtos cimentícios (Quaranta et al., 2009; Siddique; Singh, 2011), como fotocatalisador em processos de degradação de poluentes e desinfecção de águas (Bansal; Verma, 2019; Thakur; Ormeci; Verma, 2020; Thakur; Verma; Ormeci, 2021) e mesmo como adsorvente (Gürkan; Çoruh; Elevli, 2018; Saad et al., 2020). Esses usos se devem à presença de diversos óxidos metálicos nesse material, o que até onde se tem ciência, também não foram explorados no que tange às suas propriedades eletrocatalíticas.

Como mencionado anteriormente, a FS já foi estudada para aplicação em reações químicas visando à remediação ambiental. Isso se deve, principalmente, ao teor do elemento ferro, que varia, em média, de 2 a 23% em massa nesse material, sobretudo na forma de óxidos e hidróxidos (Kaur; Verma; Rajput, 2015; Antunes et al., 2019).

Exemplos dessas aplicações podem ser encontrados nos trabalhos de Aggarwal et al. (2017) que demonstraram que é possível degradar 2-cloro-4-nitrofenol (2CL4NP) por processo foto-Fenton, em um reator em batelada, empregando-se FS como fonte de ferro. A completa mineralização do poluente (200 mL, 50 mg L⁻¹, pH 3,0) foi alcançada sob luz solar e 0,025% em volume de H₂O₂.

Bansal e Verma (2018) mostraram que cefalexina (200 mL, 50 mg L⁻¹, pH 3,5) pode ser efetivamente degradada sob luz solar natural (irradiância no ultravioleta de $24 \pm 2 \text{ W m}^{-2}$), alcançando-se 79% de mineralização em 5 h com 150 mg L⁻¹ de H₂O₂ e pastilhas de FS/TiO₂. O mesmo grupo de pesquisa publicou resultados mostrando que essas pastilhas são capazes de mineralizar mais de 90% da cefalexina sob luz ultravioleta (UV, $23 \pm 2 \text{ W m}^{-2}$) em 120 min.

Bansal et al. (2019) também mostraram que esse compósito pode efetivamente degradar fenazona (95% em 3 h) em condições similares as da cefalexina, bem como estudaram a imobilização do catalisador em suportes em forma de disco, visando essas aplicações catalíticas.

Em outro trabalho, Kaur, Verma e Rajput (2015) mostraram que a FS pode ser utilizada para gerar NH_4^+ quando degradaram isoproturon (25 mg L^{-1} , pH 3) com $0,5 \text{ g L}^{-1}$ FS (23% em massa de teor de ferro) e $2,2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, alcançando a mineralização completa com 3 h de irradiação solar. Kaur et al. (2021) também mostraram que é possível combinar a FS e o TiO_2 em fotocatalise para a degradação da ciprofloxacina (Kaur et al., 2021), do metronidazol (Talwar; Verma; Sangal, 2020) e a inativação de *E. coli* (Thakur; Ormeci; Verma, 2020; Thakur; Verma; Ormeci, 2021).

Em outro tipo de abordagem para remediação ambiental, Gürkan, Çoruh e Eelevli (2018) mostraram que a FS pode ser utilizada para adsorver Cu^{2+} e Pb^{2+} , com capacidade de adsorção maiores que as de Na-bentonitas em pH 7,0. De forma similar, Saad et al. (2020) mostraram que a FS pode remover Cd^{2+} de matrizes aquosas.

Outras aplicações químicas atribuídas a esse material incluem a produção de hidrogênio via catálise heterogênea (Michiels et al., 2018) e a redução de NO_x assistida por plasma e ozônio (Madhukar; Rajanikanth, 2019). Antunes et al. (2019) mostraram que a FS pode ser utilizada para recobrimentos de ligas de alumínio por oxidação eletrocatalítica plasmática aplicando-se 600 V e 200 MHz por 900 s na anodização em placas de ligas de alumínio ($25 \times 25 \times 1,5 \text{ mm}$), empregando-se catodo curvo de aço inoxidável e 10 mg L^{-1} de FS em meio alcalino (1 g KOH). De acordo com esses autores, o recobrimento hidrofóbico gerado pela FS é altamente aderente, e também é química e termicamente estável, sendo que de acordo com os padrões de difração de raios-X (XRD, do inglês, X-rays diffraction) há formação de γ -alumina e ferro no recobrimento formado.

Apesar de diversos trabalhos mostrarem que a FS pode ser utilizada como fonte de ferro em diversos processos como foto-Fenton e fotocatalise, não se encontrou trabalhos mostrando sua aplicação na degradação de TBBPA.

3.2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO CAPÍTULO

3.2.1 Justificativa

Uma vez que os estudos de degradação do TBBPA encontrados na literatura, até então, empregaram condições distantes da realidade de amostras ambientais, tinha-se a necessidade de investigar a degradação desse retardante de chamas em amostras ambientais reais (como por exemplo, em água de abastecimento e água de rio antropicamente impactada) em concentrações mais próximas das que de fato CECs são tipicamente encontrados em ETEs ($100 \mu\text{g L}^{-1}$).

Além disso, atendendo aos princípios de economia circular e GC, busca-se o uso de resíduos de processos industriais como insumos de processo de baixo ou nenhum valor agregado, o que torna uma tecnologia muito mais propensa de ser estudada em escala industrial e implementada, pelo aumento da sua viabilidade econômica. Nesse cenário, o resíduo FS é um candidato ideal para processos Fenton, dado seu teor de óxidos de ferro.

3.2.2 Objetivo Geral do Capítulo

O objetivo do presente capítulo consiste em avaliar o emprego do resíduo industrial areia de fundição (FS) como catalisador no processo foto-Fenton heterogêneo para a degradação do retardante de chamas 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A (TBBPA) frente a matrizes ambientais reais.

3.2.3 Objetivos Específicos do Capítulo

- a) Caracterizar a FS e avaliar a necessidade de purificação prévia para os estudos;
- b) Otimizar a degradação do TBBPA em água ultrapura, em batelada, pelo processo foto-Fenton heterogêneo;
- c) Avaliar a influência da matriz água de abastecimento e água de rio sobre a degradação otimizada do TBBPA; e
- d) Identificar os potenciais produtos de degradação e estimar sua ecotoxicidade via software ECOSAR v. 2.2.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta etapa do trabalho foi desenvolvida em parceria com múltiplos laboratórios/grupos de pesquisa: O estudo de purificação e caracterização do material foi realizado na Embrapa Instrumentação, em São Carlos, em parceria com o Grupo de Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos, do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC). O estudo de degradação foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LDTAmb), em parceria com o Laboratório de Cromatografia (CROMA) e o Grupo de Química Analítica Ambiental e Ecotoxicologia, todos do Instituto de Química de São Carlos, aos quais também se agradece pela parceria.

3.3.1 Coleta e tratamento da areia de fundição

A FS empregada nesse trabalho foi obtida da planta industrial da Tecumseh, localizada na cidade de São Carlos/SP, Brasil, planta responsável pela produção de peças para confecção de sistemas de compressores herméticos, e trata-se de uma FS isenta de resinas fenólicas. Dessa forma, a aglutinação dessa FS se dá por uma mescla de argilominerais e carvão. A fim de verificar se esse aglutinante interferiria na disponibilidade dos óxidos metálicos responsáveis pelas propriedades catalíticas da FS, com auxílio do grupo de Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos, determinou-se as condições de purificação térmica do material.

Para fins dos experimentos relatados nos Capítulos 3 e 4, as areias coletadas na Tecumseh em duas datas distintas, foram homogeneizadas e separou-se duas porções: uma de FS bruta (RFS, do inglês, Raw Foundry Sand) e outra de FS que foi termicamente purificada para a eliminação do aglutinante carvão (PFS, do inglês, Purified Foundry Sand).

As condições do tratamento térmico foram empiricamente definidas mediante testes e análises de termogravimetria. A cada tratamento, 3,00 g de RFS eram colocados em cadinhos de porcelana com tampa (modelo A-45) e tratados em atmosfera de ar em uma mufla EDG 7000 acoplada a um controlador de aquecimento EDG EDGCON 3P. Nas condições definidas do tratamento, o material era aquecido da temperatura ambiente até 50°C a uma taxa de 10°C min⁻¹ e mantido nessa temperatura por 30 min, de forma a garantir que todo tratamento térmico realizado partisse de uma mesma temperatura. Depois, o material era aquecido dos 50 a 900°C

com uma taxa de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, permanecendo nessa temperatura por 300 min e então resfriando naturalmente de volta à temperatura ambiente.

3.3.2 Caracterizações da areia de fundição

Tanto a RFS quanto a PFS foram analisadas por XRD em um equipamento Bruker D8 advance 6000 empregando-se uma fonte $\text{Cu K}\alpha$, com filtro de níquel, emissão a $0,154\text{ nm}$, passo angular de $0,02^{\circ}$, 7 s de tempo de integração e varredura de 5 a 100° .

As análises de espalhamento Raman foram realizadas em um espectrômetro WITec Alpha 300-RA com fonte de comprimento de onda variável de 532 a 785 nm. As análises de Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês, Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) foram realizadas em um espectrômetro Bruker Equinox 55, equipado com acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR, do inglês, Attenuated Total Reflectance). As microscopias foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM, do inglês Field Emission Scanning Electron Microscope) acoplado a um detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS, do inglês, Energy Dispersive Spectroscopy) FEI QuantaTM 250 FEG model.

As análises termogravimétricas foram realizadas de 30 a 1.000°C em um equipamento Q50 V20.13 building 39 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas até 600°C em atmosfera de nitrogênio e depois foram aquecidas até 1.000°C em ar sintético. As análises de Fluorescência de Raios X (XRF, do inglês, X-ray Fluorescence Spectroscopy) foram realizadas em um equipamento MiniPaI4 da PANalytical. Os ensaios de determinação de área superficial específica por fisiossorção de nitrogênio com tratamento matemático de Brunauer, Emmett, Teller (BET) foram realizados em um equipamento Quantachrome NOVA 1000 versão 10.02. As amostras foram pré-processadas por tratamento térmico a 150°C e pressão reduzida (até $6\text{ }\mu\text{m Hg}$) por 3 h. As medidas foram feitas à temperatura do N_2 líquido, empregando-se o grafite como referência de densidade. Por fim, as análises de Potencial Zeta (ZP do inglês, Zeta Potential) foram realizadas com varredura de pH na faixa de 2,0 a 10 em um equipamento Anton Paar SurPASS 3.

3.3.3 Experimentos de fotodegradação

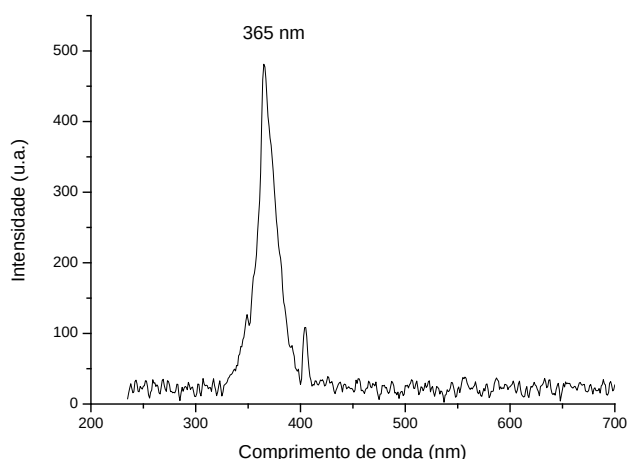
Para se estudar os parâmetros do processo de degradação do TBBPA pela FS, pelo processo foto-Fenton heterogêneo, bem como para se poder avaliar o efeito de distintas matrizes sobre esse processo, foi empregado um fotoreator em batelada mostrado na Figura 3.2a.

Dessa forma, TBBPA (Sigma-Aldrich, 99,99%) foi dissolvido em metanol (grau HPLC, Merck) para preparar uma solução estoque de concentração $100,00 \text{ mg L}^{-1}$. Para preparar as soluções de trabalho, diluiu-se a solução-estoque para $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ na matriz desejada, com um teor máximo de 0,1% de metanol. O pH foi ajustado com hidróxido de amônio (Synth, P.A.) ou ácido fórmico (Synth, P.A.).

Figura 3.2 – Aparato utilizado para os experimentos de fotodegradação: (a) reator de batelada construído no laboratório, contando com agitação magnética, circulação forçada de ar, borbulhamento de ar em solução e lâmpada de altura regulável; (b) espectro de emissão da lâmpada, medido com o dinodo do espectrorradiômetro Luzchem SPR-01 – 235-850 nm posicionado ortogonalmente à lâmpada a uma distância de 30 cm



(a)



(b)

Fonte: Adaptado de Xavier (2019).

Para o ensaio de degradação, 5,00 mg de RFS ou PFS foram adicionados a um béquer de 100 mL com 50,00 mL de solução de trabalho e manteve-se agitação magnética por 30 min no escuro, com borbulhamento de ar na solução com vazão aproximada de 270 mL min^{-1} . Após esse período, um volume específico de solução de peróxido de hidrogênio (Êxodo Científica, $11,006 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionado e ligou-se uma lâmpada fluorescente negra Empalux (25 W), situada a 15 cm do topo da solução por 15 min. A temperatura do ambiente foi controlada pelo controle térmico da sala ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), sendo que o reator conta com recirculação forçada de ar. Destaca-se ainda que concentrações de catalisador e o tempo de adsorção foram determinados

por testes prévios de adsorção em pH natural da água ultrapura utilizada (pH = 5,7). A vazão de ar borbulhado e a temperatura de reação foram escolhidos de forma arbitrária.

Após o período de irradiação, as soluções eram filtradas a vácuo em membranas de acetato de celulose 0,45 μm de diâmetro de poro (Unifil) e extraídas conforme descrito em maiores detalhes no Capítulo 2. A saber, 5,00 mL de solução filtrada eram colocados em tubos de centrífuga cônicos, de polipropileno, com tampa rosqueável, de 15 mL (Olen, Brasil), aos quais se adicionavam 125 μL de clorofórmio e 100 μL de etanol; agitava-se por 1,5 min em vórtex, centrifugação por 5 min, secagem à temperatura ambiente (20°C) e ressuspensão em 75 μL de etanol. Os extratos eram acondicionados em redutores de volume com fundo cônico e molas de polipropileno, de 150 μL de (Uniglass, Brasil), dentro de vials âmbar de 1,5 mL (Uniglass, Brasil) com tampas de septo pré-cortado. Essas amostras eram mantidas seladas com Parafilm[®] em freezer a - 20°C até o momento da análise.

Como descrito no Capítulo 2, as análises foram conduzidas em um cromatógrafo para UHPLC modelo Acquity UPLC (Waters Corporation, USA), composto por uma bomba binária de fase móvel, um injetor automático e um forno para acondicionamento da coluna cromatográfica e loop de injeção de 10 μL . Utilizou-se um espectrômetro de massas modelo XEVO TQ MS (Waters Corporation), com analisador de triplo quadrupolo e fonte de ionização de eletropulverização, (ESI, do inglês, ElectroSpray Ionization). O software empregado para aquisição e processamento dos dados foi o Masslynx, versão 4.2 (2018, Waters Inc.).

A cromatografia foi realizada em modo reverso de eluição, conforme o método qualificado, empregando-se uma coluna Agilent Pore shell EC-C18 (150 $\times$ 4,6 mm, 2,7 μm), com volume de injeção de 3,75 μL , e fase móvel composta de água (A) e MeOH (B), com o seguinte gradiente de eluição: 0-1 min – 90% A; 3-8 min – 0% A; 9-14 min – 90% A (retorno à condição inicial e estabilização), com vazão constante de 0,4 mL min⁻¹. Durante as análises, a coluna foi mantida a 40°C e o injetor a 15°C.

O espectrômetro de massas, por sua vez, foi operado com o ESI em modo negativo de ionização, voltagem do capilar de 3 kV, temperatura de dessolvatação de 400°C e vazão do gás de dessolvatação de 800 L h⁻¹. Foi empregado o modo de aquisição MRM (do inglês, Multiple Reactions Monitoring) para as transições: (i) Quantificação: 542,7 $\rightarrow$ 81 (dwell time: 0,203 s; energia do cone: 50 V; energia de colisão: 50 V) e (ii) Confirmação: 542,7 $\rightarrow$ 419,7 (dwell time: 0,203 s; energia do cone: 50 V; energia de colisão: 40 V).

Para o estudo das condições ideais de fotodegradação, empregou-se como matriz uma solução 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de TBBPA em água ultrapura. Realizou-se um planejamento fatorial 2³

completo inicial com réplicas em todos os pontos de forma aleatória, para mitigar efeitos de erros sistemáticos. Foram avaliados como fatores o tipo de areia (RFS ou PFS), o pH (4,0 e 6,0) do meio e a concentração de peróxido de hidrogênio, baseadas parcialmente nas proporções estudadas por Mantilla (2019). A Tabela 3.1 apresenta a matriz experimental, sendo os cálculos realizados com auxílio do software StatSoft Statistica v. 12 e o erro experimental calculado com a Equação 2.2, mostrada no Capítulo 2.

Tabela 3.1 – Matriz de experimentos do planejamento fatorial 2^3 completo com réplicas em todos os pontos para a degradação do TBBPA (50 mL, $100 \mu\text{g L}^{-1}$) em água ultrapura pelo processo foto-Fenton em batelada empregando-se areia de fundição (100 mg L^{-1}), borbulhamento de ar (270 mL min^{-1}) e irradiação (15 min) com luz negra (24 W) após 30 min de adsorção no escuro

Fator	Código	Níveis	
		Baixo (−1)	Alto (+1)
pH	x_1	4,0	6,0
$[\text{H}_2\text{O}_2] / \mu\text{mol L}^{-1}$	x_2	157	313
Tipo de areia	x_3	Bruta	Purificada

Experimento	x_1 pH	x_2 $[\text{H}_2\text{O}_2] / \mu\text{mol L}^{-1}$	x_3 Tipo de areia
8	+1	+1	+1
3	−1	+1	−1
11	−1	+1	−1
4	+1	+1	−1
10	+1	−1	−1
5	−1	−1	+1
16	+1	+1	+1
2	+1	−1	−1
7	−1	+1	+1
6	+1	−1	+1
9	−1	−1	−1
14	+1	−1	+1
1	−1	−1	−1
15	−1	+1	+1
12	+1	+1	−1
13	−1	−1	+1

Fonte: Autoria própria.

Após esses experimentos, fixou-se como melhores condições experimentais possíveis: 50 mL de solução de TBBPA ($100 \mu\text{g L}^{-1}$, 0,1% em volume de MeOH), empregando-se PFS (100 mg L^{-1}), $313 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , borbulhamento de ar (270 mL min^{-1}), pH 6,0 e irradiação por 15 min com luz negra (24 W) após 30 min de adsorção no escuro.

3.3.4 Estudo cinético de degradação em amostras ambientais

O estudo cinético foi realizado com quatro tipos de amostras: água ultrapura, água de abastecimento (pH 5,2 – 5,5), e com amostras oriundas da coluna d'água da malha hídrica de São Carlos/SP, com soluções preparadas com partes iguais das amostras coletadas em dezembro de 2021 e março e julho de 2022, da região próxima à nascente do córrego do Espreado (21°59'4.01"S; 47°52'32.29"O) e da Jusante da ETE (22° 1'13.82"S; 47°54'48.59"O), que foram filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 µm de diâmetro de poro (Unifil) e tiveram seu pH ajustado com hidróxido de amônio (Synth, P.A.) ou ácido fórmico (Synth, P.A.) para 6,0. Imediatamente antes do início dos experimentos, essas soluções foram fortificadas com TBBPA (Sigma-Aldrich, 99,99%) dissolvido em metanol (grau HPLC, Merck) para uma concentração de 100 µg L⁻¹ e limite de teor metanólico de 0,1%.

Foram realizados ensaios em triplicata para cada matriz, adotando-se como condições de extração as melhores condições descritas no item 3.4.3: 50 mL de solução de TBBPA (100 µg L⁻¹), empregando-se PFS (100 mg L⁻¹), borbulhamento de ar (270 mL min⁻¹), pH 6,0 e irradiação em tempos variados com luz negra (24 W) após 30 min de adsorção no escuro. Avaliaram-se os tempos 0 (apenas adsorção no escuro), 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15 min de reação.

Ao final de cada experimento, as soluções foram imediatamente filtradas e extraídas e armazenadas, conforme descrito no item 3.4.3, e analisadas posteriormente por LC-MS/MS, com usual.

Avaliou-se também a cinética de lixiviação de íons ferro e alumínio da FS, a partir da solução filtrada ao final de cada experimento. Para tanto, empregou-se um espectrômetro de absorção atômica com chama Perkin Elmer PINAACLE 900T, empregando-se os comprimentos de onda de 248,33 nm para o ferro, em atmosfera de ar e acetileno, e 309,27 nm para o alumínio, em atmosfera de acetileno e óxido nitroso.

Avaliou-se também o teor de carbono orgânico total ao longo da cinética por meio de um analisador de carbono Sievers InnovOx General Electric Company, que opera por oxidação supercrítica, injetando-se diretamente as amostras coletadas após filtração do catalisador.

As concentrações residuais de H₂O₂, medidas espectrofotometricamente (Nogueira et al., 2005), não puderam ser determinadas, pois as concentrações iniciais de H₂O₂ já eram 1.000 vezes inferiores ao limite de quantificação. Dessa forma, elas foram consideradas desprezíveis (Silva; Sabogal-Paz, 2022).

3.3.5 Estudo dos radicais envolvidos na reação, identificação dos potenciais produtos de degradação e estimativa de sua ecotoxicidade

A identificação dos produtos de degradação foi realizada por meio do mesmo instrumento que se realizou as quantificações, com condições similares: A cromatografia foi realizada em modo reverso de eluição, empregando-se uma coluna Agilent Pore shell EC-C18 (150 × 4,6 mm, 2,7 µm), volume de injeção 3,75 µL, e fase móvel composta de água (A) e MeOH (B), modo isocrático 70% em volume de B, com vazão constante de 0,4 mL min⁻¹. Durante as análises, a coluna foi mantida a 40°C e o injetor a 15°C, como usual.

Já o espectrômetro de massas, por sua vez, foi operado com o ESI em modo negativo de ionização, voltagem do capilar de 3 kV, temperatura de dessolvatação de 400°C e vazão do gás de dessolvatação de 800 L h⁻¹ em modo full scan de relação massa carga 50 a 1500.

Para avaliar o mecanismo de oxidação, foi realizado um ensaio com sequestrantes, como proposto por Wang et al. (2019), no qual, empregando-se água ultrapura como modelo, um ensaio de degradação em triplicata foi realizado com 15 min de irradiação, com adição de um sequestrante (2,0 mmol L⁻¹, no reator) simultânea à do peróxido de hidrogênio, conforme a Tabela 3.4.

Tabela 3.2 – Sequestrantes empregados na elucidação mecanística da degradação do TBBPA pelo processo foto-Fenton heterogêneo empregando-se areia de fundição como catalisador

Sequestrante	Sigla	Espécie inibida
propan-2-ol	IPA	radical hidroxila (•OH)
benzoquin-1,4-ona	BQ	radical superóxido (O ₂ • ⁻)
Iodeto de potássio	KI	buracos na banda de valência (h _{BV} ⁺)

Fonte: Autoria própria.

As ecotoxicidades dos produtos identificados foram estimadas *in silico*, por meio do freeware Ecological Structure-Activity Relationships (ECOSAR) 2.2 do EPA, disponível em: <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/ecological-structure-activity-relationships-ecosar-predictive-model>. Por fim, calculou-se o Eco Score do tratamento, para avaliar se o mesmo pode de fato ser considerado sustentável.

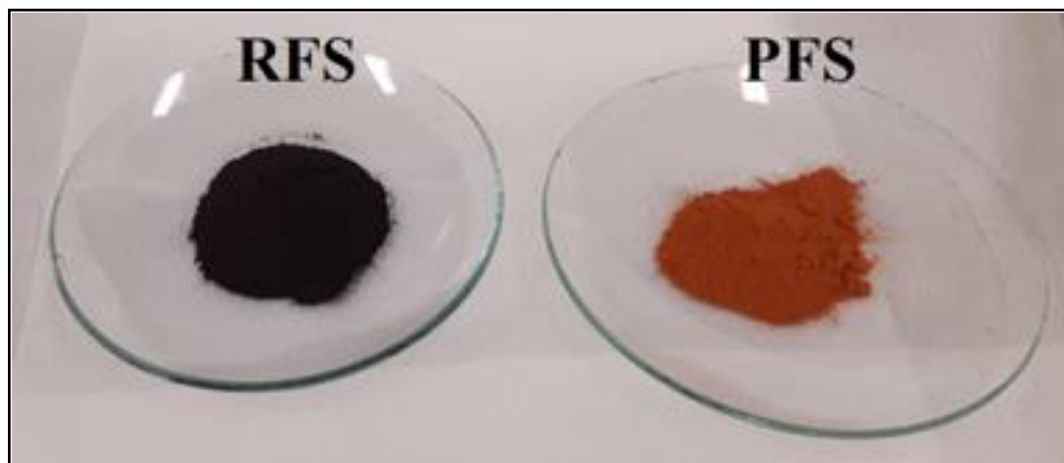
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Tratamento e caracterizações da areia de fundição

A FS utilizada, como mencionado no item 3.3.1, foi obtida da Tecumseh, São Carlos/SP, e sabidamente não possuía aglutinantes de resina fenólica, empregando-se em seu lugar carvão e argila.

Para purificar os componentes cerâmicos e avaliar a necessidade de um tratamento prévio, a matéria-prima foi tratada termicamente a 900°C por 6 h em ar atmosférico. Essa temperatura e tempos foram escolhidos para garantir a remoção completa do ligante, e foram determinadas por testes realizados no grupo de Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos, do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC). Ambos os materiais (RFS e PFS, Figura 3.3) foram caracterizados.

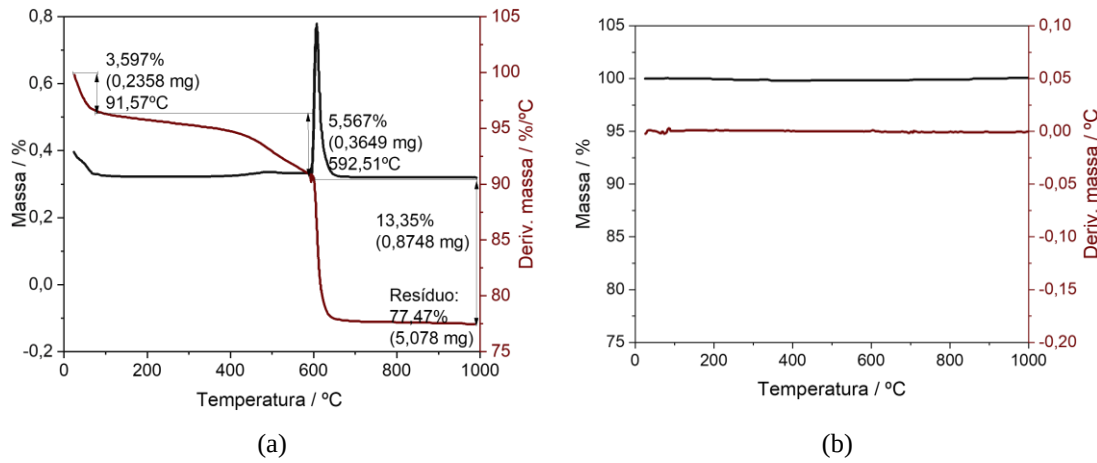
Figura 3.3 – Registro fotográfico da areia de fundição antes e após o tratamento térmico de purificação



Fonte: Autoria própria.

A Figura 3.4 apresenta as curvas termogravimétricas da RFS e PFS. A matéria-prima perdeu aproximadamente 19% de sua massa inicial, o que foi atribuído à eliminação dos componentes não cerâmicos do aglutinante. A Tabela 3.5 contém os resultados da análise de XRF (Figura 3.5). A Figura 3.6 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (FSEM). As RFS/PFS são compostas principalmente por: 61,7/65,4% de SiO_2 , 14,2/14,3% de Al_2O_3 e 8,0/8,7% de Fe_2O_3 , respectivamente.

Figura 3.4 – Curvas da análise termogravimétrica realizada entre 30 e 1.000°C. Amostras aquecidas até 600°C em atmosfera de nitrogênio e de 600 até 1.000°C em ar sintético: (a) RFS; (b) PFS



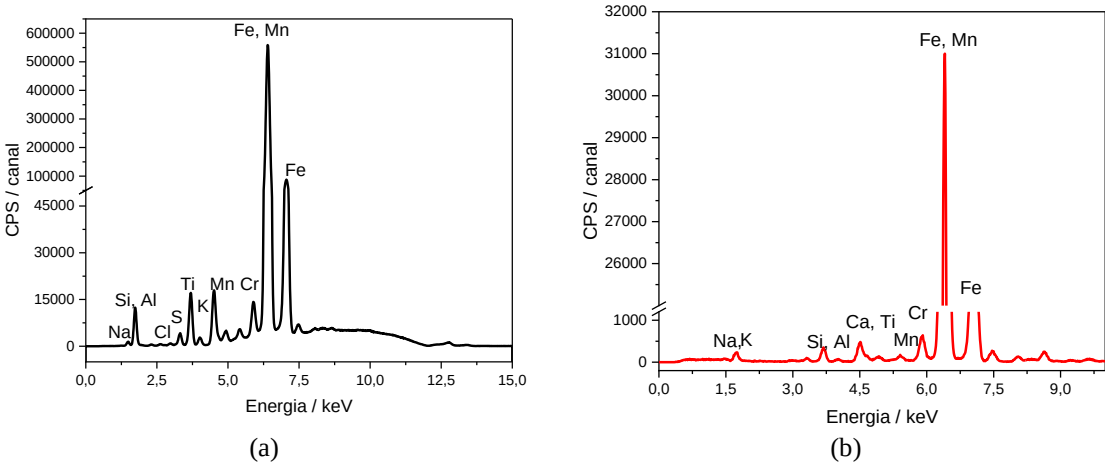
Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

Tabela 3.3 – Resultados de composição elemental percentual relativa estimada por Fluorescência de raios-X (XRF) para areia de fundição bruta e purificada

Areia de fundição bruta (RFS)				Areia de fundição purificada (PFS)			
Elementos	Massa %	Óxidos	Massa %	Elementos	Massa %	Óxidos	Massa %
Na	8,502	Na ₂ O	8,014	Na	15,037	Na ₂ O	14,332
Al	12,615	Al ₂ O ₃	14,273	Al	12,293	Al ₂ O ₃	13,738
Si	57,708	SiO ₂	65,377	Si	54,633	SiO ₂	61,677
S	0,899	SO ₃	0,992	S	—	—	—
Cl	0,613	Cl	0,271	Cl	—	—	—
K	0,663	K ₂ O	0,347	K	0,700	K ₂ O	0,369
Ca	1,905	CaO	1,138	Ca	1,737	CaO	1,046
Ti	1,006	TiO ₂	0,698	Ti	0,936	TiO ₂	0,655
Cr	0,101	Cr ₂ O ₃	0,060	Cr	0,089	Cr ₂ O ₃	0,054
Mn	0,312	MnO	0,159	Mn	0,325	MnO	0,167
Fe	15,677	Fe ₂ O ₃	8,670	Fe	14,250	Fe ₂ O ₃	7,962

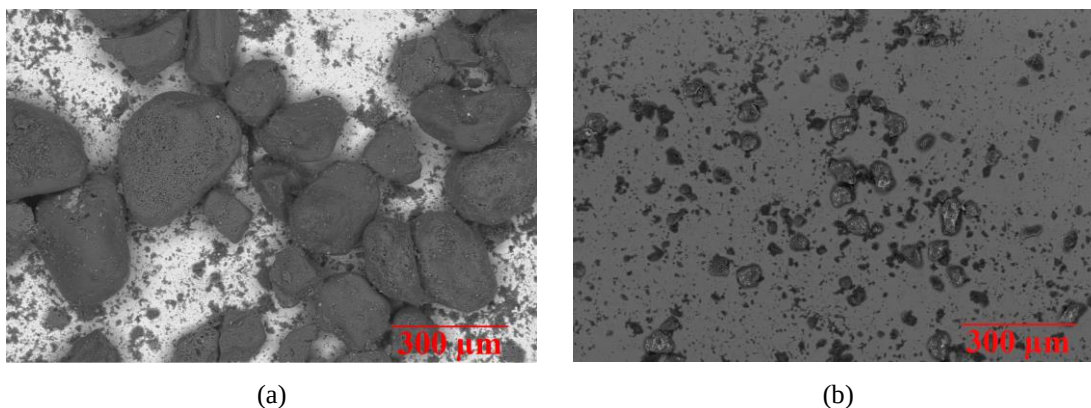
Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

Figura 3.5 – Espectros de fluorescência de raios-X obtidos na análise direta de FS: (a) RFS e (b) PFS



Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

Figura 3.6 – Fotomicrografia FSEM (20,0 kV, magnificação 300 x), suporte de cobre com fita de carbono: (a) RFS e (b) PFS



Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

Na Figura 3.6, pode-se notar que o tratamento térmico diminuiu o tamanho médio das partículas. Essa redução pode modificar tanto as propriedades fotoquímicas quanto as eletroquímicas do material, aumentando a disponibilidade de sítios ativos para as reações. Os resultados da Tabela 3.5 mostram que as espécies cloradas e sulfuradas foram eliminadas, enquanto os demais elementos foram preservados.

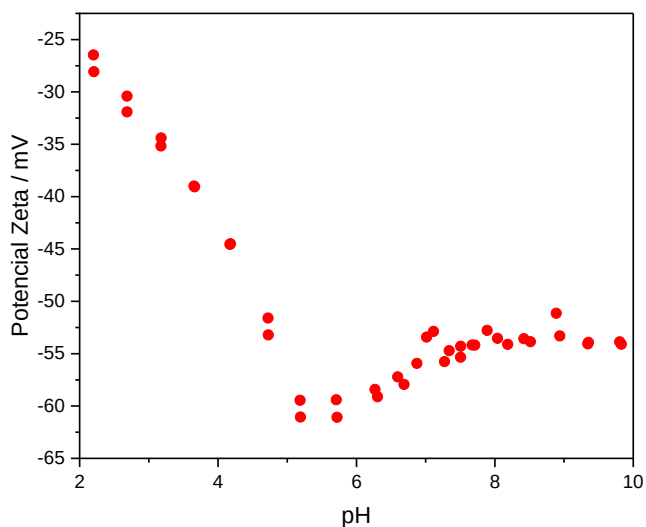
A redução no tamanho de partícula impactou na área superficial específica do material, conforme a Tabela 3.6, em que se pode perceber um aumento de aproximadamente 5,5 vezes, apesar de o impacto sobre a porosidade do material ser de menor magnitude. A PFS pode ser estabilizada em suspensão tempo o suficiente para medidas de ZP (Figura 3.7), algo que não pode ser feito para RFS, notando-se que o perfil de carga do material é sempre negativo, não importando a faixa de pH selecionado.

Tabela 3.4 – Resultados obtidos para Análise de Área Superficial Específica por meio de fisiossorção de nitrogênio e modelagem BET (Brunauer, Emmett, Teller). Pré-processamento por tratamento térmico a 150°C e pressão reduzida (até 6 $\mu\text{m Hg}$) por 3 h, medidas a temperatura do N_2 líquido, empregando-se o grafite como referência de densidade

Amostra	Área Superficial Específica / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Diâmetro médio de poro / nm
Areia de fundição bruta (RFS)	4,976	3,169
Areia de fundição purificada (PFS)	27,49	5,439

Fonte: Autoria própria.

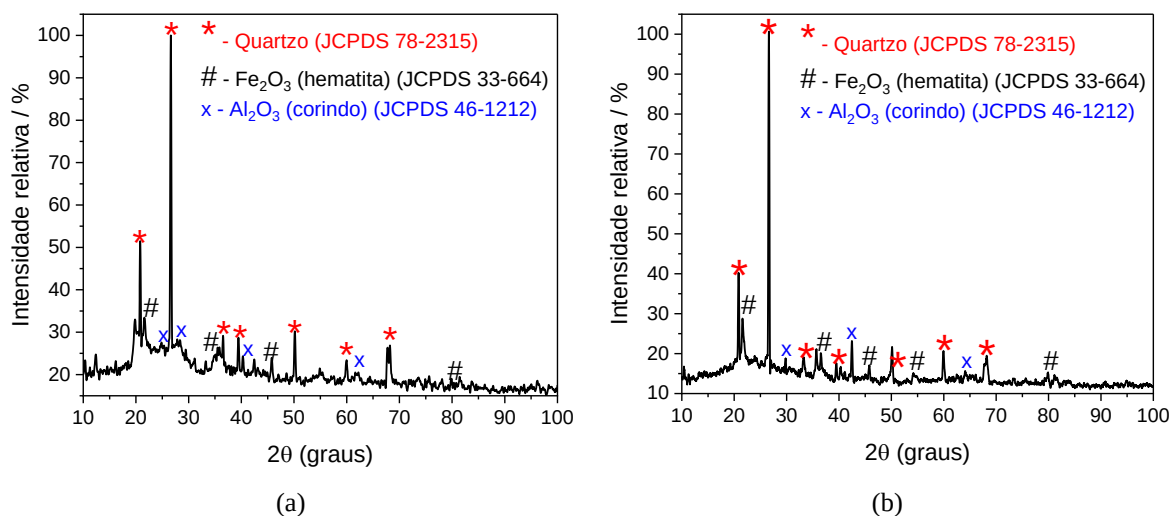
Figura 3.7 – Perfil de potencial zeta vs. pH obtido para a PFS na faixa de estabilidade do material



Fonte: Autoria própria.

Os perfis de difração da Figura 3.8 mostram os sinais intensos e característicos do quartzo (JCPDS 78-2315), principal componente desses materiais, conforme esperado pelos resultados da Tabela 3.5. Também é possível se observar sinais menos intensos atribuídos à hematita (JCPDS 33-664) e corindo (JCPDS 46-1212). Embora a intensidade dos sinais tenha aumentado após o tratamento térmico, o que indica maior cristalinidade, não são sugeridas mudanças na identidade química dos componentes, significando que mudanças na atividade catalítica desses materiais não poderiam estar associadas a mudanças em sua estrutura cristalina.

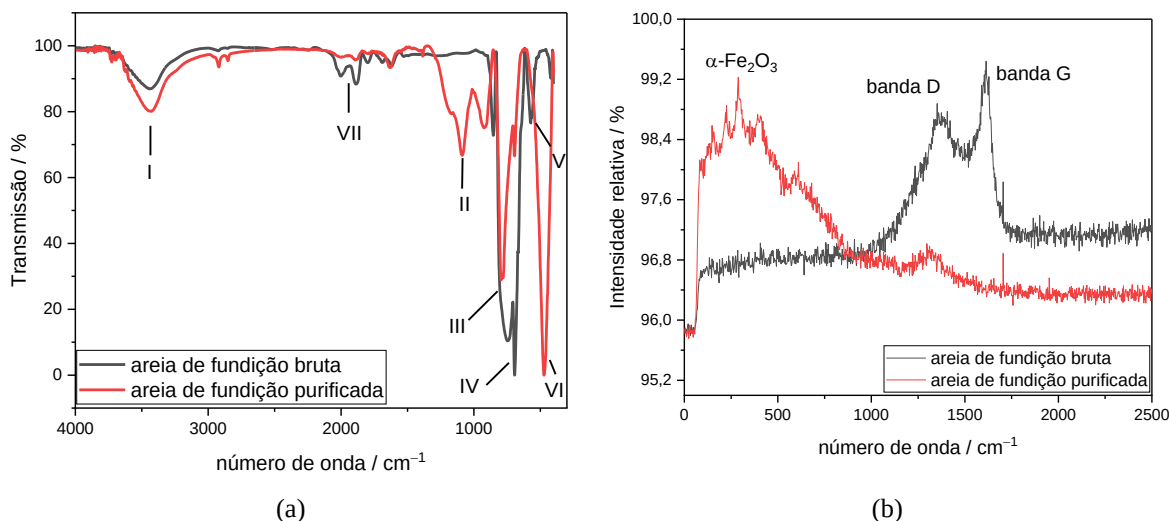
Figura 3.8 – Difratomogramas de raios X obtidos utilizando-se uma fonte Cu K α com filtro de níquel, emissão em 0,154 nm, passo angular de 0,02°, tempo de integração de 7 s, varredura de 10 a 100° para: (a) RFS (contagem máxima = 710) e (b) PFS (contagem máxima 1043)



Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

Além disso, é possível se observar a fração carbonácea do aglutinante da matéria-prima por meio da Figura 3.9, que mostra os espectros das análises de FTIR e espalhamento Raman. Os espectros de FTIR mostraram basicamente os mesmos sinais para ambos os materiais (I = 3.428 cm^{-1} , estiramento -OH ; II = 1.083 cm^{-1} , estiramento Al-O ; III = 962 cm^{-1} , torção Si-OH ; IV = 800 cm^{-1} , estiramento linear simétrico O-Si-O e O-Fe-Si ; V = 579 cm^{-1} , vibrações Fe-O ; VI = 461 cm^{-1} , torção Si-O-Si). A RFS também apresentou um sinal em VII = 1.885 cm^{-1} , atribuído aos estiramentos C=C e C=O (Quy et al., 2013; Xu et al., 2013). Por outro lado, os sinais Raman para a PFS ($225, 294, 413$ e 1.310 cm^{-1}) foram associados à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, os quais não foram observados na RFS (os sinais intensos em 1.370 e 1.625 cm^{-1} estão associadas às bandas D e G de carbono amorfo (Hu et al., 2015; Thapliyal et al. 2022)).

Figura 3.9 – Espectros de RFS e PFS: (a) FTIR e (b) Espalhamento Raman



Codificação: I = estiramento -OH ; II = estiramento linear assimétrico Si-O ; III = torção Si-OH ; IV = estiramento linear simétrico de O-Si-O e Fe-O-Si ; V = vibrações Fe-O ; VI = torção Si-O-Si ; VII = estiramentos C=C e C=O

Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

Por essas análises, foi possível perceber que a matéria-prima é composta principalmente por SiO_2 (quartzo) impregnado de óxidos de alumínio e óxidos de ferro, sendo estes últimos os prováveis responsáveis pelas propriedades foto e eletrocatalíticas do material, de acordo com o que é relatado para as reações de evolução de hidrogênio (HER) e redução de nitrogênio (NRR). Apesar de a atividade ser supostamente baixa, ela é aumentada pela presença de outros óxidos metálicos no meio (Gidi et al., 2019; Yang et al., 2019; Lu; Se-Punaru, 2020; Tung et al., 2022) e um par redox viável para reações do tipo Fenton (Jain et al., 2018, Liu; Zhao; Wang, 2021;

Ribeiro, Nunes, 2021). O tratamento térmico não alterou as identidades químicas dos compostos, embora tenha reduzido significativamente o tamanho das partículas, aumentando a área superficial específica e os sinais característicos dos óxidos de ferro na espectroscopia Raman.

3.4.2 Experimentos de fotodegradação

Inicialmente, foram realizados ensaios a fim de se verificar a influência do reator e de processos não-fotoquímicos na remoção do TBBPA, de forma a não se superestimar a capacidade do processo foto-Fenton.

Para estudar-se a reação de foto-Fenton, optou-se pela faixa de pH de 4,0 a 6,0 — em parte por essa faixa de pH fornecer bons resultados na reação de foto-Fenton heterogêneo, segundo a literatura (Jain et al., 2018; Mantilla, 2019), e em parte pela faixa natural de pH das matrizes estudadas.

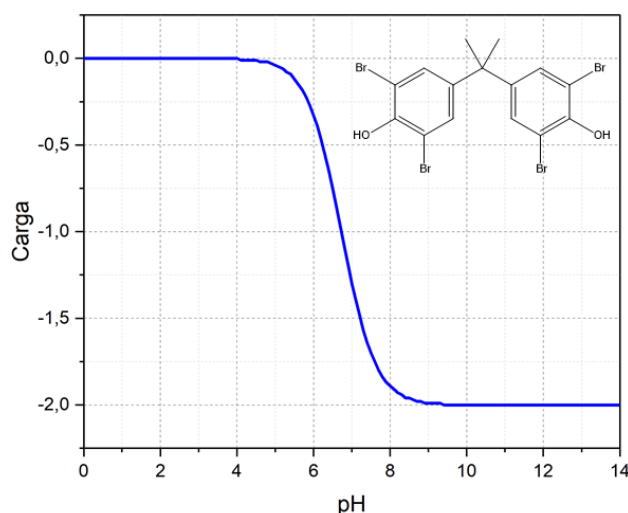
A água ultrapura apresentou pH natural entre 5,6 e 6,0, ao passo que a água de abastecimento apresentou pH entre 5,0 e 5,5. Como apontado no Capítulo 2, as amostras coletadas nos rios apresentavam pHs próximos à neutralidade. Dessa forma, o pH 6,0 é um pH de partida intermediário, que requer menor ajuste e permite que todas as matrizes partam do mesmo pH de tratamento. Nesse pH, o TBBPA apresenta uma leve carga negativa, conforme a Figura 3.10, o que levaria a uma certa repulsão pela areia de fundição purificada, que apresenta carga superficial negativa em toda a faixa de pH em que é estável.

Assim, para os testes de branco do reator, além do pH 6,0, empregou-se PFS (100 mg L^{-1}), $240 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , borbulhamento de ar de 270 mL min^{-1} e temperatura de 25°C . Os resultados dos testes realizados são relatados na Figura 3.11, cujos dados se encontram na Tabela B1 do Apêndice B. Esses experimentos foram realizados com uma solução de água ultrapura de TBBPA (50 mL , $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $0,1\% \text{ MeOH}$).

Ressalta-se que a escolha dessas condições advém de questões operacionais: a concentração do catalisador representa um décimo da concentração testada que levou a 100% de adsorção, representando a menor massa que pôde ser pesada por diferença com segurança na balança GEHAKA AG 200 empregada. A concentração de peróxido de hidrogênio empregada foi próxima do ponto médio dos níveis testados, a vazão de ar foi escolhida de forma a não provocar ejeção de solução ou evaporação expressiva da mesma, a temperatura de trabalho foi

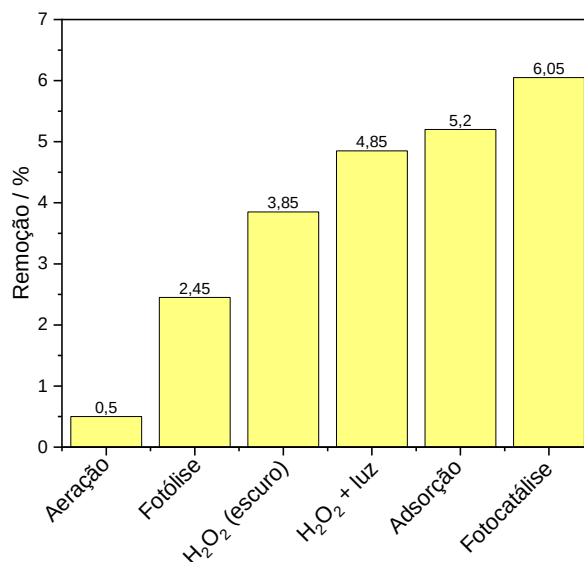
escolhida pela simplicidade de climatizar o ambiente e a escolha da PFS se deu pela sua elevada área superficial específica.

Figura 3.10 – Perfil de carga formal do retardante de chamas 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A (TBBPA) de acordo com o pH do meio



Fonte: Adaptado de CHEMICALIZE ([busca por: 3,3',5,5'-tetrabromobisphenol A], [maio 2021], <http://chemicalize.com/>, desenvolvido por ChemAxon).

Figura 3.11 – Representação gráfica dos resultados de remoção nos experimentos preliminares para avaliação das condições de fotodegradação: PFS (100 mg L⁻¹), 240 µmol L⁻¹ de H₂O₂, borbulhamento de ar de 270 mL min⁻¹, temperatura de 25°C, tempo de 1 h, luz negra Empalux 24 W a 15 cm do topo da solução de água ultrapura de TBBPA (50 mL, 100 µg L⁻¹, 0,1% metanol, em volume)



Experimentos Preliminares:

Aeração – somente ar

Fotólise – ar + luz negra

H₂O₂ (escuro) – H₂O₂ + ar

H₂O₂ + luz – H₂O₂ + ar + luz negra

Adsorção – PFS + ar

Fotocatálise – ar + luz negra + PFS

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 3.11, o experimento de fotocatalise foi precedido por um período de 30 min de adsorção no escuro, uma vez que se constatou que as áreas cromatográficas do TBBPA não variavam expressivamente após esse tempo. Nota-se que as remoções obtidas foram pequenas, de forma que qualquer remoção expressiva do TBBPA deve estar associada às reações de degradação pelo processo foto-Fenton.

Pôde-se então realizar o planejamento experimental fatorial 2^3 completo, com réplicas em todos os pontos e execução aleatória, para a minimização de erros sistemáticos, cujos resultados são mostrados na Tabela 3.7. As respectivas áreas cromatográficas estão na Tabela B2 do Apêndice B.

Tabela 3.5 – Matriz de experimentos do planejamento 2^3 com réplicas em todos os pontos para a degradação do TBBPA (50 mL, $100 \mu\text{g L}^{-1}$) em água ultrapura pelo processo foto-Fenton em batelada empregando-se areia de fundição (100 mg L^{-1}) como catalisador, borbulhamento de ar (270 mL min^{-1}) e irradiação por 15 min com luz negra (24 W) após 30 min de adsorção no escuro

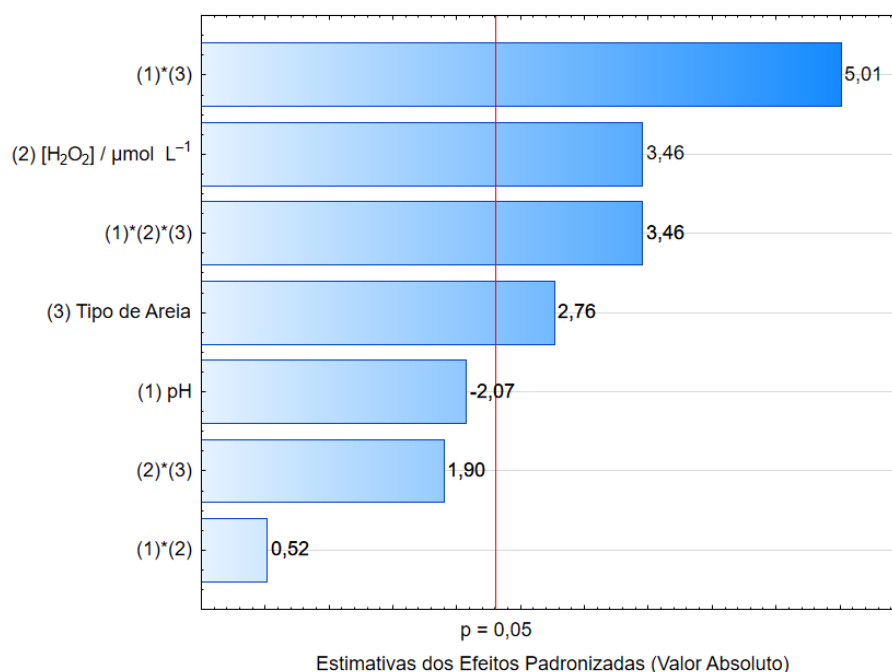
Fatores	Código	Níveis	
		Baixo (−1)	Alto (+1)
pH	x_1	4,0	6,0
$[\text{H}_2\text{O}_2] / \mu\text{mol L}^{-1}$	x_2	157	313
Tipo de areia	x_3	Bruta	Purificada

Experimento	x_1 pH	x_2 $[\text{H}_2\text{O}_2] / \mu\text{mol L}^{-1}$	x_3 Tipo de areia	Degradação / %
8	6,0	313	Purificada	99
3	4,0	313	Bruta	92
11	4,0	313	Bruta	92
4	6,0	313	Bruta	80
10	6,0	157	Bruta	82
5	4,0	157	Purificada	86
16	6,0	313	Purificada	94
2	6,0	157	Bruta	77
7	4,0	313	Purificada	88
6	6,0	157	Purificada	81
9	4,0	157	Bruta	88
14	6,0	157	Purificada	85
1	4,0	157	Bruta	83
15	4,0	313	Purificada	85
12	6,0	313	Bruta	75
13	4,0	157	Purificada	83

Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados da Tabela 3.7, com o auxílio do software StatSoft Statistica v. 12, estudaram-se os efeitos dos fatores (e das interações entre eles). A Figura 3.12 apresenta o respectivo gráfico de Pareto. Observa-se que os efeitos dos fatores $[H_2O_2]$ e Tipo de Areia sobre a resposta (degradação) foram estatisticamente significativos, com 95% de confiança, dentro da faixa estudada; o mesmo se pode dizer da interação de segunda ordem entre os fatores pH e Tipo de Areia, (1)*(3), e da interação de terceira ordem entre os três fatores, (1)*(2)*(3). Pode-se afirmar isso porque as barras correspondentes ultrapassaram a linha $p = 0,05$, ou seja, 95% de confiança. Mais ainda, verifica-se que os sinais algébricos desses quatro efeitos são positivos. Isso quer dizer que a degradação é diretamente proporcional à $[H_2O_2]$ (dentro da faixa estudada) e é maior com a PFS do que com a RFS.

Figura 3.12 – Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial 2^3 completo, com réplicas em todos os pontos, para avaliação dos fatores da degradação do TBBPA em água ultrapura pelo processo foto-Fenton heterogêneo, empregando-se areia de fundição como fonte de ferro



Fonte: Autoria própria.

Outra informação importante é que o maior efeito sobre a degradação é exercido pela interação entre o pH e o tipo de areia de fundição. Como o fator pH, isoladamente, não teve um efeito significativo sobre a degradação, é de se esperar que a RPS e a PFS tenham comportamentos bem distintos. Além disso, como esse efeito é positivo, além da degradação ser maior com a PFS, ela também aumenta com o aumento do pH (novamente dentro da faixa estudada).

Assim, o polinômio (modelo) que melhor se ajustou aos dados experimentais é o mostrado pela Equação 3.23. O erro-padrão dos coeficientes é $\pm 0,723490$. O erro experimental calculado (Equação 2.2) foi de 2,9%, que pode ser considerado baixo dado o número de etapas que o experimento possui até apresentar seus resultados.

$$\text{Degradação (\%)} = 85,625 - 1,50x_1 + 2,50x_2 + 2,00x_3 + 3,625x_1x_3 + 2,50x_1x_2x_3 \quad (3.23)$$

Realizou-se, então, uma análise de variância (ANOVA, Tabela 3.8) para se verificar a significância estatística do modelo e se havia alguma falta de ajuste, comparando-se as estatísticas F calculadas a partir da ANOVA e os valores críticos tabelados. Como $MQ_R/MQ_r(7,70) > F_{(0,05;6;9)}(3,37)$, pode-se dizer que o modelo é estatisticamente significativo; porém ele não é preditivo, caso no qual seria necessário que o valor F calculado fosse, pelo menos, dez vezes maior do que o tabelado. Como também $MQ_{faj}/MQ_{ep}(3,88) < F_{(0,05;2;8)}(5,31)$, não há falta de ajuste (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

Outro fato digno de nota é a natureza dos resíduos deixados pelo modelo. Analisando-se as somas quadráticas, percebe-se que aproximadamente 75% dos resíduos são devidos ao erro puro, que é o erro inerente à aleatoriedade do sistema estudado, do qual não se tem controle. Isso provavelmente é o reflexo dos erros aleatórios acumulados ao longo das várias operações necessárias para se atingir o resultado.

A alta aleatoriedade do sistema faz com que o máximo coeficiente de determinação (R^2) passível de ser obtido seja 0,8901 (menor do que o valor máximo teórico de 1,00). Sendo assim, o valor do R^2 calculado para o modelo da Equação 3.23 (0,7940) demonstra que, dentro do possível, o modelo se ajusta bem aos dados experimentais. De fato, como já foi dito, não houve falta de ajuste.

Tabela 3.6 – Tabela ANOVA para verificar o ajuste do modelo aos dados do planejamento 2^3 completo, com réplicas em todos os pontos, empregado para avaliar os fatores na fotodegradação do TBBPA em água ultrapura por foto-Fenton heterogêneo, empregando-se areia de fundição como fonte de ferro

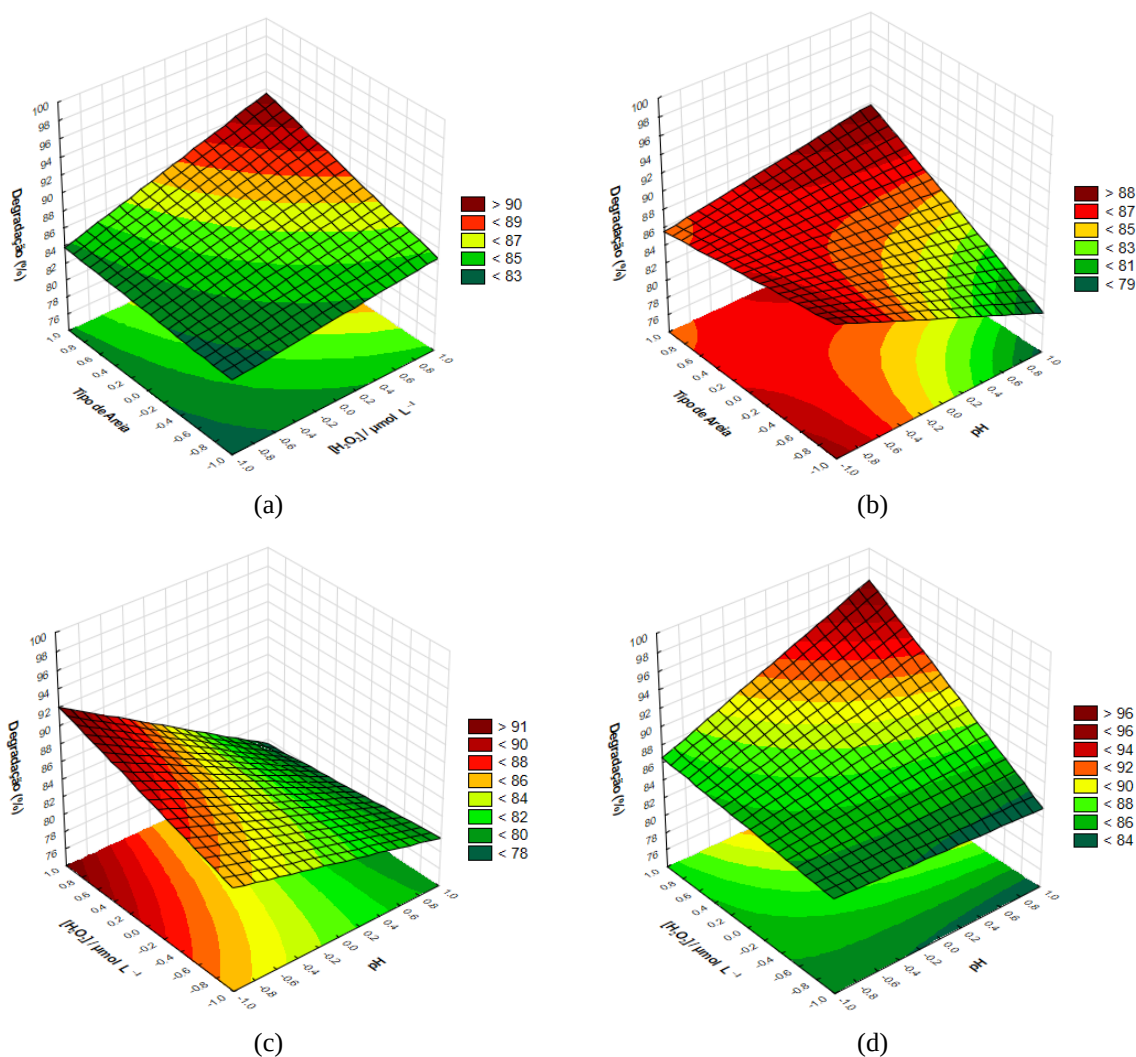
Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Valor F	p-valor
Regressão (R)	510,25	6	85,04	7,70	0,0318
Resíduos (r)	99,50	9	11,05		
Falta de ajuste (faj)	32,50	1	32,50	3,88	0,0086
Erro puro (ep)	67,00	8	8,38		
Total	609,75	15			
R^2 calculado	0,7940				
R^2 máximo	0,8901				

Fonte: Autoria própria.

A Figura 3.13 apresenta as superfícies de resposta referentes ao modelo (Equação 3.23). Como se têm três fatores e a variável-resposta, as superfícies são quadridimensionais. Assim, em cada uma delas, um dos fatores foi fixado, de forma a se reduzir a dimensionalidade e permitir uma representação das superfícies, agora tridimensionais. Nas superfícies das Figuras 3.13a e 3.13b, fixou-se o pH e a $[H_2O_2]$ no nível médio da faixa estudada ($x_1 = 0$ e $x_2 = 0$), respectivamente. Como não existe nível 0 para o fator Tipo de Areia (pois se trata de uma variável qualitativa), na superfície da Figura 3.13c, fixou-se $x_3 = -1$, o que corresponde à RFS; na 3.13d, $x_3 = +1$ (PFS).

Figura 3.13 – Superfícies de resposta resultantes do planejamento fatorial 2^3 completo, com réplicas em todos os pontos, para a avaliação dos fatores na degradação do TBBPA em água ultrapura pelo processo foto-Fenton heterogêneo, empregando-se areia de fundição como fonte de ferro:

(a) pH = 5,0 ($x_1 = 0$), (b) $[H_2O_2] = 235 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($x_2 = 0$), (c) RFS ($x_3 = -1$) e (d) PFS ($x_3 = +1$)



Fonte: Autoria própria.

A diferença de comportamento entre as superfícies das Figuras 3.13c e 3.13d (RFS e PFS, respectivamente) é provavelmente oriundo da exposição dos sítios ativos de ferro à reação redox, que ocorre muito mais efetivamente na PFS. Isso porque, conforme observado nos resultados de XRF (Tabela 3.5, Figura 3.5), FSEM (Figura 3.6), DRX (Figura 3.8) e BET (Tabela 3.6), a diferença entre esses dois materiais não está na identidade química dos componentes cerâmicos presentes, mas na área superficial específica, que se amplia pela eliminação do aglutinante carbonáceo, conforme indicado pela curva de termogravimetria (Figura 3.4) e espectroscopia de espalhamento Raman (Figura 3.9). Dessa forma, ao eliminarem-se os compostos carbonáceos, os óxidos de ferro que antes não tinham interface com a matriz a ser tratada, passam a estar disponíveis e passíveis de reagir com o H_2O_2 presente no meio.

As superfícies das Figuras 3.13a e 3.13b apontam a condição $x_1 = x_2 = x_3 = +1$ como a de maior degradação. Comparando-se a RFS com a PFS (Figuras 3.13c e 3.13d), verifica-se que se conseguem maiores degradações com a PFS. Como, nessas condições, a julgar pela Figura 3.13d, a degradação já se encontra próxima de 100%, decidiu-se interromper a rotina de otimização (metodologia de superfícies de resposta, item 2.1.5), pois quaisquer ganhos seriam marginais, não compensando o esforço experimental para consegui-los.

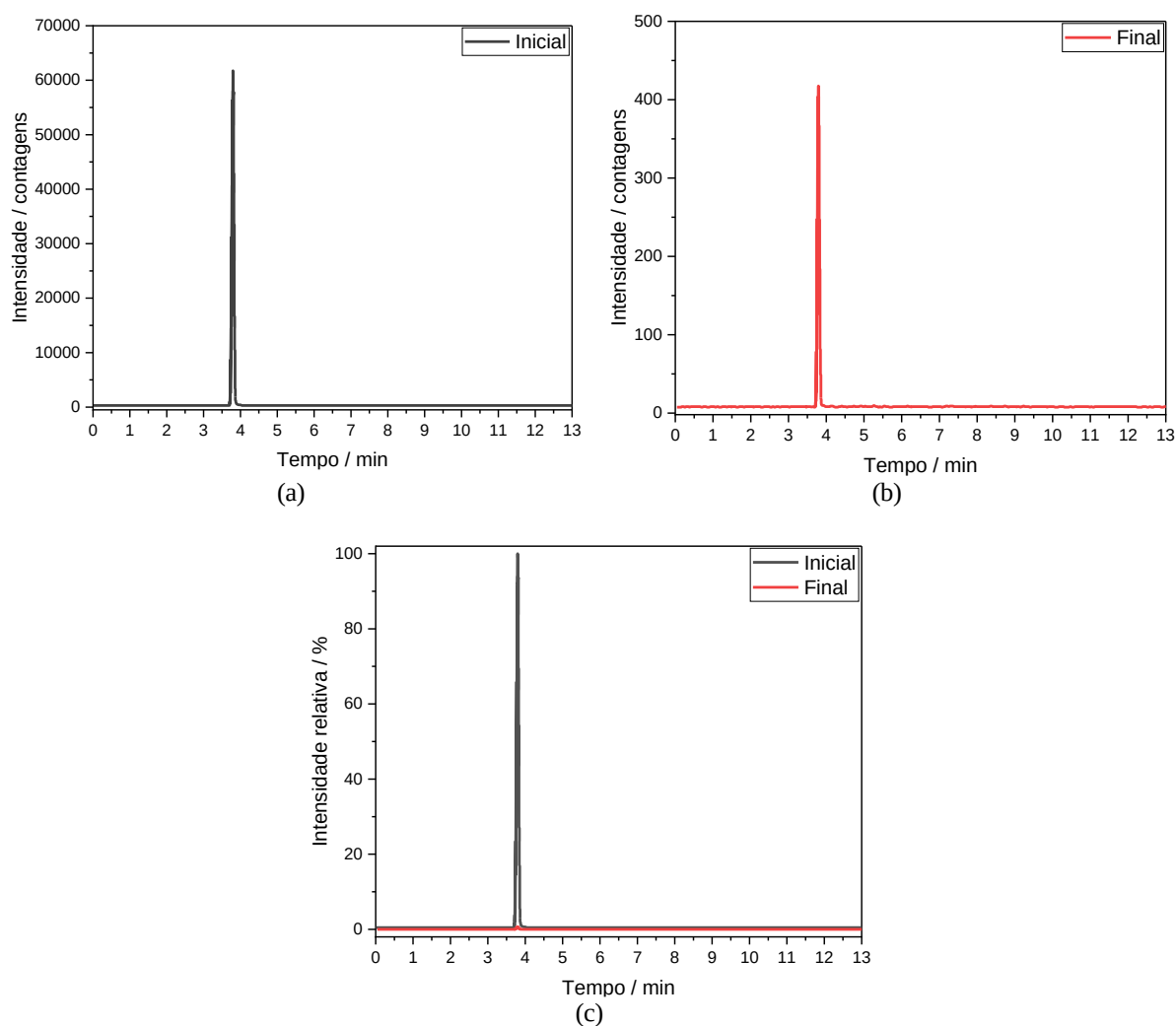
Sendo assim, tomaram-se as seguintes condições para a degradação do TBBPA pelo processo foto-Fenton: $\text{pH} = 6,0$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 313 \mu\text{mol L}^{-1}$; e Tipo de Areia = PFS. Nessas condições, o modelo (Equação 3.23) indica uma degradação de 94,75%. Porém, como o modelo não foi preditivo, foi necessário realizar experimentos adicionais para se confirmar esse valor. Mais duas degradações foram realizadas e, em média, atingiu-se 93,96%, um erro de menos do que 1% em relação ao estimado pelo modelo.

Por fim, as condições completas e otimizadas para a degradação do TBBPA foram:

- Modo de operação: reator em batelada;
- TBBPA em água ultrapura (50 mL , $100 \mu\text{g L}^{-1}$, 0,1% MeOH);
- $\text{pH} = 6,0$ (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio);
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 313 \mu\text{mol L}^{-1}$;
- Dosagem de catalisador: 100 mg L^{-1} de areia de fundição purificada (PFS);
- Borbulhamento de ar: 270 mL min^{-1} ;
- Temperatura = 25°C ;
- Tempo de irradiação: 15 min (precedidos por 30 min de agitação no escuro); e
- Irradiação: luz negra de 24 W (emissão centrada em 365 nm), posicionada 15 cm acima da superfície da solução.

A Figura 3.15 apresenta cromatogramas típicos obtidos durante um experimento de degradação do TBBPA nas condições otimizadas, observando-se que foi possível sua quase total degradação. Determinadas as condições experimentais, foi possível então se estudar o efeito de matrizes reais sobre o desempenho do método de tratamento.

Figura 3.14 – Resultados obtidos nas melhores condições de degradação do TBBPA: (a) Cromatograma antes da irradiação (Intensidade máxima de sinal: $6,18 \times 10^4$); (b) Cromatograma após a irradiação (Intensidade máxima de sinal: $4,17 \times 10^2$); e (c) Comparação entre os cromatogramas (Intensidade máxima de sinal: $6,18 \times 10^4$)



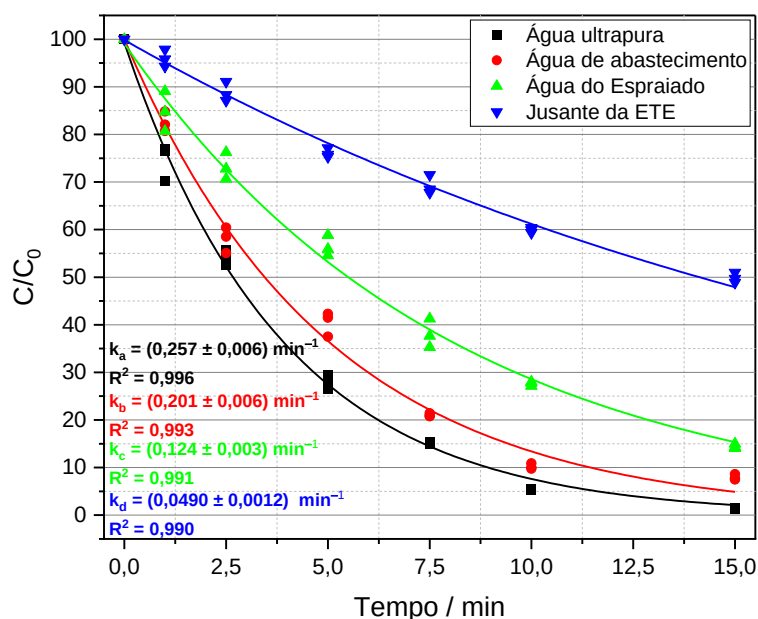
Fonte: Autoria própria.

3.4.3 Estudo cinético de degradação em amostras ambientais e avaliação de potenciais impactos secundários do tratamento

A Figura 3.19 apresenta os resultados obtidos no estudo cinético de degradação do TBBPA em diferentes matrizes aquosas. A Tabela B5 do Apêndice B contém os dados da Figura 3.19. Nota-se que a degradação seguiu um modelo de pseudo-primeira ordem para todas as matrizes, obtendo-se constantes cinéticas de $(0,257 \pm 0,006) \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,996$) para água ultrapura, $(0,201 \pm 0,006) \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,993$) para água de abastecimento, $(0,124 \pm 0,003) \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,991$) para água do córrego do Espraiado e $(0,0490 \pm 0,0012) \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,990$) para água a jusante da ETE.

Dessa forma, tem-se que, conforme se aumenta a complexidade da matriz em que se está degradando o TBBPA, mais lenta se torna a reação. Em relação à água ultrapura, a taxa de degradação foi, aproximadamente, 22, 52 e 81% menor na água de abastecimento, na água de nascente e na água a jusante da ETE, respectivamente. Tal comportamento pode ser atribuído ao sequestro de radicais por espécies solubilizadas, bem como à competição entre o TBBPA e a matéria orgânica solúvel nas reações radiculares de oxidação (Jain et al., 2018).

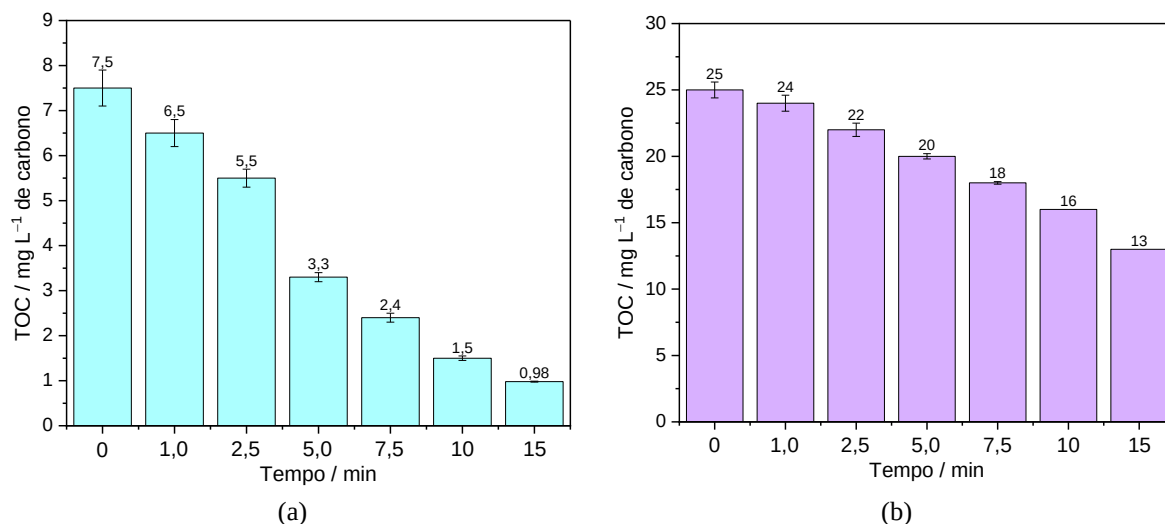
Figura 3.15 – Comportamento cinético (triplicatas autênticas) da degradação do TBBPA (50 mL, $100 \mu\text{g L}^{-1}$, 0,1% MeOH) em diferentes matrizes, em pH 6,0 (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio), empregando-se 100 mg L^{-1} de PFS e $313 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , borbulhamento de ar de 270 mL min^{-1} , 25°C , 30 min de agitação no escuro seguida de irradiação com uma lâmpada de luz negra 24 W a 15 cm do topo da solução



Fonte: Autoria própria.

A Figura 3.20 apresenta os resultados de remoção de carbono orgânico total das amostras de água do rio, descontados os $3,75 \text{ mg L}^{-1}$ de carbono relativos ao 0,1% de metanol da solução-estoque de TBBPA (valores na Tabela B6, Apêndice B). As análises não puderam ser realizadas na água de abastecimento e na água ultrapura, pois tinham menos do que $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de carbono orgânico dissolvido, concentrações abaixo do limite de quantificação do analisador. Nota-se que a jusante da ETE o teor de carbono inicial é mais do que três vezes o do Espreado, e que, ao final dos 15 min de degradação, a concentração de carbono final é mais do que dez vezes maior que a da região da nascente. Sendo assim, pode-se correlacionar essa competição com a perda da eficiência de degradação. Observa-se que a jusante da ETE, apenas metade do TBBPA inicial foi degradado, ficando clara a necessidade de, para esse tipo de matriz, aumentar-se a concentração de catalisador e peróxido de hidrogênio, mantendo-se a proporção entre eles. Em contrapartida, nas proximidades da nascente e na água de abastecimento, o tratamento apresentou remoções significativas do TBBPA e da matéria orgânica, mostrando-se promissor como tecnologia complementar de tratamento, pelo menos no que tange à taxa reacional.

Figura 3.16 – Resultados de carbono orgânico total obtidos após a degradação do TBBPA (50 mL , $100 \mu\text{g L}^{-1}$, 0,1% MeOH) em pH 6,0 (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio), empregando-se 100 mg L^{-1} de PFS e $313 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , borbulhamento de ar de 270 mL min^{-1} , 25°C , 30 min de agitação no escuro seguida de irradiação com uma lâmpada de luz negra 24 W a 15 cm do topo da solução, descontados $3,75 \text{ mg L}^{-1}$ de carbono referentes a 0,1% de metanol na solução original: (a) Água do Espreado e (b) Jusante da ETE



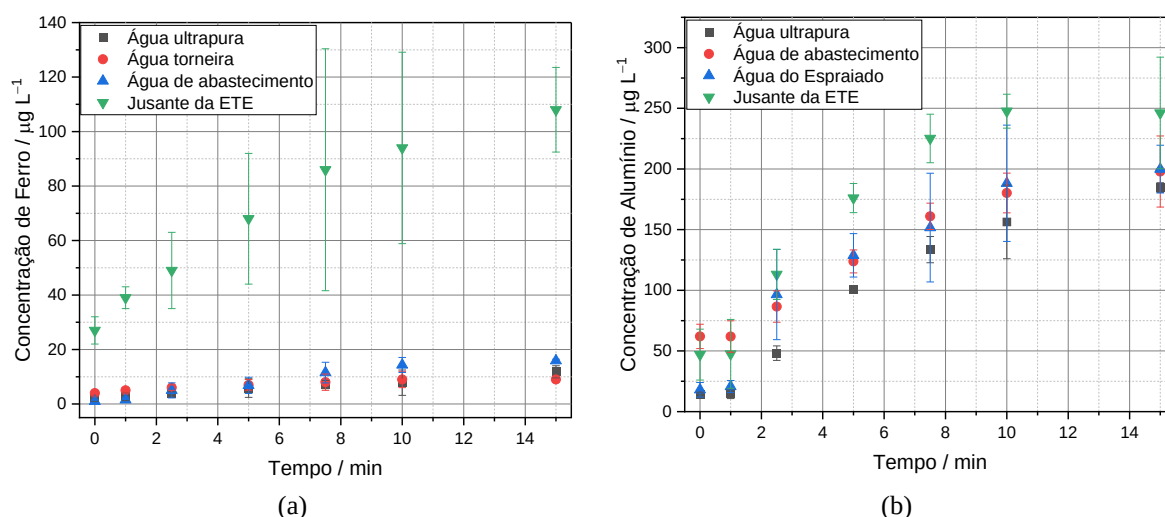
Fonte: Autoria própria.

Entretanto, para que o processo possa ser viável, ele não pode causar contaminações secundárias da água tratada. Além do silício, que é o elemento majoritário na areia de fundição, o alumínio e o ferro (elementos em maior abundância relativa no catalisador) são monitorados

de acordo com a portaria GM/MS N° 888, de 4 de maio de 2021 e pelas Resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011, nas quais o limite de ferro total ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) em água não deve ultrapassar $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ para a água potável e 15 mg L^{-1} para efluentes, bem como $0,1$ e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de alumínio, respectivamente.

A Figura 3.21 sumariza o perfil de lixiviação de ferro e alumínio durante o ensaio cinético (Tabela B7, Apêndice B), na qual se destaca o incremento desses elementos durante o tratamento. As concentrações de ferro e alumínio lixiviadas ficaram abaixo de 50% dos valores máximos permitidos para cada matriz. Apenas a jusante da ETE, foram medidas concentrações acima de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, podendo estar associadas à complexação desses elementos com a matéria orgânica solúvel. Nota-se, ainda, que as concentrações de ocorrência natural desses elementos nas matrizes tratadas quase sempre foram superiores às concentrações lixiviadas desses elementos durante o tratamento (Tabela 3.11). Mais ainda, verifica-se que, após a ETE, as respectivas concentrações estavam acima do permitido legalmente.

Figura 3.17 – Perfil de lixiviação de alumínio e ferro durante o estudo cinético da degradação do TBBPA (50 mL , $100 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,1\%$ MeOH) em pH 6,0 (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio), empregando-se 100 mg L^{-1} de PFS e $313 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , borbulhamento de ar de 270 mL min^{-1} , 25°C , 30 min de agitação no escuro seguida de irradiação com uma lâmpada de luz negra 24 W a 15 cm do topo da solução (descontaram-se as concentrações de fundo)



Fonte: Autoria própria.

Tabela 3.7 – Concentrações de fundo ($\mu\text{g L}^{-1}$) de ferro e alumínio nas matrizes estudadas

Matriz	Fe	Al
Água ultrapura	$2,0 \pm 1,0$	49 ± 19
Água de abastecimento	$45 \pm 1,0$	132 ± 13
Córrego do Espraiado	$26 \pm 2,0$	10 ± 2
Jusante da ETE	1.934 ± 51	769 ± 61

Fonte: Autoria própria.

Além disso, o tratamento não deixou o meio fora da faixa aceitável de pH segundo a Resolução CONAMA N° 430/2011 ($5,0 \leq \text{pH} \leq 9,0$), conforme a Tabela 3.11. Portanto, não foram necessárias correções de pH posteriores ao tratamento, como acontece quando se realiza o processo foto-Fenton tradicional (Jain et al., 2018).

Tabela 3.8 – Medidas de pH das soluções de TBBPA antes e após o tratamento fotoquímico

Matriz	pH inicial	pH final (após o tratamento)
Água ultrapura	6,18	7,39
Água de abastecimento	5,95	6,01
Córrego do Espraiado	6,23	6,42
Jusante da ETE	6,15	6,71

Fonte: Autoria própria.

Tais resultados, associados às concentrações residuais de peróxido de hidrogênio, cuja concentração inicial já estava dentro de uma faixa tolerável (Silva; Sabogal-Paz, 2022), indicam que esta proposta de tratamento é interessante, pois não gera etapas adicionais de correção da água ou esgoto tratados. No entanto, a abordagem de se empregar a areia de fundição sem um suporte ou em um reator em batelada ainda representa um desafio para a ampliação de escala, visto que requer a separação do catalisador da água/efluente tratados.

3.4.4 Estudo dos radicais envolvidos na reação, identificação dos produtos de degradação e ecotoxicidade

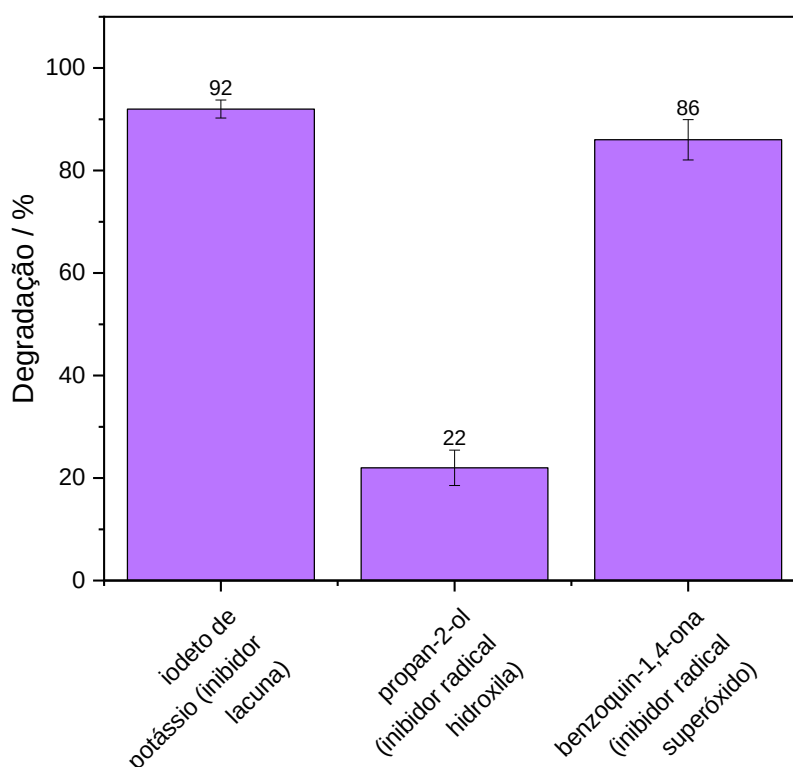
Também se avaliou, por meio de experimentos com sequestrantes, a participação de radicais, como o radical superóxido e o hidroxila, sobre a degradação. Dessa forma, pôde-se avaliar qual(is) deles é(são) majoritário(s) na degradação do TBBPA. A Figura 3.22 apresenta a magnitude da inibição da reação de degradação conduzida em água ultrapura, com 15 min de irradiação, tal como realizado nos ensaios cinéticos (Tabela B8, Apêndice B). A partir da Figura 3.22, pode-se afirmar que o principal radical envolvido na degradação do TBBPA foi o radical hidroxila e que o mecanismo de oxidação direta via lacunas não foi significativo.

Para se poder afirmar que, de fato, uma abordagem de tratamento é bem sucedida, deve-se avaliar se, além de remover os compostos-alvo com uma taxa reacional adequada e sem gerar

contaminações secundárias, os produtos de degradação são menos tóxicos que os compostos alvo. Sendo assim, buscou-se a identificação dos produtos de degradação para se poder estimar as respectivas ecotoxicidades.

Dado à complexidade das matrizes e à eventual seletividade do tipo de extração realizada, a identificação mostrou-se uma abordagem complexa. Três relações massa/carga, no entanto, puderam ser detectadas em água ultrapura, com ocorrência significativa em todas as amostras, exceto no início da degradação (no modo negativo): m/z 325, m/z 311 e m/z 339. Sem a fragmentação desses sinais, é difícil atribuir a sua identidade, mas pode-se supor que sejam alguns dos produtos de degradação propostos por Gu et al. (2019), ou derivados dele, conforme a Figura 3.23.

Figura 3.18 – Resultados de experimentos de inibição de radicais livres ($2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do inibidor, adicionado simultaneamente ao H_2O_2) para a degradação do TBBPA (50 mL , $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, em água ultrapura com $0,1\%$ MeOH) em pH 6,0 (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio), empregando-se 100 mg L^{-1} de PFS e $313 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , borbulhamento de ar de 270 mL min^{-1} , 25°C , 30 min de agitação no escuro seguida de 15 min de irradiação com uma lâmpada de luz negra 24 W a 15 cm do topo da solução



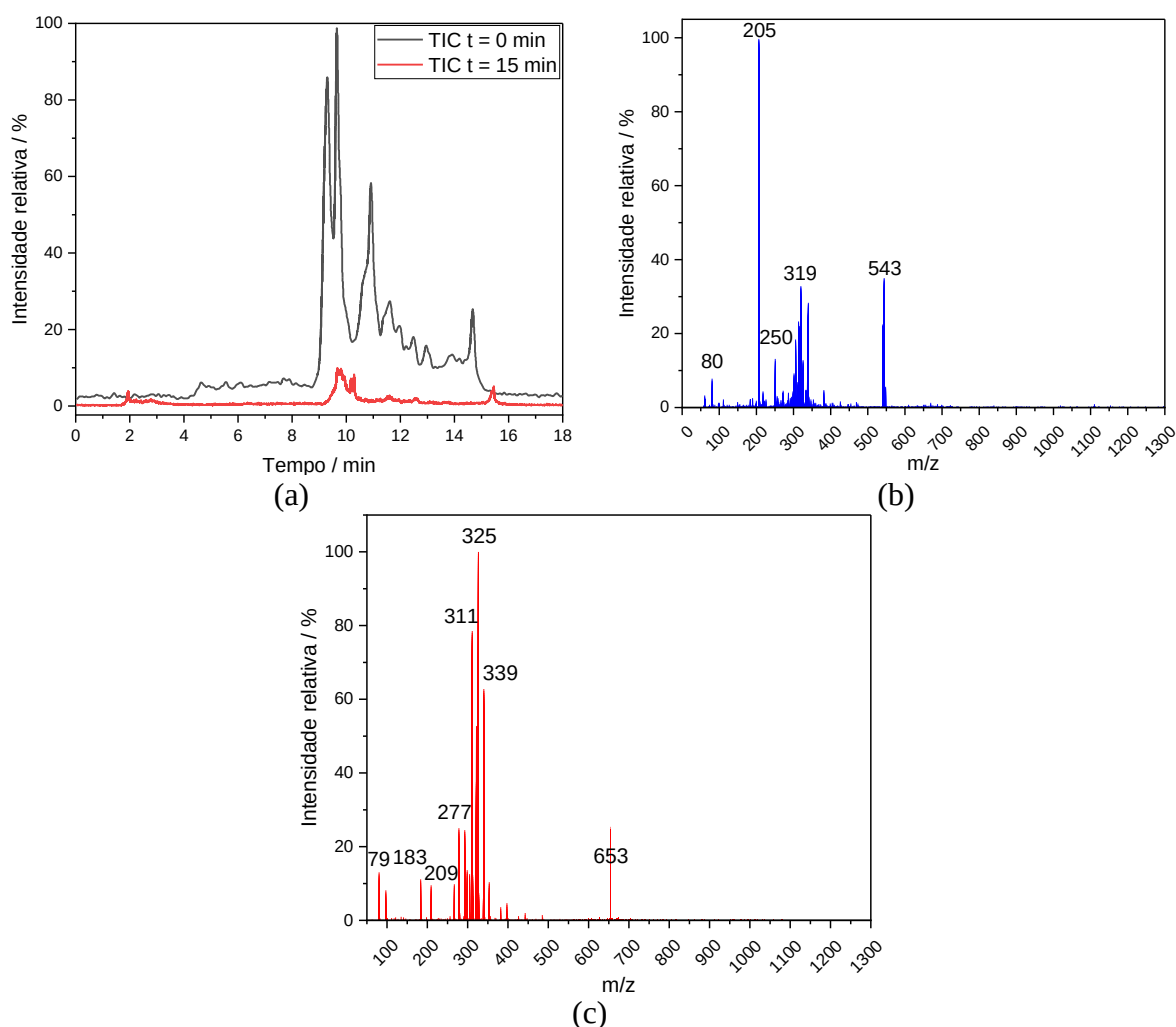
Fonte: Autoria própria.

A partir dos dados da Figura 3.23 e das rotas descritas na literatura (Gu et al., 2019; Huang et al., 2021), que descrevem as rotas de degradação do TBBPA por: (a) desalogenação do TBBPA até o BPA, seguido de degradações subsequentes ou (b) clivagem no eixo C2 de simetria da molécula, seguida de oxidação do anel aromático e metilas terminais. Propõe-se

que os íons encontrados sejam possivelmente oriundos dessa segunda rota e sejam: 2,4-di-bromo-6-(1-hidroxietil)benzeno-1,3-diol (íon m/z 311, produto A), ácido 2-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-2-hidroxiacético (íon m/z 325, produto B) e ácido 3-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-3-hidroxi-butanoico (íon m/z 339, produto C), conforme a Figura 3.24.

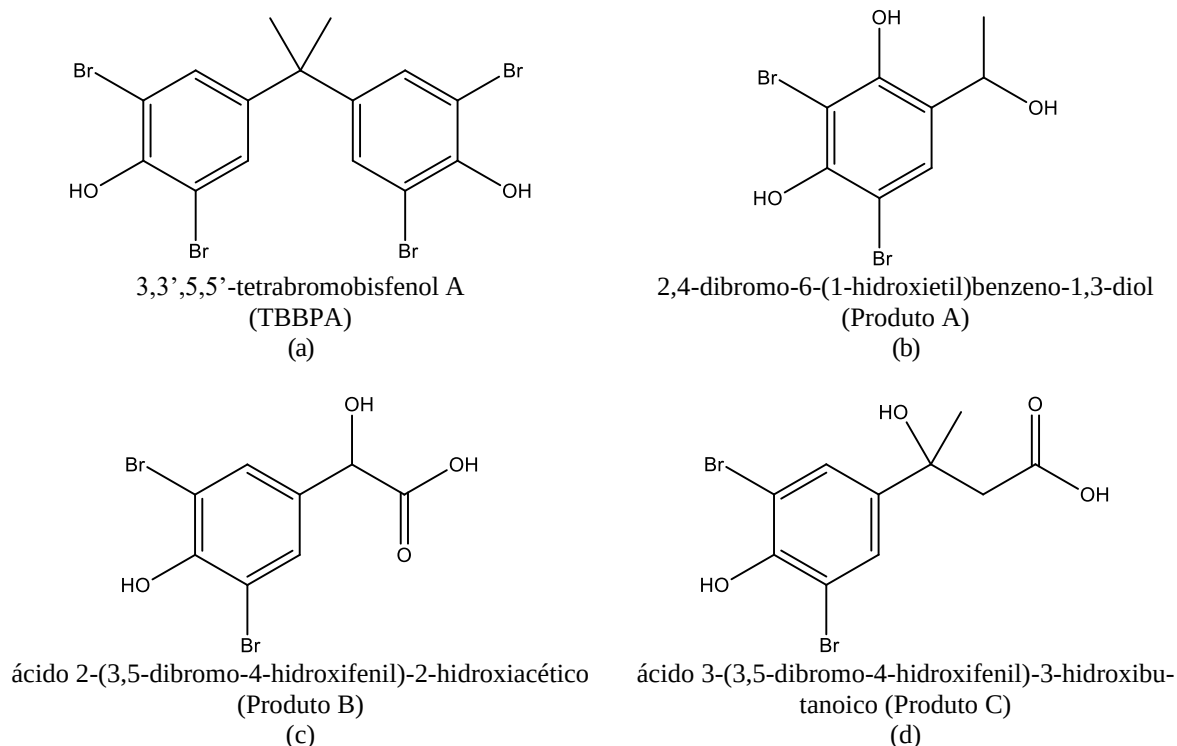
Assumindo-se que esses produtos sejam os predominantes, empregando-se o ECOSAR 2.2, pôde-se estimar as respectivas ecotoxicidades (Figura 3.25). Os dados se encontram na Tabela B9 do Apêndice B.

Figura 3.19 – Dados espectrais para proposição de estruturas de produtos de degradação: (a) Cromatograma de massas de íons totais de amostras de cinética em água ultrapura (Intensidade máxima de sinal: $8,4 \times 10^6$); (a) espectro de massas relativo ao tempo de retenção 9,8 min em amostra de cinética em água ultrapura tempo 0 min (Intensidade máxima de sinal: $6,2 \times 10^6$); (c) (a) espectro de massas relativo ao tempo de retenção 9,8 min em amostra de cinética em água ultrapura tempo 0 min (Intensidade máxima de sinal: $4,6 \times 10^4$)



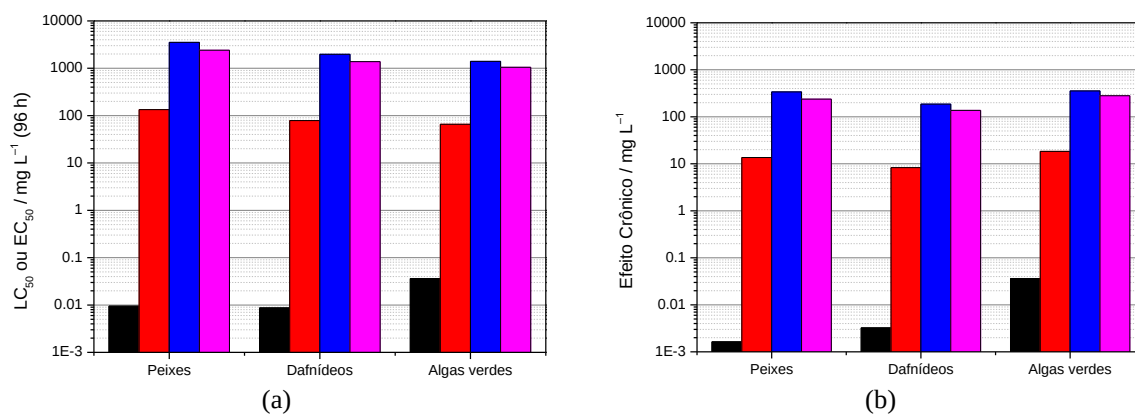
Fonte: Autoria própria.

Figura 3.20 – Prováveis estruturas dos potenciais produtos de degradação produzidos durante o ensaio cinético de degradação do TBBPA (modo negativo de ionização): (a) TBBPA (íon m/z 543); (b) Produto A (íon m/z 311); (c) Produto B (íon m/z 325); (d) Produto C (íon m/z 339)



Fonte: Autoria própria.

Figura 3.21 – Ecotoxicidades estimadas (ECOSAR v. 2.2): ■ TBBPA, ■ Produto A, ■ Produto B e ■ Produto C



Fonte: Autoria própria.

A partir dos dados da Figura 3.25, pode-se concluir que, se os produtos majoritários tiverem a identidade das estruturas propostas, o tratamento apresenta um bom resultado em remoção de toxicidade do TBBPA. Observa-se que, aproximadamente, os produtos A, B e C são de 4 a 5 ordens de grandeza menos ecotóxicos do que o TBBPA, obtendo-se o mesmo perfil, tanto para a ecotoxicidade aguda quanto para a crônica. Como era de se esperar, as concentrações capazes de induzir efeitos crônicos são uma ordem de grandeza menores do que as que induzem efeitos agudos, aproximadamente. A LC_{50} e a EC_{50} são, respectivamente, a concentração mínima para causar morte ou alterações morfológicas em 50% da população-teste de uma espécie. Pelas definições adotadas pela Organização Mundial das Nações Unidas (ONU, 2017), enquanto o TBBPA é uma substância muito tóxica (LC_{50} ou $EC_{50} \leq 1,00 \text{ mg L}^{-1}$), os produtos de degradação são pouco perigosos ($10,0 \text{ mg L}^{-1} \leq LC_{50}$ ou $EC_{50} < 100 \text{ mg L}^{-1}$) ou inócuos (LC_{50} ou $EC_{50} \geq 100 \text{ mg L}^{-1}$).

Apesar disso, para que o processo seja de fato escalável a nível de aplicação industrial, é necessário pesquisas mais detalhadas acerca da toxicidade real do efluente tratado, como um todo, bem como buscar por formas de imobilizar a PFS (com baixo custo) para viabilizar o uso de reatores contínuos.

3.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

Pode-se concluir que é possível degradar o TBBPA em condições mais próximas às ambientais. Embora seja difícil comparar os resultados obtidos com os encontrados na literatura, uma vez que as condições são muito distintas no que tange às concentrações, geometria de reator e tipo de matriz, avaliou-se que o processo proposto é viável, do ponto de vista dos tempos de tratamento, da contaminação secundária e, em menor escala, dos produtos de degradação formados.

A literatura apresenta que os óxidos de ferro presentes na FS podem atuar como fonte de ferro para reações tipo-Fenton. Neste trabalho, notou-se que a purificação da FS leva a melhores resultados com a eliminação dos aglutinantes não-minerais. Ocorre um aumento na área superficial específica, devido à redução do tamanho médio das partículas, sem causar alterações significativas na identidade química dos compostos impregnados na FS.

Os testes prévios de degradação mostraram que, no reator utilizado, processos paralelos como fotólise e adsorção não foram significativos para a remoção do TBBPA. Em contrapartida, em condições otimizadas, o processo foto-Fenton foi capaz de remover até aproximadamente 94, 92, 85 e 51% do TBBPA em água ultrapura, água de abastecimento, água de rio próximo a nascente e a jusante da ETE, respectivamente, em 15 min de tratamento, com cinética de pseudo-primeira ordem.

Os resultados supracitados são significativos para estudos ambientais, uma vez que foram obtidos para uma concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de TBBPA, uma concentração mais crível para um CEC, ainda que 10 a 100 vezes mais elevada do que as concentrações típicas de TBBPA em corpos d'água. A redução de eficiência de tratamento relatada foi atribuída ao sequestro de radicais ou à competição por eles por parte da matéria orgânica nessas matrizes, cuja redução de TOC se mostrou bastante expressiva. Mais que isso, tal atividade é promovida majoritariamente por radicais hidroxila, com alguma contribuição dos radicais superóxido.

As matrizes tratadas apresentaram variações insignificantes de pH, permanecendo próximas à neutralidade, pouca lixiviação de ferro e alumínio, além de concentrações residuais de peróxido de hidrogênio desprezíveis. Dessa forma, o tratamento proposto tem a vantagem de dispensar etapas adicionais de adequação do efluente/água de abastecimento às normas ambientais vigentes para o descarte.

Apesar das análises para a determinação dos produtos de degradação terem sido limitadas, a partir dos trabalhos relatados em literatura, tem-se que os possíveis produtos formados apresentaram toxicidade muito menor que a molécula original.

Finalmente, para que o processo foto-Fenton possa se tornar mais adequado a estudos em maior escala, é necessário o desenvolvimento de suportes para a PFS, para que se possa empregar tratamentos contínuos. Faz-se necessário, também, um estudo sistemático de ecotoxicidade dos efluentes tratados e da viabilidade do emprego de luz visível ou LEDs UV, para ganhos em eficiência energética.

REFERÊNCIAS

- AGGARWAL, K.; VERMA, A.; BANSAL, P.; SINGH, A. Heterogeneous photo-fenton and photocatalytic degradation studies of 2-chloro-4-nitrophenol (2CL4NP) using foundry sand and TiO₂ coated cement/clay beads. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Heidelberg, v. 34, p. 747-58, 2017.
- AN, J.; ZHU, L.; WANG, N.; SONG, Z.; YANG, Z.; DU, D.; TANG, H. Photo-Fenton like degradation of tetrabromobisphenol A with graphene–BiFeO₃ composite as a catalyst. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 219, p. 225-237, 2013.
- ANTUNES, M. L. P.; SOUZA, C.; MORAES, R.; RANGEL, E.; CRUZ, N. Use of industrial waste to produce ceramic coatings on metal. **European Journal of Sustainable Development**, Rome, v. 8, n. 5, p. 9-15, 2019.
- BANSAL, P.; VERMA, A. N. Ag co-doped TiO₂ mediated modified in-situ dual process (modified photocatalysis and photo-Fenton) in fixed-mode for the degradation of Cephalexin under solar irradiations. **Chemosphere**, Oxford, v. 212, p. 611-619, 2018.
- BANSAL, P.; VERMA, A.; MEHTA, C.; SANGAL, V. K. Potential use of waste foundry sand in dual process (photocatalysis and photo-Fenton) for the effective removal of phenazone from water: slurry and fixed-bed approach. **Journal of Environmental Management**, London, v. 233, p. 793-801, 2019.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- BELLOTINDOS, L. M.; CHANG, A.-T.; LU, M.-C. Degradation of acetaminophen by different Fenton processes. **Desalination and Water Treatment**, Hopkinton, v. 56, n. 5, p. 1372-1378, 2015.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 53, p. 58-63, 17 mar. de 2005.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 92, p. 89-98, 13 maio de 2011.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 888. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 85, p. 127-136, 4 maio de 2021.

CHEMAXON. **TBBPA**. [S. l.], 2022. Disponível em: www.chemicalize.org. Acesso em 18 abr. 2024. Base de dados.

FORNAZARI, A. L. T. **Degradação de fármacos em água pelo acoplamentos dos processos ferro zero e fenton**. Orientador: Eduardo Bessa Azevedo. 2015. 113 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

FURTADO, R. X. S. **Estudo de degradabilidade do ácido perfluoro-octanossulfônico por fotocatalise e tratamento biológico anaeróbico**: otimização, cinética, produtos de degradação e ecotoxicologia. Orientador: Eduardo Bessa Azevedo. 2020. 134 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

GIDI, L.; HONORES, J.; IBARRA, J.; ARCE, R.; AGUIRRE, M. J.; RAMÍREZ, G. Improved photoelectrocatalytic effect of Co(II) and Fe(III) mixed porphyrins on graphite paste electrodes towards hydrogen evolution reaction. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 43, 12727, 2019.

GU, C.; WANG, J.; ZHAO, Z.; HAN, Y.; DU, M.; ZAN, S.; WANG, F. Aerobic cometabolism of tetrabromobisphenol A by marine bacterial consortia. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 26, n. 23, p. 23832-23841, 2019.

GUO, X.; DU, H.; QU, F.; LI, J. Recent progress in electrocatalytic nitrogen reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 7, n. 8, p. 3531-3543, 2019.

GÜRKAN, E. H.; ÇORUH, S.; ELEVLI, S. Adsorption of lead and copper using waste foundry sand: a statistical evaluation. **International Journal of Global Warming**, Geneva, v. 14, n. 2, p. 260-273, 2018.

HAN, Q.; DONG, W.; WANG, H.; YU, B.; LIU, P.; XIE, L.; DAI, Z. Efficacy of the toxicity control during the degradation of TBBPA by Ozonation. **Water**, Basel, v. 14 n. 16, 2543, 2022.

HU, Z.; WANG, X.; WANG, W.; ZHANG, Z.; GAO, H.; MAO, Y. Raman spectroscopy for detecting supported planar lipid bilayers composed of ganglioside-GM1/sphingomyelin/cholesterol in the presence of amyloid- β . **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 17, p. 2711-22720, 2015.

HUANG, J.; MU, X.; LUO, X.; MENG, H.; WANG, H.; JIN, L.; LI, X.; LAI, B. DFT studies on pyrolysis mechanisms of tetrabromobisphenol A (TBBPA). **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 28, n. 48, p. 68817-68833, 2021.

JAIN, B.; SINGH, A. K.; KIM, H.; LICHTFOUSE, E.; SHARMA, V. K. Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 16, n. 3, p. 947-967, 2018.

KAUR, M.; VERMA, A.; RAJPUT, H. Potential use of foundry sand as heterogeneous catalyst in solar photo-Fenton degradation of herbicide Isoproturon. **International Journal of Environmental Research**, Heidelberg, v. 9, n. 1, p. 85-92, 2015.

KAUR, N.; VERMA, A.; THAKUR, I.; BASU, S. In-situ dual effect of Ag-Fe-TiO₂ composite for the photocatalytic degradation of ciprofloxacin in aqueous solution. **Chemosphere**, Oxford, v. 276, 130180, 2021.

LI, X.; ZHANG, H.; HU, Q.; ZHOU, W.; SHAO, J.; JIANG, X.; FENG, C.; YANG, H.; HE, C. Amorphous NiFe oxide-based nanoreactors for efficient electrocatalytic water oxidation. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 63, n. 15, e202300478, 2023.

LIU, A.; ZHAO, Z.; QU, G.; SHEN, Z.; LIANG, X.; SHI, J.; JIANG, G. Identification of transformation/degradation products of tetrabromobisphenol A and its derivatives. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, London, v. 111, p. 85-99, 2019.

LIU, A.; ZHAO, Z.; QU, G.; SHEN, Z.; SHI, J.; JIANG, G. Transformation/degradation of tetrabromobisphenol A and its derivatives: a review of the metabolism and metabolites. **Environmental Pollution**, London, v. 243, p. 1141-1153, 2018.

LIU, Y.; ZHAO, Y.; WANG, J. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: advances and prospects. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 404, p. 124191, 2021.

LU, Z-P.; SEPUNARU, L. Electrodeposition of iron phosphide film for hydrogen evolution reaction. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 363, 137167, 2020.

MADHUKAR, A.; RAJANIKANTH, B. S. Waste foundry sand/bauxite residue for enhanced NO_x reduction in diesel exhaust pretreated with plasma/O₃ injection. **IEEE Transactions on Plasma Science**, Piscataway, v. 47, n. 1, p. 376-386, 2019.

MANTILLA, H. D. R. **Degradação de antibióticos por processo foto-Fenton heterogêneo mediado por ferro imobilizado em argila sob irradiação LED-UV e LED-Vis**. Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira. 2019. 124 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2019.

MICHIELS, K.; HAESSEN, A.; MEYNEN, V.; SPOOREN, J. Applicability of fine industrial metallic iron-rich waste powders for hydrothermal production of hydrogen gas: the influence of non-ferrous contaminants. **Journal of Cleaner Production**, London, v. 195, p. 674-686, 2018.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, Amsterdam, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. D.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, p. 400-408, 2007.

OKEKE, E. S.; HUANG, B.; MAO, G.; CHEN, Y.; ZHENGJIA, Z.; QIAN, X.; WU, X.; FENG, W. Review of the environmental occurrence, analytical techniques, degradation and toxicity of TBBPA and its derivatives. **Environmental Research**, San Diego, v. 206, 112594, 2022.

QUARANTA, N.; CALIGARIS, M.; LÓPEZ, H.; UNSEN, M.; PASQUINI, J.; LALLA, N.; BOCCACCINI, A. J. W. T. O. E.; ENVIRONMENT, T. Recycling of foundry sand residuals as aggregates in ceramic formulations for construction materials. **WIT Transactions on Ecology and the Environment**, London, v. 122, p. 503-512, 2009.

QUY, D. V.; HIEU, N. M.; TRA, P. T.; NAM, N. H.; HAI, N. H.; THAI SON, N.; NGHIA, P. T.; VAN ANH, N. T.; HONG, N.; LUONG, H. Synthesis of silica-coated magnetic nanoparticles and application in the detection of pathogenic viruses. **Journal of Nanomaterials**, London, v. 2013, 603940, 2013.

RIBEIRO, J. P.; NUNES, M. I. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – a critical review. **Environmental Research**, San Diego, v. 197, 110957, 2021.

SAAD, N.; ABD ALI, Z. T.; NAJI, L. A.; FAISAL, A. A. A. H.; AL-ANSARI, N. Development of Bi-Langmuir model on the sorption of cadmium onto waste foundry sand: effects of initial pH and temperature. **Environmental Engineering Research**, Seoul, v. 25, n. 5, p. 677-684, 2020.

SIDDIQUE, R.; SINGH, G. Utilization of waste foundry sand (WFS) in concrete manufacturing. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 55, n. 11, p. 885-892, 2011.

SILVA, K. J. S.; SABOGAL-PAZ, L. P. A 10-year critical review on hydrogen peroxide as a disinfectant: could it be an alternative for household water treatment? **Water Supply**, London, v. 22, n. 12, p. 8527-8539, 2022.

SU, C.-C.; CHANG, A.-T.; BELLOTINDOS, L. M.; LU, M.-C. Degradation of acetaminophen by Fenton and electro-Fenton processes in aerator reactor. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 99, p. 8-13, 2012.

TALWAR, S.; VERMA, A. K.; SANGAL, V. K. Plug flow approaching novel reactor employing in-situ dual effect of photocatalysis and photo-Fenton for the degradation of metronidazole. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 382, 122772, 2020.

TANG, Y.; LI, S.; ZHANG, Y.; YU, S.; MARTIKKA, M. Sorption of tetrabromobisphenol A from solution onto MIEX resin: batch and column test. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 45, n. 5, p. 2411-2417, 2014.

THAKUR, I.; ÖRMECI, B.; VERMA, A. Inactivation of *E. coli* in water employing Fe-TiO₂ composite incorporating the *in-situ* dual process of photocatalysis and photo-Fenton in fixed-mode. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 33, 101085, 2020.

THAKUR, I.; VERMA, A.; ÖRMECI, B. Visibly active Fe-TiO₂ composite: a stable and efficient catalyst for the catalytic disinfection of water using a once-through reactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, London, v. 9, n. 6, 106322, 2021.

THAPLIYAL, V.; ALABDULKARIM, M. E.; WHELAN, D. R.; MAINALI, B.; MAXWELL, J. L. A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes. **Diamond and Related Materials**, Lausanne, v. 127, 109180, 2022.

THE UNITED NATIONS. Annex 9: Guidance on Hazards to the Aquatic Environment. New York, 2017. Disponível em: https://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev07/English/12e_annex9.pdf. Acesso em 19 ago. 2024.

TUNG, C-Y.; SHIH, W-C.; CHIOU, T-W.; HSU, I-J.; LIAW, W-F. Dinitrosyl iron complexes (DNICs) acting as catalyst for photocatalytic hydrogen evolution reaction (HER). **Journal of the Chinese Chemical Society**, Weinheim, v. 69, n. 8, p. 1406-1418, 2022.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Ecological Structure Activity Relationships (ECOSAR) predictive model**. Washington, D. C.: EPA, 2024. Disponível em: <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/ecological-structure-activity-relationships-ecosar-predictive-model>. Acesso em: 10 jul. 2024.

VERMA, M.; HARITASH, A. K. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, London, v. 7, n. 1, p. 102886, 2019.

WANG, Y.; WANG, Y.; YU, L.; WANG, J.; DU, B.; ZHANG, X. Enhanced catalytic activity of templated-double perovskite with 3D network structure for salicylic acid degradation under microwave irradiation: insight into the catalytic mechanism. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 368, p. 115-128, 2019.

XAVIER, C. **Otimização da síntese de compósitos rGO/g-C₃N₄ para a fotodegradação de poluentes orgânicos empregando-se o bisfenol A como modelo**. Orientador: Eduardo Bessa Azevedo. 2019. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

XAVIER, C.; RAMÍREZ, G.; ISAACS, M.; RIBEIRO, C.; AZEVEDO, E. B.; DEL RIO QUERO, R. Potential use of waste in electrocatalysis using foundry sand as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. **ECS Advances**, Pennington, v. 3, n. 1, 014502, 2024.

XU, J.; JU, C.; SHENG, J.; WANG, F.; ZHANG, Q.; SUN, G.; SUN, M. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles and its application in lipase immobilization. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, Weinheim, v. 34, n. 8, p. 2408-2412, 2013.

YANG, C-W.; CHEN, W-Z.; CHANG B-V. Biodegradation of tetrabromobisphenol-A in sludge with spent mushroom compost. **International Biodeterioration & Biodegradation**, London, v. 119, p. 387-395, 2017.

YANG, J.; TAO, J.; ISOMURA, T.; YANAGI, H.; MORIGUCHI, I.; NAKASHIMA, N. A comparative study of iron phthalocyanine electrocatalysts supported on different nanocarbons for oxygen reduction reaction. **Carbon**, Oxford, v. 145, p. 565-571, 2019.

ZHONG, Y.; LIANG, X.; ZHONG, Y.; ZHU, J.; ZHU, S.; YUAN, P.; HE, H.; ZHANG, J. Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: catalyst characterization, performance and degradation products. **Water Research**, Oxford, v. 46, n. 15, p. 4633-4644, 2012.

4

4.1 INTRODUÇÃO

Para este capítulo, os conceitos abordados no item “2.1.6 Métricas Verdes”, do Capítulo 2 representam parte relevante da conceituação teórica, e recomenda-se revisitá-los, em caso de necessidade.

4.1.1 Eletrodos de pasta de carbono

Os primeiros trabalhos empregando eletrodos de pasta de carbono remontam ao ano de 1958, sendo o primeiro de Ralph Norman Adams. Adams relatou a fabricação de um sensor, testado para *N,N'*-dietil-*p*-fenilenodiamina, composto por uma mistura de grafite com um líquido não-eletroativo que atuava como aglutinante (bromofórmio) compactado em um tubo com um fio para contato elétrico, alcunhando a mistura de “pasta de carbono” (Švancara et al., 2001).

Seis anos mais tarde, o grupo do Prof. Adams publicou os primeiros trabalhos relatando os chamados eletrodos de pasta de carbono modificado. Duas abordagens foram relatadas: (a) a mistura de um terceiro componente (orgânico) à pasta de carbono e (b) o depósito de uma substância no topo do eletrodo empacotado. Em 1974 surgiram os primeiros trabalhos com aglutinantes eletroativos, empregados principalmente em estudos de alterações morfológicas e estruturais de materiais mediante processos redox (Švancara et al., 2001).

Notoriamente, entre 1981 e 1990, os chamados eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados passaram a ser amplamente estudados. Nesse tipo de sistema, um terceiro

componente capaz de reações como a coordenação de metais (por exemplo, soluções metanólicas de dimetilglioxima) foram incorporados à formulação de pastas de carbono, gerando sensores quimicamente seletivos que viabilizaram muitos estudos de mecanismos de reação (Švancara et al., 2001).

A partir de 1988, os chamados eletrodos de pasta de carbono biologicamente modificados passaram a ser amplamente estudados, com a incorporação de enzimas à pasta de carbono, visando ao estudo de reações bioquímicas. Wojciech Matuszewski e Marek Trojanowicz foram os pioneiros ao estudarem a incorporação de glicose oxidase à pasta de carbono, levando a uma nova geração de biossensores (Švancara et al., 2001).

Mas é a partir de 1991 que se tem os primeiros trabalhos com múltiplos componentes incorporados às pastas de carbono, os chamados compósitos robustos de carbono, uma categoria que engloba pastas de carbono às quais foram adicionados mais de um modificador químico ou ainda enzimas e co-fatores incorporados à pasta ou à superfície do eletrodo (Švancara et al., 2001). Em linhas gerais, chama a atenção o fato de que a porcentagem em massa de modificador que gera as melhores respostas eletroquímicas costuma estar entre 10 e 30% na grande maioria dos casos (Švancara et al., 2001).

Com a grande quantidade de relatos de pastas de carbono sendo estudadas, criou-se quatro categorias básicas para agregá-las, de acordo com a sua composição e finalidade: (a) pastas de aprisionamento preferencial de espécies-alvo, que são empregadas em métodos analíticos nos quais o analito é pré-concentrado na superfície do eletrodo antes da medida; (b) eletrodos de mediação de reações via imobilização de moléculas ou seus fragmentos na pasta de carbono, tipicamente utilizados em biossensores ou na investigação mecanística de reações bioquímicas; (c) eletrodos de carbono contendo eletrocatalisadores, para estudos de eletrocatalise e cinética; e (d) eletrodos com superfície quimicamente modificada, aplicados tanto em catálise quanto em sensores (Švancara et al., 2001).

Švancara et al. (2001) relatam inclusive que eletrodos do tipo (a), amplamente estudados no final da década de 1990, incluem aqueles contendo sílica e sílica modificada em sua composição, visando à pré-concentração de espécies nos sítios ativos dos eletrodos.

Independentemente da composição e classificação do eletrodo de pasta de carbono, todos eles são geralmente avaliados quanto às propriedades físico-químicas associadas a: (a) **heterogeneidade/homogeneidade da pasta**, que altera por exemplo a reprodutibilidade da resposta eletroquímica; (b) **lipofilicidade/hidrofobicidade**, um parâmetro importante tanto para a seletividade do eletrodo, quanto para a sua estabilidade e mecanismos de reação envolvidos; (c) **estabilidade em solventes não-aquosos**, que para a maioria dos eletrodos de pasta

de carbono que utilizam aglutinantes apolares é baixa, o que reflete a limitação de aplicações desse tipo de eletrodo a meios aquosos; (d) **resistência ôhmica/condutividade**, que tende a ser um parâmetro norteador na formulação da composição, uma vez que limita a entrega de corrente do eletrodo; (e) **efeitos de envelhecimento da pasta**, um parâmetro associado à estabilidade/evaporação de aglutinantes que se reflete na estabilidade da resposta do eletrodo (Švancara et al., 2001).

Por fim, vale destacar que no que tange à contenção e à compactação de pastas de carbono para a fabricação de eletrodos em escala laboratorial, poucas alterações significativas são relatadas desde 1958. Tipicamente, o suporte do eletrodo consiste em um tubo de vidro, PVC ou Teflon, com um fio de metal para contato elétrico. Suportes em formato de extrusora, que permitem a rápida renovação da superfície e aproveitam o próprio parafuso de extrusão para contato elétrico já são relatados como produtos comerciais há pelo menos três décadas (Švancara et al., 2001). Outra característica comum a todos esses suportes, é o diâmetro de exposição da superfície da pasta, que varia entre 2 a 10 mm para quase todos os suportes comerciais, pois são tipicamente suficientes para gerar respostas eletroquímicas adequadas a escala de bancada (Švancara et al., 2001).

4.1.2 Reação de evolução de hidrogênio por rota eletroquímica

Como mencionado no tópico “1.2.4 As demandas energéticas e a produção de hidrogênio”, do Capítulo 1, o H_2 tem sido considerado um promissor combustível verde, uma vez que não gera gases carbonados quando queimado. A produção eletroquímica de hidrogênio vem se mostrando, nas últimas décadas, uma das formas mais interessantes de se obter hidrogênio como combustível verde (Dale; Efroymsen; Kline, 2011; Hanley; Deane; Gallachóir, 2018).

As reações de hidrólise em meio ácido e em meio alcalino, que empregam o cátion hidrônio e água, respectivamente, como aceptores de elétrons, é um dos processos mais explorados na rota eletroquímica de evolução de hidrogênio (HER, do inglês, Hydrogen Evolution Reaction), conforme Equações 4.1 e 4.2 (Nagesa; Rao; Chhetri, 2019).



A HER na eletrólise da água é reconhecida por apresentar resultados quase ideais quando se empregam eletrodos de Pt, o que em aplicações de larga escala é bastante dificultado pelo alto custo desse material bastante raro no planeta (Serov et al., 2015). A busca por eletrodos ambientalmente amigáveis e de baixo custo, levou aos estudos de eletrodos baseados em Pd, que apesar de ser tão eficiente quanto Pt, apresenta um custo comparável (Shiva Kumar et al., 2018). Dessa forma, eletrodos de baixo custo baseados em materiais de carbono têm sido estudados, incluindo carbono vítreo e pasta de carbono (Eftekhari, 2017).

Eletrodos baseados em carbono são extremamente versáteis, pois permitem a fabricação de eletrodos com materiais pouco processados, tais como materiais na forma de pó, compostos de coordenação, incluindo Cu- e Co-porfirinas, líquidos iônicos (LI, do inglês, Ionic Liquids) ou solventes eutéticos profundos naturais (NADES, do inglês, Natural Deep Euthetic Solvents) (Cui et al., 2016; Momeni et al., 2016; Gidi et al., 2020).

Esses sistemas são amplamente estudados devido a propriedades, tais como: grande área superficial específica, condutividade, estabilidade e a possibilidade de se obterem os seus componentes de fonte renováveis e/ou o uso de solventes verdes, que alinham esses eletrodos às propostas da GC (Fatoni et al., 2022).

4.1.3 Reação de redução de nitrogênio por rota eletroquímica

Como mencionado no item “1.2.5 A produção de amônia e o processo Haber-Bosch”, do Capítulo 1, o processo Haber-Bosch é o processo mais utilizado para a obtenção de NH_3 em escala industrial, operando por meio da redução do nitrogênio molecular. No entanto, trata-se de um processo extremamente dispendioso que, para cada quilo de amônia produzida, consome 7,9 kWh de energia e é responsável pela emissão anual de 1.000 toneladas de CO_2 , correspondendo a aproximadamente 1,2% de toda a emissão de CO_2 diária oriunda de atividades antrópicas (Leigh, 2004; Cheema; Krewer, 2018; Boerner, 2019; Soloveichik, 2019).

As rotas eletroquímicas da reação de redução de nitrogênio (NRR, do inglês, Nitrogen Reduction Reaction) buscam imitar os bioprocessos de redução do nitrogênio molecular, que ocorrem em condições amenas de temperatura e pressão, por meio de enzimas nitrogenase (devido aos cofatores baseados em ferro e molibdênio) sem a poluição secundária observada no processo Haber-Bosch tradicional (Hinnemann; Nørskov, 2006; Hoffman et al., 2014; Milton et al., 2016; Foster et al., 2018).

Dessa forma, processos eletroquímicos biomiméticos, baseados em eletrodos contendo Fe e Mo, vêm sendo estudados para a NRR. Esses estudos avançam não apenas em escala de bancada, mas também viabilizam a existência de processos em grande escala, em plena operação, tais como os implementados nas plantas industriais da ENAEX (amônia, Chile), Incitec Pivot and Wesfarmers (explosivos, Austrália) e Ballance-Agri Nutrients (fertilizantes, Nova Zelândia). Esses processos têm sido energeticamente mais econômicos e livres da geração de poluentes orgânicos e gases estufa, como ocorre nos processos tradicionais (MacLeod; Holland, 2013; Chen et al., 2018; Brown, 2019; Harris et al., 2019; Wang et al., 2019).

Os principais desafios associados à geração eletroquímica de amônia a partir do nitrogênio molecular são: (a) baixa eficiência faradaica (FE, do inglês, Faradaic efficiency), normalmente entre 1 e 10% e (b) baixa seletividade do processo eletroquímico. Embora as produções eletródicas de amônia alcancem a escala de $\mu\text{g}_{\text{NH}_3} \text{cm}^{-2}$, a competição com a HER diminui a FE e a taxa geométrica de obtenção de amônia (Qiu et al., 2018; Guo et al., 2019; Song et al., 2019; Suryanto et al., 2019).

Para minimizar a competição entre a NRR e a HER, os pesquisadores vêm propondo algumas alternativas. Uma delas é aumentar a hidrofobicidade do eletrodo de trabalho, aumentando-se a afinidade do nitrogênio molecular pelos sítios ativos do eletrocatalisador em comparação com a água. Essa foi a alternativa adotada por Lee et al. (2017), que relataram o aumento de quatro vezes na FE (para 4%) quando eletrodos de Ag-Au@ZIF (zeolitic imidazolate framework) foram comparados com os sem ZIF. Além disso, os autores relataram que a eletrocatalise foi 90% seletiva para NRR a pressão e temperatura ambientes. Outra alternativa para minimizar a HER é criar sítios favoráveis à ligação com o N_2 . Suryanto et al. (2019) utilizaram MoS_2 sobre Ru para facilitar a interação com o nitrogênio molecular, ao passo que Guo et al. (2019) fabricaram eletrodos porosos para a acumulação de N_2 .

Apesar dos desenvolvimentos recentes dos eletrodos, para aumentar a FE e os rendimentos da NRR, a adequada seleção de células eletroquímicas e eletrólitos é igualmente importante para serem alcançados resultados econômica e ambientalmente viáveis (Hu et al., 2018; Lee et al., 2017; Guo et al., 2019; Yao et al., 2020).

De forma geral, eletrólitos aquosos apresentam melhores resultados para a NRR do que os não-aquosos. Com FE de aproximadamente 2,5% e taxas mássicas de $5,0 \mu\text{g h}^{-1} \text{mg}^{-1}$, os primeiros são geralmente utilizados em temperaturas mais amenas (da temperatura ambiente até 60°C). Por outro lado, os eletrólitos não-aquosos também são utilizados em temperatura ambiente para a NRR, demandando menos energia que os eletrólitos sólidos, incluindo membranas condutoras de íons (ICM, do inglês, ion-conductor membranes) e condutores sólidos de

prótons, que empregam temperaturas de 200 a 600°C. Além disso, a pureza do gás nitrogênio utilizado também influencia fortemente os rendimentos de reação, principalmente se células eletroquímicas de estado sólido são empregadas, pois impurezas podem levar ao envenenamento dos eletrodos (Yao et al., 2020).

Diante do exposto, é de se esperar que, dado ao seu teor de espécies de ferro, a areia de fundição possa ter potencial para a fabricação de eletrodos com potenciais aplicações na HER e na NRR.

4.1.4 Solventes verdes: Líquidos iônicos e Solventes Eutéticos Profundos Naturais

Líquidos iônicos (IL, do inglês, ionic liquid) são constituídos por uma vasta gama de compostos formados por uma espécie positiva e outra negativamente carregada, cujo ponto de fusão, a nível do mar, seja inferior a 100°C. O primeiro IL relatado remonta o ano de 1914, quando Paul Walden relatou a síntese do nitrato de etilamônio, um IL prótico (Lei et al., 2017; Kaur; Kumar; Singla, 2022).

ILs vêm sendo amplamente estudados desde o início dos anos 2000 como solventes verdes, mas em realidade, uma vasta gama de ILs são relatados na literatura, com propriedades completamente diversas. Dessa forma, tanto é possível encontrar trabalhos descrevendo os ILs como solventes de baixa toxicidade, baixa inflamabilidade, alta estabilidade em contato com a água e o ar atmosférico, quanto relatos descrevendo outros ILs como o exato oposto dessa descrição (Lei et al., 2017; Kaur; Kumar; Singla, 2022).

Dessa forma, as propriedades, pegada de carbono e o quão ambientalmente amigável o IL é, depende das etapas de síntese e escolha dos seus componentes. Inúmeras aplicações, em diversas áreas, são atribuídas aos ILs, incluindo: Química Analítica, Eletroquímica (tanto em eletrocatalise quanto na fabricação de eletrólitos de baterias), síntese verde de compostos orgânicos e inorgânicos e também biocatalise (Lei et al., 2017; Kaur; Kumar; Singla, 2022).

Grupos alquílicos funcionalizados são frequentemente utilizados para modular propriedades dos IL, tais como: hidrofobicidade, pressão de vapor e inflamabilidade. Em contrapartida, hexafluorofosfatos e ânions clorados são costumeiramente empregados para aumentar a condutividade dos ILs (Lei et al., 2017; Kaur; Kumar; Singla, 2022).

Por outro lado, os solventes eutéticos profundos (DES, do inglês, deep eutetic solvents) e os solventes eutéticos profundos naturais (NADES, do inglês, natural deep eutetic solvents) constituem ainda uma outra classe de solventes verdes (Lei et al., 2017).

Os NADES são uma subcategoria dos DES, que são por sua vez uma subcategoria dos solventes eutéticos. Substâncias puras apresentam temperaturas de fusão bastante definidas, ao passo que a mistura de duas ou mais substâncias apresenta uma faixa de temperatura de fusão. Solventes eutéticos são misturas em que a faixa de temperatura de fusão ocorre em temperaturas menores que as temperaturas de fusão dos componentes individuais. Os DES são solventes eutéticos com um desvio significativo da idealidade, com faixas de temperaturas bastante abaixo das temperaturas de fusão dos seus componentes. Finalmente, NADES são DES cujos componentes são encontrados na natureza como metabólitos de algum organismo, mesmo que a substância empregada na mistura em si tenha origem sintética (Bragagnolo et al., 2024).

Tipicamente, tanto os DES quanto os NADES são formados por misturas de aceptores e doadores de prótons, com a eventual mistura de um diluente, como água ou glicerol. As modificações de composição dos NADES se dão com a finalidade de modular a viscosidade e até a condutividade do solvente (Bragagnolo et al., 2024). Em linhas gerais, a estabilidade dos DES e NADES depende essencialmente da miscibilidade e, portanto, das interações intermoleculares dos seus componentes. Tipicamente, os DES e NADES interagem majoritariamente por ligações de hidrogênio, mas também há contribuições expressivas de forças de van der Waals e mesmo de interações iônicas (Bragagnolo et al., 2024).

Cerca de 29% das publicações envolvendo NADES até o ano de 2023 relatava algum derivado de cloreto de colina, que costuma ser oceptor de prótons mais utilizado. Outro componente muito utilizado para a proposição de NADES de caráter hidrofóbico é o mentol. Apesar de NADES hidrofóbicos serem menos relatados do que os hidrofílicos, e apresentarem um desempenho ligeiramente menor do que solventes orgânicos não-verdes, como os haletos de alquila em extrações de compostos e no preparo de amostras para análises químicas e bioquímicas, os NADES hidrofóbicos vêm ganhando destaque em aplicações eletroquímicas, mesmo na composição de eletrólitos de baterias (Bragagnolo et al., 2024).

NADES tendem a ser mais simples de serem preparados do que ILs, e tendem também a ser mais verdes à medida que são mais facilmente obtidos de fontes renováveis, favorecendo assim o sétimo princípio da GC (Bragagnolo et al., 2024). Dessa forma, tanto ILs quanto NADES podem ser bons substitutos para o óleo mineral, que tipicamente é utilizado como aglutinante para eletrodos de pasta de carbono.

4.2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO CAPÍTULO

4.2.1 Justificativa

A composição da areia de fundição inclui uma série de óxidos metálicos, incluindo quantidade apreciáveis de óxidos de ferro, que viabilizam seu uso em tratamentos de água, conforme relatos da literatura. Contudo, não se encontrou qualquer relato do uso desse resíduo em aplicações eletrocatalíticas, apesar de alguns trabalhos empregarem abordagens eletroquímicas para gerarem depósitos passivados para proteções de superfícies à corrosão (Antunes et al., 2019).

Dessa forma, observado que a areia de fundição poderia ter alguma aplicação de maior valor agregado do que o tratamento de águas e efluentes, contatou-se o Prof. Dr. Rodrigo Rafael del Río Quero, da Facultad de Química y de Farmacia da Pontificia Universidad Católica de Chile e se propôs um estudo sobre aplicações eletrocatalíticas, as quais ele gentilmente aceitou estudar. Assim, partindo da experiência do grupo de Electrocatálisis, supervisionado pelo Prof. Dr. Galo Ramírez e do Prof. Dr. Mauricio Isaacs, em trabalhar com eletrodos de pasta de carbono, um dos mais simples para explorar catalisadores particulados, iniciou-se a proposição dessa etapa do projeto de pesquisa.

Retornando ao Brasil, tinha-se o desejo de prosseguir a busca por composições dos eletrodos mais ambientalmente amigáveis. Dessa forma, o Prof. Dr. Rafael Martos Buoro, do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, aceitou estabelecer uma parceria e explorar o uso de aglutinantes baseados em solventes eutéticos profundos naturais que sua aluna de iniciação, Thaís Dotti Trida Santos estava desenvolvendo.

4.2.2 Objetivo Geral do Capítulo

O objetivo do presente capítulo foi avaliar a atividade eletrocatalítica de eletrodos de pasta de carbono modificados com areia de fundição frente a reação de evolução de hidrogênio e a reação de redução de nitrogênio, além da influência da composição desses eletrodos em sua eficiência e modulação de atividade.

4.2.3 Objetivos Específicos do Capítulo

- a) Avaliar a atividade eletrocatalítica da areia de fundição, purificada ou não, em eletrodos de pasta de carbono em atmosferas de Ar e N₂;
- b) Realizar experimentos de eletrólise para quantificar o H₂ e a NH₃ gerados, calculando-se a frequência de rotação, a taxa geométrica e a eficiência faradaica;
- c) Estudar a influência do uso de aglutinantes baseados em líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos naturais sobre a atividade eletrocatalítica desses eletrodos;
- d) Calcular o Eco Score para a produção dos eletrodos estudados.

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Como mencionado na justificativa, esta etapa do trabalho foi desenvolvida em grande parte durante o estágio doutoral realizado no grupo de Electroquímica do Departamento de Química Inorgánica da Facultad de Química y de Farmacia da Pontificia Universidad Católica de Chile, sob a supervisão do Prof. Dr. Rodrigo Rafael del Río Quero, em colaboração com o Prof. Dr. Galo Ramírez, o Prof. Dr. Maurício Isaacs e o MIGA (Millenium Institute on Green Ammonia as Energy Vector -Millennium Science Initiative Program/ICN2021_023). Em menor parte, em parceria com o Laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções (LATEQS), a partir do trabalho desenvolvido pelo Prof. Dr. Rafael Martos Buoro e sua aluna de iniciação científica Thaís Dotti Trida Santos.

4.3.1 Preparo das Pastas de Carbono com Aglutinante Óleo Mineral

As primeiras pastas de carbono foram preparadas a partir do grafite (Merck, 0,200 g) em almofariz de ágata, dispersando-se o grafite, a FS e o óleo mineral (M8410, Sigma-Aldrich) com três porções de aproximadamente 20 mL de éter dietílico (Merck). A mistura era macerada até a secura completa em capela.

Os eletrodos empregados como branco consistiam de 70% em massa de grafite e 30% de óleo mineral, conforme o trabalho de Gidi et al. (2021), que serviu de base para esse estudo. Eletrodos com 5, 10 e 20% em massa de RFS e PFS foram preparados com 72,5, 70 e 65% em massa de grafite, respectivamente, e óleo mineral q.s.p., mantendo-se assim a mesma razão grafite/óleo mineral para todas as composições.

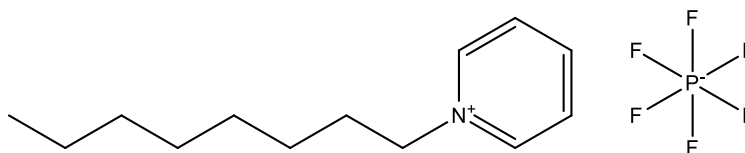
As pastas preparadas foram então compactadas manualmente em tubos ocos de Teflon com parafusos de bronze para contato elétrico. Esses eletrodos eram então aquecidos a 90°C por pelo menos 2 h e naturalmente resfriados à temperatura ambiente antes de serem polidos com papel de pesagem para se realizar as medidas. Com a extrusão promovida pelo parafuso de bronze e o novo polimento foi possível renovar a superfície dos eletrodos (área geométrica de 0,031 cm²) com boas reprodutibilidades, com variações menores do que 5% em densidade de corrente para as triplicatas de medida.

Nessas pastas foram feitas análises de mapeamento EDS (espectroscopia de energia dispersiva de raios-x, do inglês, energy dispersive x-ray spectroscopy) empregando-se um equipamento FEI QuantaTM 250 FEG model e também se mediu a hidrofobicidade da pasta com um sistema de medida de ângulo de contato ótico DataPhysics OCA 15.

4.3.2 Preparo das Pastas de Carbono com Aglutinante Líquido Iônico Hexafluorofosfato de *N*-Octapiridil

Buscando-se tornar os eletrodos mais verdes, reduzir o teor de óleo mineral, bem como avaliar a alteração no perfil de seletividade de HER e NRR dos eletrodos de PFS, uma parte do óleo mineral foi substituída pelo IL hexafluorofosfato de *N*-Octapiridil (OPyPF₆, do inglês, *N*-octylpyridinium hexafluorophosphate, Figura 4.1). Mantiveram-se 70% em massa de grafite, 10% de PFS e 20% de aglutinante, que foram os melhores resultados obtidos nos eletrodos de óleo mineral. Estudou-se as relações mássicas 1:2, 1:1 e 2:1 de OPyPF₆ e óleo mineral como aglutinante.

Figura 4.1 – Fórmula estrutural do líquido iônico hexafluorofosfato de *N*-Octapiridil (OPyPF₆)



Fonte: Autoria própria.

O preparo do eletrodo foi tal qual o descrito para os eletrodos de óleo mineral puro e os brancos adotados utilizavam o mesmo teor de aglutinante dos eletrodos de trabalho; o restante de massa era de grafite.

O IL empregado foi sintetizado pelo grupo de Electrocatalisis do Prof. Dr. Galo Ramírez da Facultad de Química y de Farmacia da Pontificia Universidad Católica de Chile seguindo a metodologia de Gidi et al. (2021) e sendo caracterizado por ressonância magnética nuclear de prótons e espalhamento Raman para garantir a adequada formação do IL.

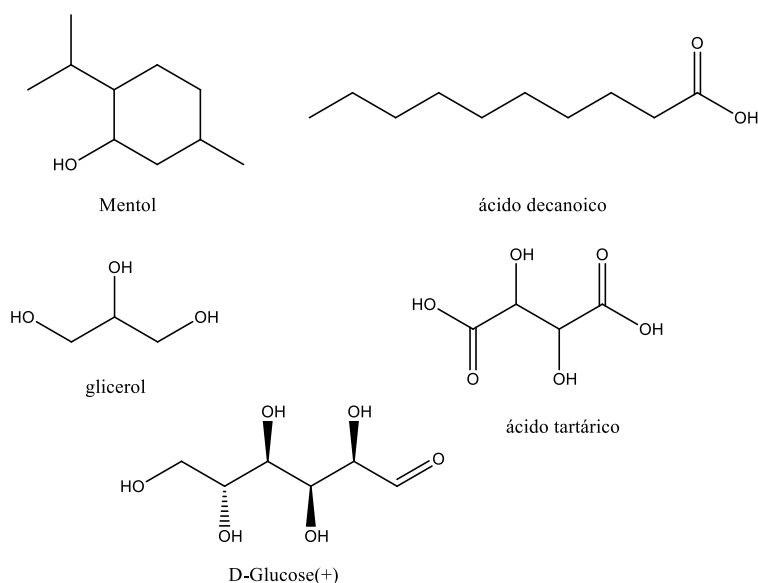
As pastas obtidas nesse preparo também tiveram a hidrofobicidade medida com um sistema de medida de ângulo de contato ótico DataPhysics OCA 15.

4.3.3 Preparo das Pastas de Carbono com Aglutinante de Solventes Eutéticos Profundos Naturais

Objetivando-se a fabricação de um eletrodo completamente inócuo e biodegradável, eliminando-se completamente o uso de éter dietílico e de óleo mineral, foram preparados eletrodos com aglutinantes de NADES.

Esses eletrodos consistiam de uma pasta de cera vegetal de soja (25% em massa) com uma mistura de NADES distintos (Figura 4.2): (a) mentol e ácido decanoico (1:1 em base molar) e (b) D-Glicose(+) e ácido tartárico (1:1 em base molar) dissolvidos em glicerol – 5:1 em mol de D-Glicose(+) (um NADES hidrofóbico). Tanto (a) quanto (b) eram preparados pela mistura direta dos reagentes e aquecimento brando (40°C) por alguns minutos, até a completa dissolução dos sólidos. As pastas de carbono eram então preparadas pela maceração de todos os componentes em um almofariz com o envelhecimento da pasta em uma estufa a aproximadamente 50°C por 48 h antes do empacotamento e polimento dos eletrodos.

Figura 4.2 – Estruturas dos componentes dos NADES empregados na fabricação do aglutinante (excluídos os componentes da cera vegetal de soja)



Fonte: Autoria própria.

Foram estudados eletrodos contendo 30 e 50% em massa de aglutinante e 10% de PFS, comparando-se os teores em que se obtiveram os melhores resultados obtidos no Chile com os melhores resultados obtidos no grupo LATEQS. Nos brancos, substituiu-se a massa de PFS por massas iguais de aglutinante e grafite.

4.3.4 Provas Eletroquímicas das Pastas de Carbono

As medidas de voltametria cíclica (CV, do inglês, Cyclic Voltammetry), de potencial de circuito aberto (OCP, do inglês, Open Circuit Potential) e de voltametria linear de varredura (LSV, do inglês, Linear Sweep Voltammetry) foram realizadas com um potenciostato CHI1140B na Facultad de Química y de Farmacia da Pontificia Universidad Católica de Chile. No Brasil, foi empregado um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT302N para realizar essas medidas.

As LSV foram todas realizadas em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ (TCL LTDA) e $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$ (Biopack), ajustado para pH 7,2 com NaOH (Panreac AppliChem); tampão citrato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cítrico (Merck) e $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$ (Biopack), ajustado para pH 4,4 com NaOH (Panreac AppliChem); e em tampão bórax $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de tetraborato de sódio a pH 9,4 sem necessidade de ajuste de pH. Todas as LSV foram realizadas em tampões purgados com argônio e saturados com N_2 .

As LSV e CV foram conduzidas em células de compartimento único, empregando-se os eletrodos de pasta de carbono como eletrodos de trabalho, eletrodos de alça de platina de alta área superficial como contra-eletródo e eletrodos de referência de Ag/AgCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. As LSV foram avaliadas em duas taxas de aquisição diferentes ($0,002$ e $0,1 \text{ V s}^{-1}$) para todos os eletrodos e atmosferas, partindo do potencial de circuito aberto até $1,5 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl.

Esses eletrodos possuíam área geométrica de $0,031 \text{ cm}^2$ e suas áreas eletroativas foram determinadas por voltametria cíclica variando-se a taxa de varredura ($0,02$ a $0,12 \text{ V s}^{-1}$) em um eletrólito $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (de potássio, Merck) e $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (Merck) como eletrólito-suporte. Dessa forma, foi possível se empregar as equações de Randles-Sevcik para sistemas com e sem controle difusional (Equações 4.3 e 4.4, respectivamente). A escolha da equação a ser aplicada se deu pelo gráfico de log da corrente de pico (I_p) versus o log da taxa de aquisição (ν), observando-se se o coeficiente angular da reta era próximo de 0,5 (com variações máximas de 20%) ou de 1,0 (Gidi et al., 2021).

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 A D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (4.3)$$

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 A D^{1/2} \nu \quad (4.4)$$

Nas Equações 4.3 e 4.4, I_p é a corrente de pico, n é o número de elétrons transferidos (nessa reação, 1), C_0 é a concentração de espécies eletroativas ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e D é o coeficiente de difusão ($6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) (Gidi et al., 2019).

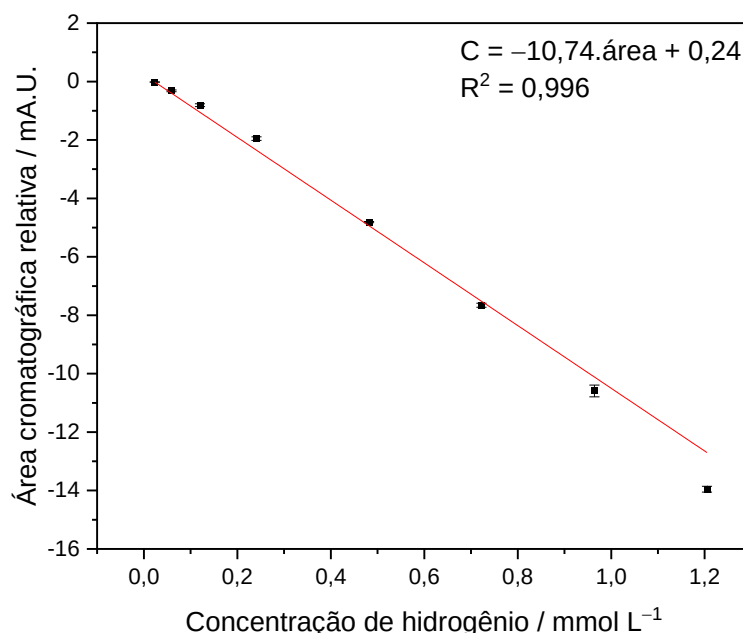
4.3.5 Experimentos de Eletrólise para Evolução de Hidrogênio e Redução de Nitrogênio

Os experimentos de eletrólise para quantificação de H_2 , tanto realizados no Brasil como no Chile, foram realizados com eletrodos de maior área superficial ($0,54 \text{ cm}^2$) e foram conduzidos em uma célula hermeticamente fechada de dois compartimentos, um para o eletrodo de trabalho e de referência e o outro para o contra-eletrodo, que nesse caso foi uma barra de grafite.

Os compartimentos da célula mantiveram contato elétrico por meio de uma membrana de Nafion™. O eletrólito utilizado foi o tampão fosfato pH 7,2 descrito anteriormente, previamente purgado com argônio e com constante agitação magnética, a fim de liberar as bolhas de H_2 formadas para o headspace (31 mL no Chile e 51 mL no Brasil). Para conduzir esses experimentos, empregou-se um potenciostato CH Instruments 750D, no Chile, e um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT302N no Brasil, aplicando-se um potencial fixo de 1,3 V vs. Ag/AgCl ou de 0,5 V vs. Ag/AgCl, respectivamente.

A quantidade de hidrogênio produzida foi medida por cromatografia a gás (DANI-Instruments®, detector de condutividade térmica equipado com uma coluna Supelco Mol Sieve 5A PLOT 30 m $\times$ 0,53 mm, operado isotermicamente a 200°C) pela tomada de amostras de 50 μL do gás de headspace, no Brasil, em um cromatógrafo a gás Agilent 8860 GC system com detector ionização de chamas e detector de condutividade térmica e uma coluna Agilent HP-Plot Molesieve (30 m $\times$ 0,54 mm $\times$ 25 μm), empregando-se uma rampa de aquecimento de 5 min a 40°C, seguido de uma rampa até 140°C em 5 min. A Figura 4.3 mostra a curva de calibração utilizada para as quantificações, que foi construída com H_2 de 99,999% de pureza, seguindo a metodologia de Gidi et al. (2019), construída no Chile.

Figura 4.3 – Curva de calibração para quantificação de hidrogênio (construída com H₂ 99,999% de pureza) por cromatografia gasosa em um cromatógrafo a gás DANI-Instruments®, detector de condutividade térmica equipado com uma coluna Supelco Mol Sieve 5A PLOT 30 m × 0,53 mm, operado isotermicamente a 200°C

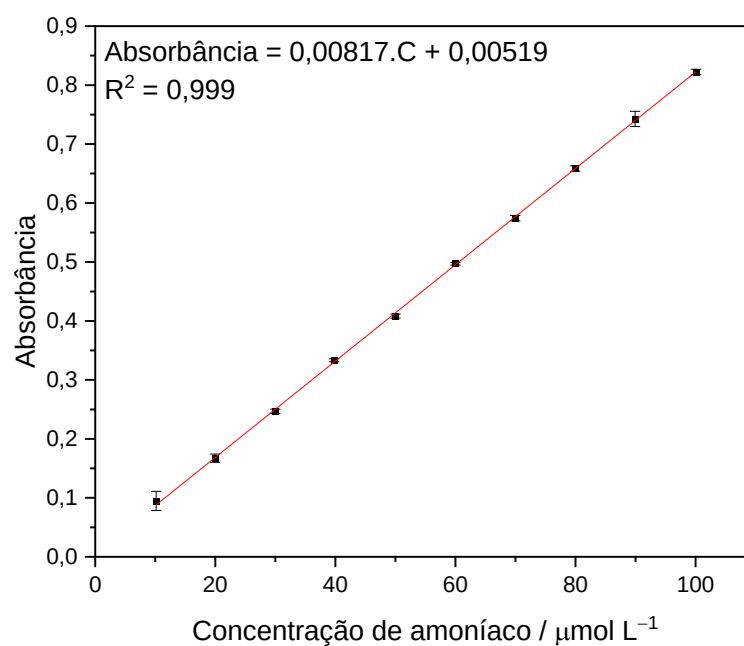


Fonte: Autoria própria.

As eletrólises para a quantificação de amônia foram realizadas com o mesmo sistema utilizado para fazer as medidas de LSV, porém substituindo-se o eletrodo de trabalho por um de maior área superficial (0,54 cm²). A quantificação de amônia formada foi realizada adaptando-se o método de Lee et al. (2017), baseado na quantificação espectrofotométrica indireta de amônia por sua reação estequiométrica para formação do azul de indofenol.

As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-VIS, modelo UV-2600 Shimadzu de duplo feixe. Para a medida das amostras, empregaram-se soluções de NH₄Cl em tampão fosfato, para construção da curva analítica, e se preparar as três soluções reativas: (a) uma solução aquosa de ácido salicílico 0,1 mol L⁻¹, citrato de sódio 0,1 mol L⁻¹ e NaOH mol L⁻¹; (b) uma solução aquosa NaClO 0,1 mol L⁻¹; (c) uma solução de fenol 0,1% em massa, estável por até 3 h. Para realizar as medidas, a 1000 µL de padrão ou amostras, se adicionam as soluções (a), (b) e (c) na proporção volumétrica de 10:10:5:1, e aguarda-se 1 h antes de medir-se a amostra em 665 nm. A Figura 4.4 mostra a curva analítica utilizada para essa quantificação.

Figura 4.4 – Curva de calibração para a quantificação indireta de amônia por espectrofotometria, utilizando-se o método de formação do azul de indofenol – adaptado de Lee et al. (2017) – com medidas em espectrofotômetro UV-VIS de duplo feixe, modelo UV-2600 da Shimadzu, no comprimento de onda de 665 nm



Fonte: Autoria própria.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Provas Eletroquímicas e Eletrólises – Pastas de Carbono (aglutinante óleo mineral)

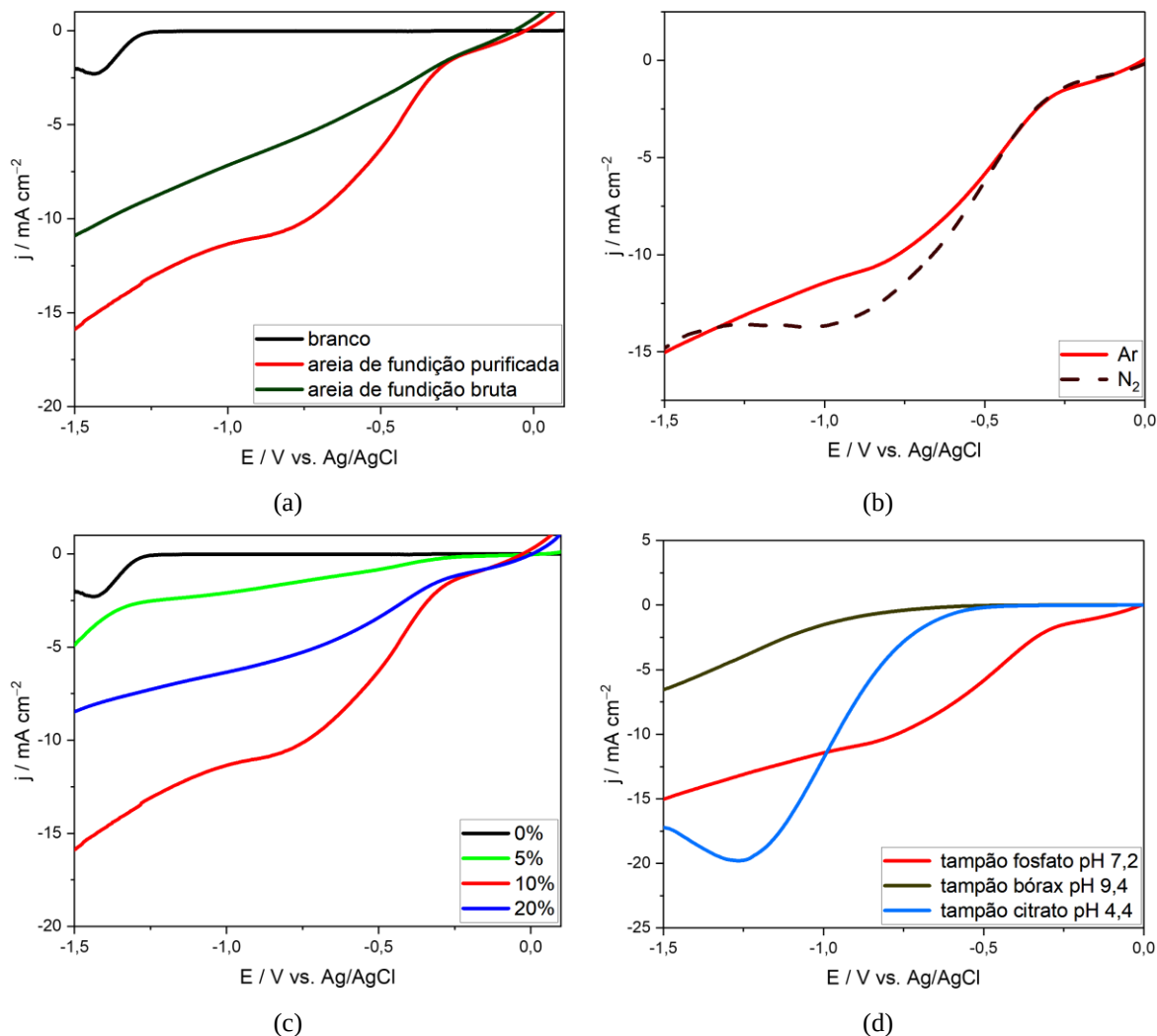
Os eletrodos foram preparados de acordo com os trabalhos do grupo do Prof. Galo (Gidi et al., 2021), visando preparar eletrodos de pasta de carbono o mais simples possíveis. Inicialmente, eletrodos com 70% grafite, 20% óleo mineral, e 10% de RFS ou PFS, em massa foram preparados. O eletrodo de branco consistia apenas de grafite e óleo mineral (70:30) (Gidi et al., 2021).

As medidas de LSV a uma taxa de varredura de 100 mV s^{-1} (Figura 4.5) mostraram que, apesar de ambos os eletrodos terem potenciais de início bastante semelhantes em atmosfera de Ar ($-0,27$ e $-0,31 \text{ V}$ para PFS e RFS, respectivamente), a densidade de corrente para a PFS (aproximadamente $-15,0 \text{ mA cm}^{-2}$ a $-1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) foi cerca de 30% superior à da RFS (aproximadamente $-10,5 \text{ mA cm}^{-2}$). A Figura 4.5b mostra que, apesar de entregar uma significativa densidade de corrente para HER, os eletrodos não apresentam ganhos de corrente em atmosfera de N_2 , indicando que os mesmos não apresentam potencial direto de aplicação em NRR. Dessa forma, para os eletrodos de óleo mineral, seguiu-se estudando sua aplicação em HER, estudando-se as reações sob purga de Ar.

Dessa forma, buscou-se avaliar o efeito da quantidade de PFS no eletrodo, estudando três frações mássicas: 5, 10 e 20%, mantendo-se a mesma proporção entre grafite e óleo mineral. Os resultados são mostrados na Figura 4.5c, tendo o eletrodo com 10% de PFS apresentado os melhores resultados, seguido do de 20% e, por último, do de 5%. O desempenho pior dos eletrodos com 20% de PFS pode ser devido ao aumento da resistividade causado pela matriz de sílica do material.

O efeito do pH também foi avaliado para o eletrodo com 10% de PFS, que mostrou os melhores resultados até então (Figura 4.5d). Apesar de o eletrodo atingir densidades de corrente mais altas em potenciais aplicados mais negativos em meio ácido (tampão citrato, pH 4,4), em condições amenas (tampão fosfato, pH 7,2), o potencial de início foi menor e as densidades de corrente foram maiores em potenciais aplicados menos negativos, ainda que se esperassem mais prótons disponíveis para reação no tampão citrato. Os melhores resultados do eletrodo em pH neutro podem estar associados à solubilidade dos óxidos metálicos, como o óxido de ferro, na areia de fundição em meio ácido comprometendo a estabilidade do eletrodo (Gidi et al., 2019). A HER foi bastante diminuída em toda a faixa de potencial estudada em meio alcalino (tampão tetraborato dissódico, pH 9,4) e pode ser atribuído a menos prótons prontamente disponíveis para reação.

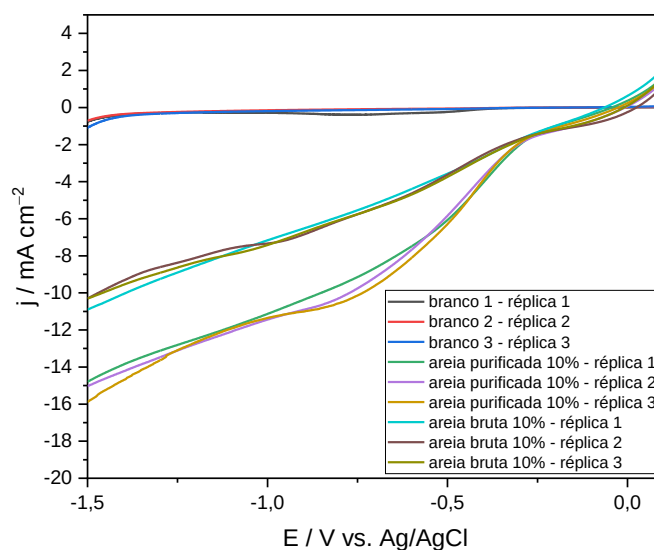
Figura 4.5 – Perfis voltamétricos com taxa de varredura $0,1 \text{ V s}^{-1}$: (a) branco, 10% em massa de RFS ou PFS em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão fosfato pH 7,2; (b) branco e 10% em massa de PFS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão fosfato pH 7,2 em Ar e N_2 ; (c) branco, 5, 10, 20% em massa de PFS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão fosfato pH 7,2; (d) 10% em massa de PFS em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão fosfato pH 7,2, em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão citrato pH 4,4, e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ tetraborato de di-sódio pH 9,4



Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

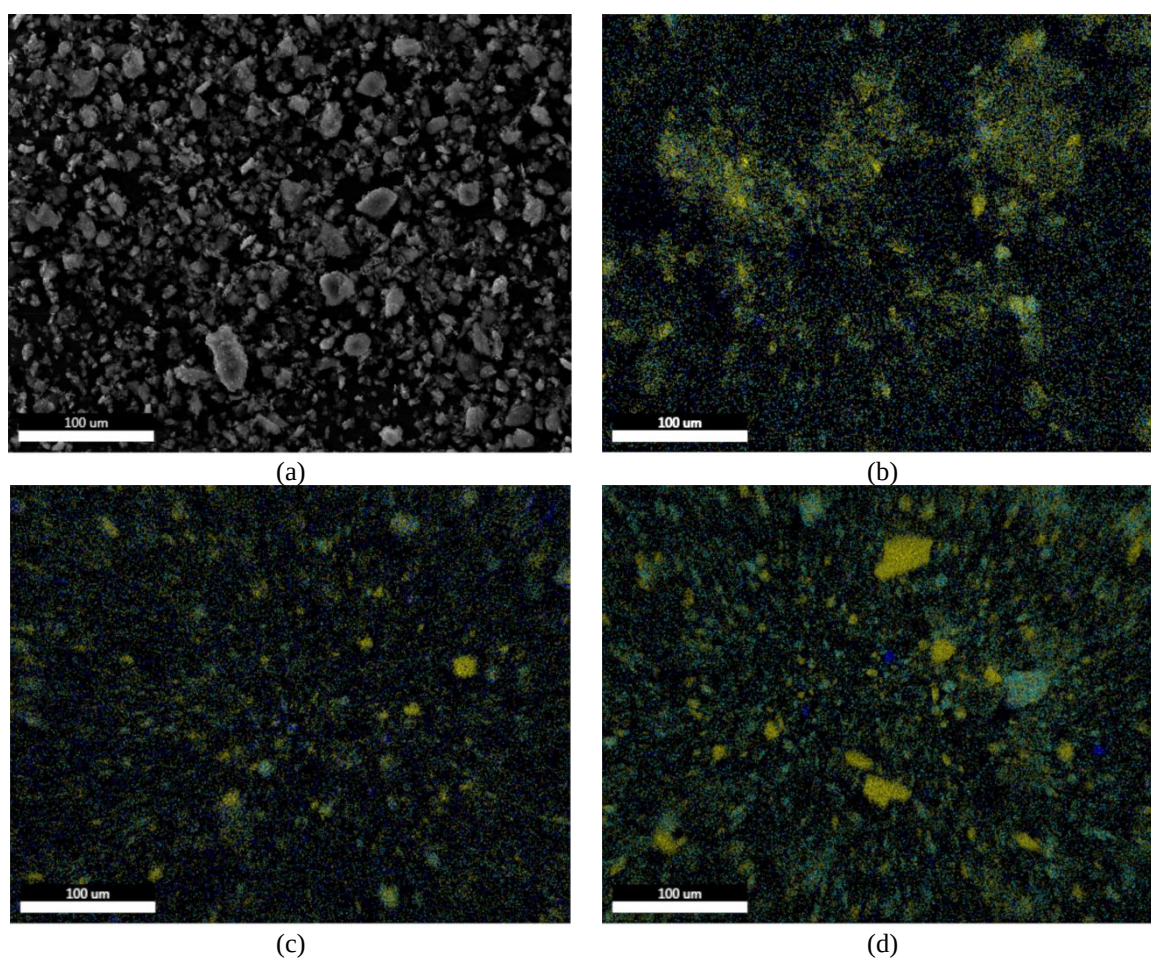
Os eletrodos apresentaram boa reprodutibilidade entre as réplicas para HER (erros relativos abaixo de 5%), como pode ser observado na LSV a uma taxa de varredura de 100 mV s^{-1} (Figura 4.6). Esse fato pode estar relacionado à relativa homogeneidade da pasta de carbono (observável no mapeamento EDS da pasta, Figura 4.7). Nota-se que os óxidos de ferro, silício e alumínio estão bastante bem distribuídos na pasta.

Figura 4.6 – Perfis voltamétricos a taxa de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,2: branco, 10 e 20% em massa PFS com aglutinante de óleo mineral



Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

Figura 4.7 – Fotomicrografia (FSEM) de pasta de carbono de PFS: (a) 10% PFS em massa, (b) 5% PFS em massa, (c) 10% PFS em massa e (d) 20% PFS em massa (Al em ciano, Si em amarelo e Fe em azul)

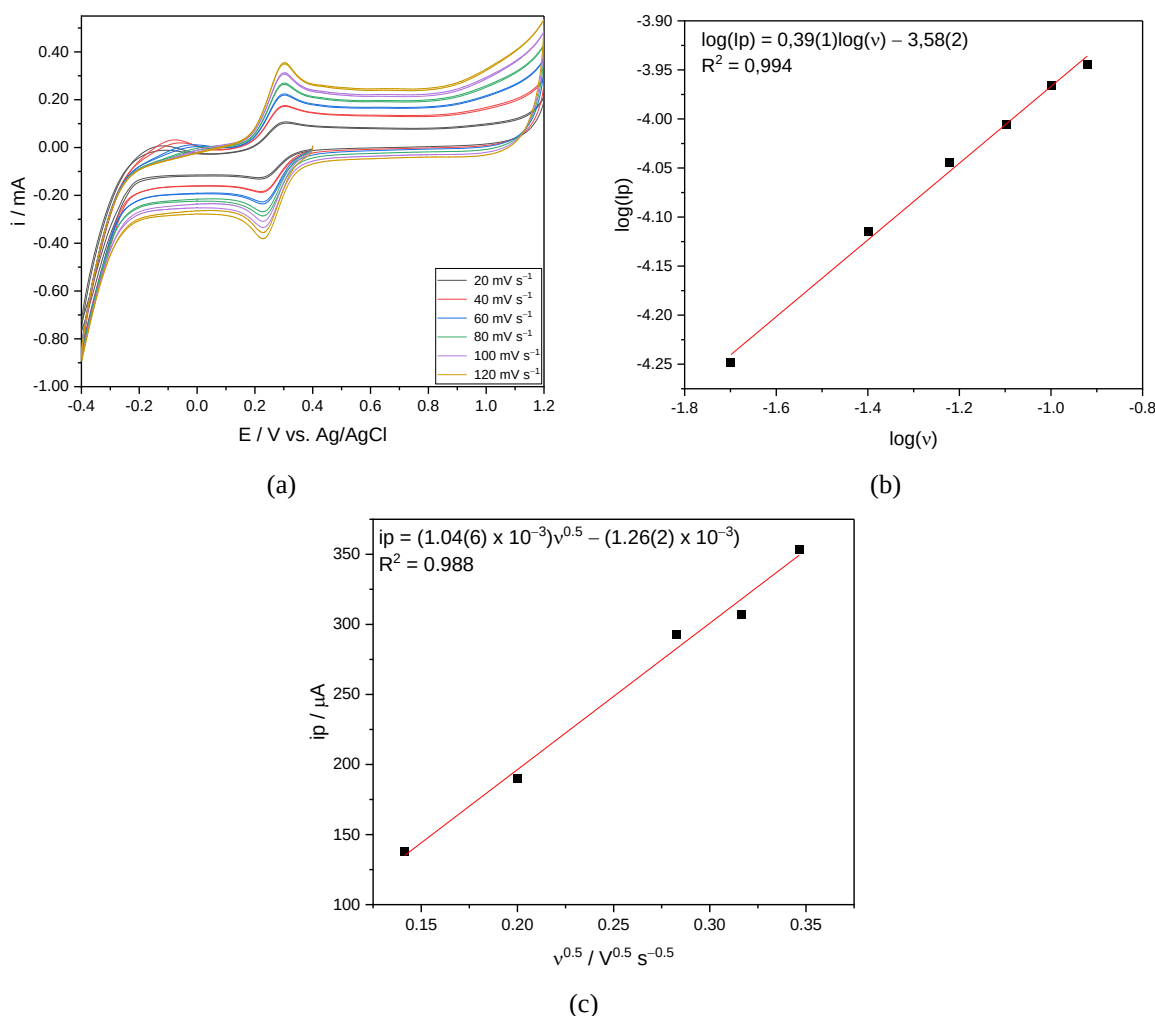


Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

Para determinar a área eletroativa de todos os eletrodos e calcular as densidades de corrente mostradas na Figura 4.6, um estudo de taxa de varredura (v) entre 20 e 120 mV s^{-1} , usando-se o par redox $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ foi realizado. A Figura 4.8a mostra esses resultados para o eletrodo com 10% PFS. Os resultados para o eletrodo branco, 5% PFS, 20% PFS e 10% RFS são mostrados na Figura C1 do Apêndice C.

É perceptível que conforme o teor de FS aumentou, também aumentou a corrente capacitiva, sendo isso levado em consideração na medida da corrente de pico (I_p). Plotando-se $\log(I_p)$ vs. $\log(v)$ (Figuras 4.8b e C2 do Apêndice C) é possível se observar que, para todos os eletrodos, o coeficiente angular foi próximo a 0,5 (variações abaixo de 20%), o que significa que um bom controle difusional foi estabelecido e a equação de Randles-Sevcik (Equação 4.3) pode ser utilizada para se determinar a área eletroativa (Gidi et al., 2021).

Figura 4.8 – Determinação da área eletroativa do eletrodo com PFS 10% em massa por meio do par redox $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-}$: (a) voltametrias cíclicas com taxa de varredura entre 20 e 120 mV s^{-1} ; (b) gráfico de $\log(I_p)$ vs. $\log(v)$ para verificação do controle difusional; (c) gráfico de I_p vs. $v^{1/2}$ (equação de Randles-Sevcik)



Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

A Figura 4.8c mostra o gráfico de I_p vs. $v^{1/2}$ para o eletrodo com 10% PFS, ao passo que a Figura C3 do Apêndice C mostra esse gráfico para os eletrodos de branco, 5% PFS, 20% PFS e 10% RFS. A Tabela 4.1 resume as áreas e as densidades de corrente (a $-1,5$ V vs. Ag/AgCl) para todos os eletrodos estudados.

Tabela 4.1 – Áreas eletroativas, rugosidade aparente (área eletroativa/área geométrica), potencial de início (E_0) vs. Ag/AgCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente dos eletrodos estudados a $-1,5$ V, taxa de varredura de 100 mV s^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2 sob atmosfera de Ar para eletrodos com aglutinante de óleo mineral

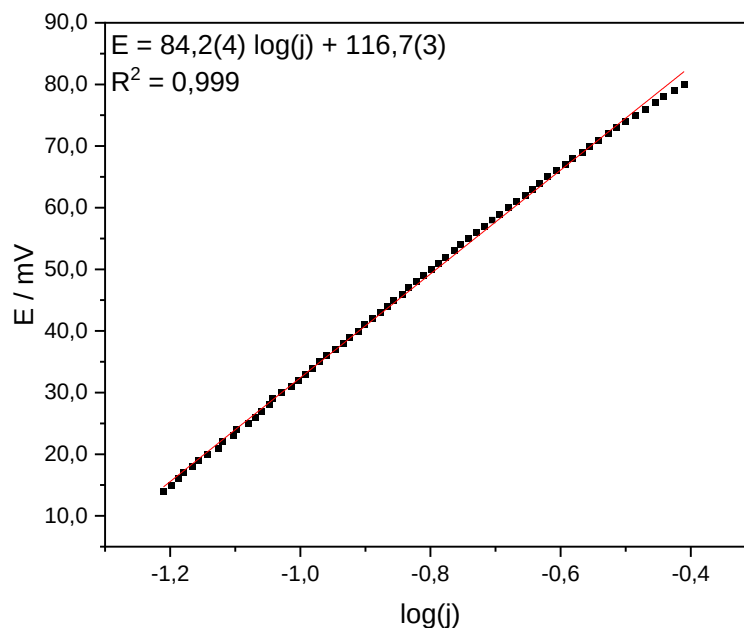
Eletrodo	Área eletroativa / cm^2	Rugosidade aparente	E_0 / V	Densidade de corrente / mA cm^2
Branco	0,042	1,3	$-1,27$	$-0,82$
5% PFS	0,067	2,4	$-0,38$	$-5,17$
10% PFS	0,127	4,4	$-0,27$	$-15,0$
20% PFS	0,199	6,2	$-0,26$	$-11,9$
10% RFS	0,205	6,4	$-0,31$	$-10,5$

Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

Em geral, pode-se observar que o aumento do teor de areia também gerou aumento das áreas eletroquímicas. Particularmente, o eletrodo de RFS apresentou uma área eletroquímica relativamente grande ($0,205 \text{ cm}^2$), que pode ser devida ao seu grande tamanho de partícula, o que torna a compressão da pasta de carbono menos eficaz. Também é perceptível que áreas eletroquímicas aumentadas não significam necessariamente aumento da atividade eletroquímica, pois o eletrodo com RFS apresentou atividade inferior ao de 10 e 20% de PFS.

Para verificar o mecanismo de evolução do hidrogênio, um experimento de voltametria de varredura linear foi realizado a uma taxa de varredura mais baixa (2 mV s^{-1}) para o eletrodo PFS 10% em massa. A Figura C4 do Apêndice C mostra os resultados obtidos, ao passo que a Figura 4.9 mostra os resultados obtidos da reta do gráfico de Tafel, para determinação do mecanismo de reação.

Figura 4.9 – Curva de Tafel de um eletrodo de 10% PFS com aglutinante óleo mineral, em taxa de varredura de 2 mV s^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2



Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

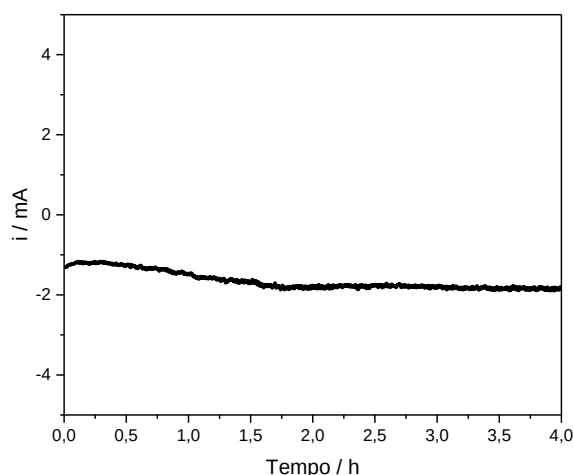
A partir do coeficiente angular do gráfico de Tafel (Figura 4.9) foi possível se determinar o mecanismo de evolução do hidrogênio (Brett; Brett, 1993). Sendo um processo de várias etapas, a primeira ocorre quando os prótons são descarregados/adsorvidos na superfície do eletrodo (Equação 4.5) e então, dois caminhos são possíveis: (i) adição de um próton ao hidrogênio adsorvido na primeira etapa (Equação 4.6) ou (ii) a combinação de dois hidrogênios adsorvidos (Equação 4.7) (Brett; Brett, 1993).



Sendo o parâmetro cinético mais importante usado no estudo de qualquer eletrocatalisador para HER, quanto menor a inclinação de Tafel, mais eficiente é o catalisador. A inclinação de Tafel também pode ser utilizada para se determinar qual caminho foi percorrido no mecanismo (Nagesa; Rao; Chhetri, 2019). O coeficiente angular foi $(84,2 \pm 0,4) \text{ mV dec}^{-1}$, valor próximo a 85 mV dec^{-1} , um dos valores teóricos do mecanismo de Volmer-Heyrovsky quando os coeficientes de transferência calculados são 0,70 e 0,30, conforme apontado por Lasia (2019).

Para quantificar a produção de hidrogênio por eletrodos de pasta de carbono com 10% PFS em massa, foram utilizados eletrodos com maiores áreas eletroativas ($0,54 \text{ cm}^2$). Esse experimento foi realizado aplicando-se um potencial fixo de $-1,3 \text{ V}$ ao eletrodo de trabalho por 4 h, conforme detalhado na seção experimental. A Figura 4.10 mostra o comportamento da corrente *versus* tempo do eletrodo durante a eletrólise, o que pode ser tomado como evidência da estabilidade do eletrodo.

Figura 4.10 – Estudo de estabilidade de um eletrodo 10% PFS em massa com aglutinante óleo mineral a potencial fixa $-1,3 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl durante 4 h em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2



Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

A quantidade de hidrogênio produzida foi quantificada tomando-se amostras de $50 \mu\text{L}$ de gás do headspace da célula eletroquímica e analisando-as por cromatografia gasosa (cromatogramas mostrados na Figura C5 do Apêndice C). Como o volume do headspace é conhecido (31 mL), a concentração de hidrogênio das amostras pode ser usada para calcular o volume total de hidrogênio produzido.

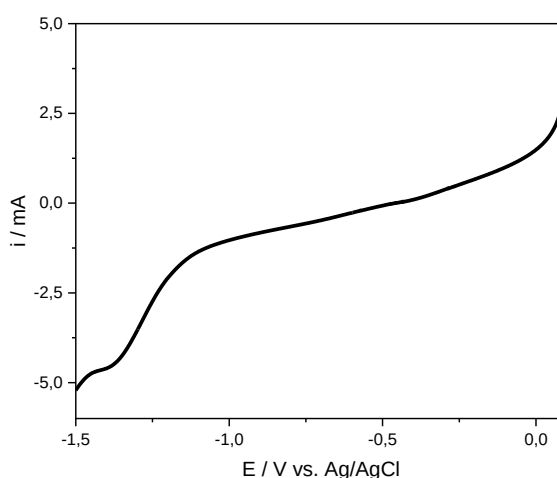
A quantidade de hidrogênio produzida na célula, durante 4 h de eletrólise, foi de $2,50 \mu\text{mol}$. Então, conhecendo-se a área eletroativa, foi possível se determinar a taxa geométrica de produção de hidrogênio como $1,23 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Além disso, o número de sítios ativos pôde ser determinado pela carga, obtida pela relação entre corrente e tempo (Equação 4.8) e pela Lei de Eletrólise de Faraday (Equação 4.9) (Gidi et al., 2020).

$$i = \frac{Q}{t} \quad (4.8)$$

$$Q = NFn \quad (4.9)$$

Nas Equações 4.8 e 4.9 (Fatoni et al., 2022), Q é a carga em Coulombs, n é o número de elétrons trocados (no caso, 2 para HER), i é a corrente faradaica, obtida do voltamograma mostrado na Figura 4.11 ($2,35 \times 10^{-4}$ A), e t é o tempo, em segundos (considerando-se $E = 0,3$ V, $v = 0,1$ V s⁻¹ e $t = 3$ s na Figura 4.11). N representa o número de sítios ativos e F é a constante de Faraday (96.485 C mol⁻¹). Portanto, N foi calculado como $1,22 \times 10^{-9}$ mol.

Figura 4.11 – Perfil voltamétrico a taxa de varredura de 0,1 V s⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ a pH 7,2 para o eletrodo utilizado para o experimento de eletrólise



Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

A frequência de rotação (TON) foi calculada como a razão entre a quantidade de hidrogênio produzido (em mol) e a quantidade de sítios ativos (Gidi et al., 2020), ou seja, $TON = 2.050$. Os resultados obtidos, comparados com os da Tabela 4.2, são bastante razoáveis, pois foram obtidos com um sistema muito simples usando-se um resíduo como catalisador. Especificamente, deve-se destacar a inclinação Tafel calculada, pois quanto menor ela for, menor será a demanda energética para a HER (Lasia, 2019). Na Tabela 4.2, outros trabalhos com inclinações de Tafel ainda mais baixas também apresentaram potenciais de início superiores ao obtido neste estudo. Dessa forma, a partir da Tabela 4.2, pode-se inferir que o resíduo utilizado neste trabalho requer menos energia para superar o sobrepotencial e acelerar a taxa de HER que uma gama de materiais sintéticos ou mais refinados.

Tabela 4.2 – Comparação de potenciais de início (E_0), coeficientes angulares de Tafel e frequência de rotação (TON) em sistemas similares

Sistema	pH	E_0 / V vs. Ag/AgCl	Coef. angular de Tafel / mV dec ⁻¹	TON	Ref.
Pt/C commercial	≈ 7	-0,66	120	–	(Muthukumar; Moon; Anthony, 2019)
Gr/Co-Fe	≈ 7	-1,36	184	7660	Gidi et al., 2019
Gr/Co-Fe 560 nm	≈ 7	-1,23	145	8100	Gidi et al., 2019
FeP	0,3	-0,66	55	–	Lu; Sepunaru, 2020
[(2-AMP)Fe(NO) ₂] ^a (homogêneo)	11	$\approx -0,21$	–	13456	Tung et al., 2022
MoS ₂ /N-doped GR	≈ 14	-0,21	79	–	Nguyen et al., 2019
NiFe-óxido	≈ 14	-0,54	114	–	Choi et al., 2022
Ferro incorporado NiS/Ni(OH) ₂	≈ 7	-0,20	118	–	Kandiel, 2019
PFS	7,2	-0,27	84,2	2050	Este trabalho

^a 2-AMP = 2-aminomethylpyridine

Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

A eficiência faradaica, $f(\%)$, foi calculada usando-se a Equação 4.10 (Gidi et al., 2020), na qual N_{H_2} é a quantidade de hidrogênio (em mol) produzida, n é o número de elétrons transferidos no processo (2 para HER), F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$) e q é a carga após 4 h de eletrólise (Figura 4.8). Portanto, $f(\%) = 28,4\%$. Esse resultado pode ser devido a reações competitivas entre as espécies na areia, sendo necessárias mais pesquisas para se entender esse valor. Vários trabalhos da literatura relatam que trocar o grafite por nanotubos de carbono e adicionar líquidos iônicos à pasta de carbono pode ser uma abordagem para melhorar os resultados em HER (Cui et al., 2016; Momeni et al., 2016; Gidi et al., 2020), o que abre uma possibilidade de melhoria para esse sistema. A Tabela 4.3 traz os resultados obtidos nos outros tempos de eletrólise, que apontam que o eletrodo tendeu a uma melhor resposta com o aumento do tempo de reação, algo que pode estar envolvido com o transporte de massa do hidrogênio formado para o headspace ou ainda com a exposição de sítios ativos por cavitação na pasta.

$$f(\%) = \frac{N_{H_2} n F}{q} \times 100 \quad (4.10)$$

Tabela 4.3 – Parâmetros de produção de hidrogênio. Eletrólise a potencial fixo de $-1,3$ V vs. Ag/AgCl por 4 h empregando-se eletrodo 10% PFS em massa e aglutinante de óleo mineral em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2

Tempo de amostragem / h	Eficiência Faradaica / %	Taxa geométrica / $\mu\text{mol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	Frequência de rotação
1,5	4,14	0,40	246
3,0	23,0	1,27	1582
4,0	28,4	1,23	2050

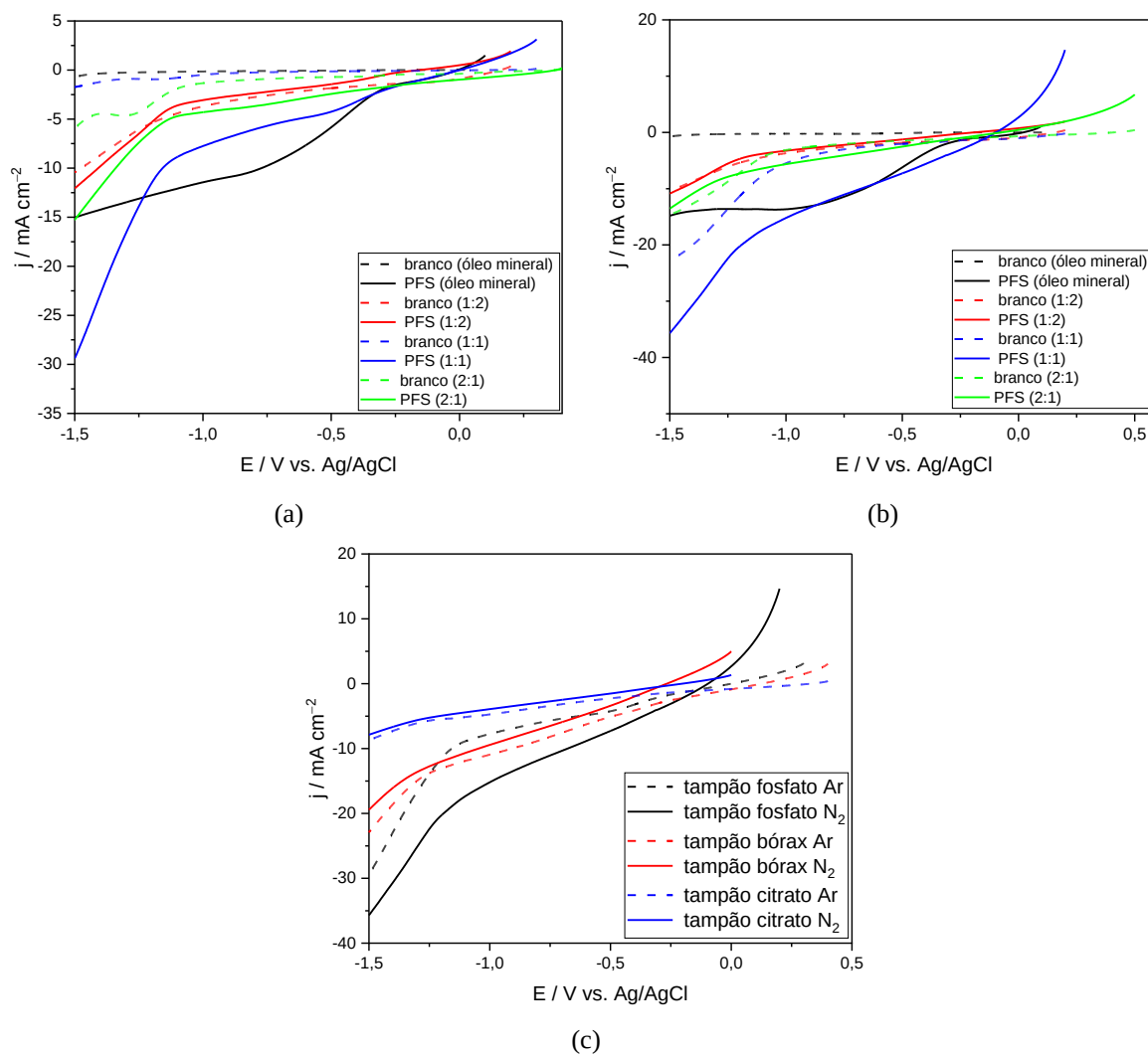
Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

4.4.2 Provas Eletroquímicas e Eletrólises para as Pastas de Carbono com Aglutinante de Líquido Iônico Hexafluorofosfato de N-Octapiridil

Analogamente aos experimentos com eletrodos de óleo mineral, realizou-se um estudo com o IL OPyPF6, conforme mostrado na Figura 4.12, avaliando-se distintas composições em atmosferas de argônio (Figura 4.12a) e nitrogênio (Figura 4.12b), em pH próximo à neutralidade. Em seguida, realizou-se um estudo sobre o pH (a Figura 4.12c apresenta os resultados do eletrodo de melhor resposta, 1:1). As Figuras C6 e C7 do Apêndice C apresentam os resultados obtidos com os outros eletrodos (1:2 e 2:1) nos demais pHs estudados.

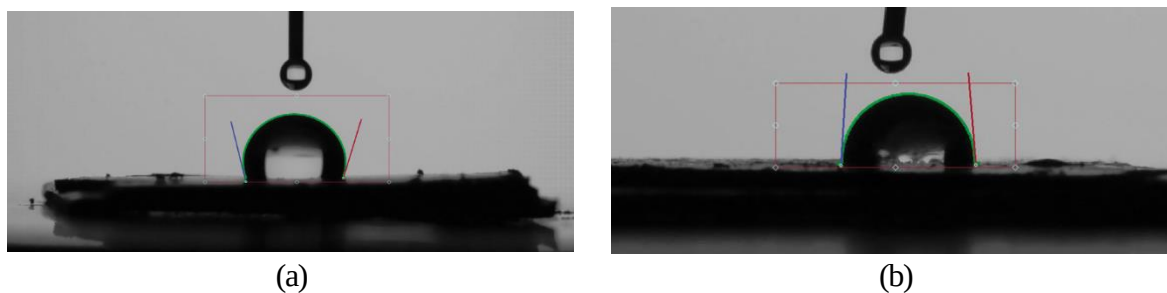
Nota-se que os eletrodos com proporção IL:óleo mineral 1:1 apresentaram a melhor entrega de corrente e que a presença do IL nessa proporção permitiu uma diferenciação entre as correntes apresentadas sob N_2 e Ar, em pH 7,2 (tampão fosfato), o que sugeriu que o IL nessa proporção permite modular as reações de HER e NRR. Mais que isso, sob atmosfera de Ar, o eletrodo com aglutinante 1:1 apresentou uma densidade de corrente de -36 mA cm^{-2} a um potencial de $-1,5$ V vs. Ag/AgCl, que é mais do que o dobro da densidade de corrente com o melhor eletrodo de óleo mineral (-15 mA cm^{-2}), sugerindo uma maior eficiência para evolução de hidrogênio com um potencial de início próximo ($-0,28$ V vs. Ag/AgCl). Tal fenômeno, em parte, pode estar associado ao aumento da hidrofiliabilidade do eletrodo, facilitando a adsorção dos prótons na sua superfície, conforme medida do ângulo de contato óptico (Figura 4.13). Apesar disso, não é trivial explicar por que essa composição de eletrodo levou a uma capacidade de redução de N_2 não observada em outros sistemas, mesmo que a literatura tenha exemplos de que o uso de OPyPF6 tende a gerar eletrodos com a capacidade aumentada de doar e/ou transferir prótons para espécies orgânicas e inorgânicas (Maleki; Safavi; Tajabadi, 2006; Lebedeva et al., 2023).

Figura 4.12 – Perfis voltamétricos a varredura em $0,1 \text{ V s}^{-1}$: (a) eletrodos de IL em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão fosfato pH 7,2 sob atmosfera de Ar; (b) eletrodos de IL em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão fosfato pH 7,2 sob atmosfera de N_2 ; (c) eletrodos de IL 1:1 em diferente tampões e atmosfera de Ar e N_2 ;



Fonte: Autoria própria.

Figura 4.13 – Medida do ângulo de contato óptico das superfícies polidas das pastas de carbono com aglutinante: (a) 100% óleo mineral (ângulo de contato médio $105,4^\circ$); (b) OPyPF6:óleo mineral 1:1 em massa (ângulo de contato médio $86,0^\circ$)



Fonte: Autoria própria.

Em linhas gerais, os eletrodos de líquido iônico compartilharam do mesmo perfil de reprodutibilidade do eletrodo com aglutinante 100% óleo mineral. A Figura 4.14 apresenta as LSV para as réplicas do eletrodo 1:1 e seu respectivo branco em diferentes atmosferas, ao passo que a Figura C8 do Apêndice C, apresenta os resultados obtidos para os eletrodos 1:2 e 2:1 e seus respectivos brancos.

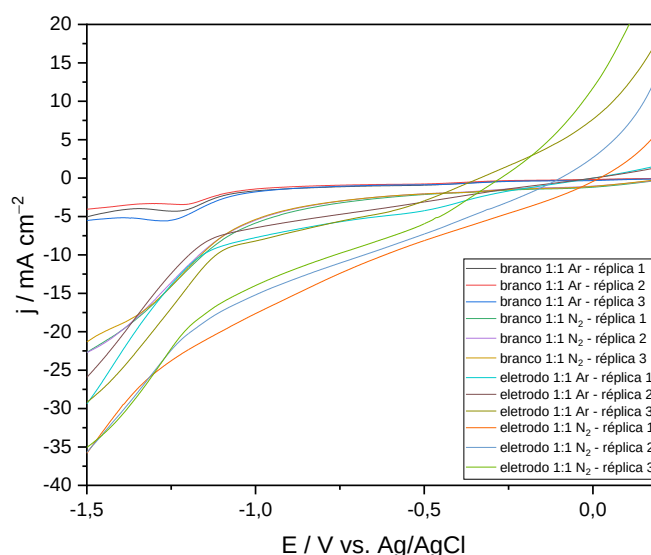
Analogamente ao método adotado para os eletrodos de aglutinante de óleo mineral, a área eletroativa foi determinada com as equações de Randles-Sevcik, (apenas o eletrodo com 10% PFS e 1:1 de óleo mineral e aglutinante apresentou baixo controle difusional) e as Figuras C9, C10 e C11 do Apêndice C, apresentam os resultados obtidos para os cálculos sumarizados na Tabela 4.4, com as informações obtidas a partir da Figura 4.12.

Tabela 4.4 – Áreas eletroativas, rugosidade aparente (área eletroativa/área geométrica), potencial de início (E_0) vs. Ag/AgCl e densidade de corrente dos eletrodos estudados a $-1,5$ V, taxa de varredura de 100 mV s^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2 sob atmosfera de Ar para os eletrodos com aglutinante contendo líquido iônico

Eletrodo	Área eletroativa / cm^2	Rugosidade aparente	E_0 / V	Densidade de corrente / mA cm^2
Branco 1:1	0,030	0,9	-0,85	-1,80
Branco 1:2	0,035	1,1	-0,82	-10,5
Branco 2:1	0,026	0,8	-0,82	-6,01
Eletrodo PFS 1:1	0,059	1,8	-0,28	-35,8
Eletrodo PFS 1:2	0,090	2,8	-0,30	-12,2
Eletrodo PFS 2:1	0,049	1,5	-0,20	-15,4

Fonte: Autoria própria.

Figura 4.14 – Perfis voltamétricos a taxa de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,2: branco 1:1, PFS 10% em massa com aglutinante contendo óleo mineral:líquido iônico 1:1 em massa

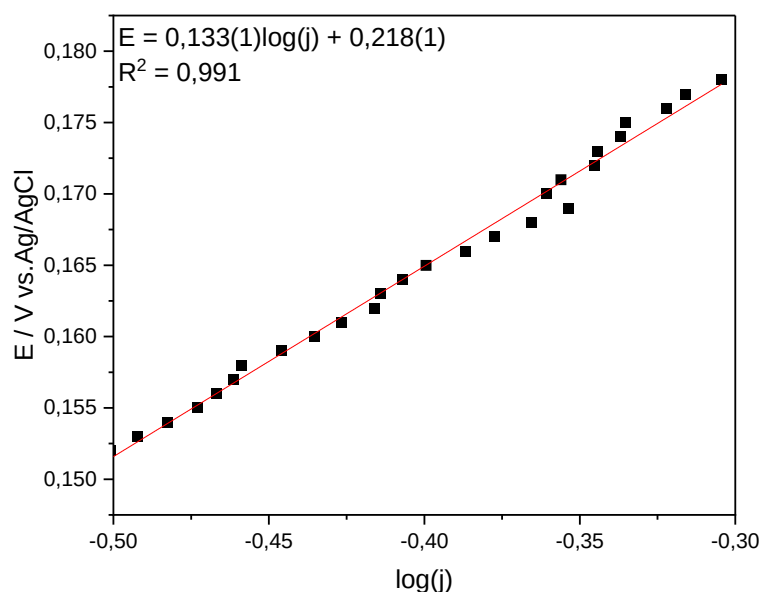


Fonte: Autoria própria.

Dessa forma, nota-se que o eletrodo 1:1, em relação aos demais apresentou uma rugosidade aparente intermediária, e similar potencial de início, mas uma entrega de densidade de corrente cerca duas vezes maior. Os outros eletrodos apresentaram um desempenho similar ao dos melhores resultados obtidos com o aglutinante de óleo mineral. Nota-se um comportamento bastante resistivo do eletrodo em potenciais próximos ao do Potencial de Circuito aberto, quando em presença de saturação de N_2 , isso pode estar associado a maior hidrofili-idade desses eletrodos, que ao passo que sob maiores quantidades de energia, iniciam o processo catalítico.

Então, realizou-se também um experimento de voltametria de varredura linear a uma taxa de varredura mais baixa (2 mV s^{-1}), apresentada na Figura C12 do Apêndice C, para a investigação do mecanismo pelo coeficiente angular de Tafel (Figura 4.15).

Figura 4.15 – Curva de Tafel de um eletrodo de PFS 10% com aglutinante de líquido iônico:óleo mineral 1:1 em massa, em taxa de varredura de 2 mV s^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2



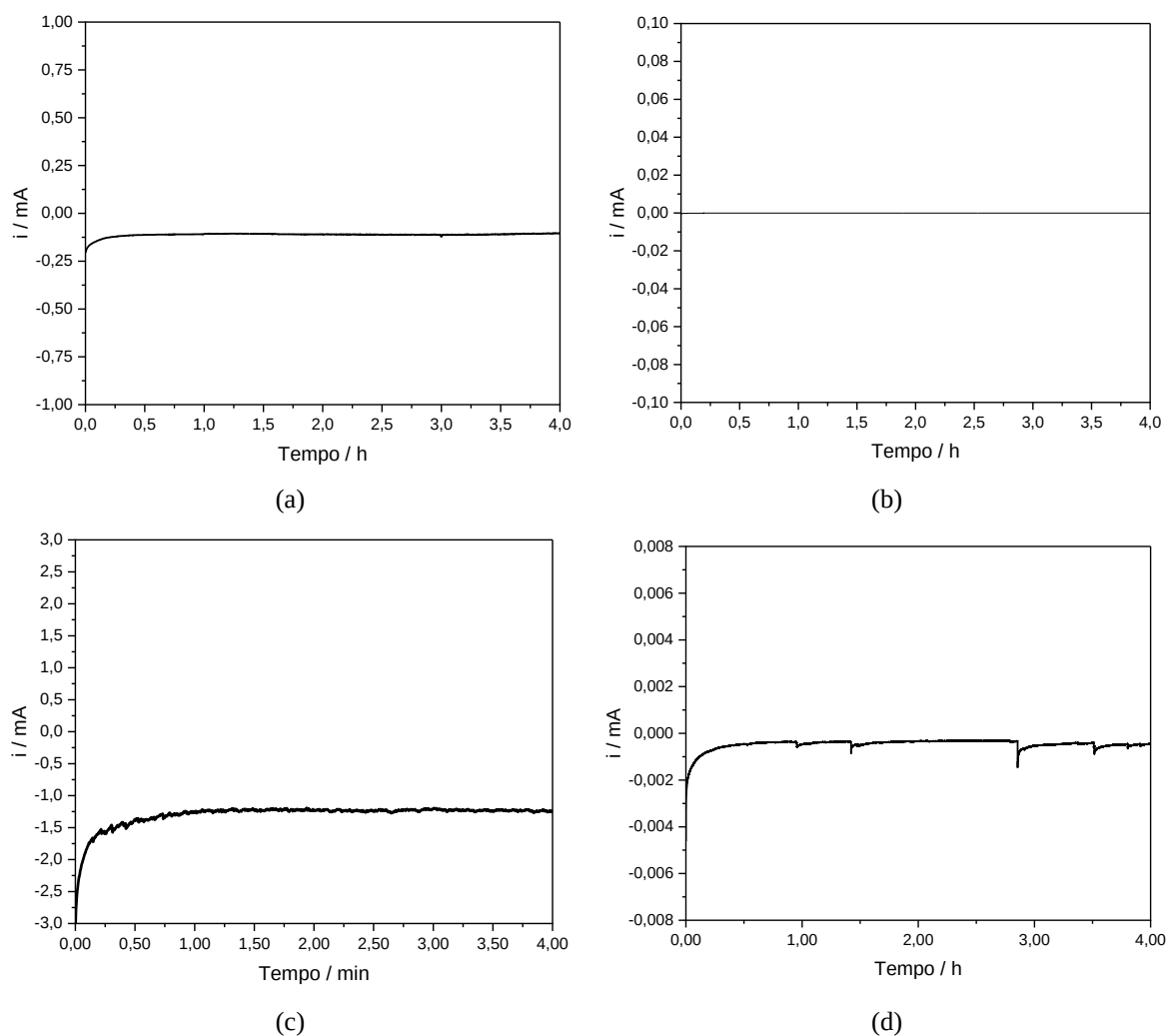
Fonte: Autoria própria.

De acordo com o coeficiente angular de Tafel (133 mV dec^{-1}), esse eletrodo também opera com um mecanismo de Volmer-Heyrovsky, que na grande maioria dos casos tende a um valor de 120 mV dec^{-1} (Lasia, 2019).

Por fim, realizaram-se eletrólises em atmosfera de argônio e nitrogênio, em dois potenciais fixos distintos: $-0,5$ e $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. No primeiro caso, a diferença entre as densidades de corrente é pequena para as curvas de polarização obtidas nas duas atmosferas testadas;

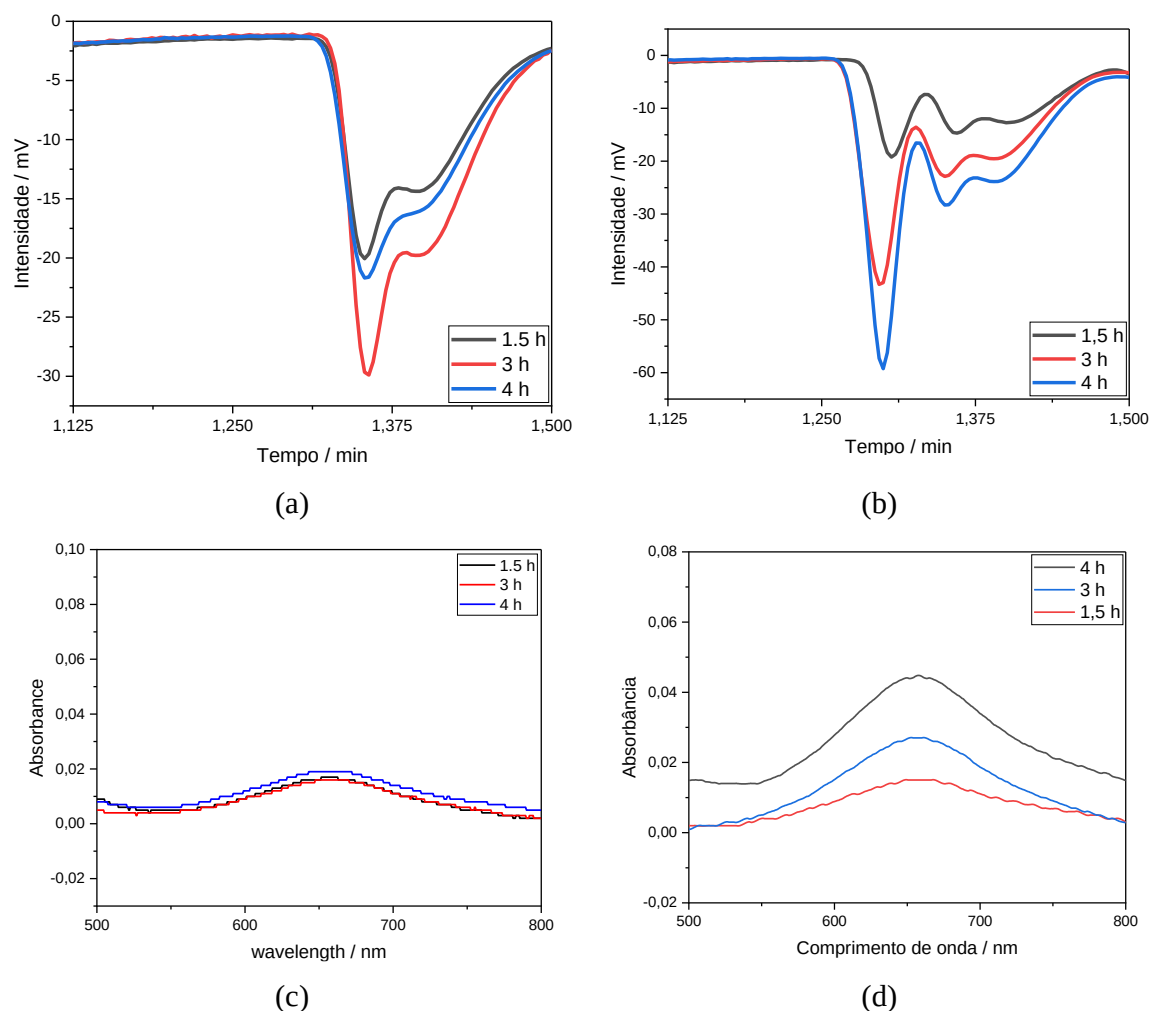
no segundo, há maior distinção entre as densidades de correntes entregues. As curvas das eletrólises são apresentadas na Figura 4.16 e a Figura 4.17 apresenta os resultados de quantificação de amônia e hidrogênio produzidos. A Tabela 4.5 resume os resultados de taxa geométrica, TON e EF para as reações.

Figura 4.16 – Curvas de eletrólise para o eletrodo 10% PFS e aglutinante óleo mineral:líquido iônico 1:1 em potenciais fixados em (atmosfera): (a) $-0,5$ V (Ar); (b) $-0,5$ V (N_2); (c) $-1,3$ V (Ar); e (d) $-1,3$ V (N_2)



Fonte: Autoria própria.

Figura 4.17 – Quantificação de produtos de eletrólise com eletrodo 10% PFS e aglutinante óleo mineral:líquido iônico 1:1 em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ a pH 7,2 (potenciais vs. Ag/AgCl): (a) cromatogramas de produção de H₂ a -0,5 V; (b) cromatogramas de produção de H₂ a -1,3 V; (c) espectros de UV-Vis para a quantificação indireta da amônia pelo método do azul de indofenol, eletrólise a -0,5 V; e (d) espectros de UV-Vis para a quantificação indireta da amônia pelo método de azul de indofenol, eletrólise a -1,3 V



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.5 – Parâmetros de produção de hidrogênio e amônia. Eletrólise a potencial fixo de -1,3 V vs. Ag/AgCl por 4 h empregando-se eletrodo 10% PFS em massa e aglutinante de óleo mineral e OPyPF6 1:1 em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ a pH 7,2

Analito	Tempo de amostragem / h	Eficiência Faradaica / % (-0,5/-1,3 V vs. Ag/AgCl)	Taxa geométrica / $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ (-0,5/-1,3 V vs. Ag/AgCl)	Frequência de Rotação (-0,5/-1,3 V vs. Ag/AgCl)
Hidrogênio	1,5	54,2/44,9	3,9/4,1	4.341/4.807
	3,0	67,2/70,9	2,2/2,9	4.597/4.089
	4,0	76,6/75,8	2,1/2,9	5.873/6.407
Amônia	1,5	20,9/14,7	0,076/0,069	1.297/742
	3,0	20,0/32,1	0,041/0,076	1.630/1.415
	4,0	22,8/18,0	0,036/0,103	1.645/2.946

Fonte: Autoria própria.

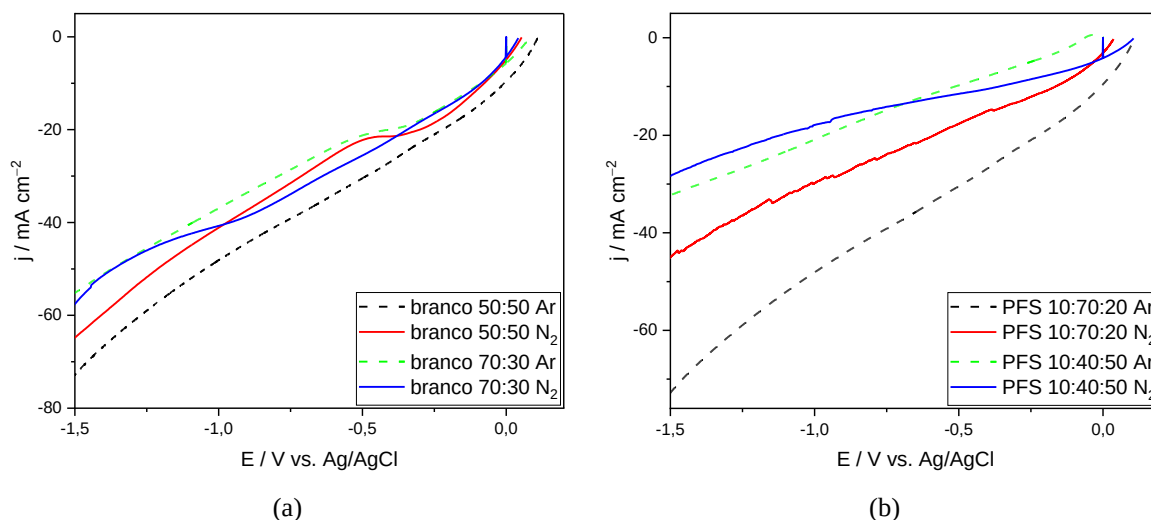
As quantidades produzidas na célula durante 4 h de eletrólise foram de 4,55 e 6,30 μmol (H_2) e de 85 e 244 nmol (NH_3) com potenciais de $-0,5$ e $-1,3$ V vs. Ag/AgCl, respectivamente. A Figura C13, do Apêndice C, resume as curvas de LSV, em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 7,2, nas diferentes atmosferas, utilizadas para o cálculo do número de sítios ativos.

De acordo com a Tabela 4.5, como ocorreu com o eletrodo 10% PFS com aglutinante de óleo mineral, quanto maior o tempo de eletrólise, melhores as respostas de TON, FE e taxa geométrica para ambas as reações, sugerindo novamente fenômenos de exposição de sítios ativos por cavitação na pasta. Os valores obtidos indicam ainda que, em relação aos eletrodos com óleo mineral, há ganhos na produção de hidrogênio e, em menor proporção, na produção de amônia, quando se utiliza o IL na composição da pasta.

4.4.3 Provas Eletroquímicas e Eletrólises para as Pastas de Carbono com de Solventes Eutéticos Profundos Naturais

Os eletrodos com aglutinantes de NADES foram testados em apenas duas condições distintas, uma já adotada em trabalhos em andamento e a outra seguindo o padrão de proporção de massas já adotado nos outros dois tipos de eletrodos estudados. A Figura 4.18 apresenta as LSV desses eletrodos obtidas sob as duas atmosferas estudadas (Ar e N_2). Observado que a PFS respondeu melhor em pHs próximo a neutralidade, nos distintos eletrodos testados, focou-se o estudo dos eletrodos de NADES em pH 7,2.

Figura 4.18 – Perfis voltamétricos com varredura a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em pH 7,2 de Ar e N_2 : (a) eletrodos de brancos de NADES; (b) eletrodos 10% PFS e NADES



Fonte: Autoria própria.

Nota-se que os eletrodos com NADES na proporção 70:10:20 em massa, grafite:PFS:NADES, apresentaram a melhor entrega de corrente entre os dois eletrodos testados, sem que haja distinção significativa de entrega de corrente nas duas atmosferas, sugerindo que essa composição não favorece a NRR. Essa composição de eletrodo é a primeira testada na qual, exceto o grafite, os componentes são todos biodegradáveis, com uma entrega de corrente em $-1,5$ V vs. Ag/AgCl de $-65,1$ mA cm⁻², mais do que quatro vezes a entregada pelo melhor eletrodo com óleo mineral (-15 mA cm⁻²). O potencial de início desse eletrodo também é um pouco superior ($-0,45$ V vs. Ag/AgCl) ao do com óleo mineral ($-0,28$ V vs. Ag/AgCl), indicando que maiores energias precisam ser aplicadas para que as reações na superfície do eletrodo possam vencer o sobrepotencial e se iniciar.

Em linhas gerais, os eletrodos com NADES apresentaram um perfil de reprodutibilidade inferior aos dos com aglutinante 100% óleo mineral e IL. A Figura 4.19 apresenta as LSV para as réplicas do eletrodo com NADES.

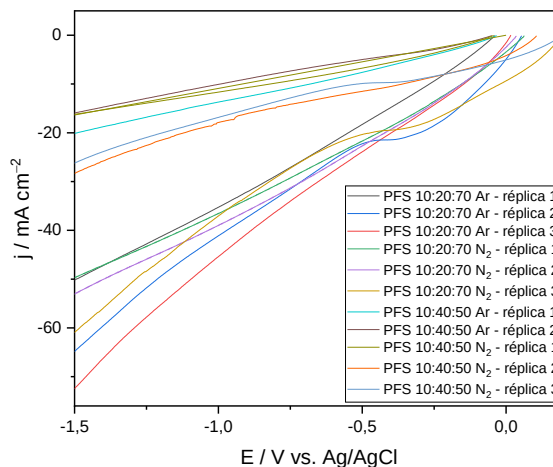
Analogamente ao método adotado para os eletrodos de aglutinante de óleo mineral, a área eletroativa foi determinada com as equações de Randles-Sevcik, (apenas o eletrodo com 10% PFS e 20% de NADES apresentou efetivo controle difusional) e as Figuras C14, C15 e C16, do Apêndice C, mostram os resultados obtidos para os cálculos sumarizados na Tabela 4.6, com as informações obtidas a partir da Figura 4.18.

Tabela 4.6 – Áreas eletroativas, rugosidade aparente (área eletroativa/área geométrica), potencial de início (E_O) vs. Ag/AgCl e densidade de corrente dos eletrodos estudados a $-1,5$ V, taxa de varredura de 100 mV s⁻¹ em tampão fosfato $0,1$ mol L⁻¹ a pH 7,2, sob atmosfera de Ar e com aglutinante de NADES

Eletrodo	Área eletroativa / cm ²	Rugosidade aparente	E_O / V	Densidade de corrente / mA cm ²
Branco 50:50	0,024	0,8	$-0,22$	$-72,5$
Branco 70:30	0,056	1,8	$-0,34$	$-55,8$
PFS 10% 50:40	0,021	0,7	$-0,32$	$-32,4$
PFS 10% 70:20	0,088	2,8	$-0,45$	$-65,1$

Fonte: Autoria própria.

Figura 4.19 – Perfis voltamétricos com taxa de varredura a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,2: branco 1:1, 10% em massa PFS com aglutinante de 20% NADES

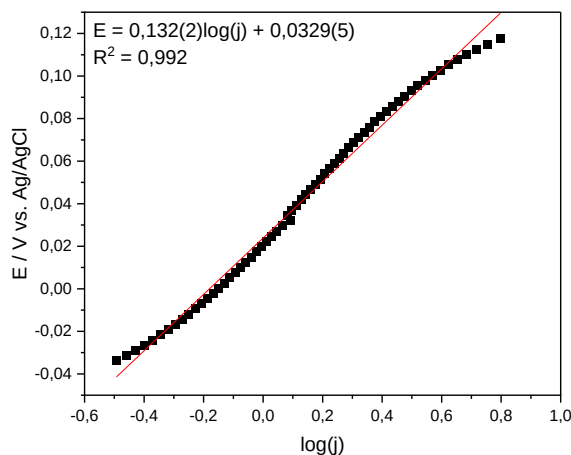


Fonte: Autoria própria.

Nota-se que o eletrodo 20% NADES, em relação aos demais, apresentou uma rugosidade aparente mais elevada e também maior potencial de início, mas uma entrega de densidade de corrente cerca duas vezes maior do que a dos eletrodos de IL de melhor resultado, apesar de ainda entregar menos corrente do que o branco NADES 50% de aglutinante, que se mostrou a composição mais condutora de pasta de NADES.

Realizou-se também um experimento de voltametria de varredura linear a uma taxa de varredura mais baixa (2 mV s^{-1}), apresentada na Figura C17 do Apêndice C, para a investigação do mecanismo pelo coeficiente angular de Tafel (Figura 4.20).

Figura 4.20 – Curva de Tafel de um eletrodo de 10% PFS com aglutinante de líquido iônico:óleo mineral 1:1 em massa, em taxa de varredura de 2 mV s^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2

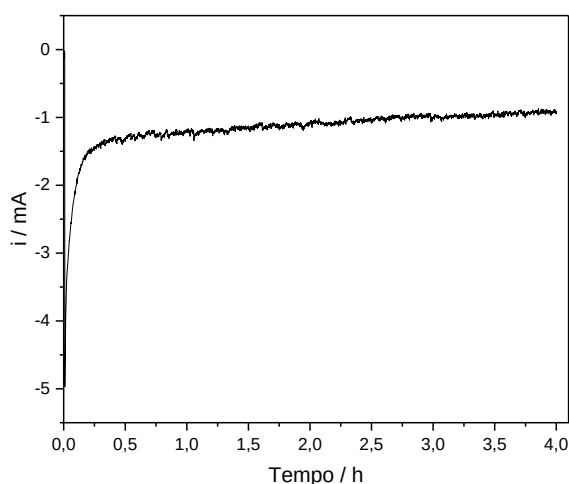


Fonte: Autoria própria.

De acordo com o coeficiente angular de Tafel (132 mV dec^{-1}), esse eletrodo também opera com um mecanismo de Volmer-Heyrovsky, que na grande maioria dos casos tende a um valor de 120 mV dec^{-1} (Lasia, 2019).

Por fim, realizou-se a eletrólise em atmosfera de argônio e potencial fixo de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, observando-se que a pasta com NADES não apresentou seletividade para a NRR. A curva da eletrólise é mostrada na Figura 4.21 e a Figura C18, do Apêndice C, apresenta os resultados de cromatografia utilizados para a quantificação do hidrogênio produzido. A Tabela 4.7 resume os resultados de taxa geométrica, TON e EF para a reação.

Figura 4.21 – Estudo de estabilidade de um eletrodo 10% PFS em massa e 20% NADES a potencial fixo de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ durante 4 h em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.7 – Parâmetros de produção de H_2 e NH_3 . Eletrólise a potencial fixo de $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ por 4 h empregando-se eletrodo 10% PFS em massa e aglutinante de óleo mineral em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2

Tempo de amostragem / h	Eficiência Faradaica / %	Taxa geométrica / $\mu\text{mol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	Frequência de Rotação
1,5	9,0	0,00090	20
3,0	12	0,00032	40
4,0	14	0,00339	350

Fonte: Autoria própria.

A quantidade de hidrogênio produzida na célula, durante 4 h de eletrólise, foi de 8,0 nmol a um potencial de $-1,3$ V vs. Ag/AgCl. A Figura C19, do Apêndice C, apresenta a curva de LSV, em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 7,2, para o cálculo do número de sítios ativos ($2,26 \times 10^{-9} \text{ mol}$).

A Tabela 4.7 também sugere que, apesar de ser condutor, o eletrodo de NADES não apresentou bom desempenho para a HER, como o eletrodo com os aglutinantes óleo mineral ou líquido iônico, apresentando taxas geométricas e eficiências faradaicas relativamente baixas, bem como uma baixa frequência de rotação. Dessa forma, entre as três variantes de composição testadas, esse é o eletrodo que apresentou menor eficiência para produção de hidrogênio, apesar de ser a composição de eletrodo mais condutora, o que pode indicar uma potencial aplicação para sensores, já que eletrodos de pasta de carbono com sílica e óxidos de ferro já foram relatados para tal aplicação (Švancara et al., 2001).

4.4.4 Comparações entre os diferentes eletrodos e avaliação do Eco Score de fabricação

Como descrito no Capítulo 2, foi calculado o Eco Score para a confecção dos três eletrodos de melhor eficiência para cada tipo de composição: (a) 10% PFS e 100% óleo mineral; (b) 10% PFS, 20% de óleo mineral:OPyPF6 1:1; e (c) 10% PFS e 20% NADES. As Tabelas C1, C2 e C3, do Apêndice C, resumem esses cálculos. A Tabela 4.8 resume os resultados obtidos para esses três eletrodos.

Tabela 4.8 – Parâmetros de produção de hidrogênio a potencial fixo de $-1,3$ V vs. Ag/AgCl após 4 h, com taxa de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2, empregando-se eletrodos de: 10% PFS em massa e aglutinante óleo mineral, 10% PFS e aglutinante óleo mineral:OPyPF6 1:1 e 10% PFS e 20% NADES

Eletrodo	Eficiência Faradaica / %	Taxa geométrica / $\mu\text{mol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	Frequência de Rotação	Eco Score
10% PFS 100% óleo mineral	28,4	1,23	2.050	89
10% PFS óleo mineral: OPyPF6 1:1	75,8	2,9	6.407	88
10% PFS e 20% NADES	14	0,00339	350	96

Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar que todos os eletrodos apresentam um processo de produção considerado verde. Em termos gerais, o eletrodo de IL apresentou os melhores resultados para a produção de hidrogênio, com maior eficiência faradaica, taxa geométrica e frequência de rotação, além de um Eco Score muito similar ao do eletrodo mais simples, com aglutinante de óleo mineral. Nota-se que caso o éter pudesse ser substituído por outro solvente de menor impacto ambiental, o Eco Score desses eletrodos se aproximaria ainda mais do dos eletrodos com NADES. Quanto aos parâmetros potencial de início e entrega de corrente, todos eletrodos elencados apresentam potenciais de início similares, tendo o eletrodo com NADES apresentado a maior entrega de corrente, contudo em reações paralelas à HER. Assim, os eletrodos de líquido iônico e óleo mineral 1:1 apresentaram o melhor desempenho dentre os eletrodos testados, com resultados comparáveis a sistemas sintéticos complexos mostrados na Tabela 4.2

4.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir dos dados obtidos, pode-se concluir que é possível preparar eletrodos com areia de fundição com atividades eletrocatalíticas comparáveis às de eletrodos sintéticos relatados na literatura, tanto para a HER quanto para a NRR.

Os eletrodos de PFS apresentaram melhor resposta eletroquímica que os de RFS, por isso estudou-se o uso do material purificado para todas as composições de eletrodos, que como relatado em literatura, apresentaram melhor resposta com um teor mássico de 70% de substrato de grafite. Em linhas gerais, os eletrodos de PFS apresentaram atividade para a HER; apenas o eletrodo com IL 1:1 em massa com óleo mineral apresentou alguma atividade para a NRR.

Os potenciais de início dos eletrodos de PFS apresentaram valores entre $-0,2$ e $-0,4$ V vs. Ag/AgCl, valores bastante significativos quando comparados com os relatados na literatura. Apesar de o eletrodo com NADES apresentar os maiores valores, em módulo, de entrega de corrente em potenciais mais elevados ($-1,5$ V vs. Ag/AgCl), essa corrente não se reflete na HER, para a qual o eletrodo de IL apresentou as maiores taxas geométricas de produção, eficiência faradaica e frequência de rotação.

Todos os três eletrodos estudados seguiram um mecanismo de Volmer-Heyrovsky para a HER, apresentando um Eco Score verde e relativamente próximo, indo de 88 a 96. Levando-se em conta que nos experimentos de degradação apresentados no Capítulo 3 não houve alterações notórias de pH durante as reações fotoquímicas, há um forte indício de que a PFS não responda expressivamente à oxidação fotoquímica de prótons ou à redução fotoquímica de nitrogênio.

Por fim, com base nos experimentos realizados, pode-se propor para etapas futuras de pesquisa:

- a) Substituir o éter dietílico para a fabricação de eletrodos ainda mais verdes;
- b) Com base nos valores estudados com os eletrodos, empregar planejamento de misturas para otimizar a composição dos mesmos;
- c) Estudar eventuais aplicações desses eletrodos como sensores;
- d) Realizar estudos mecanísticos mais refinados com espectroscopia de impedância eletroquímica; e
- e) Enriquecer o teor de ferro da PFS por precipitação alcalina de cloreto férrico, seguido de calcinação, e avaliar o efeito sobre a resposta eletroquímica dos eletrodos.

REFERÊNCIAS

- ANTUNES, M. L. P.; SOUZA, C.; MORAES, R.; RANGEL, E.; CRUZ, N. Use of industrial waste to produce ceramic coatings on metal. **European Journal of Sustainable Development**, Rome, v. 8, n. 5, p. 9-15, 2019.
- BRAGAGNOLO, F. S.; STRIEDER, M. M.; PIZANI, R.S.; DE SOUZA MESQUITA, L. M.; GONZÁLEZ-MIQUEL, M, ROSTAGNO, M. A. Revisiting natural deep eutectic solvents (NADES) as extraction media and ready-to-use purposes. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, London, v. 175, art. 117726, 2024.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. Oxford: Oxford University Press, 1993.
- CHEEMA, I. I.; KREWER, U. Operating envelope of Haber–Bosch process design for power-to-ammonia. **RSC Advances**, Cambridge, v. 8, n. 61, p. 34926-34936, 2018.
- CHEN, J. G.; CROOKS, R. M.; SEEFELDT, L. C.; BREN, K. L.; BULLOCK, R. M.; DARENSBOURG, M. Y.; HOLLAND, P. L.; HOFFMAN, B.; JANIK, M. J.; JONES, A. K.; KANATZIDIS, M. G.; KING, P.; LANCASTER, K. M.; LYMAR, S. V.; PFROMM, P.; SCHNEIDER, W. F.; SCHROCK, R. R. Beyond fossil fuel-driven nitrogen transformations. **Science**, Washington, D. C., v. 360, n. 6391, eaar6611, 2018.
- CHOI, J.; NKHAMA, A.; KUMAR, A.; MISHRA, S. R.; PEREZ, F.; GUPTA, R. K. A facile preparation of sulfur doped nickel–iron nanostructures with improved HER and supercapacitor performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 12 p. 7511-7521, 2022.
- CUI, S.; QIAN, M.; LIU, X.; SUN, Z.; DU, P. A Copper porphyrin-based conjugated mesoporous polymer-derived bifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 9, p. 2365–2375, 2016.
- DALE, V. H.; EFROYMSON, R. A.; KLINE, K. L. The land use–climate change–energy nexus. **Landscape Ecology**, Dordrecht, v. 26, p. 755–773, 2011.
- EFTEKHARI, A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 42, p. 11053–11077, 2017.
- FATONI, A.; WIDANARTO, W.; ANGGRAENI, M. D.; DWIASI, D. W. Glucose biosensor based on activated carbon – NiFe₂O₄ nanoparticles composite modified carbon paste electrode. **Results in Chemistry**, Amsterdam, v. 4, 100433, 2022.
- FOSTER, S. L.; BAKOVIC, S. I. P.; DUDA, R. D.; MAHESHWARI, S.; MILTON, R. D.; MINTEER, S. D.; JANIK, M. J.; RENNER, J. N.; GREENLEE, L. F. Catalysts for nitrogen reduction to ammonia. **Nature Catalysis**, Berlin, v. 1, n. 7, p. 490-500, 2018.

GIDI, L.; ARCE, R.; IBARRA, J.; ISAACS, M.; AGUIRRE, M.; RAMÍREZ, G. Hydrogen evolution reaction highly electrocatalyzed by MWCNT/ N-octylpyridinium hexafluorophosphate metal-free system. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 372, 137859, 2021.

GIDI, L.; HONORES, J.; IBARRA, J.; ARCE, R.; AGUIRRE, M. J.; RAMÍREZ, G. Improved photoelectrocatalytic effect of Co(II) and Fe(III) mixed porphyrins on graphite paste electrodes towards hydrogen evolution reaction. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 43, 12727, 2019.

GIDI, L.; HONORES, J.; IBARRA, J.; ARCE, R.; AGUIRRE, M. J.; RAMÍREZ, G. Study of the hydrogen evolution reaction using ionic liquid/cobalt porphyrin systems as electro and photoelectrocatalysts. **Catalysts**, Basel, v. 10, p. 1-12, 2020.

GUO, X.; DU, H.; QU, F.; LI, J. Recent progress in electrocatalytic nitrogen reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 7, n. 8, p. 3531-3543, 2019.

HANLEY, E. S.; DEANE, J. P.; GALLACHÓIR, B. P. Ó. The role of hydrogen in low carbon energy futures—a review of existing perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 82, p. 3027–3045, 2018.

HARRIS, D. F.; LUKOYANOV, D. A.; KALLAS, H.; TRNČIK, C.; YANG, Z.-Y.; COMPTON, P.; KELLEHER, N.; EINSLE, O.; DEAN, D. R.; HOFFMAN, B. M.; SEEFELDT, L. C. Mo-, V-, and Fe-Nitrogenases use a universal eight-electron reductive-elimination mechanism to achieve N₂ reduction. **Biochemistry**, Washington, D. C., v. 58, n. 30, p. 3293-3301, 2019.

HINNEMANN, B.; NØRSKOV, J. K. Catalysis by enzymes: the biological ammonia synthesis. **Topics in Catalysis**, New York, v. 37, n. 1, p. 55-70, 2006.

HOFFMAN, B. M.; LUKOYANOV, D.; YANG, Z.-Y.; DEAN, D. R.; SEEFELDT, L. C. Mechanism of nitrogen fixation by nitrogenase: the next stage. **Chemical Reviews**, Washington, D. C., v. 114, n. 8, p. 4041-4062, 2014.

HU, L.; KHANIYA, A.; WANG, J.; CHEN, G.; KADEN, W. E.; FENG, X. Ambient electrochemical ammonia synthesis with high selectivity on Fe/Fe oxide catalyst. **ACS Catalysis**, Washington, D. C., v. 8, n. 10, p. 9312-9319, 2018.

KANDIEL, T. A. Iron-incorporated NiS/Ni(OH)₂ composite as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction from water in a neutral medium. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 586, 117226, 2019.

KAUR, G.; KUMAR, H.; SINGLA, M. Diverse applications of ionic liquids: a comprehensive review. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 351, 118556, 2022.

LASIA, A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 44, p. 19484-19518, 2019.

LEBEDEVA, O.; KULTIN, D.; KALENCHUK, A.; KUSTOV, L. Advances and prospects in electrocatalytic hydrogenation of aromatic hydrocarbons for synthesis of “loaded” liquid organic hydrogen carriers. **Current Opinion in Electrochemistry**, Amsterdam, v. 38, art. 101207, 2023.

LEE, J. Y.; KIM, N. Y.; SHIN, D. Y.; PARK, H.-Y.; LEE, S.-S.; KWON, S. J.; LIM, D.-H.; BONG, K. W.; SON, J. G.; KIM, J. Y. Nitrogen-doped graphene-wrapped iron nanofragments for high-performance oxygen reduction electrocatalysts. **Journal of Nanoparticle Research**, Dordrecht, v. 19, p. 98, 2017.

LEI, Z.; CHEN, B.; KOO, Y.-M.; MACFARLANE, D. R. Introduction: ionic liquids. **Chemical Reviews**, Washington, D. C., v. 117, n. 10, p. 6633-6635, 2017.

LEIGH, G. J. Haber-Bosch and other industrial processes. In: SMITH, B. E.; RICHARDS, R. L., NEWTON, W. E. (org.). **Catalysts for nitrogen fixation**: nitrogenases, relevant chemical models and commercial processes. Dordrecht: Springer, 2004. p.33-54.

LU, Z.-P.; SEPUNARU, L. Electrodeposition of iron phosphide film for hydrogen evolution reaction. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 363, 137167, 2020.

MACLEOD, K. C.; HOLLAND, P. L. Recent developments in the homogeneous reduction of dinitrogen by molybdenum and iron. **Nature Chemistry**, Berlin, v. 5, n. 7, p. 559-565, 2013.

MALEKI, N.; SAFAVI, A.; TAJABADI, F. High-performance carbon composite electrode based on an ionic liquid as a binder. **Analytical Chemistry**, Washington, D. C., v. 78, n. 11, p. 3820-3826, 2006.

MILTON, R. D.; ABDELLAOUI, S.; KHADKA, N.; DEAN, D. R.; LEECH, D.; SEEFELDT, L. C.; MINTEER, S. D. Nitrogenase bioelectrocatalysis: heterogeneous ammonia and hydrogen production by MoFe protein. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 9, n. 8, p. 2550-2554, 2016.

MOMENI, S.; FARROKHNIYA, M.; KARIMI, S.; NABIPOUR, I. Copper hydroxide nanostructure-modified carbon ionic liquid electrode as an efficient voltammetric sensor for detection of metformin: a theoretical and experimental study. **Journal of the Iranian Chemical Society**, New York, v. 13, p. 1027-1035, 2016.

NAGESA, C.; RAO, R.; CHHETRI, M. Borocarbonitrides as metal-free catalysts for the hydrogen evolution reaction. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 31, 1803668, 2019.

NGUYEN, D.M.; HAI ANH, P. D.; BACH, L. G.; BUI, Q. B. Hierarchical heterostructure based on molybdenum dichalcogenide nanosheets assembled nitrogen doped graphene layers for efficient hydrogen evolution reaction. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 115, p. 201-210, 2019.

QIU, W.; XIE, X.-Y.; QIU, J.; FANG, W.-H.; LIANG, R.; REN, X.; JI, X.; CUI, G.; ASIRI, A. M.; CUI, G.; TANG, B.; SUN, X. High-performance artificial nitrogen fixation at ambient conditions using a metal-free electrocatalyst. **Nature Communications**, Berlin, v. 9, n. 1, p. 3485, 2018.

SEROV, A.; ARTYUSHKOVA, K.; NIANGAR, E.; WANG, C.; DALE, N.; JAOUEN, F.; SOUGRATI, M. T.; JIA, Q.; MUKERJEE, S.; ATANASSOV, P. Nano-structured non-platinum catalysts for automotive fuel cell application. **Nano Energy**, Amsterdam, v. 16, p. 293-300, 2015.

SHIVA KUMAR, S.; RAMAKRISHNA, S. U. B.; RAMA DEVI, B.; HIMABINDU, V. Phosphorus-doped carbon nanoparticles supported palladium electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction (HER) in PEM water electrolysis. **Ionics (Kiel)**, Heidelberg, v. 24, p. 13–3121, 2018.

SOLOVEICHIK, G. Electrochemical synthesis of ammonia as a potential alternative to the Haber–Bosch process. **Nature Catalysis**, Berlin, v. 2, n. 5, p. 377–380, 2019.

SONG, P.; WANG, H.; KANG, L.; RAN, B.; SONG, H.; WANG, R. Electrochemical nitrogen reduction to ammonia at ambient conditions on nitrogen and phosphorus co-doped porous carbon. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 55, n. 5, p. 687–690, 2019.

SURYANTO, B. H. R.; WANG, D.; AZOFRA, L. M.; HARB, M.; CAVALLO, L.; JALILI, R.; MITCHELL, D. R. G.; CHATTI, M.; MACFARLANE, D. R. MoS₂ polymorphic engineering enhances selectivity in the electrochemical reduction of nitrogen to ammonia. **ACS Energy Letters**, Washington, D. C., v. 4, n. 2, p. 430–435, 2019.

ŠVANCARA, I.; VYTRÁS, K.; BAREK, J.; ZIMA, J. Carbon paste electrodes in modern electroanalysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, Philadelphia, v. 31, n. 4, p. 311–345, 2001.

TUNG, C-Y.; SHIH, W-C.; CHIOU, T-W; HSU, I-J.; LIAW, W-F. Dinitrosyl iron complexes (DNICs) acting as catalyst for photocatalytic hydrogen evolution reaction (HER). **Journal of the Chinese Chemical Society**, Weinheim, v. 69, p. 1406–1418, 2022.

WANG, Z.; ZHENG, K.; LIU, S.; DAI, Z.; XU, Y.; LI, X.; WANG, H.; WANG, L. Electrocatalytic nitrogen reduction to ammonia by Fe₂O₃ nanorod array on carbon cloth. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, Washington, D. C., v. 7, n. 13, p. 11754–11759, 2019.

XAVIER, C.; RAMÍREZ, G.; ISAACS, M.; RIBEIRO, C.; AZEVEDO, E. B.; DEL RIO QUERO, R. Potential use of waste in electrocatalysis using foundry sand as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. **ECS Advances**, Pennington, v. 3, n. 1, 014502, 2024.

YAO, Y.; WANG, J.; SHAHID, U. B.; GU, M.; WANG, H.; LI, H.; SHAO, M. Electrochemical synthesis of ammonia from nitrogen under mild conditions: current status and challenges. **Electrochemical Energy Reviews**, London, v. 3, n. 2, p. 239–270, 2020.

5

5.1 CONCLUSÕES

Em geral, com este trabalho foi possível empregar o resíduo industrial areia de fundição em aplicações de remediação ambiental e em vetores energéticos com pouco processamento do material. Esse processamento efetivamente eliminou os aglutinantes não-minerais da FS, o que ocasionou um aumento da área superficial específica, pela redução do tamanho médio de partícula, sem causar alterações significativas na identidade química dos compostos impregnados na FS: óxidos metálicos já relatados na literatura, que são fontes de íons para reações tipo-Fenton, sendo o material purificado majoritariamente composto por sílica (62%), alumina (14%) e óxidos de ferro (8%).

Tendo sido encontrados na literatura trabalhos focados na degradação do TBBPA apenas em condições muito distintas das de ocorrência real no meio ambiente, buscou-se neste trabalho o estudo de degradação do TBBPA em uma concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ do poluente, uma concentração mais próxima da realidade para um CEC em ETEs, ainda que dez a 100 vezes mais elevada que as concentrações típicas de TBBPA em corpos d'água. Mais que isso, buscou-se avaliar os efeitos de matrizes ambientais reais sobre a degradação do composto.

Nesse sentido, desenvolveu-se e validou-se um método analítico ambientalmente mais amigável do que os métodos de partida da literatura, que se tornou capaz de determinar TBBPA em água ultrapura, água de abastecimento e água de rio (impactada antropicamente), bem como em seus sedimentos superficiais, através de micro-extrações líquido-líquido e sólido-líquido assistida por ultrassom.

O método desenvolvido apresentou parâmetros de corrida cromatográfica e de MS superiores do que os dos métodos empregados como base, no que tange ao impacto ambiental, de acordo com a métrica HPLC-EAT. Tanto as extrações em amostras aquosas, quanto as em

sedimentos apresentaram um desempenho adequado frente ao que é exigido pela RDC 166/2017 da ANVISA e pelo protocolo revisado 2005-01 EPA, no que tange aos valores de fator de assimetria ideal para uma boa integração automática de banda ($0,8 \leq f_a \leq 1,2$), faixa linear de concentração (2 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 1 a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ com $0,993 \leq R^2 \leq 0,998$ e dispersão de resíduos menores do que 20%), baixa perda de sensibilidade em relação à curva de padrões e metanol (<10%), valores de recuperação entre 70 e 120% (para todos os níveis testados) e desvios da exatidão e precisão inferiores a 20%, além de variações na reprodutibilidade intra e interdias inferiores a 20%. Isso classifica o método como adequado para fins quantitativos.

Apesar dos limites de detecção do método em amostras aquosas (27 a 33 ng L^{-1} de TBBPA), não foi possível detectar o poluente na coluna d'água, mas o foi nos sedimentos. Porém não foi possível a quantificação, tendo sido necessário fortificar as amostras para estudar a degradação do poluente-modelo em condições ambientais.

Do estudo de degradação, pôde-se concluir que é viável degradar TBBPA em amostras ambientais com uma cinética apreciável, apesar da dificuldade de comparar os resultados encontrados na literatura, uma vez que as condições são muito distintas no que tange às escalas de concentração, geometria de reator e tipo de matriz. Ainda assim, os resultados obtidos puderam ser avaliados quanto à viabilidade cinética e de contaminação secundária e, em alguma escala, quanto aos produtos de degradação formados.

Os testes prévios de degradação mostraram que, no reator home-made utilizado, processos paralelos como fotólise e adsorção não foram significativos para a remoção do TBBPA, ao passo que em condições otimizadas, o processo foto-Fenton foi capaz de remover aproximadamente 95, 92, 85 e 51% de TBBPA em água ultrapura, de abastecimento, de rio próxima à nascente e a jusante de ETE, respectivamente, em um tempo de 15 min de reação, apresentando comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. A redução da eficiência de tratamento relatada foi atribuída ao sequestro de radicais ou à competição por eles por parte da matéria orgânica nessas matrizes, cuja redução de TOC se mostrou bastante expressiva. Mais que isso, tal atividade é promovida majoritariamente por radicais hidroxila, com alguma contribuição de radicais superóxido.

Após as condições otimizadas de tratamento, as matrizes tratadas apresentaram variações insignificantes de pH, que permaneceu perto da neutralidade, lixiviação pouco expressiva de elementos como ferro e alumínio, além de concentrações residuais de peróxido de hidrogênio desprezíveis. Dessa forma, esse tipo de tratamento apresentou como vantagem a não necessidade de etapas adicionais de adequação do efluente/água, ao mesmo tempo que indica uma

tendência de que esse material não tenha propriedades fotocatalíticas apreciáveis no que tange à evolução fotoquímica de hidrogênio e à redução fotoquímica de nitrogênio.

Apesar das informações limitadas sobre os produtos de degradação formados, a partir dos trabalhos relatados na literatura, tem-se que os possíveis produtos formados apresentariam toxicidade muito menor que a molécula original.

Além disso, a PFS se mostrou um material interessante para se modificar eletrodos de pasta de carbono. Inicialmente, estudando-se composições mais simples de eletrodos, apenas com aglutinante de óleo mineral, percebeu-se que modificando os eletrodos com aglutinantes contendo líquidos iônicos ou substituindo-os por NADES, modula-se ou altera-se a seletividade eletrocatalítica dos eletrodos contendo areia de fundição.

De forma geral, com 10% em massa de PFS e 70% em massa de grafite, pôde-se obter eletrodos com parâmetros de potencial de início, eficiência faradaica e frequência de rotação para a HER comparáveis aos de sistemas sintéticos. Empregando-se como aglutinante uma mistura 1:1 em massa de OPyPF6 e óleo mineral, pôde-se obter uma fraca resposta frente à NRR, sendo que todos os processos de fabricação do eletrodo levaram a Eco Scores verdes.

Dessa forma, com pouco processamento, pôde-se obter um material que é fotoativo para degradação de CECs em condições ambientais e eletroativo para reações de interesse energético e industrial.

5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

São vários os desafios e propostas que surgem deste trabalho. Destaca-se que para o método analítico, apesar de ter sido possível miniaturizar e reduzir escala de solventes não-verdes como diclorometano, clorofórmio ou hexano, ainda é preciso investigar alternativas de substituição dos mesmos, com uso de NADES ou extração assistida por micro-ondas.

Ainda sobre o método analítico, tendo em vista o estudo de degradação, trabalhou-se com uma faixa de concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$, ao passo que para um estudo mais sistemático da malha hídrica de São Carlos, refazer o estudo de validação para água e sedimentos superficiais na faixa de ng L^{-1} e um estudo espaço-temporal é essencial.

A necessidade de estudos sobre o uso de reatores contínuos, que são mais próximos de uma possível ampliação de escala do que os de batelada, também é importante para os estudos de foto-degradação. Nesse sentido, é possível se utilizar um composto mais hidrossolúvel ou utilizar o TOC como variável-resposta, uma vez que para 50 mL de uma solução a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, a exposição a centenas de miligramas de PFS já levou a uma remoção completa por adsorção.

Ainda sobre o estudo de degradação, um estudo mais detalhado com espectrometria de massas de alta resolução, bem como um estudo de ecotoxicidade crônica são importantes para se avaliar mais criteriosamente a eficácia do tratamento.

Por fim, no que tange à fabricação de eletrodos de areia de fundição, é preciso buscar a substituição do éter dietílico por solventes mais verdes e empregar planejamento de misturas para otimizar a composição dos eletrodos. Pode-se, ainda, estudar eventuais aplicações desses eletrodos como sensores, bem como realizar estudos mecanísticos mais refinados com espectroscopia de impedância eletroquímica e/ou enriquecer o teor de ferro da PFS por precipitação alcalina de cloreto férrico seguido de calcinação.

5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A proposição do uso de resíduos industriais para processos ambientalmente amigáveis e sustentáveis, alinhados aos princípios de química verde e economia circular são propostas bastante desafiadoras. Resíduos, diferentemente de compostos sintéticos, não são necessariamente uniformes, puros ou meticulosamente controlados. Nesse sentido, trabalhar com materiais coletados devidamente homogeneizados e caracterizados é essencial para se obter qualquer informação útil sobre o sistema, o que geralmente implica em trabalhar com inúmeras replicações para garantir a qualidade do dado obtido.

Trabalhar com cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas, buscando-se por um método de preparo de amostras de baixo custo com métricas verdes que o atestem como sustentável é igualmente desafiador.

Explorar a degradação de um composto em matrizes ambientais também apresenta seus desafios, aumenta o número de experimentos necessários substancialmente, mas consolida informações muito mais palpáveis sobre a viabilidade ou não de um processo.

No que tange a explorar as propriedades eletrocatalíticas de um resíduo como a areia de fundição, o desafio mora exatamente no ineditismo. As comparações e os pontos de partida ocorrem em sistemas análogos, mas não necessariamente semelhantes.

Dessa forma, este trabalho encerra abrindo uma miríade de questionamentos e preenchendo uma pequena lacuna na literatura sobre às potenciais aplicações do resíduo areia de fundição, mas agregando à discussão métricas verdes na quantificação do TBBPA, o estudo de degradação desse composto em condições mais próximas às ambientais e a exploração de aplicação em vetores energéticos, algo que ainda não se tinha encontrado na literatura até então.

Apêndice A

Tabela A1 – Áreas cromatográficas obtidas na validação de método para as curvas analíticas das matrizes aquosas, seguindo as recomendações do RDC 166/2017 da ANVISA e do protocolo revisado 2005-01 EPA

Concentração / $\mu\text{g L}^{-1}$	Área Cromatográfica / u. a.			
	Metanol	Água ultrapura	Água de abastecimento	Água de rio
2	206	217	154	160
2	204	214	148	162
2	216	200	150	172
2	222	195	152	162
2	214	200	152	175
2	206	215	143	165
2	201	220	156	170
20	1221	1030	995	1078
20	1217	1045	971	1100
20	1207	1029	972	1096
50	2310	2392	2172	2560
50	2495	2310	2147	2440
50	2462	2329	2148	2513
50	2577	2395	2148	2464
50	2529	2362	2117	2500
50	2677	2330	2134	2475
50	2539	2358	2126	2517
100	4428	4145	4200	4550
100	4536	4283	4123	4320
100	4536	4336	4250	4428
150	6808	6376	6387	6385
150	6874	6211	6396	6320
150	6808	6276	6269	6387
150	6976	6225	6100	6412
150	6935	6376	6208	6509
150	6908	6295	6349	6327
150	6956	6307	6225	6459
200	8784	8524	8790	8928
200	8817	8435	8696	8540
200	8625	8395	8590	8575

Fonte: Autoria Própria.

Tabela A2 – Áreas cromatográficas obtidas na validação de método para as curvas analíticas da matriz de sedimentos, empregando-se os sedimentos do Espraiado como branco analítico, seguindo as recomendações do RDC 166/2017 da ANVISA e do protocolo revisado 2005-01 EPA

Concentração / $\mu\text{g g}^{-1}$	Área Cromatográfica / u. a.	
	Metanol	Sedimentos do Espraiado (branco analítico)
1,0	10702	13002
1,0	10782	13063
1,0	10773	13027
1,0	10820	13057
1,0	10700	13064
1,0	10754	13059
1,0	10731	13105
5,0	14823	15471
5,0	14685	15436
5,0	14845	15293
10	20260	19676
10	20250	19483
10	20531	19895
10	20218	19183
10	20293	19336
10	20305	19084
10	20234	19183
25	30585	30151
25	30583	30474
25	30590	30765
50	50348	48755
50	50758	49288
50	50411	47932
100	92022	89714
100	90168	88166
100	91946	89925
100	88642	88457
100	89743	86827
100	89537	85173
100	93389	86081

Fonte: Autoria Própria.

Tabela A3 – Áreas cromatográficas obtidas na validação de método para o cálculo de exatidão, recuperação e repetibilidade intradia das matrizes aquosas, seguindo as recomendações do RDC 166/2017 da ANVISA e do protocolo revisado 2005-01 EPA

Concentração / $\mu\text{g L}^{-1}$	Área Cromatográfica / u. a.			
	Metanol	Água ultrapura	Água de abastecimento	Água de rio
4,0	301	244	267	247
4,0	328	245	267	241
4,0	325	245	266	242
4,0	329	244	267	242
4,0	313	249	268	238
4,0	281	245	266	244
4,0	300	251	266	244
4,0	292	257	252	249
4,0	293	244	250	247
4,0	284	243	265	241
40	1963	1832	1914	1716
40	1915	1799	1893	1865
40	1924	1983	1932	1845
40	1964	1931	1912	2001
40	2001	1913	1892	1856
40	1935	1952	1912	1564
40	1992	1877	1991	1636
40	1805	2068	1856	1566
40	1814	1979	1892	1557
40	1839	2054	1858	1536
160	7492	7403	6548	5998
160	6820	6165	6872	6146
160	7103	6931	6546	6200
160	6837	7412	6865	6307
160	7458	7239	6545	6515
160	7798	7604	6546	6096
160	7786	7793	6871	6124
160	7808	7083	6547	6737
160	7797	7507	6548	6295
160	8218	7673	6541	6649

Fonte: Autoria Própria.

Tabela A4 – Áreas cromatográficas obtidas na validação de método para o cálculo de exatidão, recuperação e repetibilidade intradia da matriz de sedimentos, empregando-se os sedimentos do Espreado como branco analítico, seguindo as recomendações do RDC 166/2017 da ANVISA e do protocolo revisado 2005-01 EPA

Concentração / $\mu\text{g g}^{-1}$	Área Cromatográfica / u. a.	
	Metanol	Sedimentos do Espreado (branco analítico)
1,5	16745	12690
1,5	15371	14748
1,5	14804	15173
1,5	13017	15624
1,5	12853	15942
1,5	12664	15226
1,5	12423	15085
1,5	12340	15096
1,5	15343	15488
1,5	14060	15546
7,5	27546	20761
7,5	26653	20763
7,5	26717	20453
7,5	26439	20705
7,5	27172	20268
7,5	25063	19258
7,5	25835	20734
7,5	26528	18782
7,5	26573	20962
7,5	25988	21035
15	34369	25017
15	32003	26096
15	33412	25415
15	33728	22950
15	33315	25349
15	32891	25866
15	33028	25810
15	33242	26648
15	32010	21626
15	33224	21841

Fonte: Autoria Própria.

Tabela A5 – Áreas cromatográficas obtidas na validação de método para o cálculo de precisão e repetibilidade interdia das matrizes aquosas, seguindo as recomendações do RDC 166/2017 da ANVISA e do protocolo revisado 2005-01 EPA, resultados para três dias distintos de experimentos (A, B e C)

Concentração / $\mu\text{g L}^{-1}$	Metanol	Área Cromatográfica / u. a.								
		Água ultrapura			Água de torneira			Água de rio		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C
4,0	301	242	244	245	269	267	252	236	247	237
4,0	328	243	245	242	268	267	252	232	241	237
4,0	325	249	245	246	267	266	253	239	242	232
4,0	329	248	244	245	253	267	237	234	242	233
4,0	313	255	249	243	267	268	250	234	238	239
4,0	281	243	245	243	268	266	251	231	244	238
4,0	300	243	251	247	267	266	237	245	244	232
4,0	292	229	257	243	252	252	252	235	249	239
4,0	293	255	244	249	270	250	237	237	247	239
4,0	284	247	243	244	270	265	252	236	241	248
40	1963	1900	1832	2031	1914	1898	1904	1964	1716	1548
40	1915	1973	1799	2035	1893	1917	1902	1843	1865	1602
40	1924	2018	1983	1906	1932	1839	1715	1980	1845	1565
40	1964	1782	1931	2072	1912	1986	1905	1910	2001	1458
40	2001	2028	1913	1772	1892	2005	2096	1946	1856	1464
40	1935	2090	1952	2022	1912	1812	1902	2036	1564	1569
40	1992	1917	1877	1716	1991	1906	1904	2071	1636	1571
40	1805	1923	2068	2032	1856	1724	1716	2099	1566	1464
40	1814	1888	1979	1974	1892	1907	1905	2129	1557	1562
40	1839	1892	2054	2096	1858	1906	1905	2032	1536	1629
160	7492	7403	8008	7006	6655	6548	6547	5998	5515	5496
160	6820	6165	7845	6344	6021	6872	6545	6146	5271	5382
160	7103	6931	8141	6802	6682	6546	6548	6200	5307	5377
160	6837	7412	5862	7263	6561	6865	6875	6307	5054	5505
160	7458	7239	7503	6856	6623	6545	6549	6515	5256	5595
160	7798	7604	6979	7149	6779	6546	6551	6096	5631	5768
160	7786	7793	8061	5850	6839	6871	6865	6124	5761	5621
160	7808	7083	7695	5751	6888	6547	6877	6737	5747	5747
160	7797	7507	7166	6781	7265	6548	6519	6295	5255	5599
160	8218	7673	7741	6199	6772	6541	5865	6649	5468	5689

Fonte: Autoria Própria.

Tabela A6 – Áreas cromatográficas obtidas na validação de método para o cálculo de precisão e repetibilidade interdia da matriz de sedimentos, empregando-se os sedimentos do Espraiado como branco analítico, seguindo as recomendações do RDC 166/2017 da ANVISA e do protocolo revisado 2005-01 EPA, resultados para três dias distintos de experimentos (A, B e C)

Concentração / $\mu\text{g g}^{-1}$	Metanol	Área Cromatográfica / u. a. Sedimentos do Espraiado (branco analítico)		
		A	B	C
1,5	16745	12690	17021	16862
1,5	15371	14748	17080	16787
1,5	14804	15173	16942	17004
1,5	13017	15624	15545	16975
1,5	12853	15942	16903	13940
1,5	12664	15226	17269	15791
1,5	12423	15085	16701	15935
1,5	12340	15096	16439	16474
1,5	15343	15488	15621	17397
1,5	14060	15546	16887	13364
7,5	27546	23926	20761	21135
7,5	26653	21127	20763	22756
7,5	26717	21939	20453	23569
7,5	26439	22707	20705	17478
7,5	27172	19173	20268	23468
7,5	25063	22172	19258	21480
7,5	25835	21623	20734	22913
7,5	26528	20586	18782	18855
7,5	26573	19381	20962	20945
7,5	25988	19333	21035	23964
15	34369	25017	29866	37390
15	32003	26096	30370	34959
15	33412	25415	34035	33813
15	33728	22950	31356	38708
15	33315	25349	31356	37228
15	32891	25866	32164	31518
15	33028	25810	34961	35221
15	33242	26648	31772	34796
15	32010	21626	39376	39192
15	33224	21841	32100	42523

Fonte: Autoria Própria.

Tabela A7 – Cálculo de HPLC-EAT para as condições cromatográficas desenvolvidas para o método de determinação de TBBPA em diferentes matrizes desenvolvido neste trabalho

Solvente	Volume / mL	Segurança	Saúde	Ambiente
Água	3,6	0	0	0
Metanol	2,0	1,92	0,43	0,32
Massa / g	Fator S	Fator H	Fator E	HPLC-EAT score
3,59	0	0	0	0
1,58	3,041	0,681	0,507	4,229
Total	3,041	0,681	0,507	4,229

Fonte: Autoria própria.

Tabela A8 – Cálculo de HPLC-EAT para as condições cromatográficas desenvolvidas para o método de determinação de TBBPA em matrizes de água de rio e de abastecimento desenvolvido no trabalho original de Wang et al. (2013)

Solvente	Volume / mL	Segurança	Saúde	Ambiente
Água	12,91	0	0	0
Acetonitrila	2,09	2,72	1,06	0,77
Massa / g	Fator S	Fator H	Fator E	HPLC-EAT score
12,85	0	0	0	0
1,64	4,468	1,741	1,265	7,474
Total	4,468	1,741	1,265	7,474

Fonte: Autoria própria.

Tabela A9 – Cálculo de HPLC-EAT para as condições cromatográficas desenvolvidas para o método de determinação de TBBPA em matrizes de sedimentos e lodo de esgoto desenvolvido no trabalho original de Saint-Louis e Pelletier (2004)

Solvente	Volume / mL	Segurança	Saúde	Ambiente
Água	2,205	0	0	0
Metanol	3,195	1,92	0,43	0,32
Massa / g	Fator S	Fator H	Fator E	HPLC-EAT score
2,19	0	0	0	0
2,53	4,858	1,088	0,81	6,756
Total	4,858	1,088	0,81	6,756

Fonte: Autoria própria.

Tabela A10 – Cálculo do Eco Score para o método desenvolvido neste trabalho para a determinação de TBBPA em amostras aquosas por DLLME e LC-MS/MS

Classe	Fatores	Pontos de Pênalti (PP)									Eco Score (100 – $\sum$ PP)
		0	1	2	3	4	5	6	9	$\sum$ PP	
Reagentes	amostra aquosa	x									
	água	x									
	clorofórmio					x					
	etanol					x					
	metanol							x		25	75
Instrumentos	agitador vórtex	x									
	centrífuga	x									
	LC-MS/MS				x						
	Resíduo								x		
Operador	Risco ocupacional	x									

Fonte: Autoria própria.

Tabela A11 – Cálculo do Eco Score para o método desenvolvido por Wang et al. (2013) para a determinação de TBBPA em amostras aquosas por DLLME e LC-DAD

Classe	Fatores	Pontos de Pênalti (PP)									Eco Score	
		0	1	2	3	4	5	6	20	$\sum$ PP	$(100 - \sum PP)$	
Reagentes	amostra aquosa	x								36	64	
	acetonitrila					x						
	água	x										
	clorofórmio					x						
	tetrahidrofurano (THF)							x				
Instrumentos	banho de ultrassom	x										
	LC-DAD		x									
	Resíduo								x			
Operador	Risco ocupacional	x										

Fonte: Autoria própria.

Tabela A12 – Cálculo do Eco Score para o método desenvolvido neste trabalho para a determinação de TBBPA em amostras de sedimentos por extração sólido-líquido assistida por ultrassom e LC-MS/MS

Classe	Fatores	Pontos de Pênalti (PP)										Eco Score	
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$\sum$ PP	$(100 - \sum PP)$
Reagentes	amostra de sedimentos	x										28	72
	água	x											
	diclorometano			x									
	n-hexano									x			
	etanol					x							
	metanol							x					
Instrumentos	agitador vórtex	x											
	banho de ultrassom	x											
	centrífuga	x											
	LC-MS/MS			x									
	Resíduo							x					
Operador	Risco ocupacional	x											

Fonte: Autoria própria.

Tabela A13 – Cálculo do Eco Score para o método desenvolvido por Saint-Louis e Pelletier (2004) para a determinação de TBBPA em sedimentos por extração sólido-líquido assistida por ultrassom e LC-MS/MS

Classe	Fatores	Eco Score										$\sum$ PP	$(100 - \sum$ PP)
		0	1	2	3	4	5	6	9	12			
Reagentes	amostra de sedimentos	x										29	71
	água	x											
	diclorometano			x									
	metanol								x				
Instrumentos	banho de ultrassom	x											
	shaker	x											
	bomba de vácuo	x											
	GC-MS			x									
	Resíduo								x				
Operador	Risco ocupacional				x								

Fonte: Autoria própria.

Apêndice B

Tabela B1 – Resultados dos experimentos preliminares para avaliação das condições de fotodegradação: areia de fundição purificada (100 mg L^{-1}), $240 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , borbulhamento de ar de 270 mL min^{-1} , e temperatura de 25°C tempo de experimento 1 h, luz negra Empalux 24 W a 15 cm do topo da solução de água ultrapura de TBBPA (50 mL , $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, 0,1% metanol, em volume)

Experimento	Massa de catalisador / mg	Área cromatográfica	Remoção / %
Inicial 1	—	4014	—
Inicial 2	—	4026	—
Aeração 1	—	4004	0,4
Aeração 2	—	3996	0,6
Fotólise 1	—	3928	2,3
Fotólise 2	—	3888	3,3
H_2O_2 1 (escuro)	—	3878	3,5
H_2O_2 2 (escuro)	—	3850	4,2
H_2O_2 + luz 1	—	3834	4,6
H_2O_2 + luz 2	—	3816	5,1
Adsorção 1	5,48	3826	4,8
Adsorção 2	5,52	3794	5,6
Fotocatálise 1	5,54	3784	5,9
Fotocatálise 2	5,26	3772	6,2

Inicial = solução adicionada no reator; Aeração = apenas borbulhamento de ar na solução, sem emprego de catalisador, H_2O_2 ou luz; Fotólise = apenas uso da luz negra e borbulhamento de ar, sem adição de catalisador ou peróxido; H_2O_2 (escuro) = apenas uso de H_2O_2 e borbulhamento de ar, sem uso de luz ou catalisador; H_2O_2 + luz = apenas não se utiliza o catalisador, mas adiciona-se H_2O_2 , borbulhamento de ar e luz; Adsorção = apenas uso de catalisador e borbulhamento de ar, sem adição de H_2O_2 e luz; Fotocatálise = apenas não se adiciona H_2O_2 , mas se adiciona catalisador, borbulhamento de ar e luz.

Fonte: Autoria própria.

Tabela B2 – Resultados dos experimentos do planejamento 2³ com réplicas em todos os pontos para a degradação de TBBPA (50 mL, 100 µg L⁻¹) em água ultrapura por processo foto-Fenton em reator de batelada empregando-se areia de fundição (100 mg L⁻¹), borbulhamento de ar (270 mL min⁻¹) como catalisador e irradiação de 15 min de luz negra 24 W após 30 min de adsorção no escuro

Experimento	pH	[H ₂ O ₂] / µmol L ⁻¹	tipo de areia	Degradação / %	Área cromatográfica tempo 0 min / a. u.	Área cromatográfica tempo 15 min / a. u.
1	4,0	157	RFS	83	4243	618
2	6,0	157	RFS	66	4580	1110
3	4,0	313	RFS	92	4649	287
4	6,0	313	RFS	80	4653	792
5	4,0	157	PFS	86	3653	611
6	6,0	157	PFS	81	4100	886
7	4,0	313	PFS	88	3879	450
8	6,0	313	PFS	99	4218	27
9	4,0	157	RFS	88	3788	499
10	6,0	157	RFS	83	3764	663
11	4,0	313	RFS	92	4544	324
12	6,0	313	RFS	75	4238	902
13	4,0	157	PFS	83	4037	808
14	6,0	157	PFS	85	3758	710
15	4,0	313	PFS	85	3280	696
16	6,0	313	PFS	79	3623	883

RFS = areia de fundição bruta; PFS = areia de fundição purificada

Fonte: Autoria própria.

Tabela B3 – Áreas cromatográficas das duplicatas dos experimentos univariados com passo unitário na concentração de H₂O₂ para avaliação dos fatores da degradação de TBBPA em água ultrapura por foto-Fenton heterogêneo, empregando-se areia de fundição purificada como fonte de ferro

Experimento	Área Cromatográfica / a. u.	Degradação / %
000 H ₂ O ₂ µmol L ⁻¹ (1)	4261	—
000 H ₂ O ₂ µmol L ⁻¹ (2)	4990	—
235 H ₂ O ₂ µmol L ⁻¹ (1)	887	81
235 H ₂ O ₂ µmol L ⁻¹ (2)	890	81
313 H ₂ O ₂ µmol L ⁻¹ (1)	423	91
313 H ₂ O ₂ µmol L ⁻¹ (2)	197	96
392 H ₂ O ₂ µmol L ⁻¹ (1)	819	82
392 H ₂ O ₂ µmol L ⁻¹ (2)	1466	68
470 H ₂ O ₂ µmol L ⁻¹ (1)	990	79
470 H ₂ O ₂ µmol L ⁻¹ (2)	1008	78
548 H ₂ O ₂ µmol L ⁻¹ (1)	1502	68
548 H ₂ O ₂ µmol L ⁻¹ (2)	1443	69
627 H ₂ O ₂ µmol L ⁻¹ (1)	1705	63
627 H ₂ O ₂ µmol L ⁻¹ (2)	1685	64
705 H ₂ O ₂ µmol L ⁻¹ (1)	2445	47
705 H ₂ O ₂ µmol L ⁻¹ (2)	2263	51

Fonte: Autoria própria.

Tabela B4 – Áreas cromatográficas do Planejamento fatorial 2², com réplicas em todos os pontos, para avaliação dos fatores da degradação de TBBPA (10 mL, 100 µg L⁻¹, 0,1% em volume de MeOH) em eletrólito suporte de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ KH₂PO₄, 0,1 mol L⁻¹ K₂HPO₄ ajustado para pH 7,2 com NaOH, empregando-se uma célula eletroquímica de compartimento único, com agitação magnética constante, com eletrodo de trabalho de pasta de carbono com área eletroativa de 0,046 cm², composto por 70% em massa de grafite, 10% em massa de PFS e óleo mineral M8410 q.s.p.; contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl (3,0 mol/L)

Amostra	Área cromatográfica / a. u.	Remoção / %
Inicial (1)	5174	—
Inicial (2)	5266	—
Adsorção (1)	4814	8
Adsorção (2)	4821	8
1	4921	6
2	4651	11
3	4373	16
4	4764	9
5	4652	11
6	4452	15
7	4546	13
8	4938	5

Fonte: Autoria própria.

Tabela B5 – Áreas cromatográficas obtidas durante o ensaio cinético (triplicatas autênticas) da degradação de TBBPA (50 mL, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,1% MeOH) em diferentes matrizes, em pH 6,0 (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio), empregando PFS em uma concentração de 100 mg L^{-1} , com 313 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , borbulhamento de ar de 270 mL min^{-1} , temperatura de 25°C, com 30 min de agitação no escuro seguindo de irradiação com uma lâmpada de luz negra 24 W a 15 cm do topo da solução

Tempo / min	Área Cromatográfica / a. u.			
	Água ultra-pura	Água de torneira	Água do Espreado	Água da jusante da ETE
0	4542	4504	4520	4125
0	4674	4584	4616	4286
0	4514	4101	4428	4082
1,0	3519	3729	3647	3926
1,0	3499	3549	3833	3990
1,0	3217	3608	4027	4075
2,5	2401	2656	3446	3677
2,5	2466	2573	3290	3627
2,5	2548	2421	3195	3793
5,0	1350	1824	2528	3135
5,0	1211	1860	2467	3212
5,0	1263	1648	2660	3155
7,5	702	914	1595	2977
7,5	696	916	1866	2822
7,5	687	941	1703	2852
10	249	440	1226	2514
10	239	429	1256	2470
10	249	478	1266	2495
15	56	340	648	2070
15	58	329	636	2123
15	66	378	658	2035

Fonte: Autoria própria.

Tabela B6 – Valores de carbono orgânico total obtidos após a degradação de TBBPA (50 mL, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,1% MeOH) em pH 6,0 (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio), empregando PFS em uma concentração de 100 mg L^{-1} , com 313 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , borbulhamento de ar de 270 mL min^{-1} , temperatura de 25°C, com 30 min de agitação no escuro seguindo de irradiação com uma lâmpada de luz negra 24 W a 15 cm do topo da solução, descontados 3,75 ppm de carbono referentes ao 0,1% de metanol na solução original

Tempo / min	Córrego do Espreado		Jusante da ETE	
	TOC / ppm	Erro / ppm	TOC / ppm	Erro / ppm
0	7,5	0,4	25	0,6
1	6,5	0,3	24	0,6
2,5	5,5	0,2	22	0,5
5	3,3	0,1	20	0,2
7,5	2,4	0,1	18	0,1
10	1,50	0,05	16	0,04
15	0,98	0,01	13	0,03

Fonte: Autoria própria.

Tabela B7 – Perfil de lixiviação de alumínio e ferro durante o estudo cinético da degradação de TBBPA (50 mL, 100 µg L⁻¹, 0,1% MeOH) em pH 6,0 (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio), empregando PFS em uma concentração de 100 mg L⁻¹, com 313 µmol L⁻¹ de H₂O₂, borbulhamento de ar de 270 mL min⁻¹, temperatura de 25°C, com 30 min de agitação no escuro seguindo de irradiação com uma lâmpada de luz negra 24 W a 15 cm do topo da solução, descontado o valor de ocorrência natural desses elementos (Inicial)

Alumínio								
Tempo / min	Água ultrapura		Água de torneira		Água do Espreado		Água da juzante da ETE	
	Concentração / µg L ⁻¹	Desvio-padrão / µg L ⁻¹	Concentração / µg L ⁻¹	Desvio-padrão / µg L ⁻¹	Concentração / µg L ⁻¹	Desvio-padrão / µg L ⁻¹	Concentração / µg L ⁻¹	Desvio-padrão / µg L ⁻¹
Inicial	49	19	132	13	10	2	769	61
0	14	2	62	10	18	6	47	21
1,0	15	4	62	13	21	5	48	28
2,5	48	6	87	13	97	37	113	21
5,0	101	2	124	9	129	18	176	12
7,5	134	11	161	11	152	45	225	20
10	156	30	180	16	188	48	248	14
15	185	4	198	29	200	20	246	46
Ferro								
Tempo / min	Água ultrapura		Água de torneira		Água do Espreado		Água da juzante da ETE	
	Concentração / µg L ⁻¹	Desvio-padrão / µg L ⁻¹	Concentração / µg L ⁻¹	Desvio-padrão / µg L ⁻¹	Concentração / µg L ⁻¹	Desvio-padrão / µg L ⁻¹	Concentração / µg L ⁻¹	Desvio-padrão / µg L ⁻¹
Inicial	2	1	45	1	26	2	1934	51
0	2	1	4	1	1	0,5	27	5
1,0	3	1	5	1	2	1	39	4
2,5	4	1	6	1	5	3	49	14
5,0	6	3	7	2	7	3	68	24
7,5	7	2	8	3	12	4	86	-44
10	8	5	9	3	14	3	94	-35
15	12	2	9	1	16	1	108	16

Fonte: Autoria própria.

Tabela B8 – Resultados dos ensaios de inibidores (2,0 mmol L⁻¹, no reator adicionado simultaneamente ao H₂O₂) para a degradação de TBBPA (50 mL, 100 µg L⁻¹, 0,1% MeOH) em pH 6,0 (ajustado com ácido fórmico ou hidróxido de amônio), empregando PFS em uma concentração de 100 mg L⁻¹, com 313 µmol L⁻¹ de H₂O₂, borbulhamento de ar de 270 mL min⁻¹, temperatura de 25°C, com 30 min de agitação no escuro seguindo de 15 min de irradiação com uma lâmpada de luz negra 24 W a 15 cm do topo da solução

Amostra	Área cromatográfica / a. u.	Degradação / %
Inicial (adsorção) (1)	4491	—
Inicial (adsorção) (2)	4574	—
Inicial (adsorção) (3)	4505	—
Inibidor iodeto de potássio (1)	367	91,9
Inibidor iodeto de potássio (2)	466	89,7
Inibidor iodeto de potássio (3)	306	93,2
Inibidor propan-2-ol (1)	3688	18,5
Inibidor propan-2-ol (2)	3449	23,8
Inibidor propan-2-ol (3)	3391	25,0
Inibidor benzoquin-1,4-ona (1)	517	88,6
Inibidor benzoquin-1,4-ona (2)	566	87,5
Inibidor benzoquin-1,4-ona (3)	846	81,3

Fonte: Autoria própria.

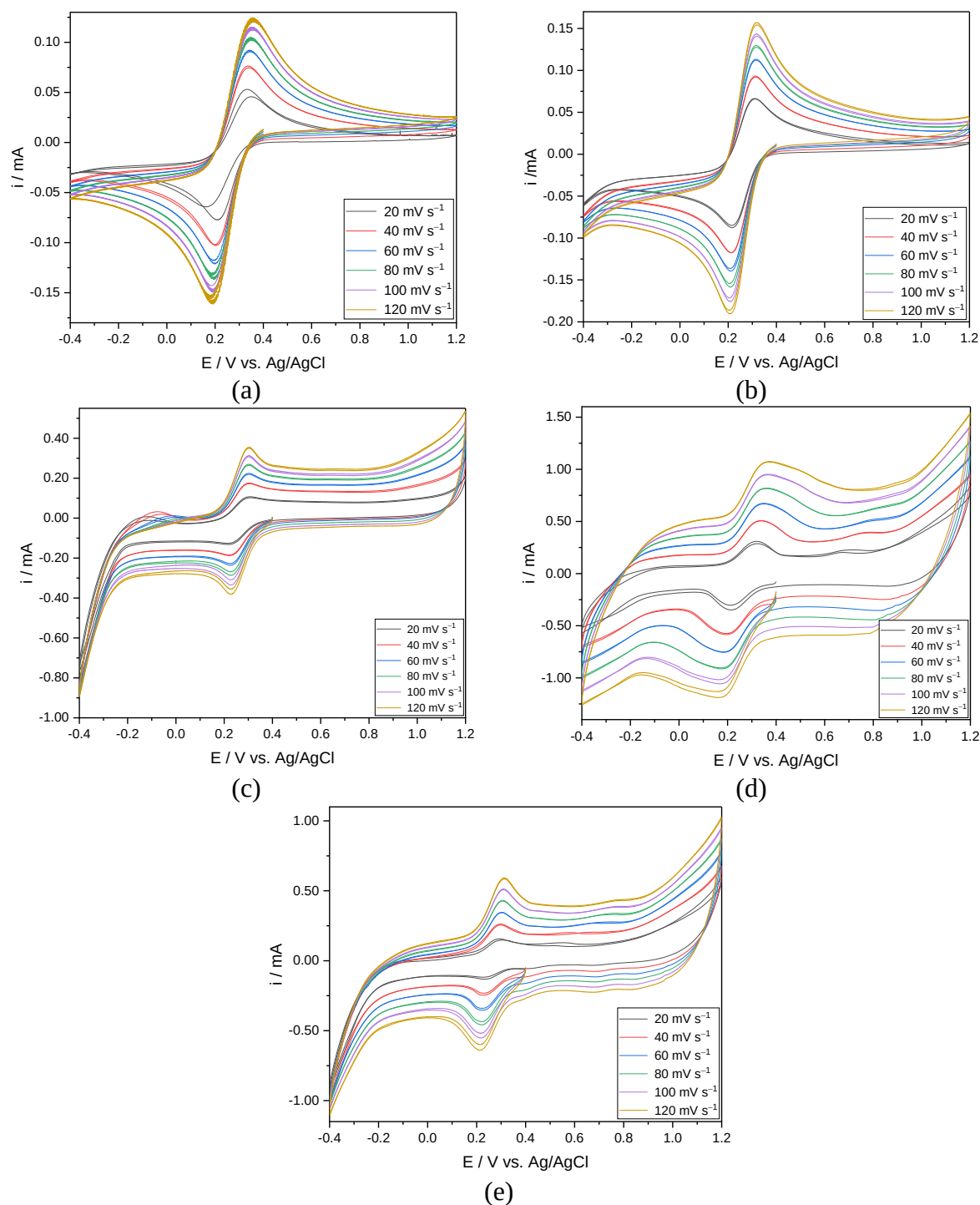
Tabela B9 – Resultados obtidos pelos cálculos do modelo preditivo Ecological Structure Activity Relationships (ECOSAR) v 2.2 disponibilizado pelo EPA para o TBBPA e os potenciais produtos de degradação gerados

Substância	Organismo	Concentração para efeito / mg L ⁻¹	
		LC50/EC50 (96 h)	Efeito crônico
TBBPA	Peixes	0,00949	0,00163
	Dafnídeos	0,00871(48 h)*	0,00324
	Algas verdes	0,0473	0,0361
Produto A	Peixes	134	13,6
	Dafnídeos	78,5	8,29
	Algas verdes	65,8	18,4
Produto B	Peixes	3.520	339
	Dafnídeos	1.980	186
	Algas verdes	1.400	356
Produto C	Peixes	2.410	238
	Dafnídeos	1.380 (48 h)*	137
	Algas verdes	1.050	280

Fonte: Autoria própria.

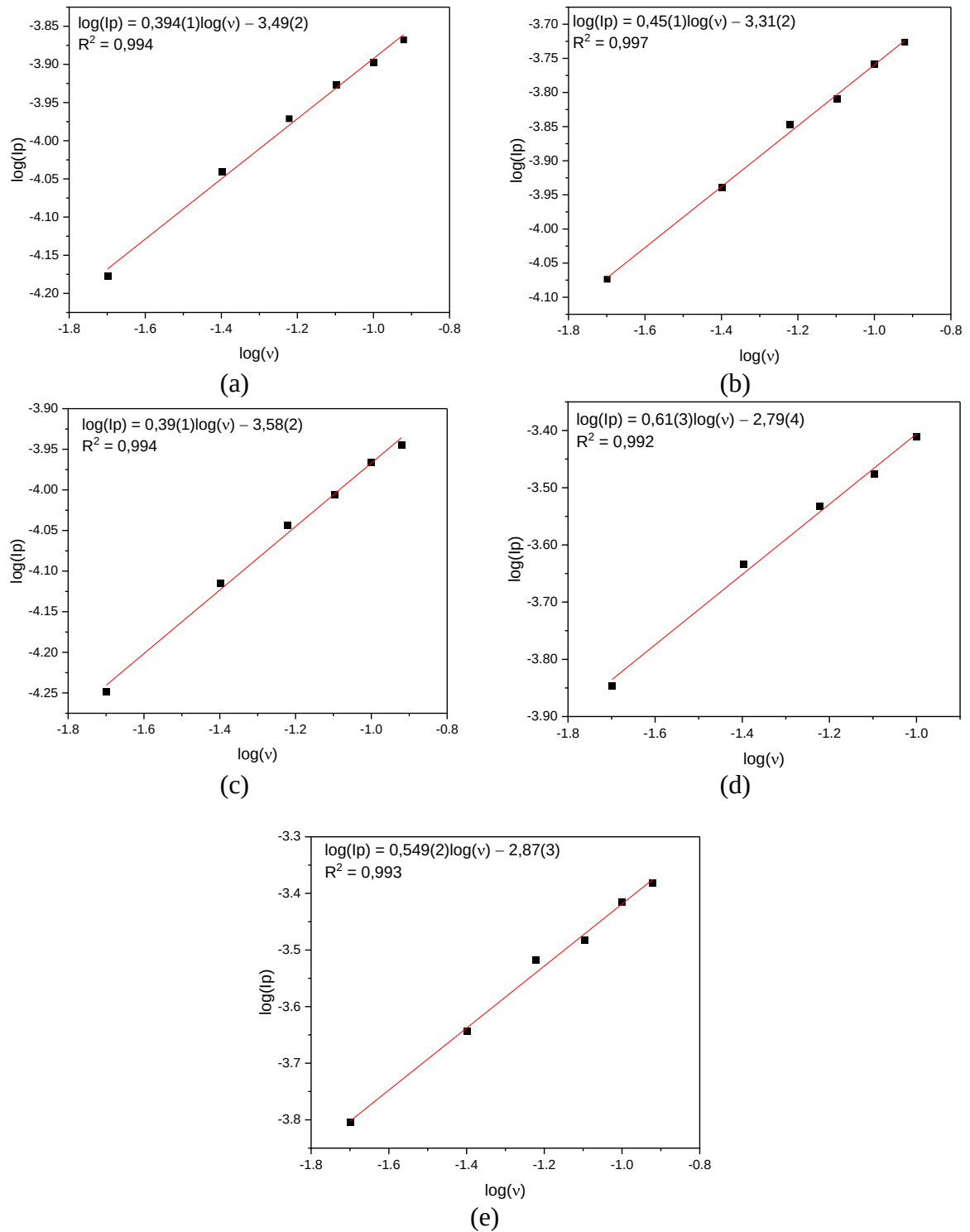
Apêndice C

Figura C1 – Perfis de voltametria cíclica entre 0,02 e 0,12 V s⁻¹ utilizando-se 0,1 mol L⁻¹ do par redox Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ em 1,0 mol L⁻¹ KNO₃, para medidas de área eletroativa dos eletrodos de óleo mineral: (a) grafite; (b) PFS, 5% em massa; (c) PFS, 10% em massa; (d) PFS, 20% em massa, e; (e) RFS, 10% em massa



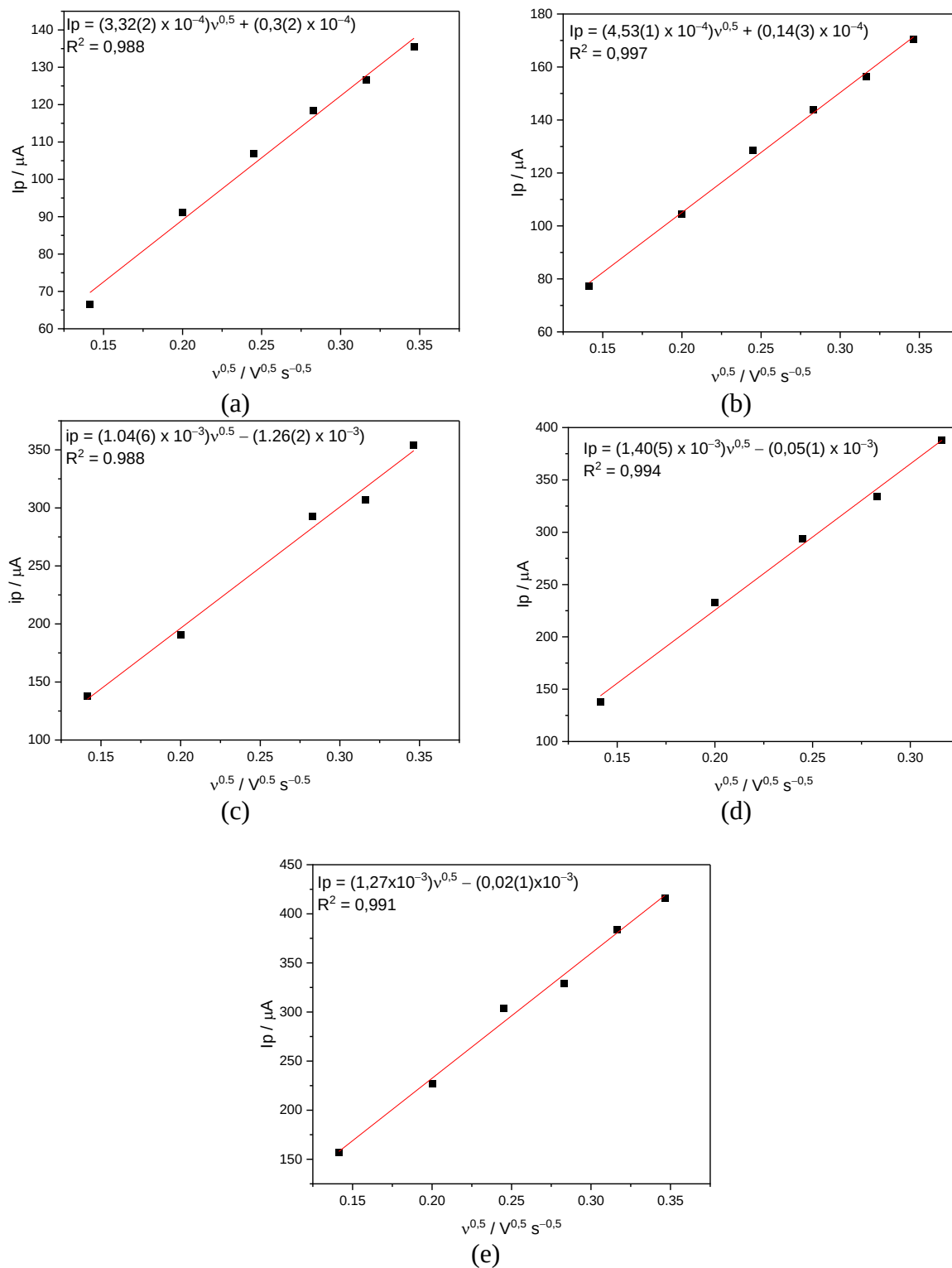
Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

Figura C2 – Gráficos $\log(v)$ vs. $\log(I_p)$, obtidos a partir da Figura C1 para verificação do controle difusional: (a) grafite; (b) PFS, 5% em massa; (c) PFS, 10% em massa; (d) PFS, 20% em massa, e; (e) RFS, 10% em massa



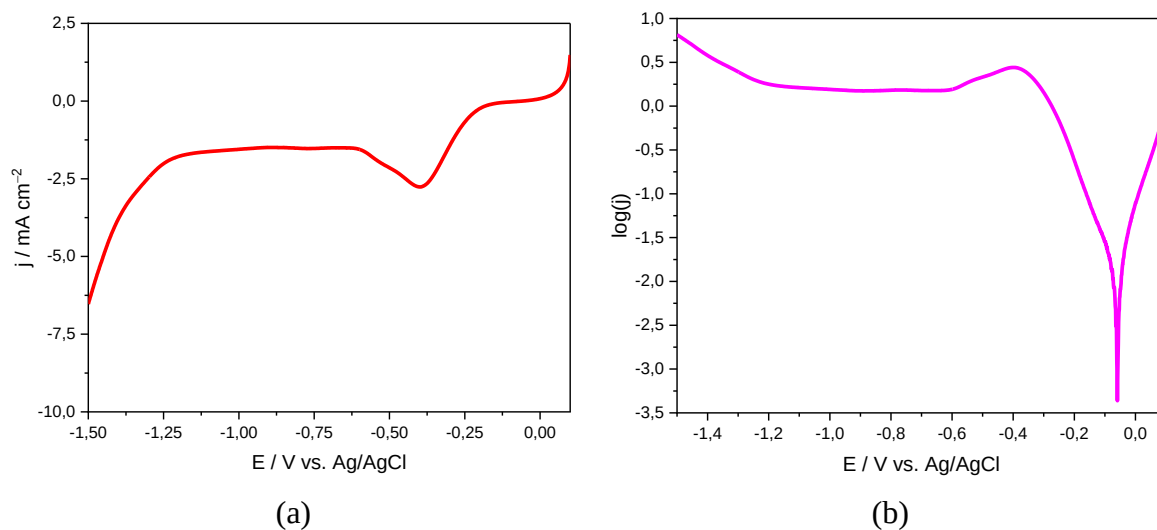
Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

Figura C3 – Gráficos de $v^{0,5}$ vs. I_p , obtidos a partir da Figura C2 para a determinação da área eletroquímica: (a) grafite; (b) PFS, 5% em massa; (c) PFS, 10% em massa; (d) PFS, 20% em massa, e; (e) RFS, 10% em massa



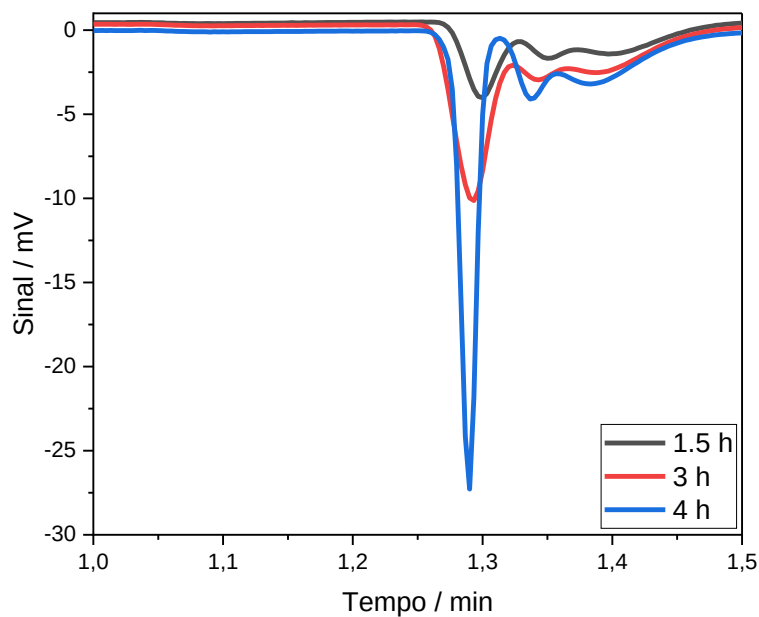
Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

Figura C4 – (a) Perfis voltamétricos a taxa de varredura de $0,002 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2 de eletrodo PFS 10% em massa com aglutinante de óleo mineral; (b) Perfil completo da curva de Tafel



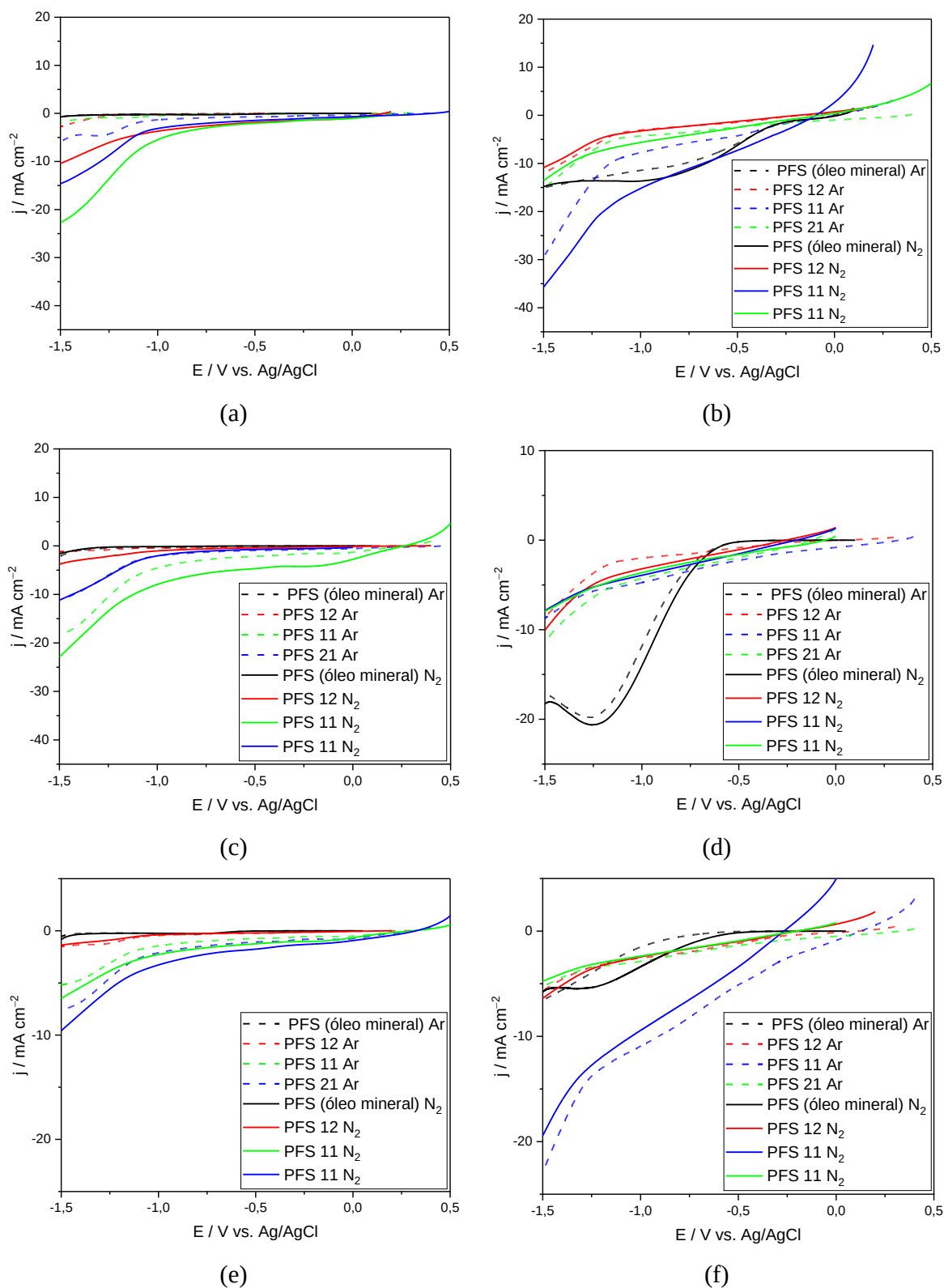
Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

Figura C5 – Quantificação de H_2 por cromatografia gasosa em diferentes tempos de amostragem para o eletrodo de 10% PFS com aglutinante de óleo mineral. As bandas cromatográficas correspondem, da esquerda para a direita, a H_2 , N_2 e O_2 , respectivamente



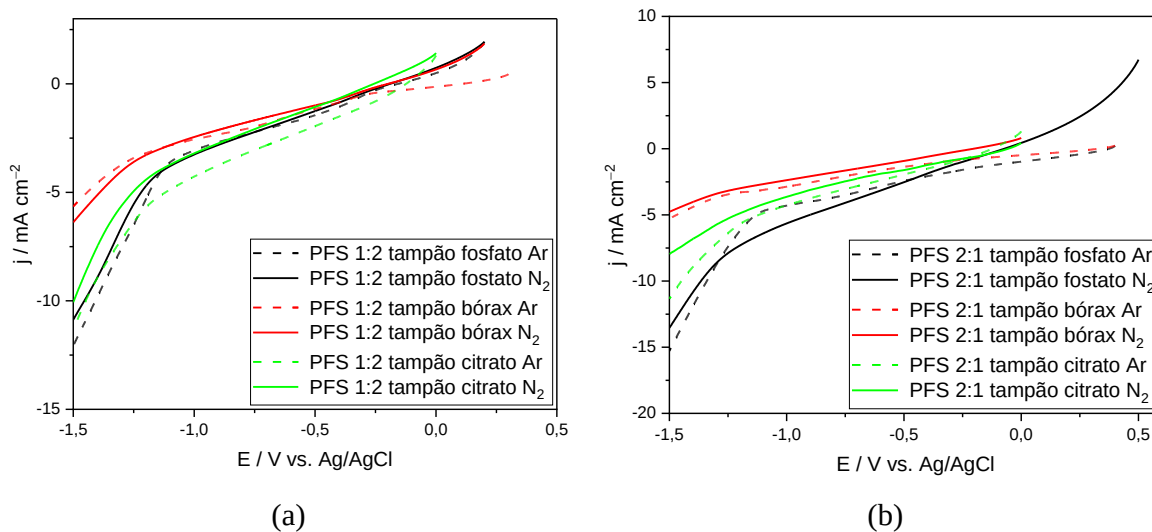
Fonte: Adaptado de Xavier et al. (2024).

Figura C6 – Perfis voltamétricos a varredura em $0,1 \text{ V s}^{-1}$: (a) eletrodos brancos de IL em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão fosfato pH 7,2 sob atmosfera de Ar e N_2 ; (b) eletrodos de PFS e IL em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão fosfato pH 7,2 sob atmosfera de Ar e N_2 ; (c) eletrodos brancos de IL em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão citrato pH 4,4, sob atmosfera de Ar e N_2 ; (d) eletrodos de PFS e IL em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão citrato pH 4,4, sob atmosfera de Ar e N_2 ; (e) eletrodos brancos de IL em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ tetraborato de dissódio pH 9,4, sob atmosfera de Ar e N_2 ; (f) eletrodos de PFS e IL em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ tetraborato de dissódio pH 9,4, sob atmosfera de Ar e N_2



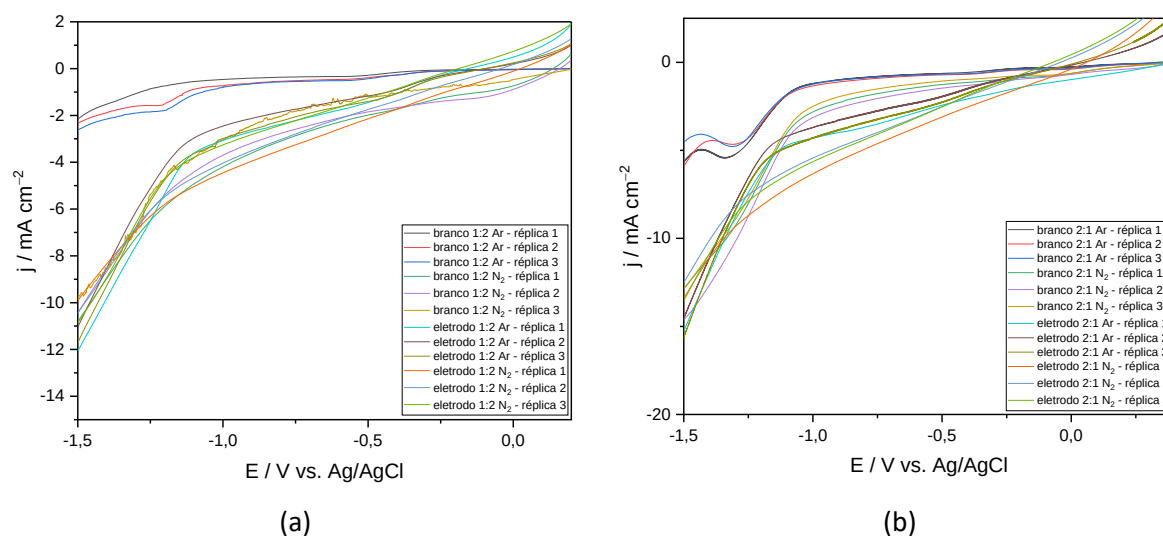
Fonte: Autoria própria.

Figura C7 – Perfis voltamétricos a varredura em $0,1 \text{ V s}^{-1}$: (a) eletrodos de IL 1:2 em diferentes tampões e atmosfera de Ar e N_2 ; (b) eletrodos de IL 2:1 em diferentes tampões e atmosfera de Ar e N_2



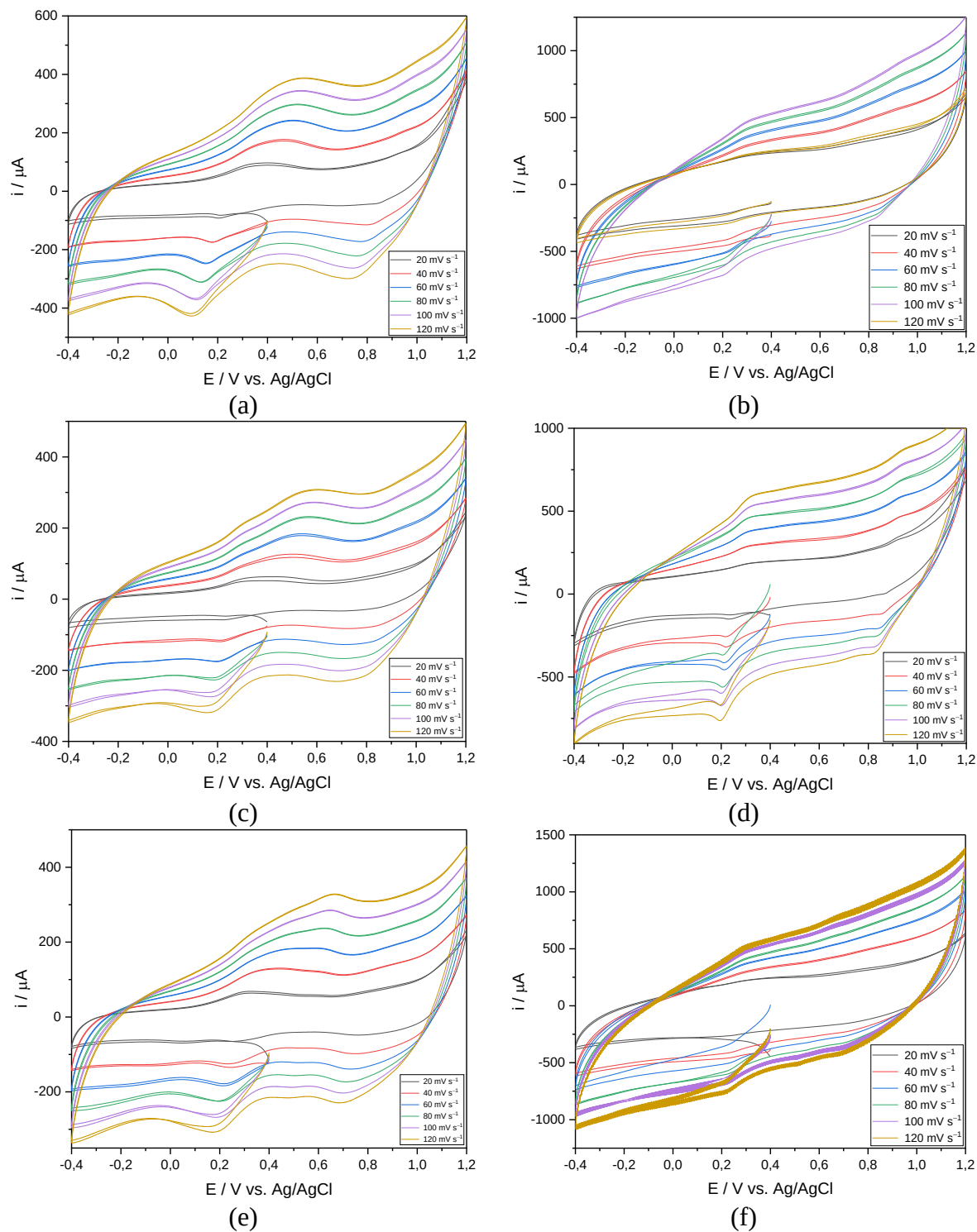
Fonte: Autoria própria.

Figura C8 – Perfis voltamétricos a taxa de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,2: (a) branco 1:2 e 10% em massa PFS com aglutinante de óleo mineral:liquido iônico 1:2 em massa; (b) branco 2:1 e 10% em massa PFS com aglutinante de óleo mineral:liquido iônico 2:1 em massa



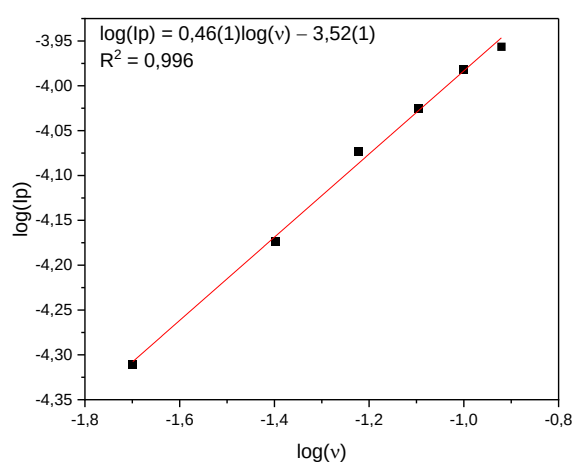
Fonte: Autoria própria.

Figura C9 – Perfis de voltametria cíclica entre 0,02 e 0,12 V s⁻¹ utilizando-se 0,1 mol L⁻¹ do par redox Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ em 1,0 mol L⁻¹ KNO₃, para medidas de área eletroativa dos eletrodos de líquido iônico: (a) branco 1:1; (b) PFS, 10% em massa e aglutinante 1:1; (c) branco 1:2; (d) PFS, 10% em massa e aglutinante 1:2; (e) branco 2:1; (f) PFS, 10% em massa e aglutinante 2:1

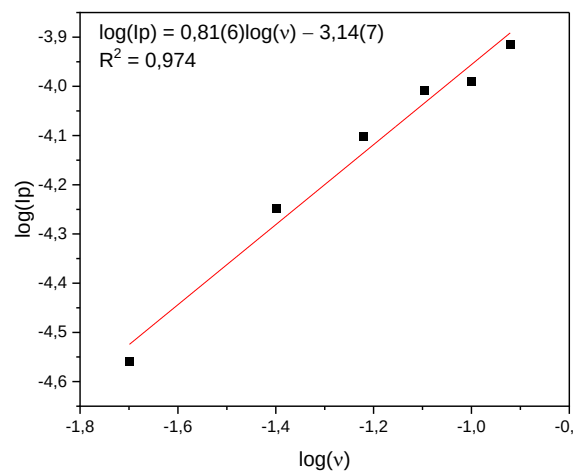


Fonte: Autoria própria.

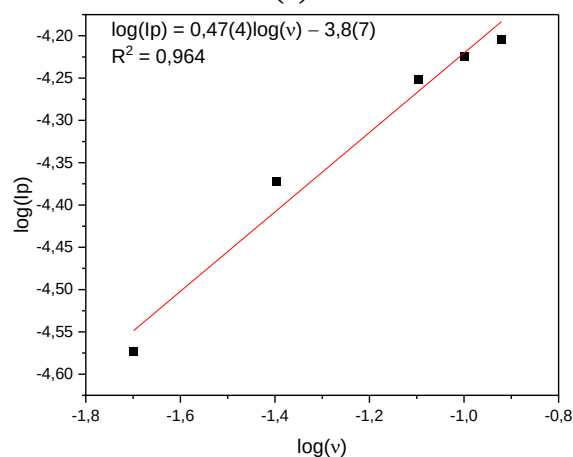
Figura C10 – Gráficos $\log(v)$ vs. $\log(I_p)$, obtidos a partir da Figura C8 para verificação do controle difusional:
 (a) branco 1:1; (b) PFS, 10% em massa e aglutinante 1:1; (c) branco 1:2; (d) PFS, 10% em massa e aglutinante 1:2; (e) branco 2:1; (f) PFS, 10% em massa e aglutinante 2:1



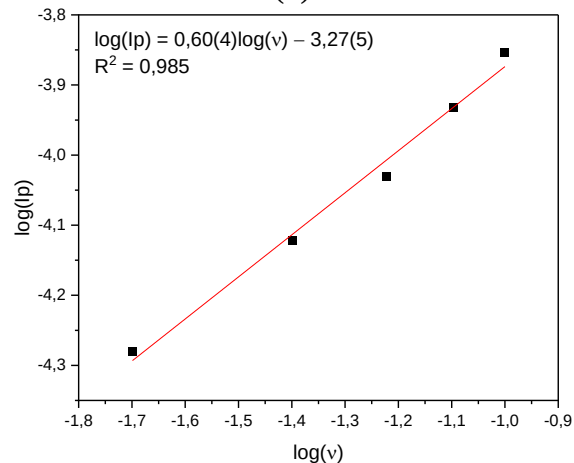
(a)



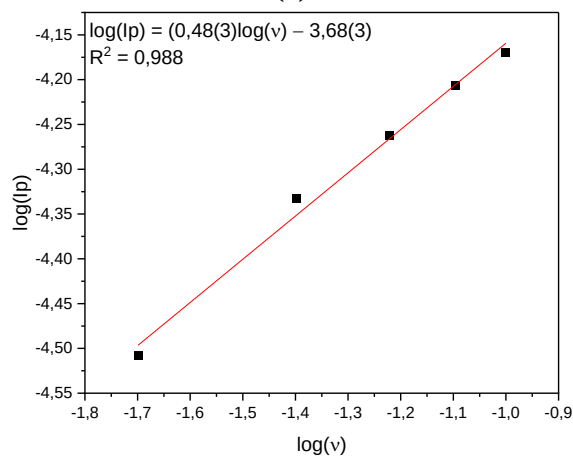
(b)



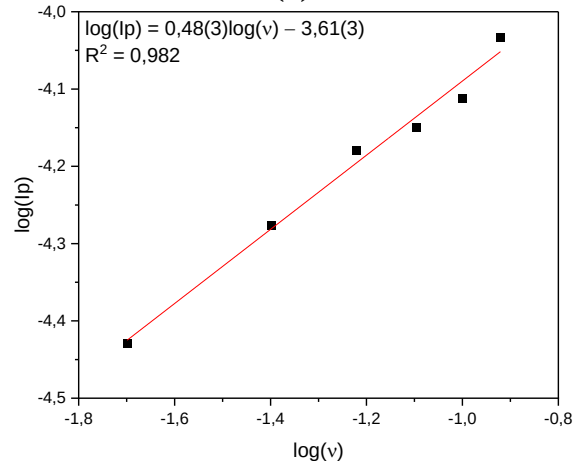
(c)



(d)



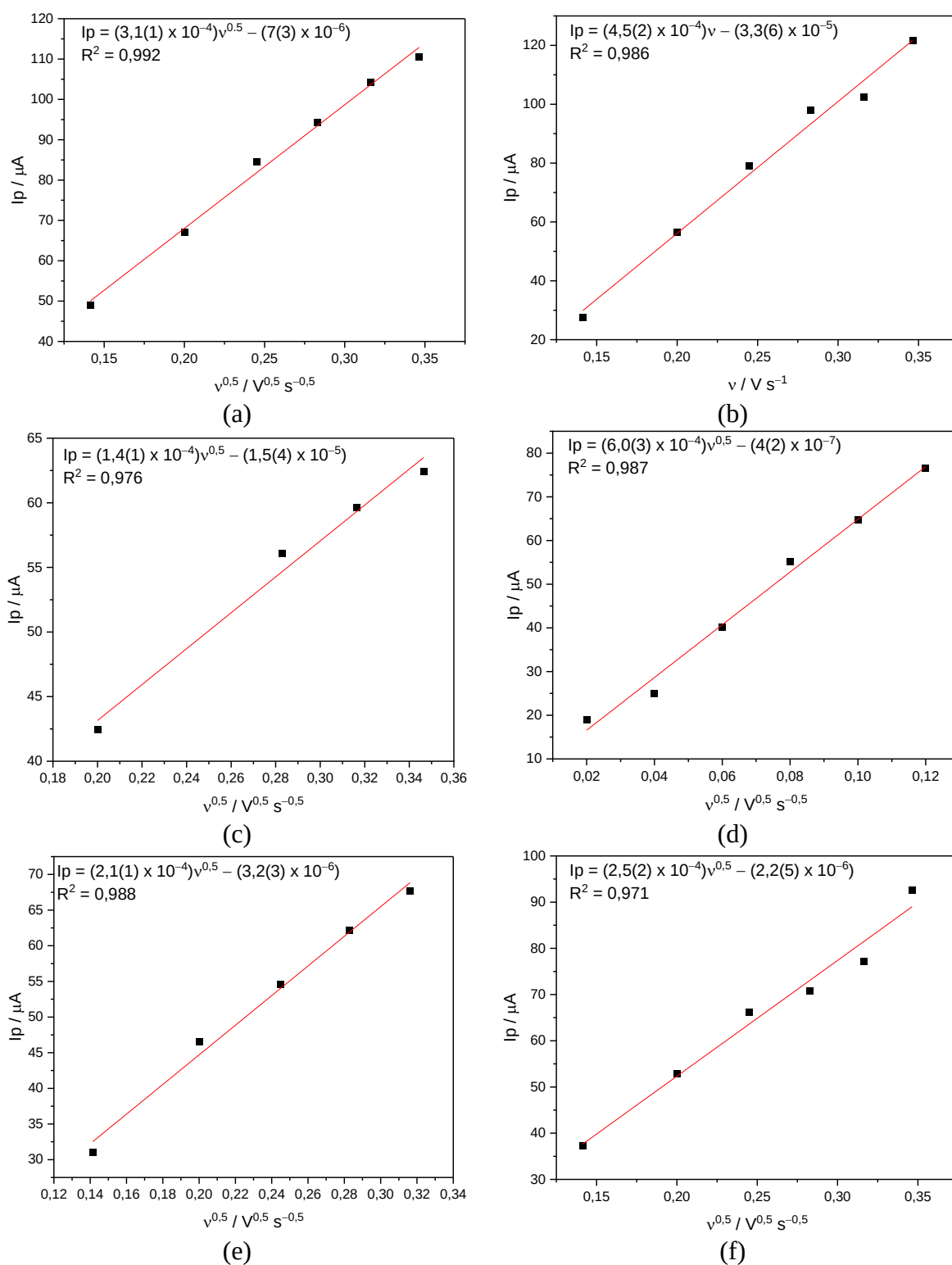
(e)



(f)

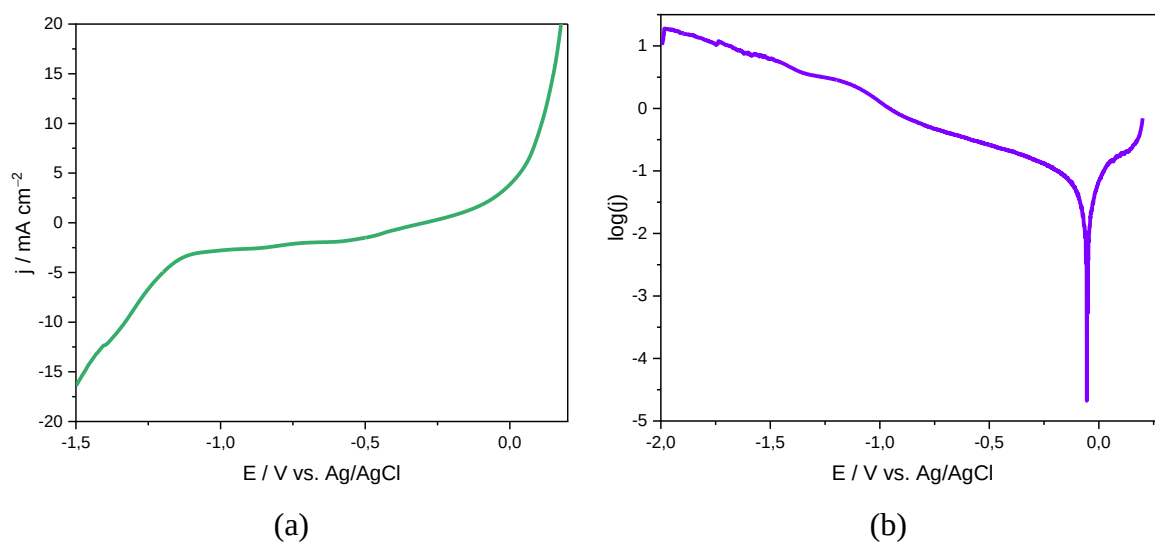
Fonte: Autoria própria.

Figura C11 – Gráficos de $v^{0,5}$ vs. I_p , obtidos a partir da Figura C9 para a determinação da área eletroquímica:
 (a) branco 1:1; (b) PFS, 10% em massa e aglutinante 1:1; (c) branco 1:2; (d) PFS, 10% em massa e aglutinante 1:2; (e) branco 2:1; (f) PFS, 10% em massa e aglutinante 2:1



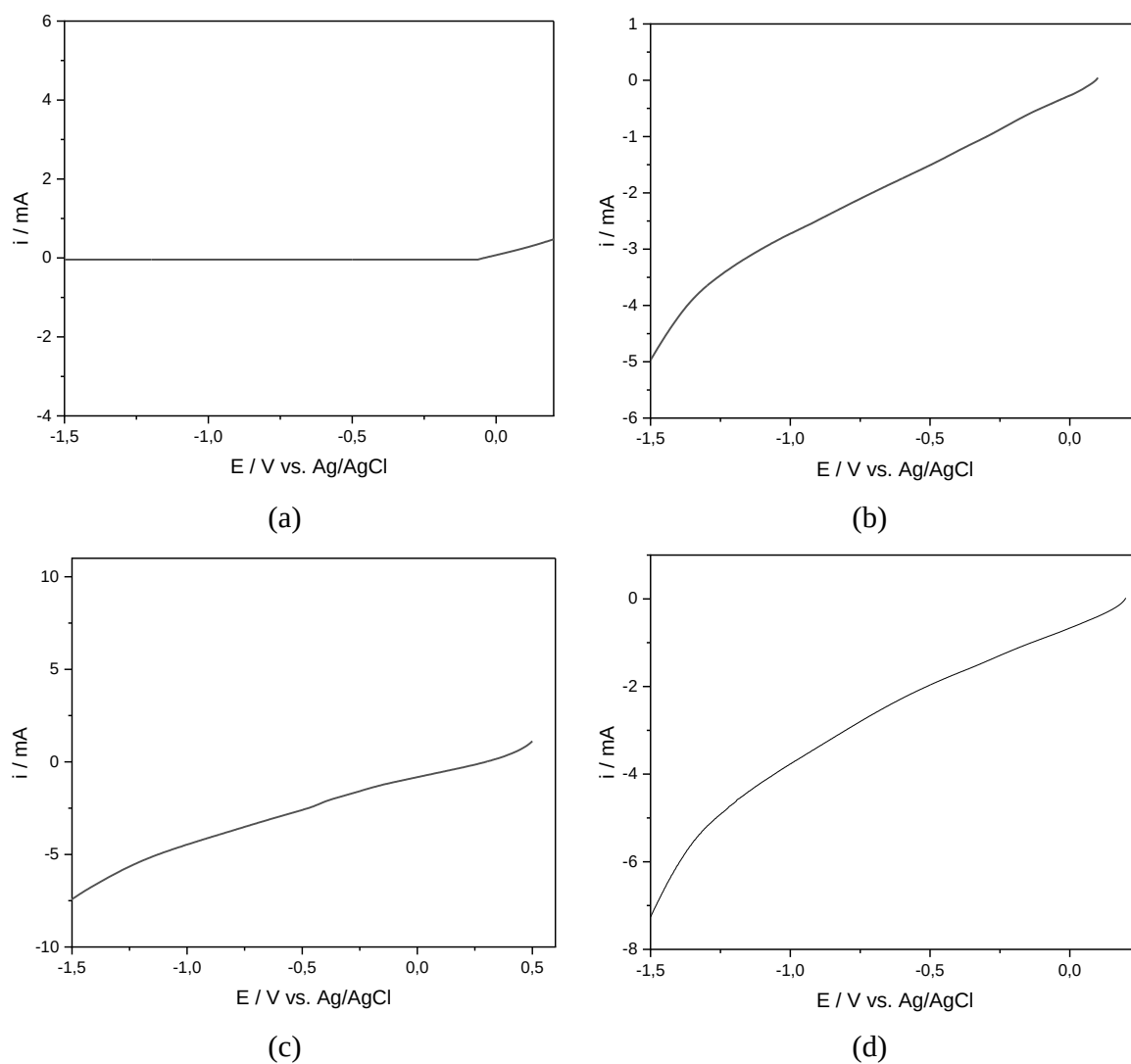
Fonte: Autoria própria.

Figura C12 – (a) Perfis voltamétricos a taxa de varredura de $0,002 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2 de eletrodo PFS 10% em massa com aglutinante de líquido iônico:óleo mineral 1:1 em massa; (b) Perfil completo da curva de Tafel



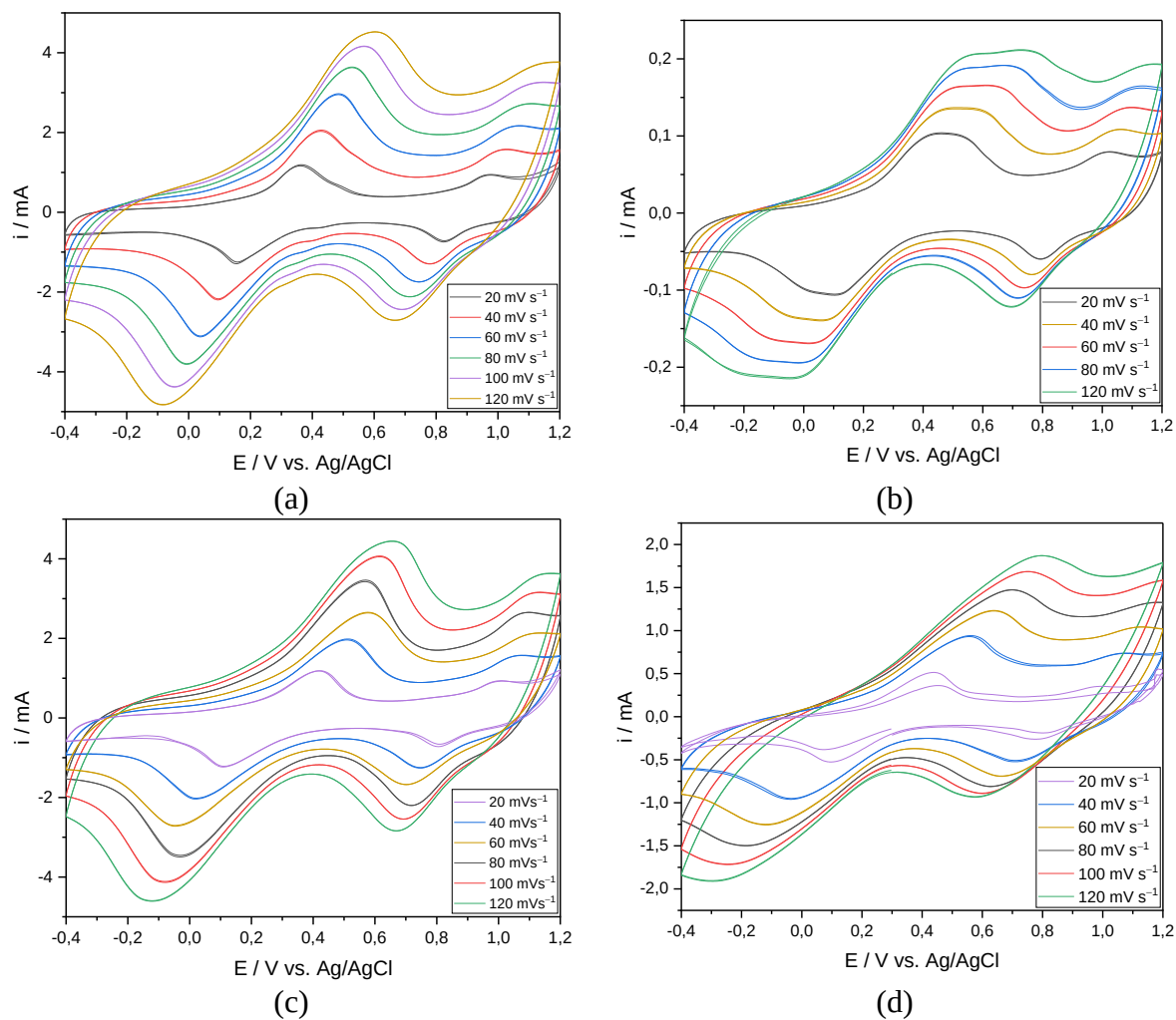
Fonte: Autoria própria.

Figura C13 – Curvas de voltametria cíclica linear para o eletrodo 10% PFS e aglutinante óleo mineral: líquido iônico 1:1 em : (a) empregado para eletrólise a potencial fixo de $-0,5$ V sob atmosfera de Ar; (b) empregado para eletrólise a potencial fixo de $-0,5$ V sob atmosfera de N_2 ; (c) empregado para eletrólise a potencial fixo de $-1,3$ V sob atmosfera de Ar; (d) empregado para eletrólise a potencial fixo de $-1,3$ V sob atmosfera de N_2



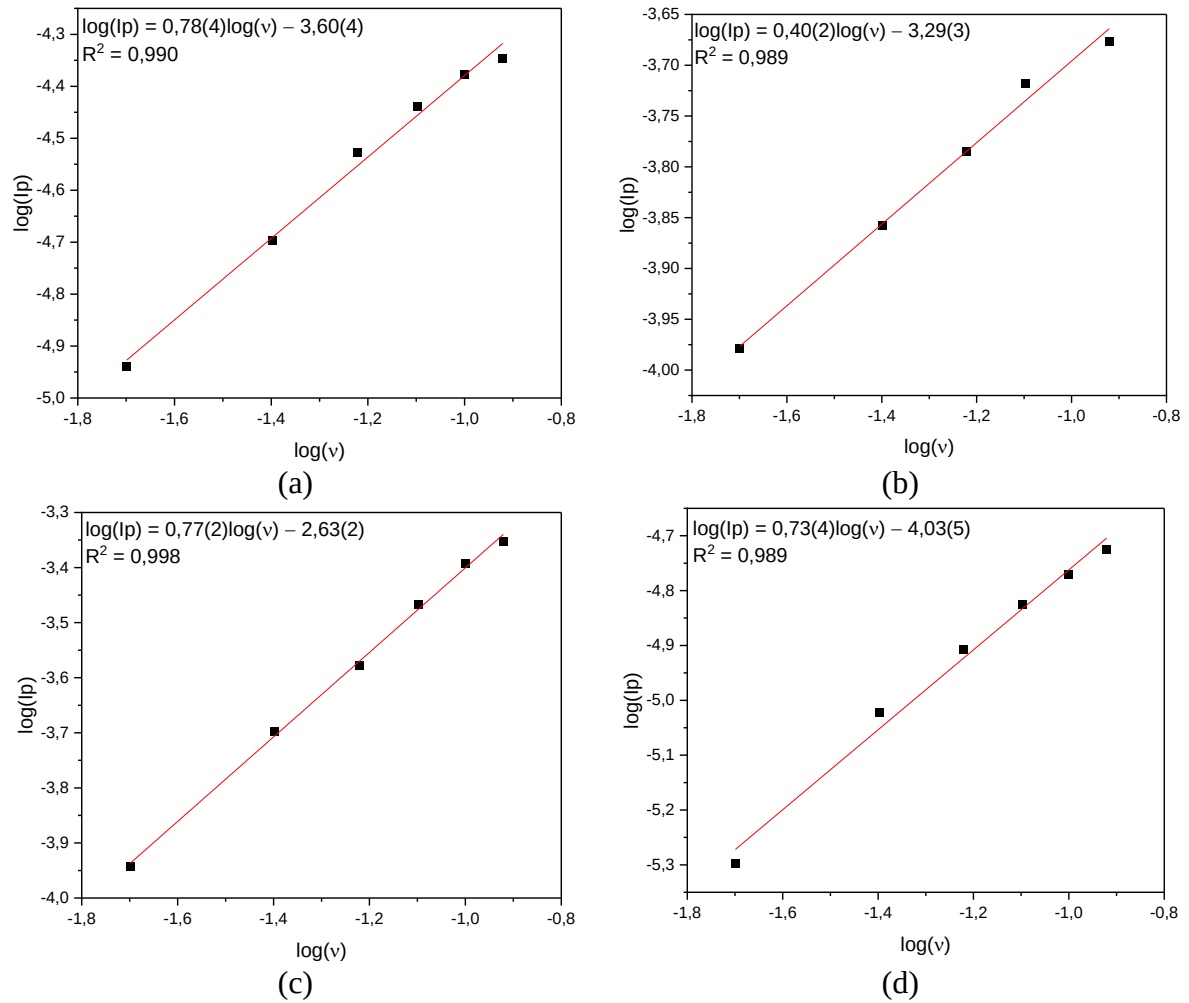
Fonte: Autoria própria.

Figura C14 – Perfis de voltametria cíclica entre 0,02 e 0,12 V s⁻¹ utilizando-se 0,1 mol L⁻¹ do par redox Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ em 1,0 mol L⁻¹ KNO₃, para medidas de área eletroativa dos eletrodos de NADES: (a) branco 70:30; (b) PFS, 10% em massa e aglutinante 20% NADES; (c) branco 50:50; (d) PFS, 10% em massa e aglutinante 40% NADES



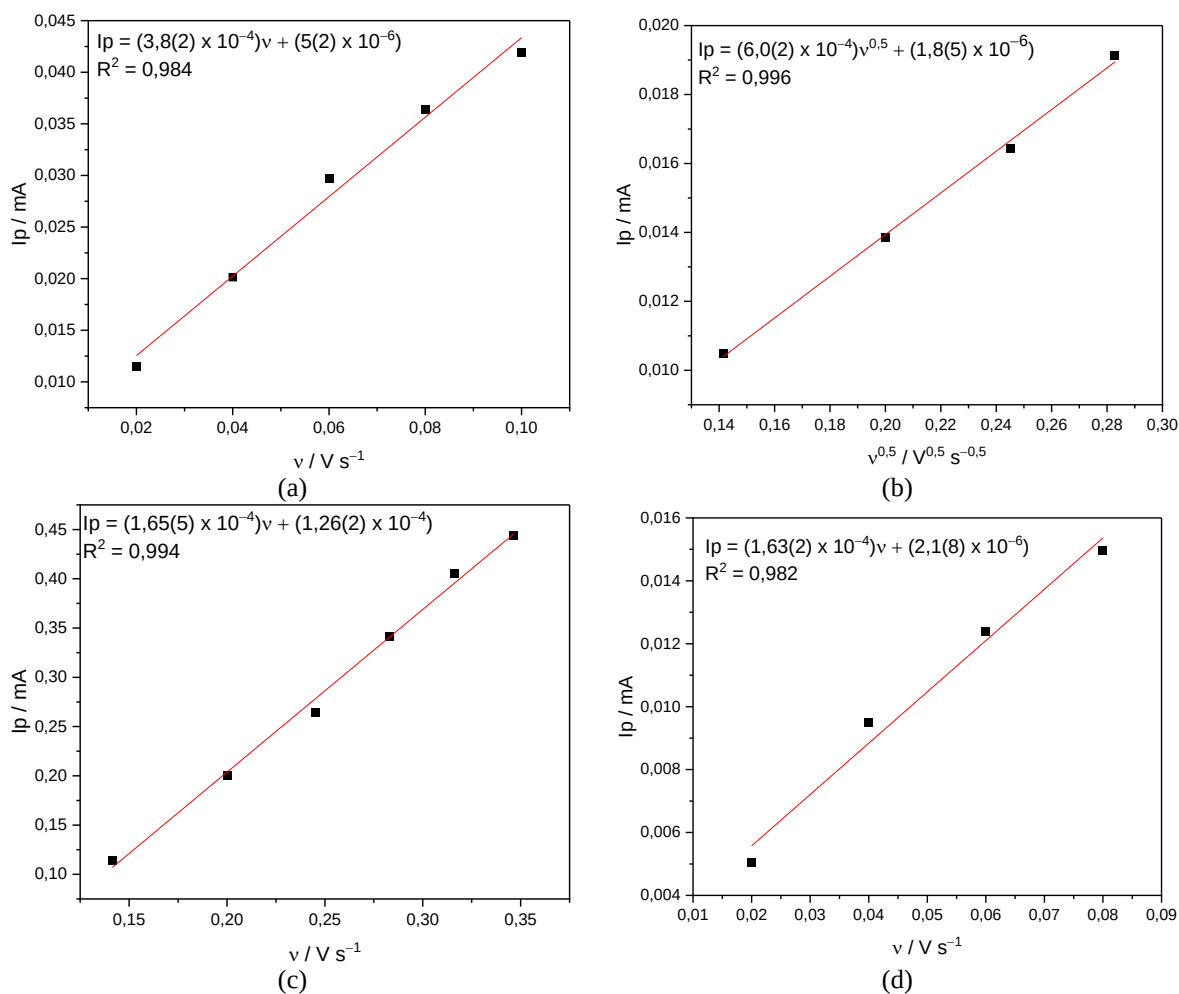
Fonte: Autoria própria.

Figura C15 – Gráficos $\log(v)$ vs. $\log(I_p)$, obtidos a partir da Figura C13 para verificação do controle difusional:
 (a) branco 70:30; (b) PFS 10% em massa e aglutinante 20% NADES; (c) branco 50:50; (d) PFS, 10% em massa e aglutinante 40% NADES



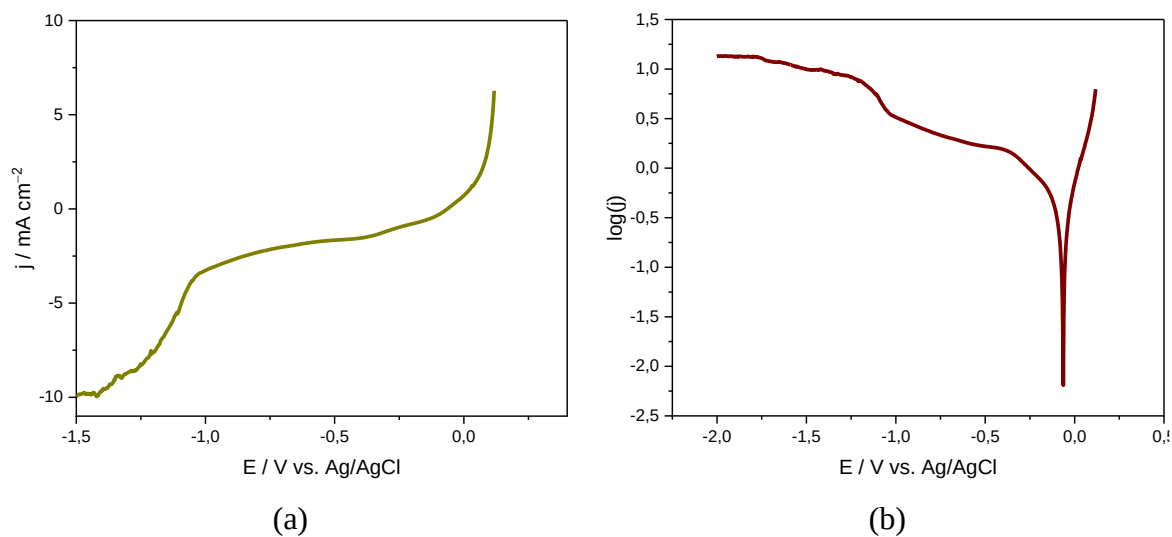
Fonte: Autoria própria.

Figura C16 – Gráficos de v vs. I_p , obtidos a partir da Figura C14 para a determinação da área eletroquímica:
 (a) branco 70:30; (b) PFS 10% em massa e aglutinante 20% NADES; (c) branco 50:50; (d) PFS, 10% em massa e aglutinante 40% NADES



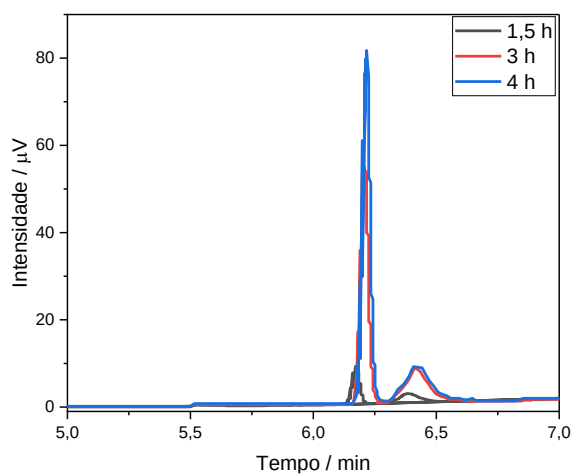
Fonte: Autoria própria.

Figura C17 – (a) Perfis voltamétricos a taxa de varredura de $0,002 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2 de eletrodo PFS 10% em massa e aglutinante 20% NADES; (b) Perfil completo da curva de Tafel



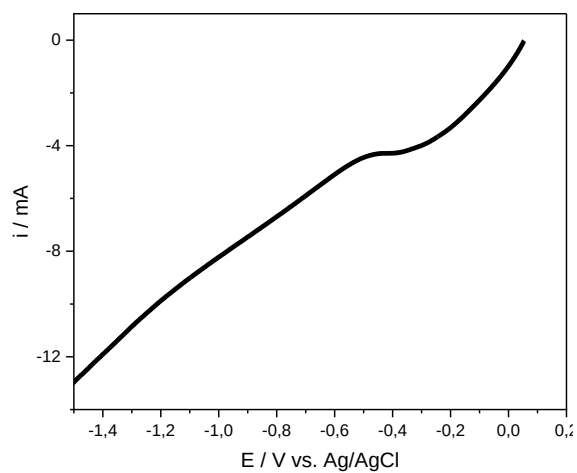
Fonte: Autoria própria.

Figura C18 – Quantificação de H_2 por cromatografia gasosa em diferentes tempos de amostragem para o eletrodo de PFS 10% em massa e aglutinante 20% NADES. As bandas cromatográficas correspondem, da esquerda para a direita, a H_2 , N_2 , respectivamente



Fonte: Autoria própria.

Figura C19 – Perfil voltamétrico a taxa de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,2 para o eletrodo de NADES utilizado para o experimento de eletrólise



Fonte: Autoria própria.

Tabela C1 – Cálculo do Eco Score para o eletrodo de óleo mineral

Classe	Fatores	Pontos de Pênalti (PP)										Eco Score	
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$\sum PP$	$(100 - \sum PP)$
Reagentes	Areia de fundição purificada	x										28	89
	Éter dietílico									x			
	Grafite em pó	x											
	Óleo mineral	x											
Instrumentos	Capela de exaustão			x									
Operador	Risco ocupacional				x								

Fonte: Autoria própria.

Tabela C2 – Cálculo do Eco Score para o eletrodo de líquido iônico

Classe	Fatores	Pontos de Pênalti (PP)										Eco Score	
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$\sum PP$	$(100 - \sum PP)$
Reagentes	Areia de fundição purificada	x										12	88
	Éter dietílico									x			
	Grafite em pó	x											
	Óleo mineral	x											
	Líquido Iônico		x										
Instrumentos	Capela de exaustão			x									
Operador	Risco ocupacional				x								

Fonte: Autoria própria.

Tabela C3 – Cálculo do Eco Score para o eletrodo de NADES

Classe	Fatores	Pontos de Pênalti (PP)										Eco Score	
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$\sum PP$	$(100 - \sum PP)$
Reagentes	Ácido decanoico		x									4	96
	Ácido tartárico			x									
	Areia de fundição purificada	x											
	Cera de soja	x											
	D-Glicose(+)	x											
	Glicerol	x											
	Mentol		x										
Instrumentos	Capela de exaustão			x									
	Chapa aquecedora	x											
Operador	Risco ocupacional	x											

Fonte: Autoria própria.