



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Leila Dorácio Mendes

**Uma abordagem verde para a degradação de DDT em água e monitoramento de seus metabólitos comparando a eficiência de diferentes nanopartículas de Pd sintetizadas**

Florianópolis

2021

Leila Dorácio Mendes

**Uma abordagem verde para a degradação de DDT em água e monitoramento de seus metabólitos comparando a eficiência de diferentes nanopartículas de Pd sintetizadas**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutora em Química

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

Coorientador: Prof. Dr. Josiel Barbosa Domingos

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Mendes, Leila Dorácio

Uma abordagem verde para a degradação de DDT em água e monitoramento de seus metabólitos comparando a eficiência de diferentes nanopartículas de Pd sintetizadas / Leila Dorácio Mendes ; orientador, Eduardo Carasek da Rocha, coorientador, Josiel Barbosa Domingos Domingos, 2021.

103 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Química. 2. Química Analítica Verde. 3. DDT. 4. Nanopartículas à base de Pd. 5. Dehidrocloração catalítica. I. da Rocha, Eduardo Carasek . II. Domingos, Josiel Barbosa Domingos. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Leila Dorácio Mendes

**Uma abordagem verde para a degradação de DDT em água e monitoramento de seus metabólitos comparando a eficiência de diferentes nanopartículas de Pd sintetizadas**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi  
Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Profª. Dra. Dilma Budziak  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. Dr. Luciano Vitali  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Química com especialização em Química Analítica.

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof. Dr. Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha  
Orientador

Florianópolis, 2021.

À minha amada mãe Dalva e ao meu pai Octacílio (*in memoriam*) por todo incentivo e amor, que me faz seguir em busca dos meus sonhos e ideais.

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe Dalva por todo incentivo e pelo exemplo de mulher batalhadora, que apesar das dificuldades da vida, carrega alegria e amor em tudo que faz. À minha irmã Taciana, irmão Victor e suas famílias pelo carinho, amor e apoio recebido em todos os nossos reencontros;

Ao meu amado companheiro Felipe por estar ao meu lado, me encorajando e me apoiando. Obrigada por todo o amor, compreensão, por plantar tantas sementes comigo e construir essa família amorosa com nossas gatinhas Rava e Preta.

Ao professor e orientador Dr. Eduardo Carasek pelo acolhimento, empatia e aprendizado que tive desde quando cheguei a UFSC. Muito obrigada por todo incentivo, suporte e ensinamentos durante esses anos;

Ao Prof. Dr. Josiel B. Domingos pela coorientação e aprendizado durante a realização deste trabalho. Ao Welman C. Elias pela colaboração e ensinamentos na síntese e caracterização das nanopartículas;

À Pós-doc e amiga Gabrieli Bernardi pelas conversas, apoio e ajuda no que foi necessário para a realização deste estudo;

A todos os colegas e amigos do laboratório de Cromatografia e Espectroscopia de Absorção Atômica que compartilhei um ambiente tão acolhedor, descontraído e com importantes trocas de conhecimento e experiência. Em especial aos queridos e queridas, Lucas Morés, Diogo Morelli, Eduarda Omena, Lucas Murara, Helô Cadorim, Dani Lopes, Gabi Corazza e Sângela, vocês foram também essenciais para o meu crescimento pessoal. Obrigada pela amizade que levarei comigo com carinho;

Às grandes amigas que encontrei ao longo da trajetória acadêmica e que continuaram presentes compartilhando momentos de alegria, reflexões e incentivo, Fabi, Camila, Thali, Helô, Aninha, Carol e Flavinha. Aos queridos Robinho e Mari, que se tornaram minha família desde minha chegada a Florianópolis, obrigada pelo carinho e apoio;

Ao meu amigo Ronaldo que depois de dividirmos um lar, passamos a dividir a vida. Obrigada por tanto ensinamento e carinho compartilhado;

Ao relator desta tese Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, aos professores Luciano Vitali e Eduardo Chaves, e a professora Dilma Budziak que compõem a banca de avaliação pela participação e colaboração;

Aos docentes do Departamento de Química da UFSC que ao longo do período de Mestrado e Doutorado contribuíram para a minha formação;

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron em Campinas-SP (LNLS), Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC e à central de análises do departamento de química da UFSC;

Aos funcionários da Pós-Graduação do Departamento de Química da UFSC pelo suporte durante esses anos;

À CNPq pela bolsa concedida;

À UFSC pelo ensino gratuito e de qualidade

“A utopia está lá no horizonte. Me aproximo dois passos, ela se afasta dois passos. Caminho dez passos e o horizonte corre dez passos. Por mais que eu caminhe, jamais alcançarei. Para que serve a utopia? Serve para isso: para que eu não deixe de caminhar.”

GALEANO, Eduardo

## RESUMO

DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)-etano) e seus metabólitos (DDD, 1,1-dicloro-2,2-bis-(4'-clorofenil)-etano, e DDE, 1,1-dicloro-2,2-bis-(4'-clorofenil)etileno) são poluentes orgânicos persistentes que podem ser degradados cataliticamente em compostos menos tóxicos e menos persistentes. Neste trabalho, metodologias ambientalmente amigáveis para a síntese dos catalisadores, para a degradação catalítica de DDT e para o monitoramento de reações foram propostas. Três tipos de nanopartículas, NPs, à base de Pd, (Pd, Au-on-Pd e Cu-on-Pd) foram sintetizadas e usadas para dehidrocloração (HDC) catalítica de DDT e seus metabólitos. As propriedades estruturais e eletrônicas das NPs foram investigadas usando TEM e espectroscopia XAS. As NPs de Au-on-Pd apresentaram a maior eficiência de HDC em 1h de reação. Para obter as melhores condições de reação, os efeitos da vazão de H<sub>2</sub> e da adição de base na atividade das NPs de Au-on-Pd foram investigados. Para estudar a eficácia das diferentes NPs, um método analítico livre de solventes foi otimizado para detectar e quantificar DDT e seus subprodutos de degradação. O método SPME-GC-MS utilizando fibra PDMS forneceu baixos limites de detecção (0,03 µg L<sup>-1</sup>) e alta recuperação (≥ 88,75%) e foi uma ferramenta valiosa para o estudo de degradação de NP. Uma discussão sobre a abordagem verde proposta no trabalho em comparação com outros trabalhos da literatura foi realizada e o procedimento analítico proposto apresentou uma avaliação igual a 0,72 (em uma escala de 0-1) pelo sistema métrico AGREE baseado nos princípios da química analítica verde. Desta forma, uma metodologia verde para degradação e monitoramento de DDT e seus subprodutos na água foi alcançada.

**Palavras-chave:** DDT, Dehidrocloração catalítica (HDC), Nanopartículas à base de Pd, Química analítica verde

## ABSTRACT

DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)-ethane) and its metabolites (DDD, 1,1-dichloro-2,2-bis-(4'-chlorophenyl)ethane, and DDE, 1,1-dichloro-2,2-bis-(4'-chlorophenyl)ethylene) are persistent organic pollutants that can be catalytically degraded into a less toxic and less persistent compound. In this work, ecofriendly methodologies for catalyst synthesis, catalytic degradation of DDT and reaction monitoring have been proposed. Three types of Pd-based nanoparticles, NPs, (Pd, Au-on-Pd and Cu-on-Pd) were synthesized and used for catalytic hydrodechlorination of DDT and its metabolites. The structural and electronic properties of NPs were investigated using TEM and XAS spectroscopy. Au-on-Pd NP showed the highest hydrodechlorination efficiency within 1h of reaction. To obtain the best reaction conditions, the effects of H<sub>2</sub> flow and base addition Au-on-Pd NPs activity were investigated. To study the effectiveness of the different NPs, a solvent-free analytical method was optimized to detect and measure DDT and its by-products. The SPME-GC-MS method using PDMS fiber provided low detection limits (0.03 µg L<sup>-1</sup>) and high recovery (≥ 88.75%) and was a valuable tool for the NP degradation study. A discussion of the green approach proposed in the work compared to other works in the literature was accomplished and the proposed analytical procedure was rated 0.72 (on a scale of 0-1) by the AGREE metric system based on the principles of analytical chemistry green. In this way, a green method for degradation and monitoring of DDT and its by-products in water was achieved.

**Keywords:** DDT, Catalytic hydrodechlorination (HDC), Nanoparticles based-Pd, Green analytical chemistry

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do processo de transporte de POP no ambiente. Adaptado de MONTONE (2015) e WANG; SUN; YAO (2016).....	23
Figura 2 – Estrutura química dos POP listados na Convenção de Estocolmo (a) POPs conhecidos como a “dúzia suja” e (b) os novos produtos químicos adicionados no tratado ...	25
Figura 3 - Esquema mostrando o transporte sequencial e a variação na concentração (C) de hidrogênio da fase gasosa (g) através da interface gás-líquido (g – l) para o volume do líquido (l), cruzando a interface líquido-sólido (l – s) para acessar locais da superfície do catalisador com reação subsequente (Adaptado de (KEANE, 2011). ....	31
Figura 4 – Esquema generalizado do método químico de síntese de nanopartículas metálicas. Adaptado de (POLTE, 2015).....	33
Figura 5 - Representação idealizada de clusters de "número mágico" hexagonais de camada completa. Adaptado de (AIKEN; FINKE, 1999) .....	34
Figura 6 – Modos de operação por SPME. (a) Extração por imersão direta e (b) extração por <i>headspace</i> . Adaptado de (SERESHTI et al., 2020).....	39
Figura 7 – Esquema das etapas de SPME. (a) Processo de extração por imersão direta e (b) dessorção térmica dos analitos no GC. Adaptado de Kataoka et al. (2000).....	40
Figura 8 – Guias de seleção de solventes. (a) A classificação GSK é dada em relação aos perfis de impacto do solvente: verde (menor impacto, pontuação $\geq 8$ ); vermelha (maior impacto, pontuação $\leq 3$ ); e amarela (faixa intermediária, pontuação entre 3 e 8). (b) Os solventes foram avaliados pela Pfizer de forma sistemática em três áreas (segurança do trabalhador, segurança do processo e considerações ambientais e regulatórias). ....	43
Figura 9 – Os doze princípios da Química Analítica Verde. Adaptado de GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK (2013).....	45
Figura 10 – Eco-escala analítica (a) Pontos de penalidade (PP) para calcular a Eco-escala analítica; (b) Exemplo de PP para determinação de PCB em lodo de esgoto por GC-MS (GAŁUSZKA et al., 2012). ....	46

Figura 11 – Ilustração da janela principal do software da calculadora AGREE e do gráfico gerado na avaliação de um procedimento analítico (Adaptado de (PENA-PEREIRA; WOJNOWSKI; TOBISZEWSKI, 2020).....	47
Figura 12 - Procedimento da síntese da Pd-NP esférica de 3nm. Adaptado de Elias (2017)...	51
Figura 13 - Procedimento da síntese das NPs M-on-Pd. Adaptado de Elias (2017).....	52
Figura 14 – Representação esquemática do procedimento da reação de dehidrocloração de contaminantes organoclorados catalisada por NP de Pd monometálica e bimetálicas e do monitoramento da reação.....	57
Figura 15 – Micrografias de TEM. a) Pd-NP, b) Au-on-Pd NP, c) Cu-on-Pd NP. Barra de escala de 20 nm. Histogramas de distribuição de tamanho médio para d) Pd-NP, e) Au-on-Pd NP, f) Cu-on-Pd NP.....	60
Figura 16 – Micrografias de TEM após um ano do seu preparo. a) Pd-NP, b) Au-on-Pd NP, c) Cu-on-Pd NP. Barra de escala de 20 nm. Histogramas de distribuição de tamanho médio para d) Pd-NP, e) Au-on-Pd NP, f) Cu-on-Pd NP.....	61
Figura 17 – (a) Espectros XANES da borda K de Pd da folha de Pd, Au-on-Pd, Cu-on-Pd e Pd-NP; Espectros XANES da borda K das NPs (b) Pd (c) Cu-on-Pd e (d) Au-on-Pd sem tratamento e submetidos aos pré-tratamentos: saturação com H <sub>2</sub> e exposição ao ar; saturação com H <sub>2</sub> e exposição a 4,4'-DDD.....	62
Figura 18 – Espectros de XANES (a) da borda L3 de Au da folha Au e da NP Au-on-Pd; (b) na borda K do Cu da folha de Cu e da NP Cu-on-Pd sob diferentes pré-tratamentos.....	63
Figura 19 - Superfície de resposta obtida usando médias geométricas dos analitos como resposta na otimização do tempo de extração vs. Temperatura da SPME pelo planejamento Doehlert.....	65
Figura 20 - Produtos de degradação do DDT formados em 1 min de HDC catalisada por Pd, Cu-on-Pd ou Au-on-Pd NP.....	67
Figura 21 - Perfil da reação HDC de DDD (1 mg L <sup>-1</sup> ) em água catalisada por NP de Pd (0,1 mg L <sup>-1</sup> ) e meio de reação saturado com H <sub>2</sub> .....	68

Figura 22 - Eficiência de remoção de átomos de cloro (%) dentro de 1 hora de reação para catálise de NPs de Pd, Cu-on-Pd e Au-on-Pd na HDC de DDT, DDD e DDE.....	71
Figura 23 – Representação do mecanismo de reação proposto por Wang e colaboradores (2014) da reação de HDC por NP de Au-on-Pd. Adaptado de WANG (2014).....	72
Figura 24 – Efeito da vazão de H <sub>2</sub> na HDC. (a) Avaliação da formação do produto de degradação final (DPE) ao longo do tempo em diferentes vazões de H <sub>2</sub> ; (b) Coeficiente angular da vazão de H <sub>2</sub> na curva HDC do seu trecho crescente.....	73
Figura 25 – Efeito da adição de base na HDC de DDT (1 mg L <sup>-1</sup> ) pelo catalisador Au-on-Pd a 10%. (a) Sem adição de base; (b) n (NaOH) / n (Cl-orgânico) = 1,0; (c) n (NaOH) / n (Cl-orgânico) = 1,5; (d) n (NaOH) / n (Cl-orgânico) = 2,0; (e) n (NaOH) / n (orgânico-Cl) = 2,5 e (f) eficiência de remoção do átomo de cloro para cada razão n(NaOH)/ n(Cl-orgânico) .....	74
Figura 26 - Cromatogramas obtidos para a HDC de DDT pelo catalisador Au-on-Pd (a) sem adição de NaOH e (b) com adição de NaOH em razão molar igual a 2. Produtos de degradação presentes em 1,5 h de reação: 1 – DPM; 2- DPE; 3 – DPB; 4 – CPEB; 5 – CEDB; 6 – BCPM; 7 – BCPE; 8 – CCPB.....	76
Figura 27 – Análise pelo sistema métrico AGREE (a) Gráfico gerado pela calculadora AGREE considerando cada um dos 12 princípios da Química Analítica Verde (b) Resumo do relatório com pontuação para cada avaliação .....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características físico-químicas e tempo de meia-vida de DDT e seus principais metabólitos .....	27
Tabela 2 – Experimentos do planejamento Doehlert adotado para a otimização do tempo e temperatura da SPME.....	54
Tabela 3 – Cálculos do modelo de “cluster” mágico para as NPs de Pd 3 nm (Elias et al. 2020) e quantidade de catalisador adicionada ao reator .....	56
Tabela 4 - Quantidade de catalisador e do metal na superfície do catalisador adicionada ao reator.....	56
Tabela 5 – Experimentos do estudo da adição de base .....	58
Tabela 6 - Parâmetros analíticos de mérito do método SPME-GC-MS otimizado .....	66
Tabela 7 - ACNs obtidas para cálculo da eficiência de remoção do átomo de cloro (%) pelas quantidade de molécula com n átomos de Cl e porcentagem de moléculas com n átomos de Cl para cada molécula com número de átomos de Cl diferente observado na degradação de DDT, DDD e DDE. $ACN_0$ para $t = 0$ é igual a 500,0 para DDT e 400,0 para DDD e DDE, pois existem 100% desses compostos no início reacional. ....	69
Tabela 8 - Comparação de métodos de degradação de DDT em água usando nanopartículas e o método de monitoramento de suas reações .....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**AA** - Ácido ascórbico

**ACAN** - Número médio de átomos de cloro (do inglês, *average number of chlorine atoms*)

**AGREE** – Sistema métrico para calcular química analítica verde de um procedimento analítico (do inglês *Analytical GREENness*)

**AOAC** - Associação Oficial de Químicos Analíticos (do inglês *Association of Official Analytical Chemists*)

**BCPE** - 4,4'-(ethane-1,1-diyl)bis(chlorobenzene)

**BCPM** - bis(4-chlorophenyl)methane

**CCPB** - 1-chloro-4-(2-chloro-1-phenylethyl)benzene

**CDPB** - 1-chloro-4-(2,2-dichloro-1-phenylethyl)benzene

**CEDB** - 2-chloroethane-1,1-diyl)dibenzene

**CPEB** - 1-chloro-4-(1-phenylethyl)benzene

**DDD** – Diclorodifenildicloroetano

**DDE** – Diclorodifenildicloroetileno

**DDT** - Diclorodifeniltricloroetano

**DPB** - (2,2-dichloroethane-1,1-diyl)dibenzene

**DPE** - Difeniletano

**DPM** - Difenilmetano

**ECD** - Detecção por captura de elétrons (do inglês *electron capture detector*)

**EI** – Ionização por elétrons (do inglês *electron ionization*)

**FAAS** - Espectrometria de absorção atômica com atomização por chamas (do inglês *flame atomic absorption spectrometry*)

**GAPI** - Índice de Procedimento Analítico Verde (do inglês *Green Analytical Procedure Index*)

**GC** – Cromatografia a gás (do inglês *gas chromatography*)

**GC-MS** - Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (do inglês *gas chromatography coupled to mass spectrometry*)

**GSK** - GlaxoSmithKline

**HDC** - Dehidrocloração catalítica (do inglês *catalytic hydrodechlorination*)

**LLE** - Extração líquido-líquido (do inglês *liquid-liquid extraction*)

**LOD** - Limite de detecção (do inglês *limit of detection*)

**LOQ** - Limite de quantificação (do inglês *limit of quantification*)

**nFVZ** - Nanopartículas de ferro de valência zero

**NPs** - Nanopartículas

**OC** - Organoclorados

**OMS** - Organização Mundial de Saúde

**PCB** - Bifenilas policloradas (Polychlorinated biphenyls)

**PCCD** - Policlorodibenzodioxinas

**PCDF** - Policlorodibenzofuranos

**PDMS** – Polidimetilsiloxano

**PFTE** - Politetrafluoretileno

**POP** - Poluentes orgânicos persistentes

**PP** – Pontos de penalidades

**PVP** - Polivinilpirrolidona

**r** – Coeficiente de correlação linear

**RSD** – Desvio padrão relativo (do inglês, *relative standard deviation*)

**SPE** - Extração em fase sólida (do inglês *solid phase extraction*)

**SPME** – Microextração por fase sólida (do inglês *solid phase microextraction*)

**TEM** - Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês *transmission electron microscopy*)

**XANES** - Espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda (do inglês *X-ray absorption near edge structure*)

**XAS** - Espectroscopia de absorção de raios X (do inglês *X-ray absorption spectroscopy*)

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	21
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	23
2.1. POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES .....	23
2.2. DICLORODIFENILTRICLOROETANO (DDT) E SEUS METABÓLITOS .....	26
2.3. DEGRADAÇÃO DE DDT EM ÁGUA .....	28
2.4. REAÇÃO DE DEHIDROCLORAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGANOCORADOS PELA CATÁLISE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	30
2.5. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E BIMETÁLICAS À BASE DE PD E SUAS APLICAÇÕES PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGANOCORADOS	32
2.6. MONITORAMENTO DE REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGANOCORADOS.....	36
2.6.1. <b>Microextração por Fase Sólida (SPME, Solid Phase Microextraction)</b> .....	38
2.7. OS CONCEITOS DE QUÍMICA VERDE PARA UMA ABORDAGEM AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL.....	40
2.7.1. <b>Química Analítica Verde e a Avaliação de Metodologias Analíticas</b> .....	44
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	49
3.1. OBJETIVO GERAL .....	49
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	49
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	50
4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES .....	50
4.2. LIMPEZA DO MATERIAL.....	50
4.3. INSTRUMENTAÇÃO .....	50
4.4. SÍNTESES DAS NPS DE PD MONOMETÁLICA E BIMETÁLICAS .....	51
4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	52
4.6. DISPOSITIVOS DE SPME, INSTRUMENTAÇÃO E CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS .....	53

4.7.	OTIMIZAÇÃO DA SPME E AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS DE MÉRITO .....	54
4.8.	AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE HDC USANDO AS DIFERENTES NPS E MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DE DDT, DDD, DDE E SUBPRODUTOS.....	55
4.9.	ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO .....	57
4.10.	PLANEJAMENTO DE UMA ABORDAGEM VERDE PARA A METODOLOGIA PROPOSTA.....	58
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>60</b>
5.1.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PD-NPS.....	60
5.2.	OTIMIZAÇÃO DA SPME E AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS DE MÉRITO .....	64
5.3.	TESTES DE DEGRADAÇÃO DDT, DDD E DDE USANDO AS DIFERENTES NANOPARTÍCULAS.....	66
5.4.	ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO .....	72
5.5.	AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA PELOS CRITÉRIOS DE UMA ABORDAGEM VERDE E PERSPECTIVAS.....	76
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>83</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>84</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>100</b>
	ANEXO A – Os doze princípios da Química Verde. Adaptado de ANASTAS; EGHBALI (2010) .....	100
	ANEXO B – Ferramenta GAPI – (a) Pictograma para classificar cada etapa de um procedimento analítico preenchendo de 1 a 15 nas cores verde, amarelo e vermelho; (b) Descrição dos parâmetros do Índice de Procedimento Analítico de acordo com seus níveis de impacto ambiental (PŁOTKA-WASYLKA, 2018).....	101
	ANEXO C - Conceito da Química Analítica Branca. (a) Os 12 Princípios da Química Analítica Branca, (b) Representação esquemática do conceito da Química analítica branca que envolve aspectos ambientais, analíticos e práticos (NOWAK; WIETECH-POŚLUSZNY; PAWLISZYN, 2021).....	102
	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>103</b>

APÊNDICE A - ATIVIDADES REALIZADAS NO PERÍODO DO DOUTORADO (2017 A 2021).....	103
---	-----

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a preocupação com a contaminação por meio de poluentes orgânicos persistentes (POPs) no meio ambiente aumentou à medida que se tornou uma questão significativa de saúde pública e ambiental. DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bi (*p*-clorofenil)-etano) é um agrotóxico organoclorado que tem sido amplamente aplicado para o controle de pragas agrícolas e doenças transmitidas por insetos (RICKING; SCHWARZBAUER, 2012). Estima-se que mais de 2,8 bilhões de kg de DDT foram despejados em todo o mundo (ROCHLIN et al., 2016). DDT foi banido pela Convenção de Estocolmo de 2001 juntamente com outros POPs para todos os usos, exceto o controle de doenças (GASPAR et al., 2015). No entanto, há evidências de seu uso contínuo em muitas nações em desenvolvimento, devido à regulamentação e gestão inadequadas da produção, comércio e uso desses produtos químicos (DARKO; AKOTO; OPPONG, 2008; ZHI; ZHAO; ZHANG, 2015).

Aquíferos em todo o mundo estão sendo poluídos devido a vários problemas, como a contaminação das águas subterrâneas e superficiais por produtos químicos como agrotóxicos (AMIN; ALAZBA; MANZOOR, 2014; VÖRÖSMARTY et al., 2010). Além disso, as tecnologias tradicionais de tratamento de água e esgoto permanecem ineficazes para fornecer água potável adequada em relação a esses poluentes (PATIL, 2017). Assim, a presença de poluentes na água tem estimulado o interesse em encontrar abordagens ecologicamente corretas para seu tratamento ou remoção. Durante os últimos anos, diversas nanopartículas mostraram-se eficientes para degradar contaminantes orgânicos, com ausência de subprodutos tóxicos ou com metabólitos transitórios rapidamente convertidos em subprodutos não tóxicos em um tempo curto de reação (RANI; SHANKER; JASSAL, 2017).

A dehidrocloração catalítica (HDC, *catalytic hydrodechlorination*) tem sido considerada um método eficiente para a eliminação de compostos clorados de resíduos orgânicos devido às suas características econômicas e ecológicas que atendem aos critérios de química verde (ANASTAS; EGHBALLI, 2010; KEANE, 2011). Quando a HDC é mediada por nanopartículas catalíticas à base de Pd, o hidrogênio (H<sub>2</sub>) é eficientemente ativado na transformação redutiva de uma série de contaminantes prioritários da água potável (CHAPLIN et al., 2012). No entanto, catalisadores bimetálicos podem apresentar atividades, seletividade e/ou propriedades de desativação consideravelmente mais favoráveis do que os catalisadores monometálicos de Pd (WONG et al., 2009).

Nos estudos de degradação de poluentes, é necessário o monitoramento das reações químicas que pode ser realizado por ferramentas analíticas que permitam avaliar a eficácia da reação proposta. Técnicas de extração convencionais, como extração líquido-líquido (LLE, *liquid-liquid extraction*) e extração em fase sólida (SPE, *solid phase extraction*) são procedimentos comumente usadas nesses procedimentos (POURSABERI et al., 2012; TIAN et al., 2009; WANG et al., 2019). Essas técnicas são demoradas, requerem um alto volume de solventes e geram quantidade indesejável de resíduo, o que as torna perigosas para a saúde e o meio ambiente (OZCAN, 2010). Com a necessidade de tornar as análises químicas mais sustentáveis, técnicas de microextração que apresentam como vantagens o baixo custo e o baixo consumo de solventes orgânicos, devem ser preferidas às técnicas convencionais. A microextração por fase sólida (SPME, *Solid Phase Microextraction*) é uma técnica de preparo de amostras simples, sensível e que minimiza o consumo de solvente (SOUZA-SILVA et al., 2015), assim, a sua aplicação contribui para tornar procedimentos analíticos mais verdes.

Portanto, visando propor uma abordagem verde para a degradação de DDT e seus metabólitos em água, comparando a eficiência de nanopartículas monometálicas e bimetálicas de Pd sintetizadas e um monitoramento da reação aplicando técnica de microextração livre de solventes, uma nova metodologia simples, eficiente e ambientalmente amigável é proposta nesse trabalho.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

Diversos produtos químicos orgânicos são sintetizados todo ano para utilização como inseticidas, herbicidas, detergentes, materiais isolantes e muitos outros fins. Alguns deles não são adequadamente testados quanto à toxicidade antes de serem colocados no mercado (GIRARD, 2013). Os Poluentes orgânicos persistentes (POPs) são produtos químicos que apresentam longa vida útil no meio ambiente e, devido às suas propriedades físico-químicas, entram na teia alimentar e se acumulam e, em alguns casos, biomagnificam na vida animal e nos humanos (RIGÉT et al., 2019). Existe uma preocupação crescente de que esses POPs possam estar atuando como desreguladores hormonais e, também, são suspeitos de causar perturbações neurológicas, supressão do sistema imunológico e aumento do risco de câncer (GIRARD, 2013; XU; WANG; CAI, 2013). Os POPs também podem ser transportados por longas distâncias pelo ar, rios e correntes oceânicas, e contaminar regiões remotas de sua origem e, então, levar a problemas que ultrapassam fronteiras, e assim, exigem esforços internacionais para seu controle (FU et al., 2003). A figura 1 apresenta um esquema do processo de transporte dos POPs.

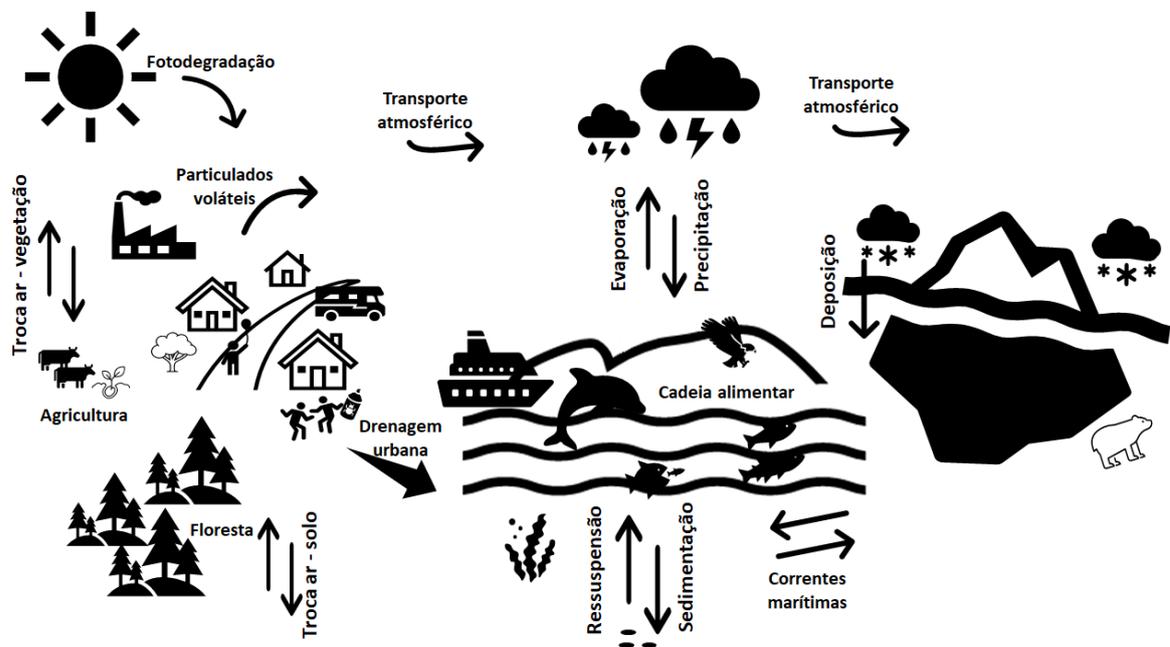


Figura 1 – Esquema do processo de transporte de POP no ambiente. Adaptado de MONTONE (2015) e WANG; SUN; YAO (2016)

Para proteger a saúde humana e o meio ambiente, em maio de 2001 foi realizada uma conferência em Estocolmo, Suécia, onde foi assinado um tratado por mais de 90 países que prometeram reduzir ou eliminar a produção, utilização e liberação de 12 principais POPs (Figura 2a), que são conhecidos como "a dúzia suja" (XU; WANG; CAI, 2013). O Brasil é signatário da Convenção de Estocolmo, cujo texto foi aprovado pelo Decreto Legislativo nº204, 7 de maio de 2004, e promulgado em 2005, pelo Decreto nº5.472, de 20 de junho de 2005 ("IBAMA", 2005). O grande impulso para a Convenção de Estocolmo foi a constatação da contaminação por POPs em regiões árticas, que estão a milhares de quilômetros de qualquer lugar onde os POPs foram fabricados e utilizados (GIRARD, 2013).

Embora a maioria das nações desenvolvidas tenha tomado medidas firmes para controlar a "dúzia suja", há evidências de seu uso contínuo em muitas nações em desenvolvimento, devido à regulamentação e gestão inadequadas da produção, comércio e uso desses produtos químicos (DARKO; AKOTO; OPPONG, 2008). Dos 12 produtos químicos, 10 eram intencionalmente produzidos pela indústria, e 9 eram produzidos como inseticidas ou fungicidas. Apenas 2 dos 12 produtos químicos, as dioxinas e os furanos, são produzidos involuntariamente em processos de combustão (GIRARD, 2013). Em 2017, 16 novos produtos químicos (Figura 2b) foram adicionados à Convenção de Estocolmo totalizando uma lista com 28 POPs ("Stockholm Convention", 2017).

A taxa de eliminação dos POPs no ambiente é caracterizada pela constante da taxa de transformação geral no ambiente. À medida que a eliminação prossegue, as quantidades relativas de produtos químicos no ar, na água e no solo geralmente mudam. Isso será mais pronunciado se as diferenças nas taxas de transformação forem grandes, a transferência de massa intermediária for lenta e quantidades significativas estiverem presentes em um compartimento considerado lento (JONES; DE VOOGT, 1999). Dessa forma, esses compostos podem permanecer intactos no meio ambiente por um longo período de tempo, pois não são biodegradáveis (resistem à degradação fotolítica, química e biológica) na natureza (GAUR; NARASIMHULU; PYDISETTY, 2018).

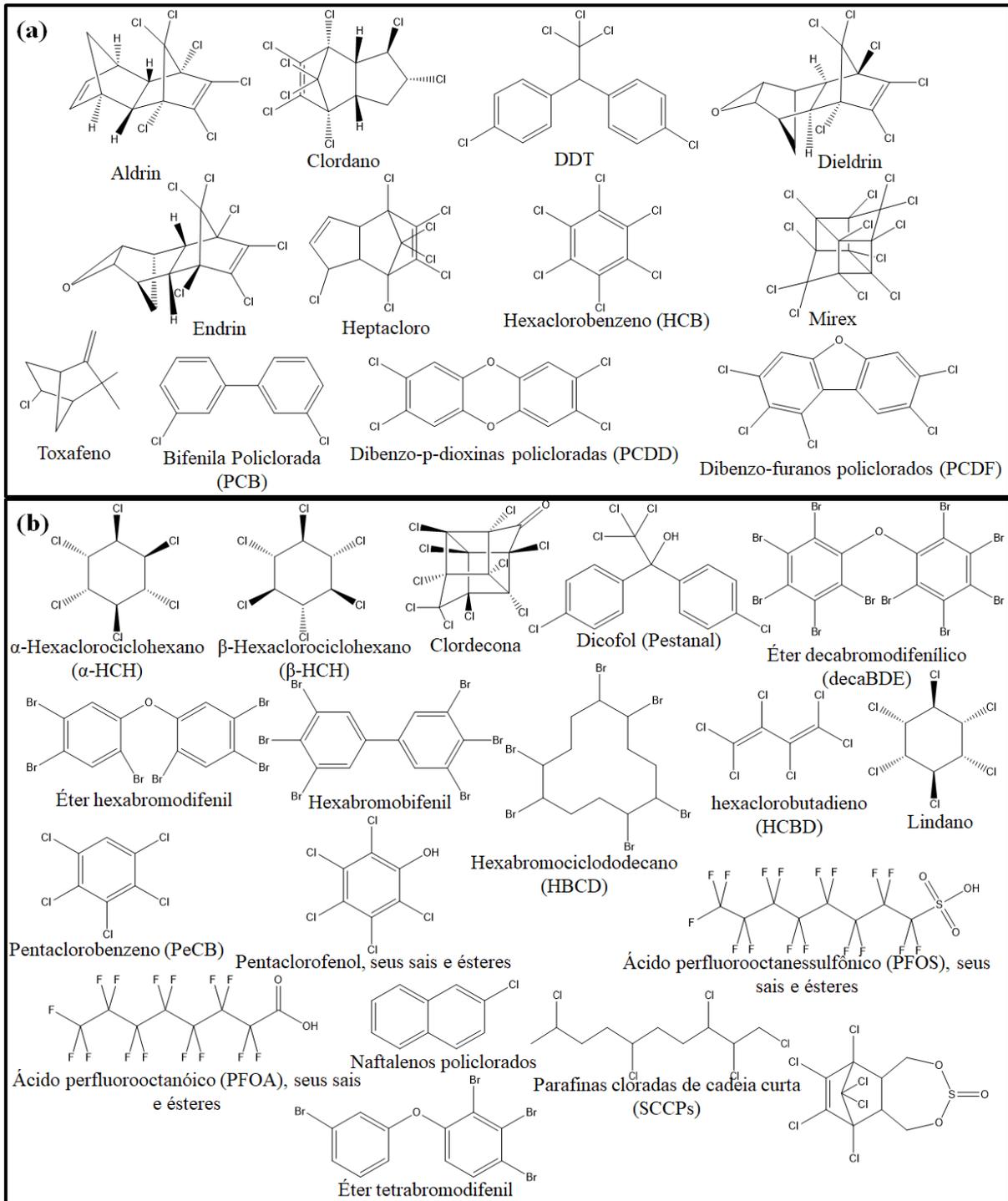


Figura 2 – Estrutura química dos POP listados na Convenção de Estocolmo (a) POPs conhecidos como a “dúzia suja” e (b) os novos produtos químicos adicionados no tratado.

## 2.2. DICLORODIFENILTRICLOROETANO (DDT) E SEUS METABÓLITOS

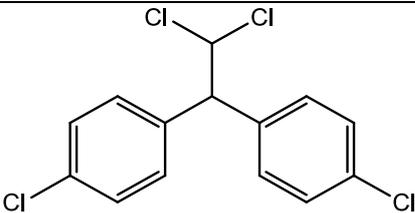
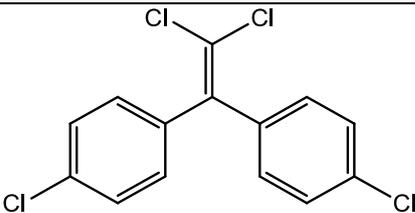
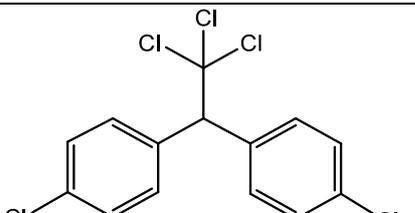
O DDT é considerado uma das substâncias sintéticas mais utilizada e estudada no século XX. Suas propriedades inseticidas foram descobertas em 1939 pelo entomologista suíço Paul Muller, e subsequentemente, proporcionou-lhe o Prêmio Nobel de Medicina pelo uso de DDT no combate à malária (D'AMATO; TORRES; MALM, 2002; JARMAN; BALLSCHMITER, 2012). Quando o uso de DDT foi impulsionado no final da década de 1940, parecia-se ser um inseticida ideal, dado seu baixo custo e alta eficiência, pois como não se decompunha facilmente, continuava a matar insetos por um longo período após a aplicação (D'AMATO; TORRES; MALM, 2002). Posteriormente, descobriu-se que a água contaminada com DDT oriundo da pulverização aérea e do escoamento superficial de solo tratado estava tendo um efeito devastador sobre aves que se alimentavam de peixes. Além disso, os insetos tornaram-se cada vez mais resistentes ao pesticida, exigindo aplicações de maiores quantidades (GIRARD, 2013). Rachel Carson pelo seu clássico livro, *Silent Spring* (Primavera Silenciosa) publicado em 1962, alertou sobre os problemas potenciais do uso indevido de pesticidas e ajudou a iniciar o movimento ambientalista moderno; o que levou à criação da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA, *Environmental Protection Agency*) (GIRARD, 2013; JARMAN; BALLSCHMITER, 2012).

O DDT foi banido pela Convenção de Estocolmo de 2001 juntamente com outros POPs para todos os usos, exceto o controle de doenças. Em 2006, a Organização Mundial da Saúde (OMS) endossou o aumento do uso de DDT para controle de vetores em áreas endêmicas da malária. O DDT é usado atualmente para o controle da malária em pelo menos 10 países, incluindo Botswana, República Democrática do Congo, Gâmbia, Índia, Moçambique, Namíbia, África do Sul, Suazilândia, Zâmbia e Zimbábue (GASPAR et al., 2015). No Brasil, de acordo com o Ministério da Saúde, o uso do DDT está proibido desde o ano de 1992, porém seu uso foi permitido até 1997 no controle dos vetores da malária e da leishmaniose, doenças endêmicas na região amazônica (AZEREDO et al., 2008; FERREIRA; DE-OLIVEIRA; PAUMGARTTEN, 2011).

No ambiente, DDT pode ser parcialmente transformado lentamente nos seus principais metabólitos diclorodifenildicloroetano (DDE) e diclorodifenildicloroetano (DDD) (FERREIRA et al., 2020; MEGHARAJ et al., 2000). A presença de átomos de cloro no DDT e seus metabólitos DDD e DDE, em conjunto com sua baixa solubilidade e tendência a partição preferencialmente na fase lipofílica, torna-os altamente tóxicos para organismos

superiores (PURNOMO et al., 2011; YIN et al., 2020). As estruturas químicas moleculares de DDT e metabólitos e suas características físico-químicas e tempo de meia-vida são apresentadas na tabela 1. Quanto maior a pressão de vapor, mais passível será a substância de ser transportada atmosféricamente, e quanto menos solúvel em água, mais persistente será no ambiente. A bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia alimentar pode ser indicada pelo coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ), substâncias altamente lipofílicas têm  $\log K_{ow}$  maior que 6 (BAPTISTA NETO, J. A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, 2008).

Tabela 1- Características físico-químicas e tempo de meia-vida de DDT e seus principais metabólitos

Estrutura química molecular	Pressão de vapor a 20-25 °C (mmHg)	Solubilidade em água (mg L <sup>-1</sup> ) à 25 °C	Log $K_{ow}$	Tempo de meia-vida (dias)
 <p>4,4'-DDD</p>	$1,3 \times 10^{-6}$	0,09	6,0-6,2	3800
 <p>4,4'-DDE</p>	$6 \times 10^{-6}$	0,12	6,5-6,7	2064,8
 <p>4,4'-DDT</p>	$1,6 \times 10^{-6}$	0,025	6,0-6,2	1460

Estudos mostraram que o DDT ainda está em alta concentração na biota de alguns países em desenvolvimento que proibiram o uso de contaminantes organoclorados (OC, *organochlorine contaminants*) há cerca de 20 anos (DARKO; AKOTO; OPPONG, 2008). Um estudo que analisou amostras de leite materno, na região amazônica, mostrou contaminação com DDT e seus metabólitos em todas as amostras. Essa contaminação foi superior à dose diária admissível para ingestão proposta pela Organização Mundial de Saúde (OMS) (AZEREDO et al., 2008). Concentrações de DDT e DDE no soro sanguíneo entre trabalhadores de controle da malária da região amazônica também foram avaliadas. As concentrações de DDT e DDE no soro sanguíneo dos trabalhadores foram muito maiores do que os níveis encontrados na população em geral no Brasil e em outros lugares (FERREIRA; DE-OLIVEIRA; PAUMGARTTEN, 2011). Nessa mesma região, avaliou-se a distribuição de DDT e metabólitos em solos superficiais e perfis de solo de áreas contaminadas. A análise indicou uma recente introdução do DDT no meio ambiente pela sua volatilização e deposição atmosférica (RODRIGUES et al., 2017). Tartarugas que habitam o rio Xingu, também apresentaram altas concentrações de DDT em seus organismos (TEÓFILO PIGNATI et al., 2018). Na última década, em trabalhos realizados em outras regiões do Brasil analisando a presença de DDT em ambientes aquáticos, também foi observado altas concentrações em amostras estudadas no litoral das regiões sudeste e sul (CARVALHO et al., 2018; FERREIRA et al., 2020; LAILSON-BRITO et al., 2010; MAGALHÃES et al., 2012). Devido as baixas taxas de degradação e elevados tempos de meia-vida desses compostos, sua remoção dos compartimentos ambientais é indispensável.

### 2.3. DEGRADAÇÃO DE DDT EM ÁGUA

A pressão sobre os recursos de água doce devido à crescente demanda mundial de alimentos, energia, exploração dos recursos hídricos para fins domésticos e industriais está aumentando cada vez mais, devido ao crescimento populacional. Fontes poluidoras de águas superficiais e subterrâneas são também causa de redução do suprimento de água doce. Aquíferos em todo o mundo estão esgotando e sendo poluídos devido a problemas como saneamento inadequado e contaminação de águas por pesticidas, produtos químicos e metais potencialmente tóxicos (AMIN; ALAZBA; MANZOOR, 2014). Grande parte dos contaminantes é constituída por compostos orgânicos halogenados (COLOMBO et al., 2014), como DDT. A presença generalizada destes produtos químicos orgânicos na água tem

motivado o interesse para encontrar soluções alternativas ambientalmente amigáveis para o tratamento e/ou remoção de seus resíduos.

Nos últimos anos, vários métodos físicos, químicos e biológicos envolvendo adsorção de superfície (GEBREKIDAN et al., 2013; LIU; TIAN; HE, 2014), filtração por membranas (KENNY et al., 2018; PANG; GAO; XIA, 2010), e degradação biológica (BILAL; IQBAL; BARCELÓ, 2019; ZHENG; SELVAM; WONG, 2012) foram desenvolvidos para reduzir os níveis de pesticidas nocivos, particularmente organoclorados, de solos, águas e águas residuais (RANI; SHANKER; JASSAL, 2017). A adsorção e a filtração apenas transferem os contaminantes da água para outra fase, exigindo disposição em aterro ou tratamento adicional (AMIN; ALAZBA; MANZOOR, 2014). Quando se utiliza a incineração como tratamento adicional, um novo problema é causado, pois compostos organoclorados são de difícil combustão, requerem altas temperaturas (acima de 1200 K) e excesso de oxigênio, e os produtos gerados de combustão incompleta (por exemplo, PCDD e PCDF) são muito mais tóxicos. Além disso, a combustão de cloroarenos gera uma fuligem clorada que apresenta alta reatividade em relação à formação de PCDD/PCDF (KEANE, 2011). A biorremediação também tem suas limitações, tal como ser altamente específica para obter sucesso (RANI; DHANIA, 2014).

Os nanomateriais oferecem uma nova geração de tecnologias de remediação ambiental que podem fornecer soluções econômicas a problemas desafiadores de limpeza ambiental (EL-TEMSAH et al., 2016). Métodos baseados na nanotecnologia têm atraído a atenção global nos últimos tempos para a degradação e remoção de contaminantes uma vez que, essas abordagens são conhecidas por serem altamente específicas. Diferentes tipos de nanomateriais, como nanopartículas, nanocompósitos e nanotubos, têm atraído investimentos, impulsionando a pesquisa nesta área e proporcionando o surgimento de inúmeras metodologias de remediação ambiental (RAWTANI et al., 2018). Recentemente, diferentes tecnologias usando nanomateriais têm sido usadas para remediação ambiental (EL-TEMSAH et al., 2016; PHAM; KIM; KO, 2018; RAWTANI et al., 2018; SAN ROMÁN et al., 2016). Na última década, diversos estudos propuseram o desenvolvimento de métodos catalíticos para a decloração DDT utilizando nanopartículas (NPs) (GIRARD, 2013; LIU; TIAN; HE, 2014; MA et al., 2018; POURSABERI et al., 2012; TIAN; LIU; HE, 2014).

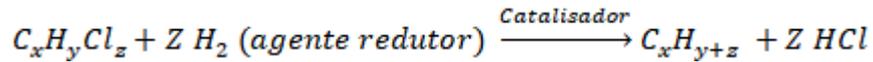
O uso de NPs de ferro de valência zero (nFVZ) para remediação de DDT em água mostrou-se particularmente promissor. Em um estudo, dois tipos de nFVZ (usando precipitação com borohidreto e produzido pela redução da fase gasosa de óxidos de ferro sob  $H_2$ ) foram comparadas pela eficiência na degradação do DDT. Ambos os tipos de nFVZ

degradaram DDT em água com uma diminuição de 78 a 99,2% após 24 h de reação. Apesar disso, alguns efeitos negativos foram observados como a oxidação de nFVZ, resultando em consumo de O<sub>2</sub>, excesso de Fe (II) na água, e conseqüentemente, efeitos adversos em alguns organismos avaliados em testes toxicológicos (EL-TEMSAH et al., 2016). Em outro trabalho, avaliou-se a mistura de uma solução aquosa de 3 mg L<sup>-1</sup> de DDT com 30 mg L<sup>-1</sup> de nFVZ e resultou em uma diminuição de 99,2% de DDT em 4 h (POURSABERI et al., 2012). Em um estudo mais recente, para a degradação de DDT a nanopartícula bimetálica Fe/Pd foi sintetizada usando o elemento catalítico paládio para aumentar o efeito do nFVZ. Esse estudo mostrou que com as nanopartículas de Fe/Pd comparadas às nFVZ, a concentração tratável do DDT inicial aumentou e o tempo de contato foi reduzido para 44 min (ULUCAN-ALTUNTAS; DEBIK, 2020). A NP de Pd/C também mostrou-se efetiva para dehidrocloração de DDT em uma solução isopropanol-água (70/30, v / v) em apenas 30 min de reação (MA et al., 2018).

Segundo Keane (2011), uma estratégia de remediação ambiental de águas residuais inovadora e eficaz inclui a utilização de uma metodologia combinada em duas vertentes, empregando uma unidade de dehidrocloração catalítica para reduzir o conteúdo de Cl em fluxos concentrados seguido por um tratamento biológico secundário (baixa energia) do efluente diluído. Essa abordagem vem ganhando aceitação na Europa e nos EUA como uma tecnologia de remediação ambiental viável (KEANE, 2011; SCHÜTH et al., 2004; WILTSCHKA et al., 2020; WONG et al., 2009). As NPs metálicas têm se mostrado como uma excelente opção catalítica para compor essa metodologia (HUANG et al., 2020, 2011; WONG et al., 2009).

#### 2.4. REAÇÃO DE DEHIDROCLORAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGANOCLORADOS PELA CATÁLISE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

A dehidrohalogenação catalítica é uma abordagem “verde” emergente para o tratamento de halo-resíduo (KEANE, 2011), e particularmente a dehidrocloração, tem se mostrado uma tecnologia promissora para remover poluentes clorados com resultados notáveis em termos de eficiência no tratamento de baixas e altas concentrações de poluentes (LIU et al., 2020; WILTSCHKA et al., 2020). A reação envolve a hidrogenólise de uma ou mais ligações C – Cl, requer um suprimento externo de H<sub>2</sub> e normalmente é promovida usando um catalisador de metal (reação abaixo) (KEANE, 2011; LIU et al., 2020).



Nesse sistema de reação catalítica, a taxa de reação global é governada por uma série de etapas de reação e transferência de massa que ocorrem simultaneamente. A Figura 3 mostra os possíveis efeitos da concentração de  $H_2$  no seu transporte sequencial pelo volume das fases gás (g), líquido (l) e sólido (s). As etapas de difusão de  $H_2$  ocorrem através do filme de gás na interface gás-líquido (g-l); difusão de  $H_2$  através do líquido; difusão do contaminante organoclorado e  $H_2$  através do filme de líquido para a interface líquido-sólido (l-s); possibilidade de restrições difusionais nos poros do catalisador; reação na superfície do catalisador; e por fim, o transporte reverso de produtos no volume da solução (KEANE, 2011). Na HDC, há evidências simultâneas de que, além das características estruturais das substâncias, também a composição do meio de reação, a natureza do suporte do catalisador, reações competitivas de outros compostos e o tamanho de partícula do catalisador podem influenciar fortemente as taxas de reação (MACKENZIE; FRENZEL; KOPINKE, 2006). Sendo assim, é necessário investigar esses fatores a cada nova metodologia proposta.

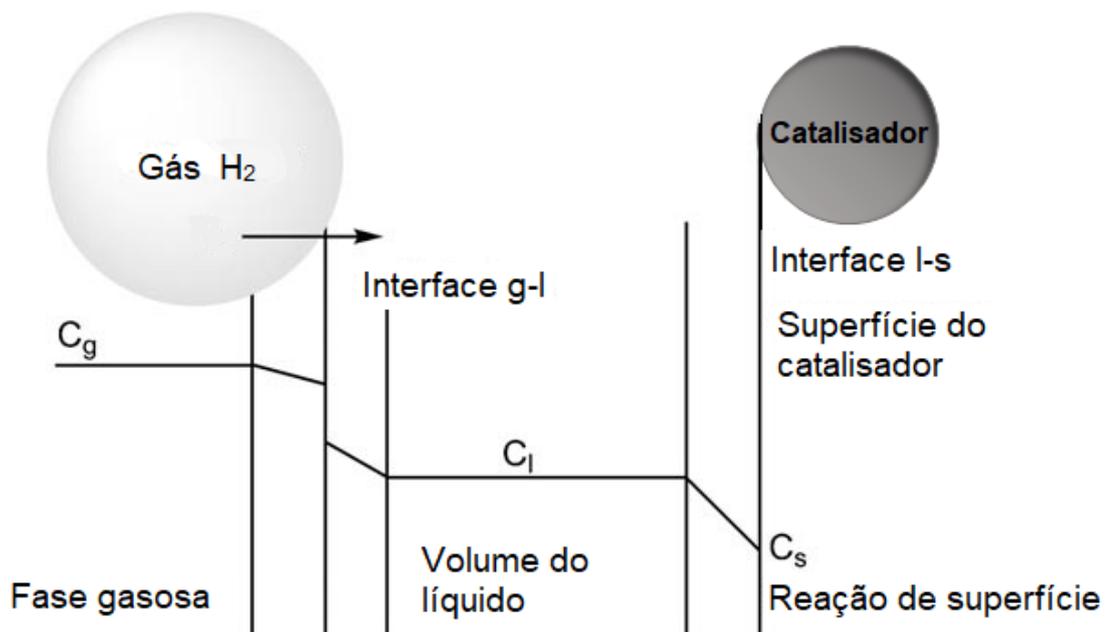


Figura 3 - Esquema mostrando o transporte sequencial e a variação na concentração (C) de hidrogênio da fase gasosa (g) através da interface gás-líquido (g – l) para o volume do líquido (l), cruzando a interface líquido-sólido (l – s) para acessar locais da superfície do catalisador com reação subsequente (Adaptado de (KEANE, 2011).

Uma das vantagens da HDC são as condições amenas de operação exigidas como a possibilidade de operação em pressão atmosférica e temperatura ambiente, economizando energia e custos (XIE et al., 2015). Além disso, a seletividade do processo pode ser controlada usando catalisador e condições de operação adequadas, sempre obtendo produtos menos perigosos do que os organoclorados originais (LIU et al., 2020). A maioria das reações catalíticas de dehidrocloração envolve o hidrogênio molecular como agente redutor. Porém, o transporte e o armazenamento de H<sub>2</sub> comprimido devem ser realizados com cuidado e segurança. Assim, alguns estudos têm buscado alternativas para fontes de hidrogênio como a produção in situ de H<sub>2</sub> a partir da eletrólise da água (XIE et al., 2015) ou a utilização de outros agentes redutores como ácido fórmico (CHOI et al., 2013), hidrazina e isopropanol (KOPINKE et al., 2004). Outras vantagens da HDC quando comparada com metodologias convencionais como separação, oxidação, incineração e tratamento biológico incluem: a transformação não-destrutiva a baixa temperatura sem emissões de NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub> e também sem a formação de dioxinas e furanos; a remoção seletiva de halogênio para gerar produtos recicláveis; ausência de reações de radicais livres induzidas termicamente e operabilidade em um sistema fechado sem emissões tóxicas; e o uso possível como uma etapa de pré-tratamento para desintoxicar os fluxos de resíduos concentrados antes da biodegradação.

Portanto, tendo em vista as inúmeras vantagens e o elevado potencial de utilização, estudos ainda são necessários para explorar diferentes nanopartículas catalíticas e sistemas na degradação dos POPs, bem como seus metabólitos, como proposta de tratamento desses contaminantes em águas residuais.

## 2.5. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E BIMETÁLICAS À BASE DE PD E SUAS APLICAÇÕES PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGANOCLORADOS

Nanopartículas baseadas em metais de transição são sintetizadas a partir de metais em tamanhos nanométricos (1 a 100 nm) por métodos físicos (*top-down*) ou químicos (*bottom-up*). Em geral, métodos químicos são mais adequados para a obtenção de partículas pequenas e uniformes. Esses procedimentos são baseados na redução de sais ou complexos metálicos precursores para a formação de átomos de valência zero, seguida da agregação desses átomos de forma controlada até atingir um tamanho de partícula final no qual as partículas estão suficientemente estabilizadas (Figura 4) (POLTE, 2015). Quase todos os metais podem ser sintetizados em suas nanopartículas. Os metais comumente usados para a

síntese de nanopartículas são paládio (Pd), níquel (Ni), platina (Pt), cobre (Cu), ouro (Au) e prata (Ag) (CID; SIMAL-GANDARA, 2020).

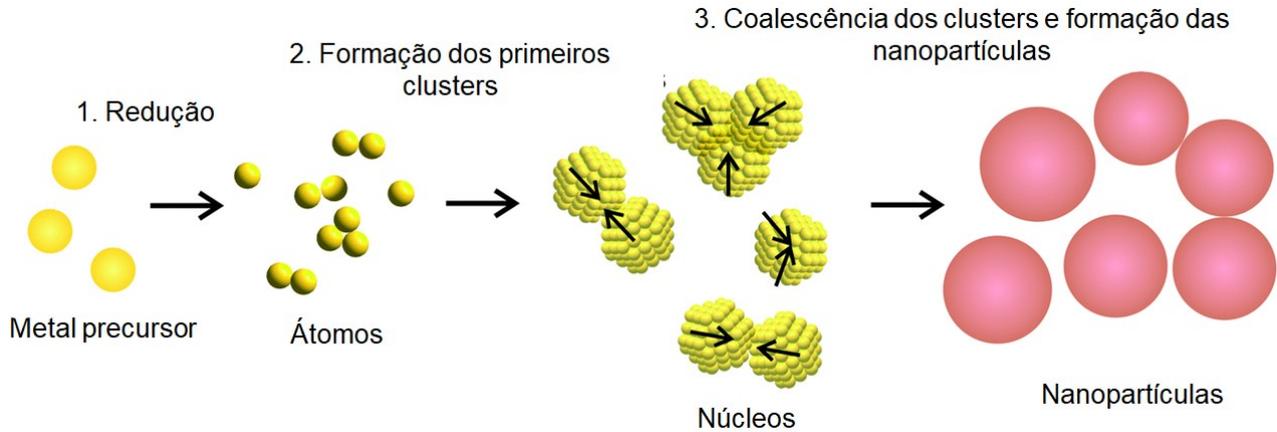


Figura 4 – Esquema generalizado do método químico de síntese de nanopartículas metálicas. Adaptado de (POLTE, 2015)

As nanopartículas exibem propriedades físicas, químicas e biológicas únicas em comparação com suas respectivas partículas em escalas superiores. Este fenômeno é devido à alta área de superfície em relação ao volume e aumento da reatividade ou estabilidade em um processo químico. (EALIAS; SARAVANAKUMAR, 2017). Assim, NPs ganharam destaque nos avanços tecnológicos também devido às suas características físico-químicas ajustáveis, como ponto de fusão, condutividade elétrica e térmica, atividade catalítica, absorção de luz e dispersão, resultando em um desempenho aprimorado em relação aos seus metais maciços (JEEVANANDAM et al., 2018; ZHANG; NOGUEZ, 2008).

As nanopartículas têm formas, tamanhos e estruturas diferentes. Podem ser, por exemplo, esféricas, cilíndricas, tubulares, cônicas, com núcleo oco, espirais, planas ou irregulares. Diferentes NPs são estudadas e propostas para obter NPs específicas à fim de aumentar suas propriedades ópticas, mecânicas, físicas e químicas (EALIAS; SARAVANAKUMAR, 2017). NPs de metal que têm uma geometria externa regular completa são designadas de “*full-shell*” ou clusters de número mágico. Nanopartículas *full-shell* são construídas por camadas de empacotamento sucessivas de átomos de metal em torno de um único átomo de metal, e conforme o número de átomos aumenta, a porcentagem de átomos da superfície diminui, como ilustrado na figura 5. Assim, número total de átomos de metal ( $y$ ), por  $n$ ésima ( $n$ ) camada é dado pela equação 1 (AIKEN; FINKE, 1999; CHAKRABORTY; PRADEEP, 2017).

$$y = 10n^2 + 2 \quad (\text{Eq. 1})$$

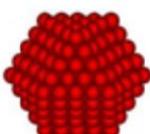
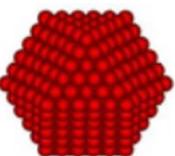
Clusters de número mágico ( <i>Full-shell</i> )					
Número de camadas	1	2	3	4	5
Número total de átomos	13	55	147	309	561
Porcentagem de átomos na superfície (%)	92	76	63	52	45

Figura 5 - Representação idealizada de clusters de "número mágico" hexagonais de camada completa. Adaptado de (AIKEN; FINKE, 1999)

Muitas distribuições de NPs giram em torno de uma dessas geometrias completa. A estabilidade conferida aos clusters estão relacionadas com suas estruturas densamente compactadas que fornecem o número máximo de ligações metal-metal (AIKEN; FINKE, 1999; ELIAS et al., 2020). Além disso, essas NPs podem consistir em átomos ou moléculas idênticas ou duas ou mais espécies diferentes e podem ser estudados em uma série de meios, como feixes moleculares, a fase de vapor, suspensões coloidais, isolados em matrizes inertes ou em superfícies (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008).

Considerando que alta proporção de área de superfície para volume torna as NPs altamente desejáveis para uso como catalisadores, onde o Pd é um dos metais mais eficientes, sendo o estudo de materiais à base de paládio extremamente importante e valioso. Como consequência, as nanopartículas de Pd têm sido amplamente estudadas em uma ampla gama de aplicações catalíticas, incluindo hidrogenações, oxidações, formação de ligações carbono-carbono e reações eletroquímicas em células de combustível (COOKSON, 2012). A hidrogenação catalítica à base de Pd emergiu como uma promissora tecnologia para reduzir uma variedade de contaminantes prioritários na água, incluindo oxianions (DANMENG et al., 2010; YE et al., 2018), N-nitrosoaminas (ELIAS et al., 2020; ZHANG et al., 2020) e compostos halogenados (CELIK et al., 2018; HOSSEINKHANI et al., 2015). Mais especificamente, os catalisadores baseados em nanopartículas de Pd têm se mostrado

interessante para aumentar a atividade e seletividade em reações de dehidrocloração na fase aquosa de contaminantes organoclorados como tricloroetileno (CELIK et al., 2018; SOHN et al., 2017), bifenilas policloradas (HOSSEINKHANI et al., 2015; MACASKIE et al., 2012) e 4-clorofenol (JADBABAEI et al., 2017). Em geral, os catalisadores à base de Pd são mais ativos, estáveis e seletivos para produtos finais desejados e/ou menos tóxicos na redução de contaminantes quando comparados a Pt, Ir, Rh, Cu, Zn, Ru e Ni (CHAPLIN et al., 2012).

Como já mencionado anteriormente (tópico 2.4), na reação de HDC, o catalisador e um doador de hidrogênio (normalmente H<sub>2</sub>) são essenciais. Pd metálico pode adsorver H<sub>2</sub> dissociativamente em hidrogênio de superfície adsorvido, ativando hidrogênio para química redutiva com substratos coadsorvidos. Isso ocorre, porque Pd também tem uma alta afinidade para absorver hidrogênio. A estabilidade termodinâmica da adsorção é diferente para nanopartículas de Pd de diferentes tamanhos (CHAPLIN et al., 2012).

Muitos contaminantes organoclorados podem ser reduzidos utilizando catalisadores de Pd, sem a necessidade de um metal "promotor" secundário. No entanto, há evidências de que para esses contaminantes, a redução é mais rápida com catalisadores bimetálicos de Pd (CHAPLIN et al., 2012). Os nanocatalisadores bimetálicos podem apresentar atividade catalítica, seletividade e/ou propriedades de desativação superiores aos catalisadores monometálicos (MAZHAR; SINGH TOMAR; SHRIVASTAVA, 2017; WONG et al., 2009). Quando Pd e Au são combinados, por exemplo, ocorre um incremento dos parâmetros catalíticos e reacionais atribuído a um efeito eletrônico, pois a interação entre os metais resulta em uma mudança de densidade de elétrons de valência; um efeito geométrico, no qual arranjos atômicos específicos de átomos de metal atuam como o sítio ativo; e a um efeito bifuncional, no qual átomos de Pd e Au catalisam diferentes etapas em uma reação (PRETZER et al., 2013).

A nanopartícula bimetálica que consiste em um núcleo interno com metal M revestido de forma conformada com um empacotamento feito de outro metal (N) é denominado core@shell e tipicamente denotado por M@N ou N-on-M. Dessa forma, possuem um núcleo interno de um elemento metálico que exerce influência sobre um envoltório externo de outro elemento metálico, fornecendo algumas propriedades físicas e químicas distintas (GILROY et al., 2016). Propriedades das NPs core@shell como a reatividade ou a estabilidade térmica podem ser modificadas alterando-se os materiais constituintes ou a proporção de M e N (CHAUDHURI; PARIA, 2011). Nanopartículas de Au parcialmente revestidas com Pd (Au@Pd) foram utilizadas para a degradação de tricloroetano, um contaminante carcinógeno de águas subterrâneas em nações industrializadas. No estudo,

as NP de Au@Pd exibiram atividade de dehidrodecloração de 1 a 2 ordens de grandeza maior do que NPs Pd puras (PRETZER et al., 2013). Em outro trabalho, NP de Ni@Pd foi utilizada para a síntese de um novo nanocatalisador baseado em nano-sílica fibrosa, e depois foi aplicado na dehidrocloração de 4-clorofenol. O estudo mostrou que nanocatalisador Ni@Pd/KCC-1 apresentou excelentes atividades catalíticas para a dehidrocloração de 4-clorofenol, atuando como um candidato promissor a aplicações catalíticas (DONG et al., 2015).

À medida que os nanomateriais são desenvolvidos, outros aspectos que são importantes considerar são seus efeitos sobre os organismos e ecossistemas e, portanto, a proteção ambiental precisa ser buscada em conjunto com a sua eficiência (LESO; IAVICOLI, 2018). As aplicações generalizadas de NPs de Pd levam seu contato com o meio ambiente e sua difusão na atmosfera, solo, água e sedimentos. Estudos tem demonstrado que as NPs de Pd podem afetar a função do ecossistema, exercer efeitos citotóxicos e pró-inflamatórios in vitro e induzem mudanças precoces em diferentes órgãos-alvo em testes de modelo in vivo (LESO; IAVICOLI, 2018; LUO et al., 2021). Muitos estudos se concentraram nos perigos biológicos da avaliação de risco em nanoescala, mas poucos estudaram as concentrações atuais e futuras e a distribuição real das NPs de Pd no ambiente. Em relação a ambientes aquáticos, o estudo de LUDERWALD et al. (2016) sugeriu que as NPs de Pd não revestida apresenta baixo risco ambiental agudo para a vida pelágica e bentônica, independentemente da duração da exposição. No entanto, os efeitos subletais induzidos pela NP de Pd em organismos aquáticos precisam ser avaliados em trabalhos futuros para estimar com segurança as consequências ao longo do tempo, já que as emissões das NPs de Pd podem ocasionar uma exposição crônica em águas superficiais em baixas concentrações.

## 2.6. MONITORAMENTO DE REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGANOCOLORADOS

Em estudos que propõem metodologias de remediação ambiental é necessário realizar o monitoramento das reações químicas para avaliar os parâmetros do sistema, produtos de degradação formados, e por fim, se a metodologia é eficiente. Para isso, o uso de procedimentos analíticos que permitem monitorar o sistema é necessário.

Em geral, os métodos analíticos envolvem processos como amostragem, preparo de amostra, separação, análise e interpretação de dados. Uma das etapas mais importantes em um procedimento analítico é o preparo de amostra, pois uma amostra pode ser desperdiçada se

o seu preparo for inadequado (JALILI; BARKHORDARI; GHIASVAND, 2020). A maioria das análises são realizadas em amostras contendo misturas complexas como águas residuais e pode conter concentrações muito baixas dos produtos químicos que se deseja identificar e/ou quantificar. Assim, o sucesso da metodologia de preparo de amostra tem três pontos principais: simplificação ou substituição da matriz, enriquecimento dos analitos e limpeza da amostra (KOKOSA; PRZYJAZNY; JEANNOT, 2009).

Muitos procedimentos foram desenvolvidos para a determinação de contaminantes organoclorados, como DDT, DDD e DDE. A cromatografia gasosa (GC) acoplada à detecção por captura de elétrons (ECD) ou à detecção por espectrometria de massa (MS) são as técnicas mais aceitas, devido a sua alta sensibilidade, boa seletividade e reprodutibilidade (CAI et al., 2016; DO CARMO et al., 2020). No caso do monitoramento de reações de degradação dos compostos OC, há uma preferência em utilizar a detecção por MS devido à possibilidade de identificação dos produtos formados na reação, facilitada pela observação do perfil de fragmentação obtido pelas bibliotecas disponíveis tais como a NIST (MA et al., 2018; PIECHOCKI; GRYGLEWICZ; GRYGLEWICZ, 2009; SAN ROMÁN et al., 2013).

Antes da detecção, técnicas apropriadas de extração são necessárias para determinar os compostos de interesse em matrizes aquosas. Técnicas de extração convencionais, como extração líquido-líquido (LLE) e extração em fase sólida (SPE) são procedimentos comumente usados para extrair OCs de matrizes aquosas (GAKUBA et al., 2018; YOUSSEF et al., 2015). Essas técnicas, ao mesmo tempo que oferecem excelentes recuperação e precisão analítica, também são demoradas, caras e, especialmente em relação a LLE, perigosas para a saúde e meio ambiente devido ao alto volume de solventes tóxicos empregados (OZCAN, 2010). Além disso, o monitoramento das reações químicas de remediação ambiental em água pode gerar resíduos significativos, utilizando muitos mililitros de solvente orgânico para cada alíquota ou reação a ser analisada (SILVA et al., 2013). Estudos recentes de degradação de pesticidas OC, ainda utilizam técnicas de extração que fazem uso de 1 a 10 mL de solvente orgânico para cada alíquota analisada (EL-SHARNOUBY et al., 2018; EL-TEMSAH et al., 2016; NASCIMENTO et al., 2016). Dessa forma, para minimizar esses problemas, as técnicas modernas de microextração devem ser preferidas às técnicas convencionais, pois utilizam um menor volume de solvente, além de reduzir significativamente as quantidades da amostra para cada alíquota (KOKOSA; PRZYJAZNY; JEANNOT, 2009).

### 2.6.1. Microextração por Fase Sólida (SPME, Solid Phase Microextraction)

A SPME é uma técnica de preparo de amostra moderna que integrou amostragem, pré-concentração e extração em uma única etapa e os analitos extraídos podem ser introduzidos diretamente em instrumentos analíticos como sistemas cromatográficos. As vantagens desta técnica incluem simplicidade, rapidez, limpeza de amostra aprimorada, análise precisa e a não utilização de solvente orgânico ou uso em baixo consumo (JALILI; BARKHORDARI; GHIASVAND, 2020).

O dispositivo básico de SPME consiste usualmente de um bastão de fibra ótica de sílica fundida e com uma extremidade recoberto por um filme fino de um polímero (e.g., polidimetilsiloxano - PDMS, poliacrilato- PA) ou de um sólido adsorvente (e.g., carvão ativo microparticulado - Carboxen) (PIRES VALENTE; AUGUSTO, 2000). SPME é uma técnica não exaustiva, baseada no equilíbrio de partição dos analitos entre a matriz da amostra e a fase de extração (SOUZA-SILVA et al., 2015). Há dois modos de extração básicos que podem ser realizados usando SPME: extração direta e extração em headspace. A Figura 6 ilustra as diferenças entre esses modos. No modo de extração direta (Figura 6A), a fibra de SPME é inserida na amostra e os analitos são transportados diretamente da matriz da amostra para a fase de extração. No modo de extração por *headspace* (Figura 6B), a fibra é inserida no espaço acima da matriz aquosa (*headspace*), e apenas analitos relativamente voláteis são extraídos. Esse modo é vantajoso para amostras com interferências de alto peso molecular (PAWLISZYN, 2012).

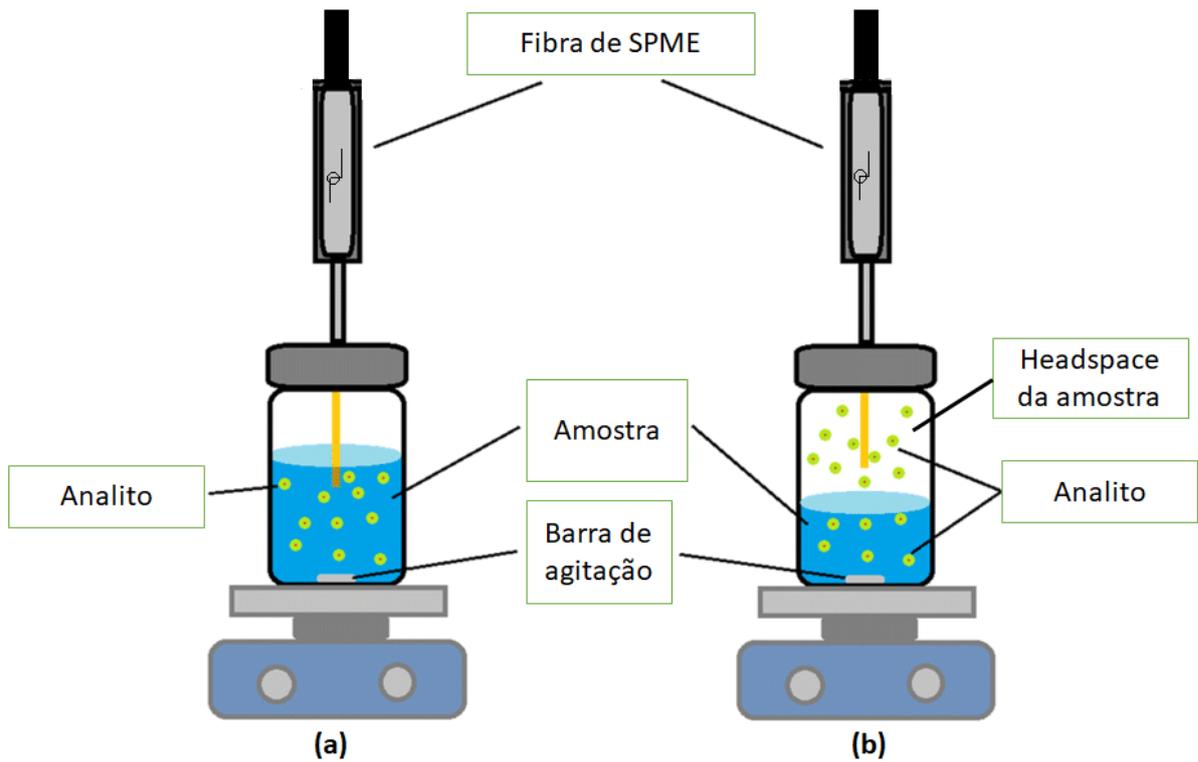


Figura 6 – Modos de operação por SPME. (a) Extração por imersão direta e (b) extração por *headspace*. Adaptado de (SERESHTI et al., 2020).

Na extração, a fibra fica exposta à matriz da amostra por um determinado período de tempo, e após atingir o equilíbrio, os compostos adsorvidos podem ser analisados colocando a fibra na porta de injeção de um cromatógrafo de gás para a dessorção térmica dos analitos (Figura 7) (KATAOKA; LORD; PAWLISZYN, 2000). Geralmente, o tempo necessário para atingir o equilíbrio de extração depende das propriedades físico-químicas dos analitos. Os tempos de equilíbrio podem ser reduzidos por várias estratégias, incluindo agitar a amostra, maximizar a interface amostra-*headspace* e aquecer a amostra e / ou resfriar a fibra (JALILI; BARKHORDARI; GHIASVAND, 2020).

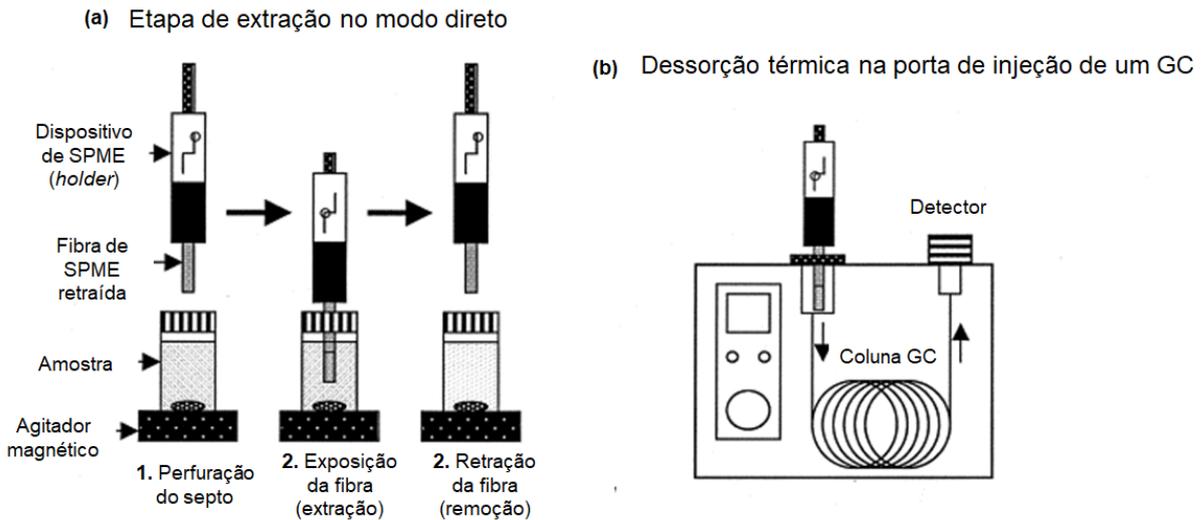


Figura 7 – Esquema das etapas de SPME. (a) Processo de extração por imersão direta e (b) dessorção térmica dos analitos no GC. Adaptado de Kataoka et al. (2000)

A eficácia da pré-concentração do analito pela técnica SPME depende de muitos parâmetros diferentes como tipo de fibra; espessura da fase estacionária; comprimento da fibra; modo de extração; volume da amostra; tempo e temperatura de extração; e adição de sal na amostra (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015). As equações que demonstram a condição de equilíbrio com base na transferência de massa entre a matriz da amostra e o revestimento de fibra e, também, os cálculos para os efeitos dos parâmetros de extração na constante de distribuição do analito entre amostra e fase extratora são encontradas em PAWLISZYN (2012).

Essa ferramenta de preparo de amostra versátil demonstrou ser adequada para análises fáceis e eficazes de uma ampla gama de compostos (REYES-GARCÉS et al., 2018). Diversas revisões compilando as aplicações mais significativas de SPME em áreas específicas relacionadas a monitoramento ambiental, incluindo análise in vivo de poluentes, análise local de solos, análise de amostras de água, entre outras, foram publicadas recentemente por diferentes autores (KENESSOV et al., 2016; PIRI-MOGHADAM; AHMADI; PAWLISZYN, 2016; REYES-GARCÉS et al., 2018; SOUZA-SILVA et al., 2015; XU et al., 2016).

## 2.7. OS CONCEITOS DE QUÍMICA VERDE PARA UMA ABORDAGEM AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL

O conceito de química verde foi formulado no início da década de 90 e baseia-se em doze princípios (ANEXO A) que visam diminuir ou remover o uso e geração de

substâncias perigosas (ABDUSSALAM-MOHAMMED; ALI; ERRAYES, 2020). Propostos pela primeira vez por Paul Anastas e John Warner, são critérios ou diretrizes que fornecem a estrutura para uma abordagem sustentável. Eles constituem uma construção abrangente para o projeto de produtos químicos e transformações químicas mais seguras (ANASTAS; EGHBALI, 2010; TANG; SMITH; POLIAKOFF, 2005). Os processos da química verde incluem quase todas as áreas da química como inorgânica, orgânica, bioquímica, polímero, ambiental e toxicologia. Através das várias tendências predominantes de planejamentos verdes, como catálise, o uso de alternativas seguras para solução de reação (como água e líquidos supercríticos), condições de reação e novas vias sintéticas, os objetivos de proteção ambiental e benefício econômico podem ser alcançados (ABDUSSALAM-MOHAMMED; ALI; ERRAYES, 2020).

O uso de solventes é uma fonte constante de preocupação em diversos processos químicos como em sistemas reacionais, rotas de síntese e em procedimentos analíticos, uma vez que dá origem a problemas de toxicidade, perigo, poluição e tratamento de resíduos (SIMON; LI, 2012). Portanto, a seleção de solvente é uma consideração importante no projeto de todo processo químico. Guias de seleção de solventes foram relatados por empresas como GlaxoSmithKline (GSK) (JIMENEZ-GONZALEZ; C., 2005) e Pfizer (ALFONSI et al., 2008) (Figura 8). Esses guias podem ser utilizados como referência para escolha de solventes mais seguros e avaliam os solventes em uma variedade de categorias como saúde, segurança e avaliação do ciclo de vida (LCA). Um exemplo dessa avaliação para diferentes classes de solventes pelo guia proposto por GSK é mostrado na Figura 8a e pela Pfizer é mostrado na Figura 8b. Vale destacar que o uso da água como solvente tem demonstrado vantagens como melhora das reatividades e seletividades, possibilita a reciclagem de catalisador e permite condições de reação amenas, além de ser benigna (SIMON; LI, 2012). Outras vantagens incluem, ser um solvente barato, não tóxico e não inflamável, portanto, sendo muito atraente do ponto de vista econômico e ambiental (CASTRO-PUYANA; MARINA; PLAZA, 2017). Além da água, sistemas sem solvente (ZANGADE; PATIL, 2020), fluidos supercríticos (KNEZ et al., 2014, 2019) e líquidos iônicos (MALLAKPOUR; DINARI, 2012; VANDA et al., 2018) são alguns exemplos dessas novas respostas ‘verdes’ ao uso de solventes.

O projeto de reações químicas ou sistemas que não requeiram uso intensivo de energia, também é altamente desejável. Reduzir a barreira de energia de uma reação química ou escolher reagentes apropriados para que a transformação possa ocorrer em temperatura ambiente é um exemplo do que os químicos podem fazer para reduzir as necessidades energéticas, com todos os benefícios diretos e indiretos associados a isso (ANASTAS;

EGHBALI, 2010). A substituição de metodologias estequiométricas para processos catalíticos é uma das principais formas de melhorar a eficiência reacional e diminuir a geração de resíduos (SHELDON, 2012). Ou seja, a catálise pode melhorar a eficiência de uma reação, reduzindo a entrada de energia necessária, evitando o uso de quantidade estequiométrica de reagentes e por maior seletividade do produto. Isso implica menos energia, menos matéria-prima e menos desperdício (ANASTAS; EGHBALI, 2010; SHELDON, 2012). A dehidrocloração catalítica é um exemplo de processo que pode ser observada essas melhorias (KEANE, 2011). Como nas últimas décadas, catalisadores de nanopartículas metálicas tem recebido enorme atenção, a aplicação dos conceitos de química verde nas rotas de suas sínteses tem sido estudada (DUAN; WANG; LI, 2015). É conhecido que o estabilizante, o agente redutor e o solvente da reação são de grande importância para a síntese de nanopartículas monodispersas. Dessa forma, pesquisadores dessa área também têm buscado desenvolver métodos evitando a utilização de estabilizantes, agentes redutores e solventes orgânicos tóxicos, que podem ter efeitos negativos para a saúde e o meio ambiente (DUAN; WANG; LI, 2015; LIU et al., 2009; UMER et al., 2014).

(a)

Classe	Solvente	Resíduo no Ambiente	Impacto no Ambiente	Saúde	Segurança	Ranking da Avaliação do Ciclo de Vida
Álcoois	etileno glicol	4	9	8	9	9
	1-butanol	5	8	8	8	5
	éter butílico de dietilenoglicol	5	7	10	9	7
	álcool isoamílico	7	7	7	8	6
	2-etilhexanol	9	6	8	7	6
	2-butanol	4	7	7	7	6
	1-propanol	3	7	5	8	7
	etanol	3	8	10	7	9
	2-propanol	3	9	9	7	5
	t-butanol	3	10	7	7	8
metanol	3	10	5	8	9	
Ésteres	acetato de t-butilo	7	10	7	7	7
	acetato de butila	7	8	9	8	5
	acetato de n-Propila	6	7	8	7	5
	acetato de isopropila	5	8	8	7	6
	acetato de etila	4	8	8	4	6
	acetato de metila	2	10	7	5	7
	carbonato de dimetila	3	7	8	7	8
Aromáticos	p-xileno	8	2	7	5	7
	tolueno	7	3	6	4	7
	fluorobenzeno	4	2	4	5	1
Cetonas	metil isobutil cetona	7	6	6	7	2
	acetona	2	9	8	5	3
	metil etil cetona	3	6	8	5	3
Alcanos	ciclohexano	5	6	8	2	7
	metilciclohexano	7	5	8	2	7
	heptano	6	3	9	1	7
	2-metilpentano	5	3	5	1	7
	hexano	5	2	4	1	7
éter de petróleo	4	1	2	1	7	
Clorados	diclorometano	2	5	3	10	7

(b)

<b>Preferível</b>	<b>Usável</b>	<b>Indesejável</b>
água	ciclohexano	pentano
acetona	heptano	hexano
etanol	tolueno	éter diisopropílico
2-propanol	metilciclohexano	éter dietílico
1-propanol	éter metil-terc-butílico	diclorometano
acetato de etila	isooctano	dicloroetano
acetato de isopropila	acetonitrila	clorofórmio
metanol	2-metilTHF	dimetilformamida
metil etil cetona	tetrahidrofurano	N-metil-2-pirrolidona
1-butanol	xilenos	piridina
2-butanol	dimetilsulfóxido	acetato de dimetila
	ácido acético	dioxano
	etileno glicol	1,2-dimetoxietano
		benzeno
		clorofórmio

Figura 8 – Guias de seleção de solventes. (a) A classificação GSK é dada em relação aos perfis de impacto do solvente: verde (menor impacto, pontuação  $\geq 8$ ); vermelha (maior impacto, pontuação  $\leq 3$ ); e amarela (faixa intermediária, pontuação entre 3 e 8). (b) Os solventes foram avaliados pela Pfizer de forma sistemática em três áreas (segurança do trabalhador, segurança do processo e considerações ambientais e regulatórias).

### 2.7.1. Química Analítica Verde e a Avaliação de Metodologias Analíticas

Alguns dos princípios da química verde como a prevenção da geração de resíduos; solventes e auxiliares mais seguros; busca pela eficiência energética; redução da derivatização e química mais segura para minimizar o potencial de acidentes estão diretamente relacionados à química analítica (GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2013; KOEL; KALJURAND, 2006). Atualmente, no desenvolvimento e validação das metodologias analíticas, além de considerarem a otimização de parâmetros analíticos críticos (por exemplo, precisão, limite de detecção, sensibilidade e reprodutibilidade), aspectos relacionados à segurança do operador e ao impacto ambiental também passaram a receber atenção (ARMENTA; GARRIGUES; DE LA GUARDIA, 2008; TOBISZEWSKI; MECHLINSKA; NAMIE, 2010). A química analítica verde é o movimento que incorpora valores de desenvolvimento sustentável aos laboratórios analíticos. Os 12 princípios propostos por Anastas e Warner foram revisados para encontrar aplicação completa na química analítica (Figura 9). (GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2013). Os conceitos da química analítica verde mais importantes são a miniaturização das técnicas de preparo de amostras e dispositivos de determinação final, a aplicação de técnicas de extração sem solvente e a introdução de solventes menos tóxicos (TOBISZEWSKI, 2016).

1. Técnicas analíticas diretas devem ser aplicadas para evitar tratamento da amostra.
2. O tamanho mínimo da amostra e o número mínimo de amostras são metas.
3. Devem ser realizadas medições in situ.
4. A integração de processos e operações analíticas economiza energia e reduz o uso de reagentes.
5. Devem ser selecionados métodos automatizados e miniaturizados.
6. A derivatização deve ser evitada.
7. A geração de um grande volume de resíduos analíticos deve ser evitada e a gestão adequada de resíduos analíticos deve ser fornecida.
8. Métodos multianálitos ou multiparâmetros são preferidos aos métodos que usam um analito de cada vez.
9. O uso de energia deve ser minimizado.
10. Reagentes obtidos de fonte renovável devem ser preferidos.
11. Os reagentes tóxicos devem ser eliminados ou substituídos.
12. A segurança do operador deve ser aumentada.

Figura 9 – Os doze princípios da Química Analítica Verde. Adaptado de GALUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK (2013)

A química analítica em um processo é definida como a capacidade de monitorar uma transformação e agir imediatamente para evitar resultados indesejados. No entanto, nem sempre é possível não gerar resíduos quando a amostra é analisada. A avaliação de metodologias analíticas no contexto da química verde é difícil devido ao grande número e à diversidade de analitos e métodos analíticos, à complexidade das matrizes de amostra e aos parâmetros analíticos críticos que precisam ser considerados (GALUSZKA et al., 2012).

Na última década, algumas diretrizes foram propostas para avaliar o quão verde é a metodologia analítica. GALUSKA e colaboradores (2012) propuseram uma eco-escala baseada em uma atribuição de pontos de penalidade (PP) a parâmetros de um processo analítico que não estão de acordo com a análise considerada ideal que resulta em 100 pontos (Figura 10). Nessa proposta, a quantidade das substâncias perigosas também é considerada, e assim, os pontos totais de penalidade são calculados multiplicando os pontos subtotais de penalidade para uma determinada quantidade e perigo, como mostrado na Figura 10a. O resultado do cálculo é subtraído da base de 100 pontos e classificado em uma escala, onde valores de eco-escala maiores que 75 representam excelente análise verde; maiores que 50 representam uma análise verde aceitável e menores que 50 representam análise verde inadequada. Um exemplo da aplicação dessa eco-escala para uma metodologia para

determinação de bifenilas policloradas (PCB) em lodo de esgoto é mostrada na Figura 10b. Como pode-se observar, essa análise resultou em um total de PP = 65 e uma classificação na eco-escala analítica igual a 35, representando uma análise verde inadequada (GALUSZKA et al., 2012).

(a)				(b)	
	Reagentes	Subtotal PP	Total PP	PP para determinação de PCB em lodo de esgoto por GC-MS	
Quantidade	< 10 mL (g)	1	Quantidade PP x Risco PP	Reagentes	PP
	10-100 mL (g)	2		Cu em pó: 1,5 g	1
	>100 mL (g)	3		HCl: 2 mL	3
Risco (ambiental, saúde e físico)	Nenhum	0	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (agente de secagem): 4,5 +1 g	0	
	Risco menos grave	1	Mistura padrão de PCB isotopicamente marcados	4	
	Risco mais grave	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ativado: 1g	0	
Instrumento					
Energia	≤0,1kWh por amostra			N-Hexano: 15 +45 mL	16
	≤1,5kWh por amostra			Acetona: 15 mL	8
	>1,5kWh por amostra			Iso-octano: 2 mL	8
Risco ocupacional	Hermetização do processo analítico			Sílica ácida (98% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 20 mL)	4
	Emissão de vapores e gases para o ar			Solução padrão de PCB	4
Resíduo	Nenhum	0			Σ48
	< 1 mL (g)	1		Instrumentos	PP
	1-10 mL (g)	3		Amostrador	1
	> 10 mL (g)	5		Transporte	1
	Reciclagem	0		Instrumento de liofilização (-50 °C, 0,025 mbar)	2
	Degradação	1		Extrator Acelerado por Solvente (1500 hPa, 125 °C)	2
	Passivação	2		Evaporador rotativo	2
	Nenhum tratamento	3		Forno (para preparo da sílica)	2
PPs são atribuídos a cada categoria de perigo representada por um reagente. Cada reagente pode ter mais de uma categoria de perigo, portanto, o valor subtotal de PP para um único reagente pode ser > 2.				GC-MS	3
				Risco ocupacional	0
				Resíduo	4
					Σ17
				Total PP: 65	
				<i>Eco – escala analítica = 100 – Total PP</i>	Pontuação total da Eco-escala analítica: 35

Figura 10 – Eco-escala analítica (a) Pontos de penalidade (PP) para calcular a Eco-escala analítica; (b) Exemplo de PP para determinação de PCB em lodo de esgoto por GC-MS (GALUSZKA et al., 2012).

Outra ferramenta que oferece não apenas informações qualitativas, mas também informações gerais denominada GAPI (*Green Analytical Procedure Index*) é proposta para avaliar o caráter verde de toda uma metodologia analítica, desde a coleta da amostra até a determinação final. A ferramenta GAPI aplica um pictograma para classificar o quão verde é cada etapa de um procedimento analítico, usando uma escala de cores: verde, amarelo e vermelho com três níveis de avaliação que são, respectivamente, de baixo, médio e alto

impacto ambiental, em cada etapa da metodologia. A apresentação visual da ferramenta de avaliação permite que pesquisadores individuais façam seus próprios julgamentos de valor sobre critérios verdes conflitantes. A descrição dos parâmetros do Índice de Procedimento Analítico Verde é apresentada no ANEXO B (PŁOTKA-WASYLKA, 2018).

Outra ferramenta proposta para avaliar os procedimentos analíticos considerando os 12 princípios da Química Analítica Verde foi denominada AGREE (calculadora *Analytical GREENness*). Com essa ferramenta, a avaliação é realizada utilizando um software e um gráfico é gerado automaticamente com o relatório da avaliação, como mostrado na Figura 11. Os critérios de entrada que referem - se aos 12 princípios da química analítica verde podem ser atribuídos diferentes pesos que permitem uma certa flexibilidade. Cada uma das 12 variáveis de entrada é transformada em uma escala comum no intervalo de 0-1. O resultado da avaliação é o produto dos resultados da avaliação para cada princípio. O gráfico gerado é semelhante a um relógio, com a pontuação geral e a representação de cores no meio (Figura 11). O desempenho do procedimento em cada princípio é refletido com a escala de cores vermelho-amarelo-verde intuitiva, enquanto o peso de cada princípio é refletido com a largura de seu segmento correspondente (PENA-PEREIRA; WOJNOWSKI; TOBISZEWSKI, 2020).

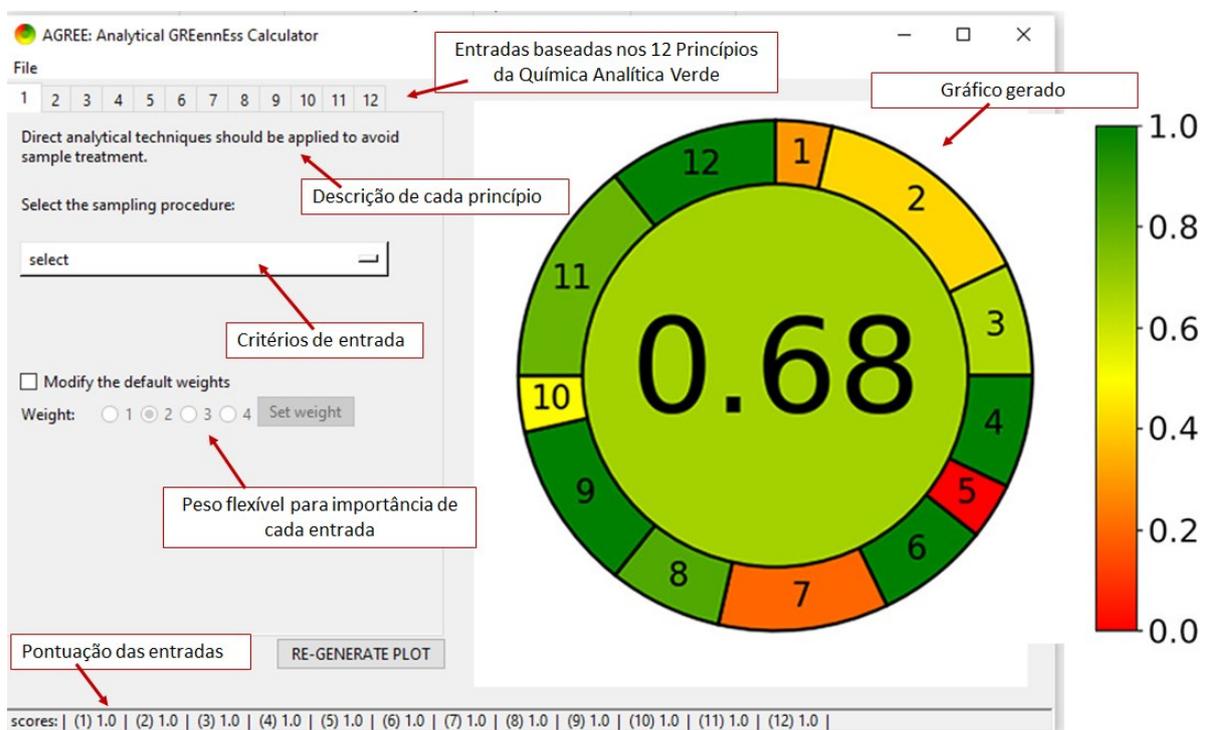


Figura 11 – Ilustração da janela principal do software da calculadora AGREE e do gráfico gerado na avaliação de um procedimento analítico (Adaptado de (PENA-PEREIRA; WOJNOWSKI; TOBISZEWSKI, 2020).

Uma extensão da química analítica verde foi proposta recentemente, originando um novo conceito denominado Química Analítica Branca. Nesse conceito, 12 princípios da química analítica branca foram propostos como uma alternativa aos 12 princípios da química analítica verde. Além dos aspectos verdes, a química analítica branca leva em consideração critérios analíticos (representado pela cor vermelha) e práticos (representado pela cor azul) que também são critérios-chave e afetam a qualidade do método (NOWAK; WIETECHAPOSŁUSZNY; PAWLISZYN, 2021). Esse conceito faz referência ao modelo de cores RGB, segundo o qual usa três cores primárias para representar três atributos principais do método avaliado (vermelho - desempenho analítico, verde - conformidade com os princípios da química verde e azul - produtividade / eficácia prática). Assim, a mistura de feixes de luz vermelha, verde e azul dá a impressão de tornar branco (NOWAK; KOŚCIELNIAK, 2019). A representação desse conceito está mostrada no ANEXO C. O quão branco é um método, também pode ser quantificado com base na avaliação de princípios individuais, como um parâmetro útil em comparações e seleção do método ideal (NOWAK; WIETECHAPOSŁUSZNY; PAWLISZYN, 2021).

No entanto, com a evolução dos conceitos e diretrizes da química verde e sistemas métricos para avaliação de metodologias propostas, as questões ambientais associadas a funcionalidade devem ser levadas em consideração durante a seleção de reagentes e solventes, práticas de eliminação de resíduos, os requisitos energéticos de processos e o desenvolvimento ou seleção de procedimentos químicos. Dessa forma, visando propor uma abordagem verde para a degradação de DDT e seus metabólitos em água e monitoramento da reação, uma nova metodologia simples, eficiente e ambientalmente amigável é proposta nesse trabalho.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

Propor uma metodologia verde para a degradação de DDT e monitoramento de seus metabólitos comparando a catálise de nanopartículas mono e bimetálica de Pd, Au-on-Pd, Cu-on-Pd e aplicar uma técnica de microextração otimizada e cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas para a avaliação da reação.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar o preparo das diferentes nanopartículas metálicas e bimetálicas de Pd, Au-on-Pd e Cu-on-Pd;
- Promover a caracterização das nanopartículas de Pd, Au-on-Pd e Cu-on-Pd utilizando microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de absorção de raios X (XAS);
- Otimizar os parâmetros da SPME que influenciam na extração de DDT e seus metabólitos (DDD e DDE) para monitorar a reação de degradação em meio aquoso;
- Determinar os parâmetros analíticos de mérito (linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, precisão e robustez) para a metodologia de monitoramento proposta;
- Aplicar a metodologia de monitoramento desenvolvida para acompanhar a reação da dehidrocloração de DDT e seus metabólitos em água pela catálise das nanopartículas de Pd, Au-on-Pd e Cu-on-Pd;
- Otimizar parâmetros reacionais como a vazão de hidrogênio e adição de base no sistema para obter as melhores condições reacionais;
- Avaliar criticamente a metodologia proposta pelos critérios e diretrizes da química verde e química analítica verde.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Os padrões sólidos dos compostos organoclorados (4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT) foram obtidos da Supelco (Bellefonte, PA, EUA). O metanol grau HPLC (Sigma aldrich, Saint Louis, EUA) foi utilizado para preparar todas as soluções padrão. A polivinilpirrolidona (PVP 55KDa),  $K_2PdCl_4$ , L-ácido ascórbico (AA),  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$  foram utilizados para a síntese de diferentes nanopartículas e comprados da Sigma-Aldrich. Esses reagentes foram utilizados sem nenhuma purificação prévia. NaOH (97.0%) usado na investigação das melhores condições reacionais foi obtido da Quimex (Uberaba, MG, Brazil). A água ultrapura utilizada neste trabalho foi obtida a partir de um sistema de purificação Mega purity (Billerica, EUA) com uma resistividade 18,2 M $\Omega$  cm.

### 4.2. LIMPEZA DO MATERIAL

A limpeza dos materiais que entraram em contato com as nanopartículas metálicas e bimetálicas foi realizada com água régia (HCl/HNO<sub>3</sub>; 3:1). Já a limpeza das demais vidrarias utilizadas no procedimento experimental foi realizada lavando com água corrente, solução 5% (v/v) de detergente neutro Extran (Merck, Rio de Janeiro, Brasil) e escova. Em seguida, foram enxaguadas e deixadas em repouso por pelo menos 24 h em um recipiente com a solução de Extran a 5% (v/v), e posteriormente, foram enxaguados com água purificada por osmose reversa e a secas em estufa, com exceção da vidraria volumétrica. Por fim, as vidrarias foram armazenadas em local apropriado e manuseadas apenas com o uso de luvas de nitrila.

### 4.3. INSTRUMENTAÇÃO

Uma balança analítica modelo AY 220 Marte (Mars Trade, Instrumentação Analítica, São Paulo, Brasil) foi utilizada para pesagem dos padrões sólidos e sais utilizados. Para manter o sistema reacional de degradação em temperatura e agitação constantes foram utilizados banho termostático (Microquímica, Palhoça, Santa Catarina, Brasil) e agitador magnético (Dist, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil).

#### 4.4. SÍNTESES DAS NPS DE Pd MONOMETÁLICA E BIMETÁLICAS

A síntese da NP de Pd esférica de 3 nm foi realizada conforme ilustrado na Figura 12 e de acordo com o procedimento descrito por Elias (2017). Em um balão de duas bocas com fundo redondo foi adicionado 105 mg de PVP, 60 mg de ácido ascórbico (AA) que foram dissolvidos em 8 mL de água e aquecido por 10 min a 80 °C sob agitação. Após este tempo, 63 mg de  $K_2PdCl_4$  dissolvidos em 3 mL de água e deixado por 10 min em ultrassom, foi então adicionado ao balão. A reação foi mantida por 4 h a 80 °C sendo possível observar que a solução reacional se tornou preta, indicando a redução do sal precursor de Pd. A solução contendo as Pd-NP foi misturada com acetona e centrifugadas por 30 min a 1500 RPM para a obtenção da Pd-NP sólida (ELIAS, 2017; ELIAS et al., 2017) .

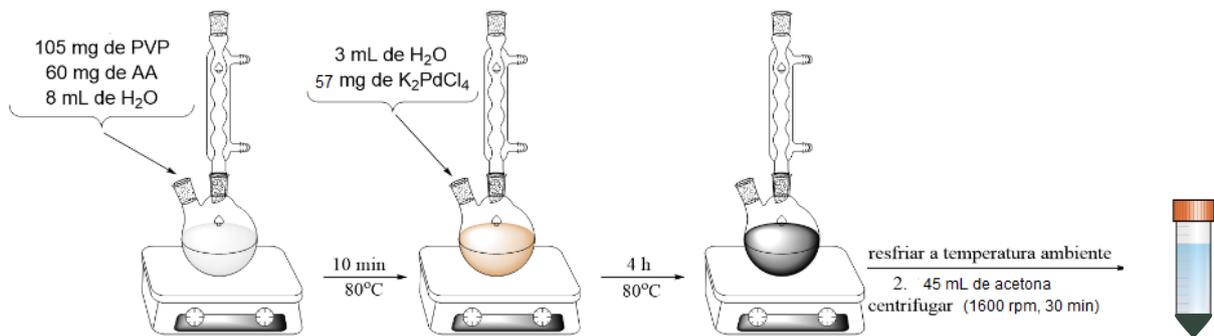


Figura 12 - Procedimento da síntese da Pd-NP esférica de 3nm. Adaptado de Elias (2017)

A concentração de Pd nas amostras precipitadas foi quantificada por espectrometria de absorção atômica com atomização por chamas (FAAS) pela adição de 10  $\mu$ L da suspensão das NPs de Pd sintetizadas em 9790  $\mu$ L e água e 200  $\mu$ L de água régia, totalizando 10 mL de volume final. A análise por FAAS foi realizada em um equipamento PinAAcle 900T Perkin Elmer.

Para a síntese das NPs de Au-on-Pd e Cu-on-Pd, a cobertura superficial de Pd-NP por átomos de ouro (Au) ou cobre (Cu) foi calculada com base no modelo dos números mágicos para cubo e cuboctaedro, como a quantidade necessária para preencher a 6ª camada de um “cluster” mágico de 5 camadas completas de átomos de Pd, de um cuboctaedro de 3 nm (ELIAS et al., 2020; FELDHEIM; FOSS, 2002; NUTT et al., 2006). A porcentagem de 50% de cobertura de superfície (sc %) de Au para a Pd-NP foi obtida pela adição de 1,43 mL

da solução  $3,3 \text{ mg mL}^{-1}$  de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em 4 mL das Pd-NP ( $3230 \text{ mg L}^{-1}$ ). Bem como, 50 sc% de Cu para a Pd-NP foi obtida pela adição de 0,45 mL da solução  $3,3 \text{ mg mL}^{-1}$  de  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em 4 mL das Pd-NP ( $3230 \text{ mg L}^{-1}$ ). Posteriormente, a solução foi borbulhada com gás hidrogênio sob agitação a uma taxa de aproximadamente  $100 \text{ mL min}^{-1}$ , por 30 min para a suspensão de Au-on-Pd e 60 min para a suspensão de Cu-on-Pd como mostrado na figura 13.

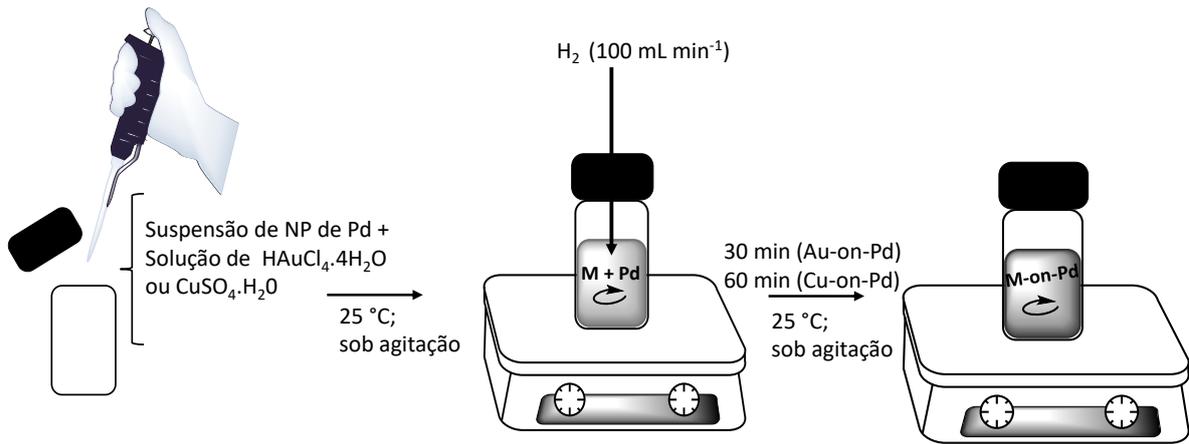


Figura 13 - Procedimento da síntese das NPs M-on-Pd. Adaptado de Elias (2017)

As NPs monometálicas de Au e Cu, usadas como controle, foram sintetizadas de acordo com um procedimento descrito na literatura (TSUNOYAMA et al., 2005; WU; MOSHER; ZENG, 2006).

#### 4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

As NPs de Pd, Au-on-Pd e Cu-on-Pd foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *transmission electron microscopy*) e espectroscopia de absorção de raios X (XAS).

As análises de TEM foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME – Florianópolis, SC, Brasil). Para o TEM, as soluções de NPs de Pd, Au-on-Pd e Cu-on-Pd foram gotejadas sobre gride de cobre de 200 mesh coberto com filme de carbono e deixado secar naturalmente. As micrografias de TEM foram obtidas em um equipamento JEOL JEM-1011 operando a 100 kV. A análise das imagens foi realizada com o software ImageJ.

O experimento de XAS foi realizado na linha de luz XDS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS – Campinas, SP, Brasil). Os espectros foram coletados na borda K do Pd empregando um monocromador Si 311 de cristal duplo. Como padrão, uma folha de Pd foi medida simultaneamente para realizar a calibração de energia para todas as varreduras. Cerca de cinco espectros foram coletados para melhorar a relação sinal-ruído. A análise dos dados foi realizada utilizando o pacote de software Demeter. Os espectros na região de XANES foram obtidos para a solução aquosa coloidal contendo NPs usando um porta-amostras líquido. As soluções de NPs foram submetidas a diferentes pré-tratamentos: vazão de H<sub>2</sub> por 15 min, vazão de H<sub>2</sub> por 15 min seguido de exposição ao ar; e após seu uso na reação de HDC de 4,4'-DDD.

#### 4.6. DISPOSITIVOS DE SPME, INSTRUMENTAÇÃO E CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

As extrações por SPME foram realizadas com uma fibra de 1 cm (PDMS, 100 µm de espessura) obtida da Supelco (Bellefonte, PA, EUA) e com suporte de SPME (Supelco) para amostragem manual. Para o procedimento foi utilizado frascos (2 mL) de tampas com septo, barra de agitação de 5 mm, banho termostático (Microquímica, Palhoça, Santa Catarina, Brasil) e agitador magnético (Dist, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil).

A otimização de SPME, avaliação dos parâmetros analíticos e monitoramento da reação de degradação foram realizados utilizando um cromatógrafo a gás GC-MS QP 2010 Plus (Shimadzu Inc., Kyoto, Japão) equipado com detector de espectrometria de massa e coluna capilar Zebron ZB-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm, Torrance, CA, EUA). A injeção foi realizada em modo *splitless*, e o programa de temperatura do forno foi ajustado para 100 °C (mantido por 1 min), aumentando de 10 °C min<sup>-1</sup> até 180 °C, depois de 3 °C min<sup>-1</sup> até a 260 °C (mantido por 2 min). A temperatura do injetor foi ajustada em 260 °C e a fonte de íons e interface em 250 °C e 290 °C, respectivamente. A fibra foi submetida a um tempo de dessorção térmica de 5 min na porta de injeção do GC. Nenhum efeito de memória foi observado nessas condições. Hélio (99,999% de pureza) foi usado como fase móvel a uma taxa de vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>. O espectrômetro de massa foi operado no modo de ionização de elétrons (EI) a 70 eV e a uma faixa de varredura de 40-400 m/z. Os subprodutos da reação foram identificados usando o banco de dados espectral de massas NIST 2.0, e DDT, DDD e DDE também foram verificados por comparação com padrões de referência.

#### 4.7. OTIMIZAÇÃO DA SPME E AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS DE MÉRITO

Uma solução padrão contendo DDT, DDD e DDE na concentração de 5 mg L<sup>-1</sup> foi utilizada para avaliar os experimentos de otimização. Essa solução foi adicionada em um frasco de 2 mL contendo água ultrapura em um volume a obter uma concentração final da solução padrão igual a 100 µg L<sup>-1</sup>. Um planejamento Doehlert foi aplicado para otimizar o tempo de extração (10 a 50 min) e a temperatura de extração (25 a 75 °C) de SPME, com um total de nove experimentos como mostrados na Tabela 2. O software Statistica 8.0 foi usado para o tratamento de dados multivariado.

Tabela 2 – Experimentos do planejamento Doehlert adotado para a otimização do tempo e temperatura da SPME

<b>Experimentos</b>	<b>Tempo de extração (min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
<b>1</b>	10	50
<b>2</b>	20	25
<b>3</b>	20	75
<b>4</b>	30	50
<b>5</b>	30	50
<b>6</b>	30	50
<b>7</b>	40	25
<b>8</b>	40	75
<b>9</b>	50	50

A avaliação dos parâmetros analíticos de mérito foi realizada utilizando as condições previamente otimizadas. Os principais parâmetros analíticos de mérito obtidos foram: limite de detecção (LOD, limit of detection), limite de quantificação (LOQ, limit of quantification), coeficiente de correlação linear (r), precisão e exatidão. Os níveis de concentração das curvas analíticas (0,1, 1,0, 50,0, 250,0, 500,0, 750,0 e 1000,0 µg L<sup>-1</sup>) foram preparadas pela fortificação dos analitos em água ultrapura e na sequência foram realizadas extração por SPME e análise por GC-MS. Com base nas curvas analíticas foram estimadas faixas lineares, LOD, LOQ e r para a metodologia proposta. O LOQ foi definido como o primeiro ponto da curva analítica e o LOD como 3,3 vezes menor que o LOQ. A precisão e

exatidão do método foram avaliadas em amostras de água na presença de NP de Pd em três níveis de concentração diferentes (0,1, 500,0 e 1000,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). A precisão intra-dia foi avaliada em três determinações para cada nível fortificado no mesmo dia, enquanto a precisão inter-dia foi estudada através de três determinações para cada nível em três dias diferentes. A exatidão foi avaliada em termos de porcentagem de recuperação relativa. Todas as experiências foram realizadas em triplicata.

Os valores considerados aceitáveis pela literatura para precisão e exatidão foram baseados na Associação Oficial de Químicos Analíticos (AOAC, Association of Official Analytical Chemists). Após obter os parâmetros analíticos de mérito em conformidade com a AOAC, o método otimizado neste estudo foi aplicado para o monitoramento da degradação de DDT e seus metabólitos.

#### **4.8. AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE HDC USANDO AS DIFERENTES NPS E MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DE DDT, DDD, DDE E SUBPRODUTOS**

Os ensaios de reação de HDC foram conduzidos em um reator descontínuo de 250 mL com uma tampa de rosca e um septo de PTFE-silicone. O reator foi selado com fita de politetrafluoroetileno (PTFE). O volume inicial de água foi controlado, de forma que o volume total da reação fosse de 100 mL após a adição de DDT, DDD ou DDE, do catalisador e da solução de NaOH (no caso de estudo de adição de base). As suspensões de NPs foram adicionadas de forma que a quantidade total de metal (Au + Pd, Cu + Pd ou Pd) na superfície de cada NP estudada fosse de 10% da concentração (0,1  $\text{mg L}^{-1}$ ) em relação ao DDT (1  $\text{mg L}^{-1}$ ) na reação. A concentração da suspensão de NPs de Pd foi quantificada por FAAS e por sua concentração, as quantidades de metal na superfície dos NPs foram calculadas com base no modelo de números mágicos (Tabela 3 e 4).

Tabela 3 – Cálculos do modelo de “cluster” mágico para as NPs de Pd 3 nm (Elias et al. 2020) e quantidade de catalisador adicionada ao reator

Diâmetro (nm)	Camada (n)	Átomos Total <sup>a</sup>	Átomos de Superfície <sup>b</sup>	% de átomos de superfície	Volume da suspensão de NPs de Pd adicionado ao reator (µL) <sup>c</sup>
3,0	5	561	252	44,9	6,9

$${}^a n_{\text{tot}} = (2n+1)(5n^2+5n+3)/3;$$

$${}^b n_s = 10n^2+2 \text{ (CHAKRABORTY; PRADEEP, 2017; ELIAS et al., 2020);}$$

<sup>c</sup>Volume da suspensão de NP de Pd (3230 mg L<sup>-1</sup>) adicionada para que a concentração final de Pd na superfície da NP fosse de 0,1 mg L<sup>-1</sup> no meio reacional de 100 mL

Tabela 4 - Quantidade de catalisador e do metal na superfície do catalisador adicionada ao reator

NP	Camada (n)	Metal na superfície (mg) <sup>a</sup>	Pd na superfície (mg) <sup>a</sup>	Metal + Pd na superfície (mg) <sup>a</sup>	Volume final da suspensão de NP formada (L)	Concentração de Metal +Pd na superfície (mg L <sup>-1</sup> )	Volume da suspensão de NP adicionada ao reator (µL) <sup>b</sup>
Au-on-Pd	6	4,72	3,79	8,51	0,00543	1567,0	6,4
Cu-on-Pd	6	1,52	1,53	3,06	0,00446	686,0	14,6

<sup>a</sup>Todos os cálculos são baseados no modelo de cluster “mágico” (ELIAS et al., 2020)

<sup>b</sup> Volume adicionado para que a concentração final de metais (Au + Pd ou Cu + Pd) na superfície da NP fosse de 0,1 mg L<sup>-1</sup> no meio reacional de 100 mL

A solução contendo NPs e água foi borbulhada com gás hidrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>) durante 30 min para saturar o meio com uma atmosfera de H<sub>2</sub>. Todas as reações foram conduzidas à temperatura ambiente (25 °C) e sob agitação. Em seguida, injetou-se 250 µL de solução de DDT, DDD ou DDE) (400 mg mL<sup>-1</sup>) no frasco selado para iniciar a reação. Dessa forma, a concentração inicial do contaminante organoclorado no meio reacional foi de 1 mg L<sup>-1</sup>. A reação foi monitorada periodicamente retirando alíquotas de 2 mL do reator, pela metodologia SPME e GC-MS otimizada neste trabalho e três repetições de cada reação de HDC foram realizadas. A Figura 14 mostra uma representação esquemática desse procedimento.

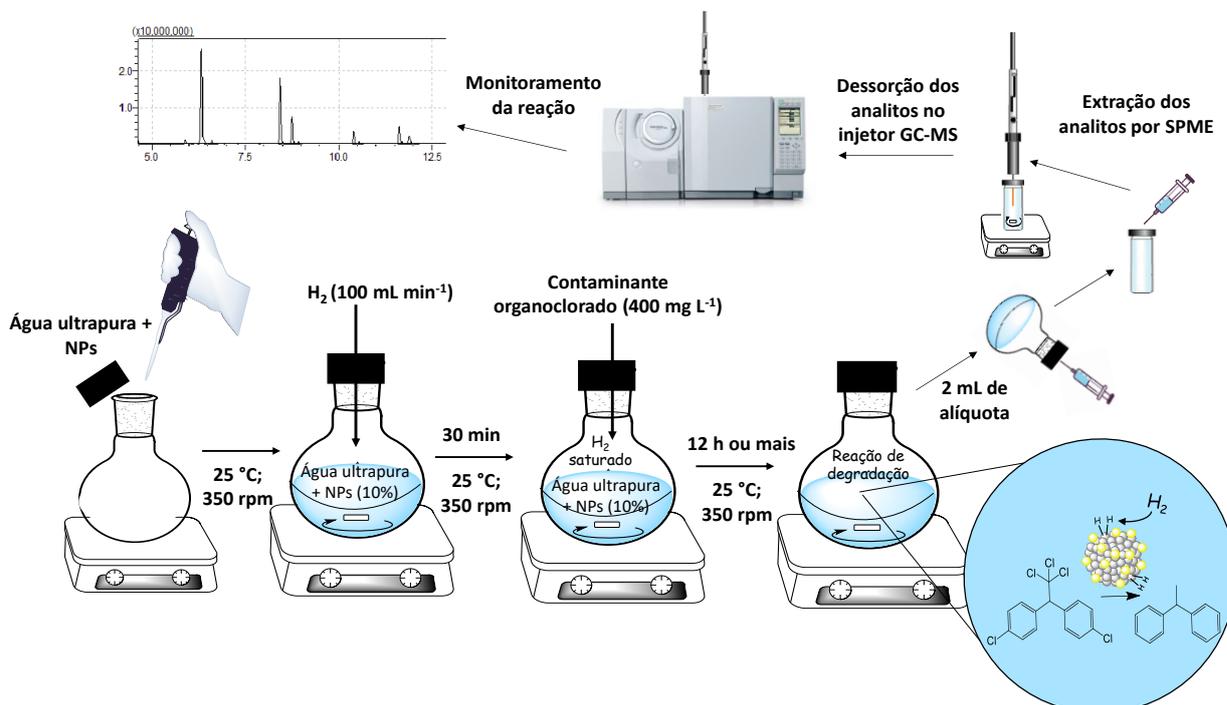


Figura 14 – Representação esquemática do procedimento da reação de dehidrocloração de contaminantes organoclorados catalisada por NP de Pd monometálica e bimetálicas e do monitoramento da reação

Para comparar a eficiência de NPs, o número médio de átomos de cloro (ACAN) dado pela Equação 2 e a eficiência de remoção de átomos de cloro (%) dada pela Equação 3 foram obtidos de acordo com Ma et al. (2018), como mostrado a seguir:

$$ACAN = \sum_{i=1}^j i \cdot CDDTri \quad (\text{Eq. 2}),$$

onde CDDTri é a porcentagem de DDTr com  $i$  átomos de cloro;  $i$  é o número de átomo de cloro em uma molécula.

$$\text{Eficiência de remoção de átomos de cloro (\%)} = \frac{ACAN_0 - ACAN_t}{ACAN_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 3}),$$

onde  $ACAN_0$  e  $ACAN_t$  representam a ACAN inicial de DDTr e no tempo de reação  $t$ , respectivamente (MA et al., 2018).

#### 4.9. ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO

A fim de obter as melhores condições reacionais a vazão de  $H_2$  necessário para saturar o meio reacional do reator de 250 mL e adição de NaOH ao sistema foram avaliadas.

Para avaliar a condição ideal da vazão de H<sub>2</sub> na HDC, taxas de 100 (a menor vazão possível de regular em nosso controle de vazão), 150 e 200 mL min<sup>-1</sup> foram investigadas. Curvas de vazão de H<sub>2</sub> foram avaliadas pelas áreas do pico cromatográfico do produto final da degradação de DDT *versus* o tempo de reação nas diferentes vazões de H<sub>2</sub> estudados. Assim, o coeficiente angular (V<sub>0</sub>) da curva de vazão de H<sub>2</sub> foi obtido em seu trecho crescente pela Equação 4 e foram comparados.

$$V_0 = \frac{\text{Área do pico } (t_1) - \text{Área do pico } (t_0)}{t_1 - t_0} \text{ (Eq. 4),}$$

onde t<sub>0</sub> e t<sub>1</sub> representam os respectivos tempos da área do pico obtidos para o produto final de degradação.

O estudo da adição de base foi realizado pela adição de um volume controlado da solução de NaOH. A razão obtida entre o número de moles de NaOH e o número de moles de Cl presente no contaminante igual a 1,0, 1,5 2,0 e 2,5 foram avaliadas no meio reacional como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Experimentos do estudo da adição de base

Experimentos <sup>a</sup>	n(NaOH) / n(organic-Cl)	n(NaOH)	Volume da solução de NaOH adicionada <sup>b</sup>
1	1,0	1,41x10 <sup>-5</sup> mol	1,40 mL
2	1,5	2,11 x10 <sup>-5</sup> mol	2,04 mL
3	2,0	2,82x10 <sup>-5</sup> mol	2,74 mL
4	2,5	3,52 x10 <sup>-5</sup> mol	3,42 mL

<sup>a</sup> Meio da reação inicial: DDT 1 mg L<sup>-1</sup>, 10% Au-on-Pd NP, H<sub>2</sub> 100 mL min<sup>-1</sup>

<sup>b</sup> Solução de NaOH (412 mg L<sup>-1</sup>)

#### 4.10. PLANEJAMENTO DE UMA ABORDAGEM VERDE PARA A METODOLOGIA PROPOSTA

Para o planejamento dos procedimentos da síntese de nanopartículas e da reação de HDC utilizadas na proposta de degradação, os princípios Química Verde proposto por Anastas e Eghbali (2010) foram considerados (ANASTAS; EGHBALI, 2010). Além disso, na necessidade de utilizar algum solvente, a escolha foi em conformidade com o guia de solventes da Pfizer realizado de forma sistemática em três áreas (segurança do trabalhador,

segurança do processo e considerações ambientais e regulatórias) (ALFONSI et al., 2008). A abordagem verde foi realizada avaliando também o desempenho e eficácia prática.

O desenvolvimento do procedimento de monitoramento da reação foi guiado pelos conceitos de Química Analítica Verde (GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2013). Para avaliação da abordagem verde do método proposto, a calculadora Analytical GREEnness foi utilizada. O software disponível gratuitamente e de código aberto, pode ser baixado em <https://mostwiedzy.pl/AGREE>.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PD-NPS

Para o estudo da catálise de HDC de DDT e seus metabólitos, as NPs de Pd, Au-on-Pd e Cu-on-Pd foram sintetizadas. A metodologia sintética utiliza PVP como estabilizante da NP e ácido ascórbico como agente redutor do sal de Pd<sup>2+</sup> em meio reacional aquoso. As três NPs à base de Pd foram caracterizadas por TEM, para determinar o tamanho, forma e distribuição de tamanhos das NPs. A Figura 15 (a, b, c) mostra imagens obtidas por TEM que confirmam a forma esférica das NPs. Os histogramas de tamanho médio mostraram uma distribuição gaussiana (Figura 15 d, e, f) e confirmaram que os diâmetros médios dos NPs sintetizados foram  $3,1 \pm 0,9$  nm,  $4,5 \pm 1,1$  e  $4,3 \pm 1,3$  nm para o Pd, Au-on-Pd e Cu-on-Pd, respectivamente.

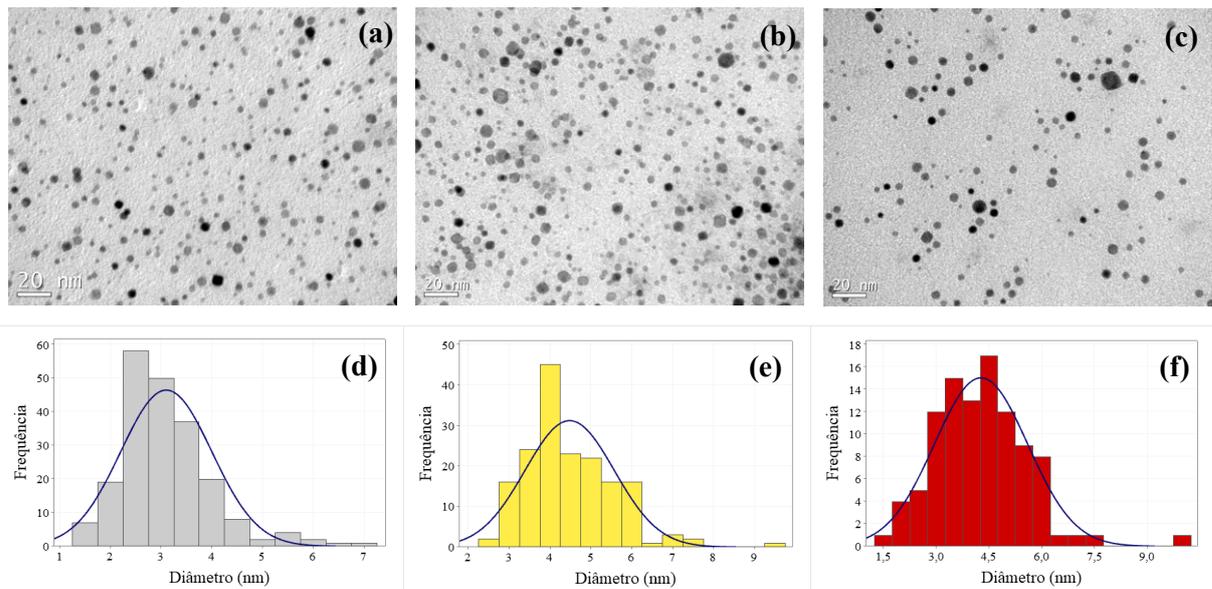


Figura 15 – Micrografias de TEM. a) Pd-NP, b) Au-on-Pd NP, c) Cu-on-Pd NP. Barra de escala de 20 nm. Histogramas de distribuição de tamanho médio para d) Pd-NP, e) Au-on-Pd NP, f) Cu-on-Pd NP.

Após um ano do preparo das NPs à base de Pd, uma nova análise de TEM foi realizada para verificar a estabilidade das NPs. A Figura 16 (a, b, c) mostra as micrografias obtidas por TEM e nenhuma diferença na forma e na dispersão foi observada quando comparada com as imagens obtidas anteriormente. Os histogramas de tamanho médio mostraram uma distribuição gaussiana (Figura 16 d, e, f) e os diâmetros médios obtidos das

NPs foram  $3.3 \pm 0.8$  nm,  $4.6 \pm 1.0$  nm e  $4.4 \pm 0.9$  nm para o Pd, Au-on-Pd e Cu-on-Pd, respectivamente. Portanto, a análise demonstra que não houve nenhuma diferença significativa no tamanho das NPs. As NPs foram armazenadas durante esse tempo à temperatura ambiente e em local arejado.

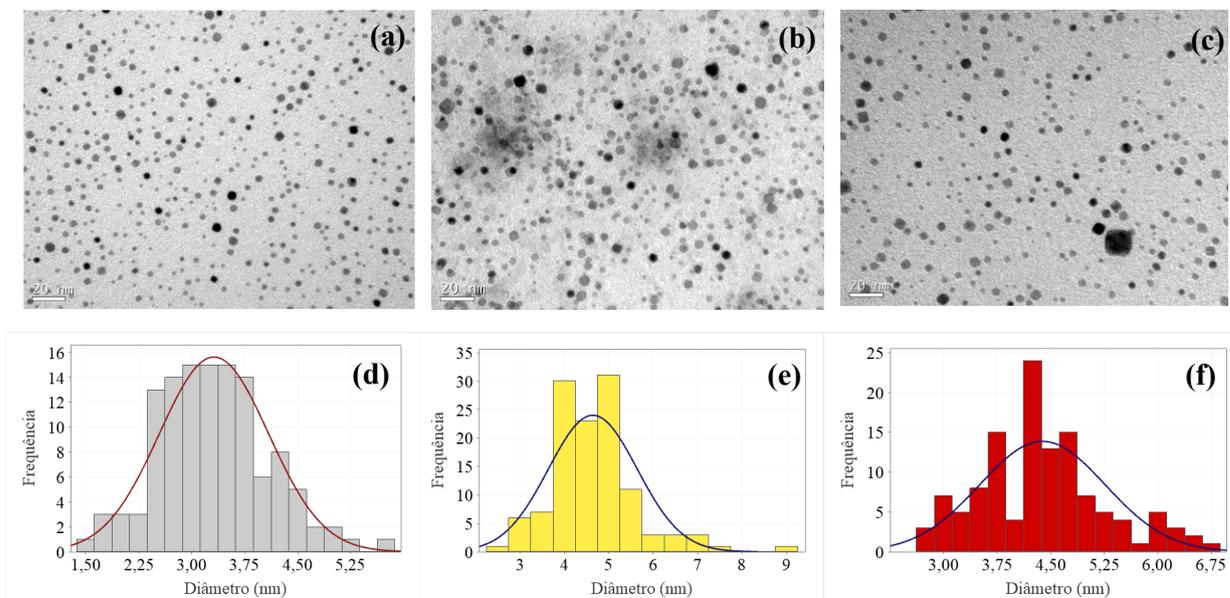
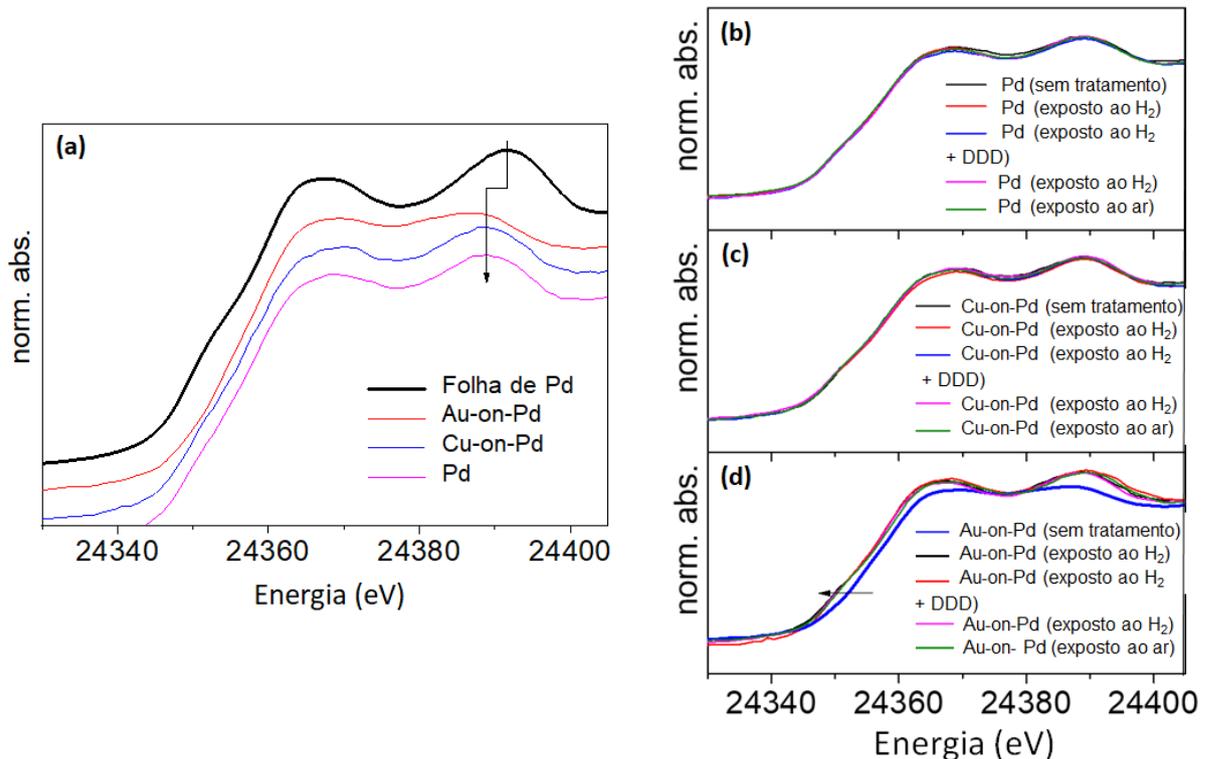


Figura 16 – Micrografias de TEM após um ano do seu preparo. a) Pd-NP, b) Au-on-Pd NP, c) Cu-on-Pd NP. Barra de escala de 20 nm. Histogramas de distribuição de tamanho médio para d) Pd-NP, e) Au-on-Pd NP, f) Cu-on-Pd NP.

A técnica de XAS foi utilizada para caracterizar as NPs de Pd monometálica e bimetalicas sintetizadas, antes e após sua utilização na reação de HDC de 4,4'-DDD. Os espectros na região do XANES podem fornecer informações valiosas para o estudo das propriedades eletrônicas dos catalisadores baseados em NP, uma vez que essa técnica é sensível a um elemento selecionado e a estados eletrônicos desocupados, e assim, pode caracterizar os estados de valência dos revestimentos metálicos em nanopartículas. Os espectros de XANES da borda K do Pd fornecem informações principalmente da transição do orbital 1s a 5p de átomos de Pd na região da linha branca (TROMP et al., 2005). A Figura 17a apresenta uma comparação dos espectros XANES da borda K do Pd das amostras das NPs mono e bimetalicas com a folha de Pd. Para todas as amostras, foi observado um espectro XANES típico de paládio reduzido. Os espectros de XANES do Pd exibem uma pronunciada linha branca a  $\sim 24367$  eV, e uma segunda característica atribuída a transição de 1s a 4f (LEI et al., 2013). Essa segunda característica nas amostras (Au-on-Pd, Cu-on-Pd e Pd) está deslocada para energias menores em comparação com a folha de Pd. As mudanças da

distância interatômica e os efeitos eletrônicos devido a partículas nanométricas e / ou ligas são responsáveis pelas diferenças observadas na região XANES (BALERNA et al., 2013; MARX; BAIKER, 2009). No caso da amostra Au-on-Pd, o perfil de XANES apresenta um perfil suavizado, indicando que a fase Pd<sup>0</sup> não é pura, e alguns átomos de Pd estão provavelmente formando uma fase de óxido semelhante ao PdO (ERADES et al., 2006) ou K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (CHEN et al., 2007) nesta amostra.

Na Figura 17 (b, c, d) estão demonstradas as amostras de NPs de Pd, Cu-on-Pd e Au-on-Pd submetidas a diferentes pré-tratamentos. Todas as amostras, em todas as etapas apresentaram estado de oxidação Pd<sup>0</sup>. Quando as amostras foram submetidas ao H<sub>2</sub>, apenas a NP Au-on-Pd apresentou um pequeno deslocamento de cerca de ~ 2 eV (comparando com a amostra sem tratamento) para valores menores na borda de energia. Isso pode ocorrer devido à oxidação da superfície do Pd segundo Nilsson et al. (2017). Depois que as amostras foram expostas ao ar, nenhuma alteração foi observada. Quando as amostras foram expostas a H<sub>2</sub> e, posteriormente, a DDD, os espectros XANES permaneceram inalterados para todas as



amostras.

Figura 17 – (a) Espectros XANES da borda K de Pd da folha de Pd, Au-on-Pd, Cu-on-Pd e Pd-NP; Espectros XANES da borda K das NPs (b) Pd (c) Cu-on-Pd e (d) Au-on-Pd sem tratamento e submetidos aos pré-tratamentos: saturação com H<sub>2</sub> e exposição ao ar; saturação com H<sub>2</sub> e exposição a 4,4'-DDD.

A Figura 18a apresenta espectros de XANES na borda L3 de Au da NP Au-on-Pd sob diferentes ambientes de amostra em comparação com folha de Au. Todas as amostras são formadas por ouro de valência zero. Nas amostras, a linha branca a  $\sim 11920$  eV é menos intensa quando comparada à folha de Au. Marx e Baiker (2009) relataram que a segunda (11932 eV) e a terceira (11944 eV) bandas nos espectros de Au são típicas para estruturas cúbicas de face centradas. Aqui, espectros semelhantes são observados, com poucas diferenças nas intensidades. Esta diminuição na intensidade da linha branca é esperada quando o material é formado por nanopartículas, e uma diminuição adicional é esperada quando uma liga de Au-Pd é formada, porque o Pd pode preencher a camada d de Au via transferência de carga (DASH et al., 2009), então o perfil resultante da linha branca é atribuído a uma liga de Pd-Au (BALERNA et al., 2013).

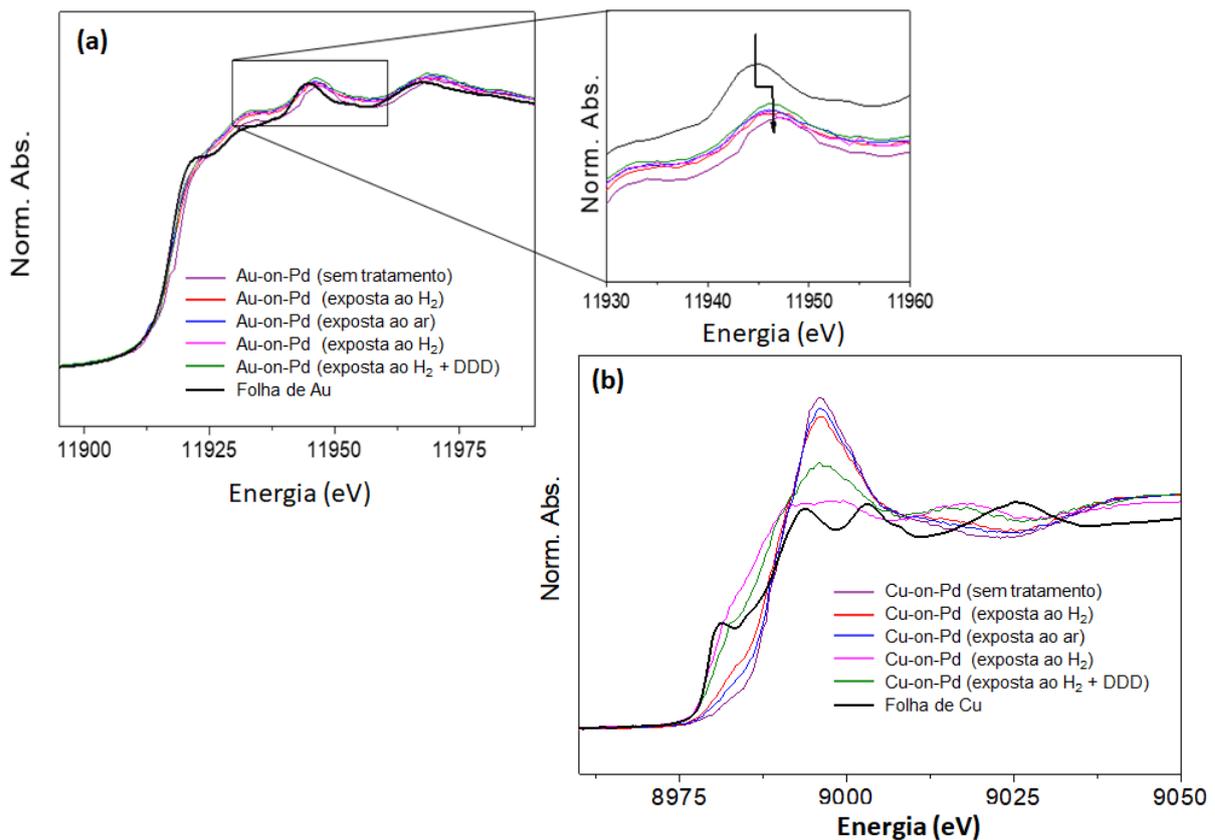


Figura 18 – Espectros de XANES (a) da borda L3 de Au da folha Au e da NP Au-on-Pd; (b) na borda K do Cu da folha de Cu e da NP Cu-on-Pd sob diferentes pré-tratamentos.

Os espectros de XANES na borda K de Cu da amostra de Cu-on-Pd estão apresentados, juntamente com a folha de Cu de referência, na Figura 18b. Para o cobre

oxidado, observa-se um pico amplo em vez de dois picos principais na região de XANES (KAPAKLIS et al., 2005), evidenciando que a amostra de Cu-on-Pd sem tratamento tem cobre oxidado em condições ambientes. Quando a amostra foi exposta ao H<sub>2</sub>, ocorreu uma pequena redução, mas o caráter oxidado ainda era dominante. Em seguida, a amostra foi exposta ao ar e H<sub>2</sub> pela segunda vez, e a redução foi observada sem ambiguidade. Quando a amostra foi finalmente exposta ao H<sub>2</sub> e posteriormente ao DDD, ocorreu uma reoxidação parcial dos átomos de cobre.

## 5.2. OTIMIZAÇÃO DA SPME E AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS DE MÉRITO

A seleção de um revestimento adequado de fibra e o modo de extração foi escolhida de acordo com a literatura baseada nas propriedades físico-químicas de DDT, DDD e DDE. A fibra de SPME revestida de polidimetilsiloxano 100 µm (PDMS) foi escolhida devido às características do DDT e seus metabólitos, como a alta massa molar, baixa polaridade e volatilidade média (BAPTISTA NETO, J. A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, 2008; PAWLISZYN, 2012; RICKING; SCHWARZBAUER, 2012). Além disso, outros estudos relatados na literatura para DDT em matrizes aquosas também mostram que a fibra PDMS de 100 µm é a mais adequada como fase extratora (BOUSSAHEL et al., 2002; DEROUCHE et al., 2007; XING et al., 2009). O modo de extração é determinado de acordo com a volatilidade do analito e a matriz da amostra e sua afinidade com a matriz (PAWLISZYN, 2012). Portanto, imersão direta foi escolhida porque os analitos são semi-voláteis e a matriz composta por água e NPs não demonstrou ser prejudicial ao revestimento da fibra.

A temperatura é um parâmetro importante para a extração por SPME, uma vez que um aumento na temperatura de extração pode reduzir significativamente o tempo necessário para atingir o equilíbrio e tornar todo o procedimento de extração mais rápido (PAWLISZYN, 2012; SOUZA-SILVA et al., 2015). Dessa forma, a temperatura e o tempo de extração de SPME foram otimizadas por um planejamento Doehlert. As médias geométricas das áreas dos picos cromatográficos correspondentes aos analitos foram utilizadas como resposta. A equação quadrática gerada pelo Statsoft Statistica apresentou um coeficiente de determinação ( $r^2$ ) igual a 0,98666 para o DDT e seus metabólitos, conforme mostrado na superfície de resposta obtida na Figura 19. As condições ótimas foram tempo de extração e temperatura de 40 min e 75 ° C, respectivamente. Como pode se observar, o aumento de

temperatura resultou em um aumento da resposta analítica. Isso ocorre, pois do ponto de vista cinético, um aumento de temperatura durante o processo de extração por SPME aumentará os coeficientes de difusão dos analitos, resultando em um aumento das taxas de transferência de massa dos analitos para a fibra (PAWLISZYN, 2012).

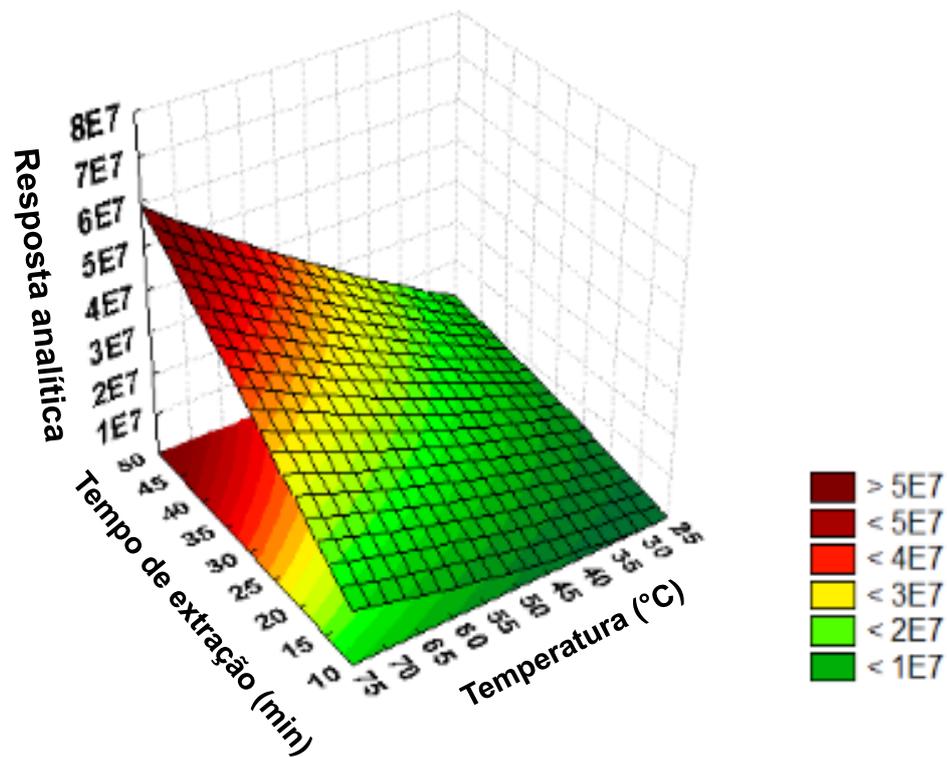


Figura 19 - Superfície de resposta obtida usando médias geométricas dos analitos como resposta na otimização do tempo de extração vs. Temperatura da SPME pelo planejamento Doehlert

Para determinar os parâmetros analíticos de mérito do método otimizado, utilizou-se uma curva analítica obtida pelo método de calibração por padrão externo (DDT, DDD e DDE) na matriz. Uma boa linearidade foi obtida usando o método proposto na faixa de concentração de 0,1 - 1000,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  com coeficientes de correlação acima de 0.9864, como mostrado na Tabela 6. Com base nas curvas analíticas, também foram determinados LOQ e LOD. Os valores obtidos de 0,1 e 0,03 para LOQ e LOD, respectivamente, foram inferiores aos níveis máximos de concentração de DDT, DDD e DDE em água para consumo humano, estabelecidos pela Lei Federal de Portaria GM/MS N° 888 / 2021. Portanto, o método proposto mostrou-se uma ferramenta valiosa para estudos do processo de degradação de cada NP utilizado, bem como para avaliar a eficiência de degradação do DDT e seus metabólitos

na água potável após seu tratamento. Outros parâmetros estudados para avaliação do desempenho do método foram a exatidão e precisão (Tabela 6). A precisão e exatidão obtidas estão de acordo com os valores recomendados pela AOAC (2016).

Tabela 6 - Parâmetros analíticos de mérito do método SPME-GC-MS otimizado

Analito	Faixa Linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	r	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Concentration	Recuperação	Precisão	
					fortificada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	relativa (%) (n = 3)	Intradia (n = 3)	Interdia (n = 9)
DDT	0,1-1000	0,9942	0,03	0,10	0,10	116,00	20,64	25,09
					500	116,03	8,09	4,85
					1000	98,54	13,35	18,68
DDD	0,1-1000	0,9864	0,03	0,10	0,10	120,00	14,99	12,11
					500	92,00	3,97	1,98
					1000	88,75	3,00	12,14
DDE	0,1-1000	0,9914	0,03	0,10	0,10	104,00	5,07	3,69
					500	94,26	6,85	3,34
					1000	90,69	6,52	5,45

### 5.3. TESTES DE DEGRADAÇÃO DDT, DDD E DDE USANDO AS DIFERENTES NANOPARTÍCULAS

A degradação de DDT, DDD, DDE por HDC e seus subprodutos formados em diferentes tempos foi monitorada. A análise quantitativa de DDT, DDD e DDE em solução aquosa e a análise qualitativa dos subprodutos foram realizadas pelo método validado SPME-GC-MS. Os subprodutos da reação foram identificados e são mostrados na Figura 20. Para

investigar a via de degradação de DDT pela HDC, as reações de DDD e DDE foram monitoradas separadamente e a Figura 20 foi construída de acordo com as espécies que foram observadas no primeiro minuto de cada reação. Pode-se notar que não há diferença entre o comportamento de DDT na presença dos diferentes catalisadores no que diz respeito às vias de reação e seletividade. No primeiro minuto da reação, DPE e DPM (produtos de degradação sem nenhum átomo de Cl em sua estrutura) já foram detectados. Nesse trabalho, e em demais publicados na literatura, foi observado que enquanto a decloração completa de DDT resulta na formação de DPE (MA et al., 2018; POURSABERI et al., 2012; UKISU, 2008), a hidrogenólise termocatalítica da ligação C-C alifática (remoção de um grupo metil) de BCPE, leva à formação de BCPM e DPM após decloração subsequente (PIECHOCKI; GRYGLEWICZ; GRYGLEWICZ, 2009).

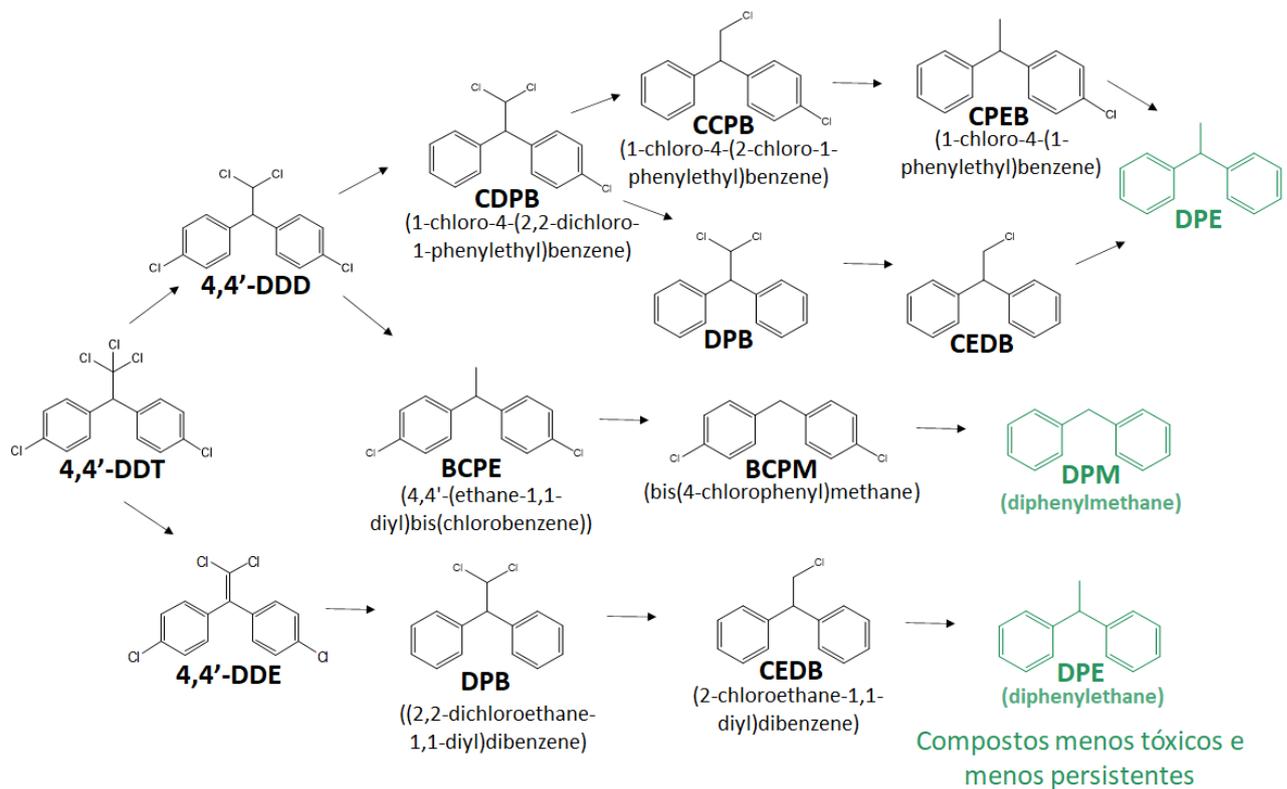


Figura 20 - Produtos de degradação do DDT formados em 1 min de HDC catalisada por Pd, Cu-on-Pd ou Au-on-Pd NP.

Inicialmente, a HDC de DDD usando NP de Pd como catalisador em água foi conduzida, monitorada por 12 h e os perfis de reação podem ser observados na Figura 21. O DDD foi praticamente todo consumido (99,97%) em 30 s, e após 1 h observou-se que o DDD já estava abaixo do LOQ do método ( $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Embora DDD tenha sido consumido quase

completamente em segundos, dentro de 12 h de reação ainda havia espécies cloradas no meio de reação.

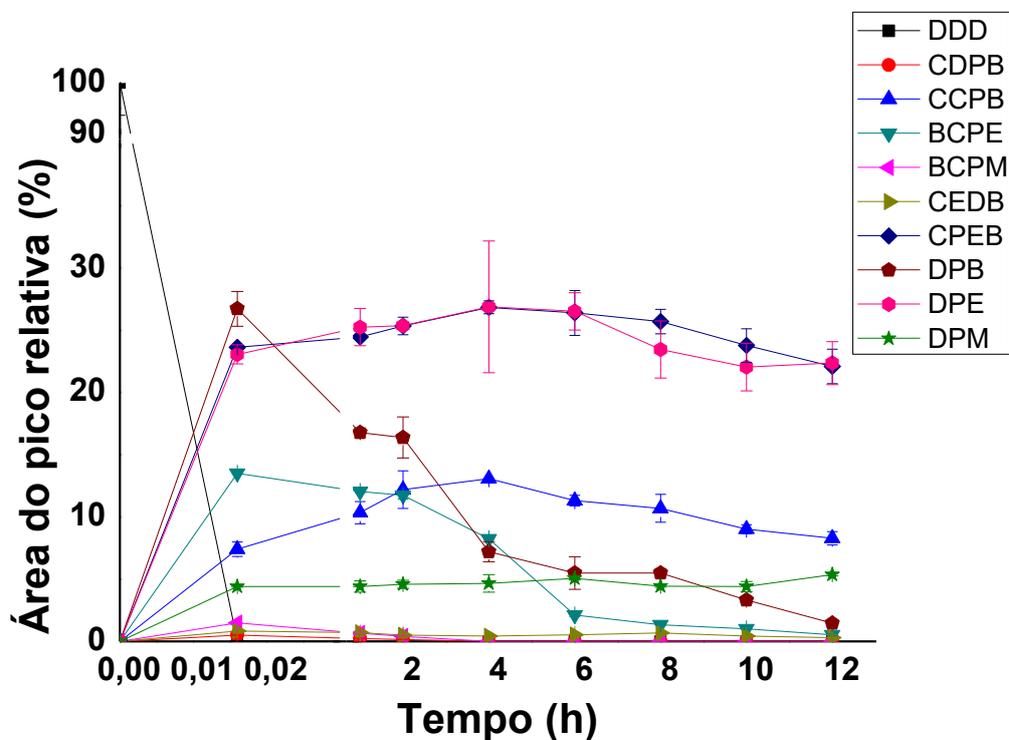


Figura 21 - Perfil da reação HDC de DDD ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) em água catalisada por NP de Pd ( $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) e meio de reação saturado com  $\text{H}_2$

Os perfis da HDC pela catálise de NPs de Cu-on-Pd e Au-on-Pd também foram avaliados. Dessa forma, foi realizada uma comparação entre as NPs dentro de 1 h de reação. Os ACAN foram calculados (Tabela 7) para obter a eficiência de remoção do átomo de cloro (%), conforme mostrado na Figura 22.

Tabela 7 - ACNs obtidas para cálculo da eficiência de remoção do átomo de cloro (%) pelas quantidades de molécula com n átomos de Cl e porcentagem de moléculas com n átomos de Cl para cada molécula com número de átomos de Cl diferente observado na degradação de DDT, DDD e DDE.  $ACN_0$  para  $t = 0$  é igual a 500,0 para DDT e 400,0 para DDD e DDE, pois existem 100% desses compostos no início reacional.

Compostos organoclorados	Átomos de Cl na molécula (i)	t = 1h NP de Pd			t = 1h NP Cu-on-Pd			t = 1h NP Au-on-Pd		
		Quantidade de molécula com n átomos de Cl	Moléculas com n átomos de Cl (%) (C)	$ACAN_t$	Quantidade de molécula com n átomos de Cl	Moléculas com n átomos de Cl (%) (C)	$ACAN_t$	Quantidade de molécula com n átomos de Cl	Moléculas com n átomos de Cl (%) (C)	$ACAN_t$
DDT	5	0	0	190,9	0	0	170,0	0	0	125,0
	4	2	18,2		1	10,0		0	0	
	3	1	9,1		1	10,0		0	0	
	2	4	36,4		4	40,0		4	50,0	
	1	2	18,2		2	20,0		2	25,0	
	0	2	18,2		2	20,0		2	25,0	
DDD	4	1	12,5	150,0	0	0	137,5	0	0	80,0
	3	0	0		1	12,5		0	0	
	2	3	37,5		3	37,5		1	20,0	

	1	2	12,5		2	12,5		2	40.0	
	0	2	12,5		2	12,5		2	40.0	
DDE	4	0	0	100,0	0	0	100,0	0	0	0
	3	0	0		0	0		0	0	
	2	1	33,3		1	33,3		0	0	
	1	1	33,3		1	33,3		0	0	
	0	1	33,3		1	33,3		1	100,0	

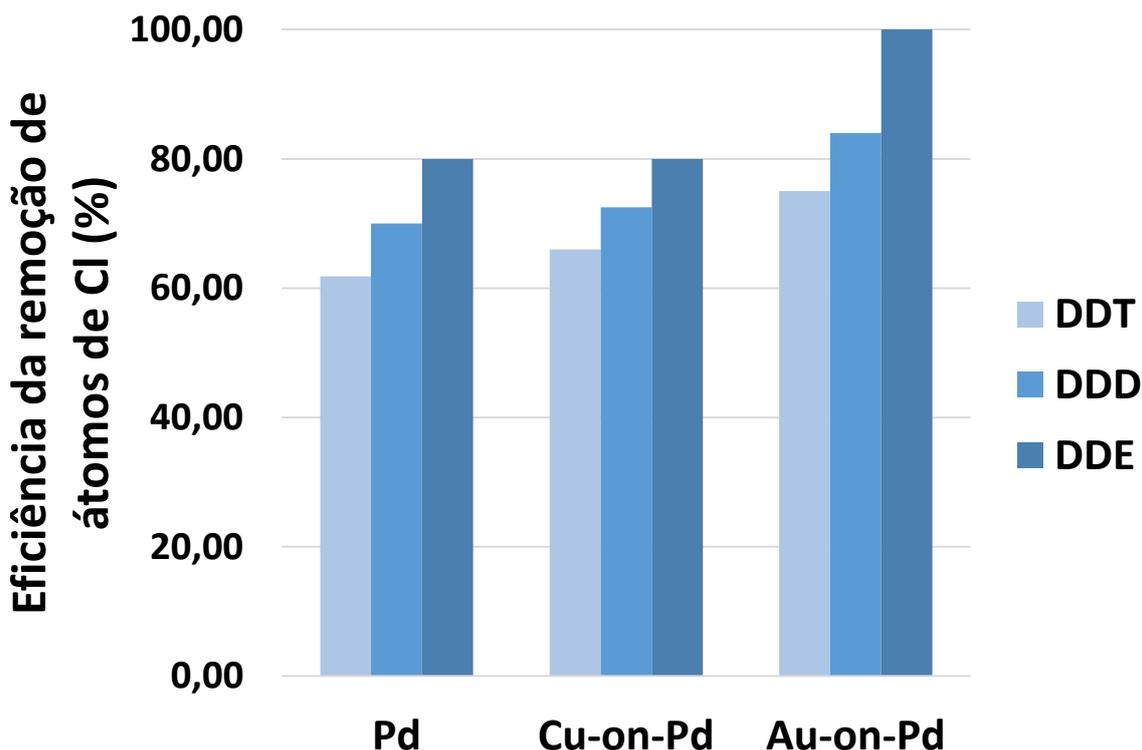


Figura 22 - Eficiência de remoção de átomos de cloro (%) dentro de 1 hora de reação para catálise de NPs de Pd, Cu-on-Pd e Au-on-Pd na HDC de DDT, DDD e DDE

Como pode se observar, as NPs bimetálicas de Au-on-Pd foram mais eficientes para a HDC de DDT, DDD e DDE. O ouro é considerado um material cataliticamente inerte, mas é conhecido por aumentar as propriedades catalíticas do Pd para várias reações químicas (WONG et al., 2009). No caso da HDC, além dos sítios ativos do Pd, as NPs bimetálicas de Au-on-Pd forneceram sítios interfaciais Pd-Au como novos sítios ativos para a reação HDC. Além disso, os átomos inertes de Au podem adsorver os átomos de cloro e enfraquecer a ligação C-Cl, facilitando a eliminação do Cl e evitando que o Pd seja envenenado (WANG et al., 2014). Conforme mostrado nas Figuras 17d e 18a, os metais Pd e Au, na NP de Au-on-Pd, permaneceram com valência zero antes e após a reação com DDD, o que pode indicar a estabilidade da NP Au-on-Pd. Assim, o mecanismo de decloração de compostos DDT, DDD e DDE pode estar envolvendo a adsorção e dessorção de intermediários parcialmente dechlorados da superfície do catalisador, conforme Piechocki et al. (2009). Como mostrado na figura 23, o Au induziu a adsorção do Cl no composto organoclorado e Pd serviu para ativar H<sub>2</sub>. O H adsorvido formado na superfície do Pd reagiu com o composto organoclorado adsorvido para gerar DPE e HCl.

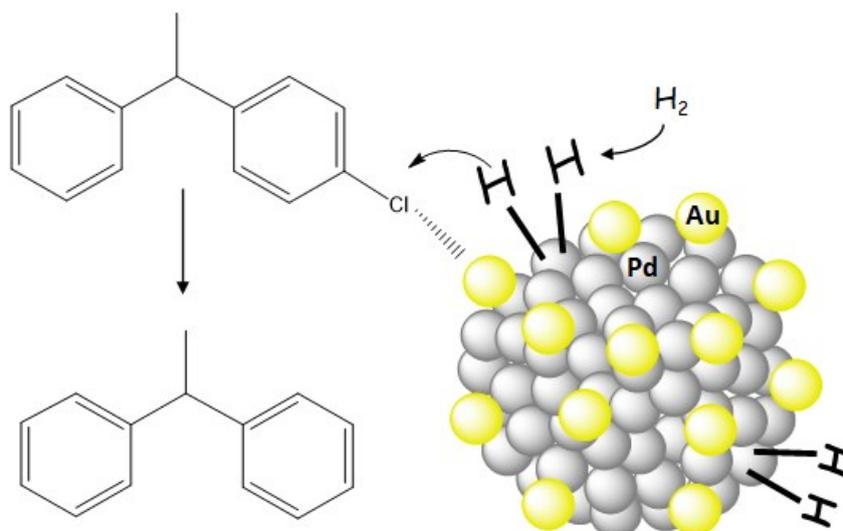


Figura 23 – Representação do mecanismo de reação proposto por Wang e colaboradores (2014) da reação de HDC por NP de Au-on-Pd. Adaptado de WANG (2014)

A NP bimetálica Cu-on-Pd foi apenas ligeiramente melhor quando comparado a NP de Pd para HDC de DDD (eficiência de remoção do átomo de cloro de 62,5 e 65,6% para Pd e Cu-on-Pd, respectivamente) e eficiência de remoção do átomo de cloro DDT de 61,8 e 66,0% para Pd e Cu-sobre-Pd, respectivamente. De acordo com Lambert et al. (2004), ao aplicar NP de Pd-Cu na HDC de 1,2-dicloroetano, a presença de cobre foi correlacionada principalmente com o aumento da seletividade do etileno, mas não com a atividade quando comparado ao paládio puro. Uma vez que, em nosso caso, a seletividade não foi um problema, e associada à menor diferença na eficiência de remoção do átomo de cloro, em comparação com o catalisador de Pd puro, a adição de Cu na NP de Pd (Cu-on-Pd NP) parece ser bem menos propenso a enfraquecer a ligação C-Cl do que Au.

Para verificar se a HDC ocorria sem a presença de NPs ou apenas com NPs monometálicos de Au e Cu, foram realizadas reações de controle (sem o uso de NPs ou com NPs monometálicas de Au e Cu) seguindo os mesmos procedimentos. No entanto, nenhuma HDC de DDT, DDD e DDE foi observado em 24 h de reação.

#### 5.4. ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO

Para obter as melhores condições de reação foi avaliada a vazão de  $H_2$  necessário para saturar o meio reacional em um frasco de 250 mL. Para isso, o produto final da reação (DPE) foi monitorado por 12 h e os coeficientes angulares obtidos da

curva de vazão de  $H_2$  foram comparados (Figura 24). Houve aumento da área do pico cromatográfico de DPE em 30 s da reação, e após isso manteve-se praticamente constante nas vazões estudados (100, 150 e 200  $mL\ min^{-1}$ ), (Figura 24a). Os coeficientes angulares de vazão de  $H_2$  na curva de HDC foram obtidos e, como visto na Figura 24b, o aumento da vazão de hidrogênio não apresentou alteração no coeficiente angular, indicando que com vazão de  $H_2$  em 100  $mL\ min^{-1}$ , a reação já estava operando de forma saturada de  $H_2$  no reator, e assim, a reação de HDC exibe cinética de ordem zero para  $H_2$ .

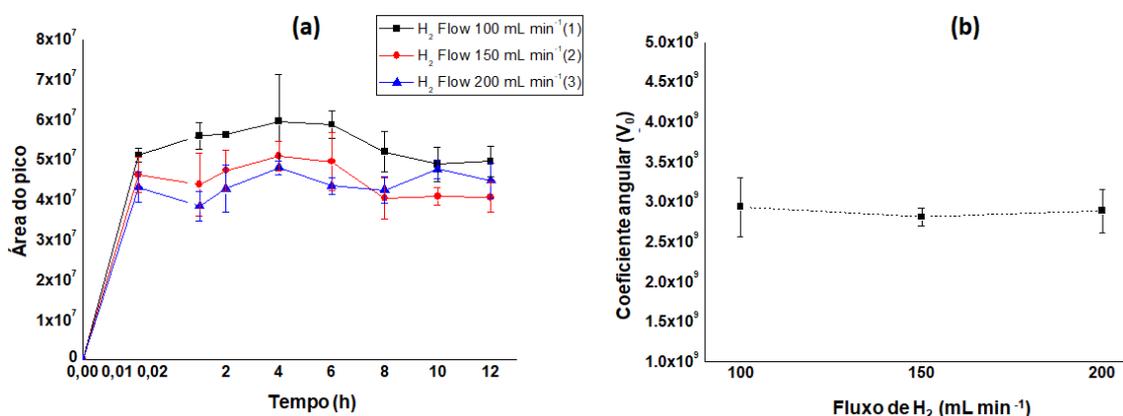


Figura 24 – Efeito da vazão de  $H_2$  na HDC. (a) Avaliação da formação do produto de degradação final (DPE) ao longo do tempo em diferentes vazões de  $H_2$ ; (b) Coeficiente angular da vazão de  $H_2$  na curva HDC do seu trecho crescente

Durante a reação de HDC,  $HCl$  é gerado e pode reduzir a taxa de reação por um envenenando de Pd (ARAMENDÍA et al., 2002; WANG et al., 2014) ou tornar o Pd mais suscetível à lixiviação (KEANE, 2011). A adição de uma base forte melhora a reatividade de decloração de DDT mais do que a adição de uma base fraca (MA et al., 2018). Portanto, neste estudo, a base forte  $NaOH$  foi utilizado para neutralizar o  $HCl$  gerado na reação de HDC. A Figura 25 mostra o efeito da adição de base em HDC de DDT pelo catalisador Au-on-Pd.

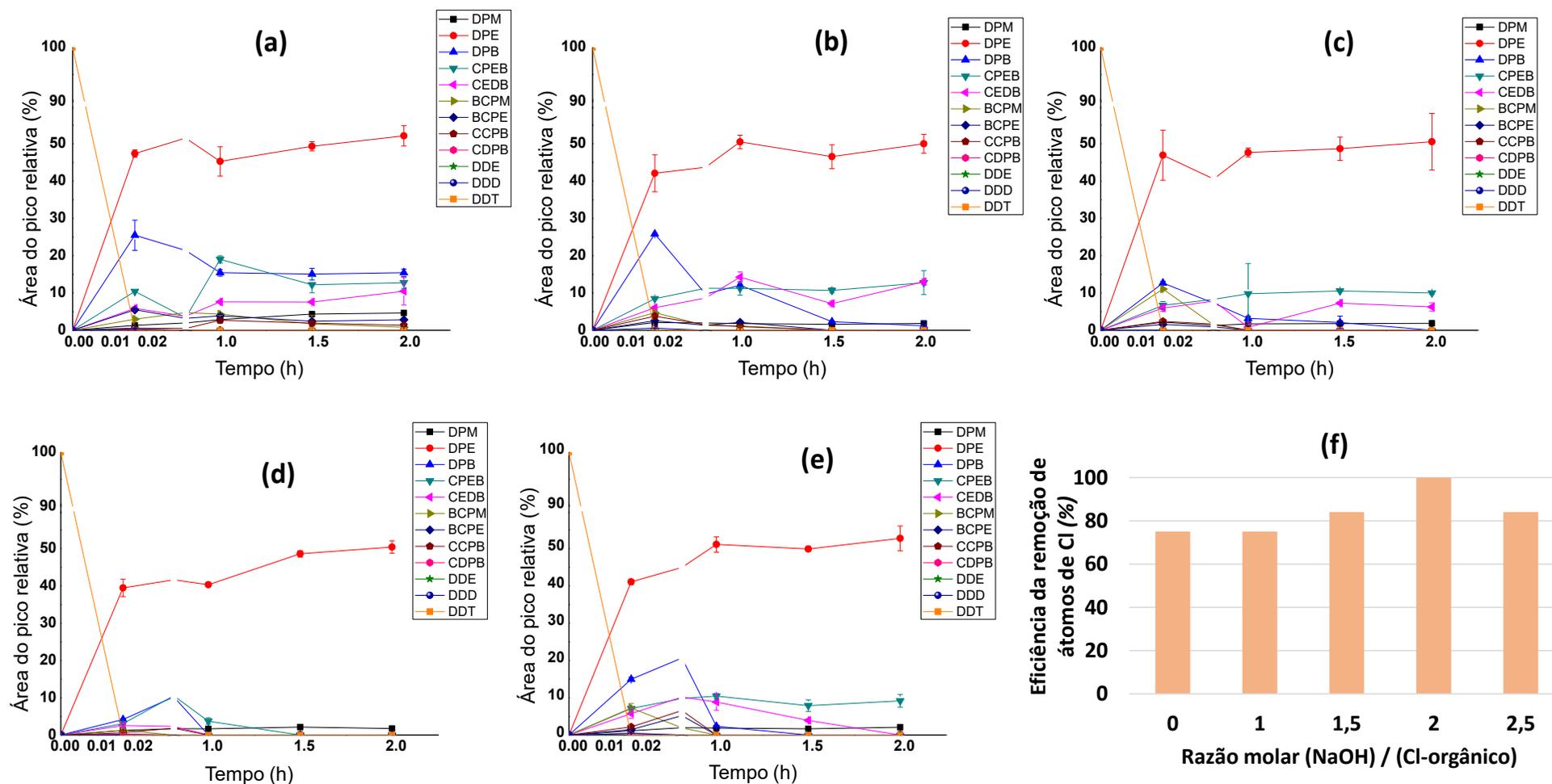


Figura 25 – Efeito da adição de base na HDC de DDT ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) pelo catalisador Au-on-Pd a 10%. (a) Sem adição de base; (b)  $n(\text{NaOH}) / n(\text{Cl-orgânico}) = 1,0$ ; (c)  $n(\text{NaOH}) / n(\text{Cl-orgânico}) = 1,5$ ; (d)  $n(\text{NaOH}) / n(\text{Cl-orgânico}) = 2,0$ ; (e)  $n(\text{NaOH}) / n(\text{orgânico-Cl}) = 2,5$  e (f) eficiência de remoção do átomo de cloro para cada razão  $n(\text{NaOH}) / n(\text{Cl-orgânico})$

Observando os perfis de reação (Figura 25a a 25d), DDT, DDD e DDE são consumidos completamente em 30 s de reação e com o aumento da quantidade de NaOH, houve uma diminuição nas espécies cloradas que ainda existem na degradação do DDT. NaOH foi, portanto, aumentado no meio reacional até que uma razão molar (NaOH / Cl-orgânico) de 2,0 mostrou um efeito positivo na razão de remoção do átomo de cloro. A Figura 25d mostra que em 1,5 h não há mais espécies cloradas no meio de reação. Quando maiores quantidades de NaOH foram adicionadas razão molar NaOH / Cl-orgânico de 2,5 NaOH, como visto na Figura 25e, nenhum efeito positivo foi observado e houve uma diminuição de 16% na eficiência de remoção do átomo de cloro (como visto na Figura 28f), quando comparado com a razão molar NaOH / Cl- orgânico de 2,0. A adição excessiva de NaOH pode bloquear os sítios ativos catalíticos, dificultando a adsorção e ativação de H<sub>2</sub> e DDT (MA et al., 2018). Na Figura 25f pode-se ver que a proporção de remoção do átomo de cloro de DDT é próxima a 100% em 1,5 h, quando NaOH é adicionado a uma proporção de 2,0. Portanto, verifica-se que DDT, DDD e DDE podem ser declorados rapidamente, formando DPM e DPE como produtos finais, menos tóxicos e persistentes no meio ambiente. A Figura 26 mostra os cromatogramas obtidos para a reação sem adição de NaOH e com adição de NaOH em razão molar igual a 2 em 1,5 h de reação.

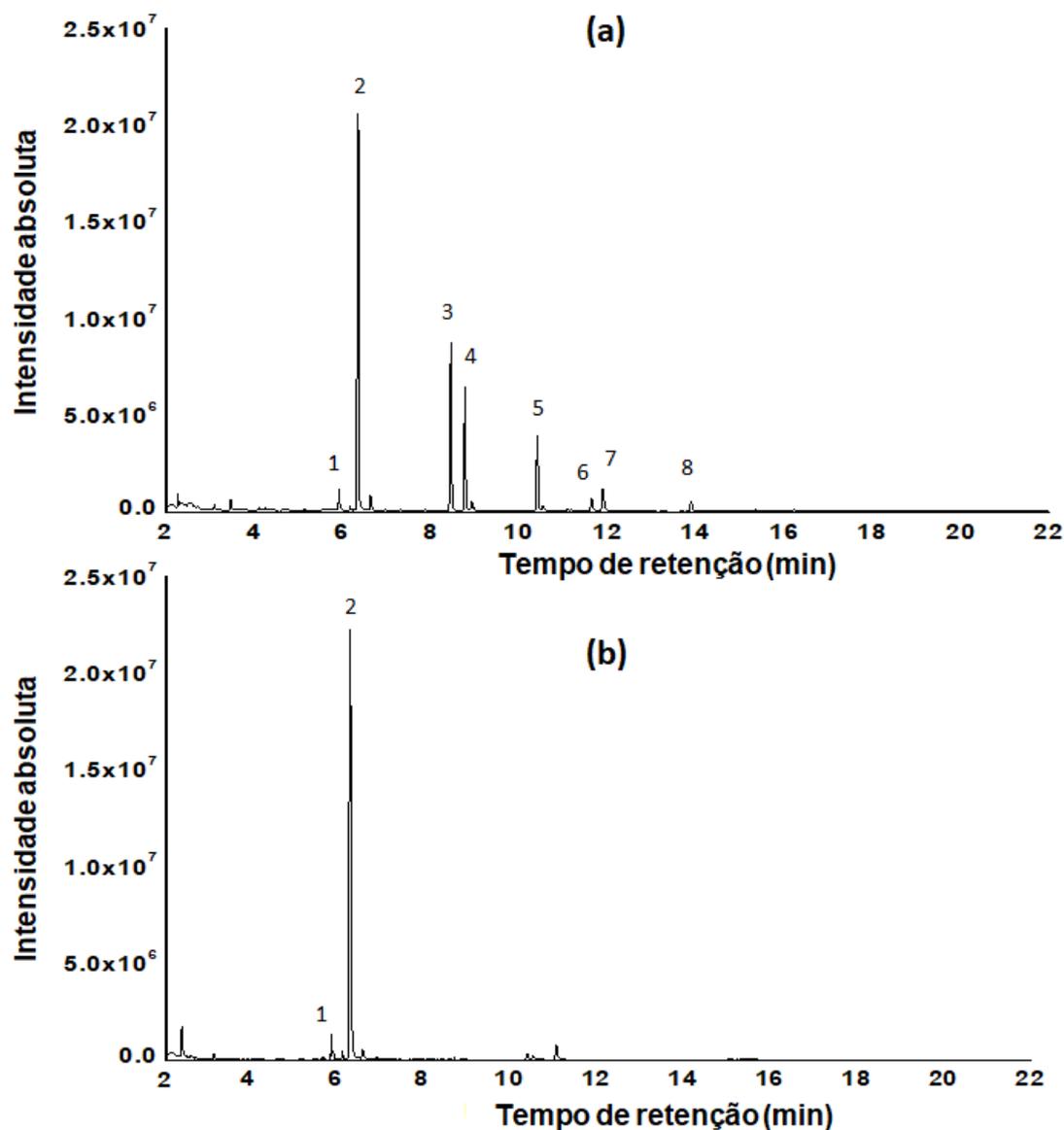


Figura 26 - Cromatogramas obtidos para a HDC de DDT pelo catalisador Au-on-Pd (a) sem adição de NaOH e (b) com adição de NaOH em razão molar igual a 2. Produtos de degradação presentes em 1,5 h de reação: 1 – DPM; 2- DPE; 3 – DPB; 4 – CPEB; 5 – CEDB; 6 – BCPM; 7 – BCPE; 8 – CCPB.

### 5.5. AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA PELOS CRITÉRIOS DE UMA ABORDAGEM VERDE E PERSPECTIVAS

Os Princípios da Química Verde são diretrizes que fornecem a estrutura para um planejamento sustentável. Dessa forma, buscamos aplicar sempre que possível seus conceitos no desenvolvimento da metodologia para degradação de DDT, desde a síntese

das nanopartículas utilizadas como catalisador da reação até o monitoramento da reação proposta.

Em uma perspectiva de química verde para síntese de NPs devem ser consideradas a utilização de estabilizantes e agentes redutores não tóxicos e seleção de solventes ambientalmente benignos (DUAN; WANG; LI, 2015; RAVEENDRAN; FU; WALLEN, 2003). Assim, a síntese das NPs de Pd foi realizada envolvendo PVP como estabilizante e ácido ascórbico como agente redutor não tóxicos, realizada em meio aquoso. Outro aspecto que atrai atenção considerável é o desenvolvimento de estratégias sintéticas verdes que superam os problemas de eficiência de aquecimento associados aos métodos convencionais (DUAN; WANG; LI, 2015). Apesar do sistema de aquecimento utilizado para a síntese da NP de Pd ser simples, houve a necessidade de aquecimento a 80 °C por 4 h. No entanto, temperaturas de 60 a 100 °C são consideradas em diversos sistemas de síntese de NP de Pd por vias verdes (GURUNATHAN et al., 2015; LEBASCHI; HEKMATI; VEISI, 2017; LIU et al., 2009; VEISI; RASHTIANI; BARJASTEH, 2016). Além disso, o tempo reacional necessário foi menor que em outros procedimentos classificados como verdes que utilizaram até 72 h para formação das NPs (GURUNATHAN et al., 2015; LIU et al., 2009; SATHISHKUMAR et al., 2009; YANG et al., 2010). Na etapa de separação das NPs do meio reacional, nesse trabalho foi necessário utilizar apenas acetona, assim como em outras rotas verdes (LEBASCHI; HEKMATI; VEISI, 2017; VEISI; RASHTIANI; BARJASTEH, 2016), que é um solvente preferível ao uso de solventes indesejáveis como hexano (LIU et al., 2009) observado na Figura 8b.

Para a síntese das NPs bimetálicas, um processo muito simples e rápido foi utilizado. O processo que consiste em apenas misturar a solução de NPs de Pd com a solução de sal do metal e borbulhar H<sub>2</sub> em temperatura ambiente por 30 – 60 min, utiliza H<sub>2</sub> como agente redutor. Devido à sua limpeza e redutibilidade, o H<sub>2</sub> é frequentemente usado como agente redutor para preparações de NPs em procedimentos laboratoriais (DEPLANCHE et al., 2012; ELIAS et al., 2020; PRETZER et al., 2013). No entanto, em muitos casos, seu perigo potencial de combustibilidade torna indesejável o seu uso como agente redutor, em realizações industriais. Dessa forma, há um grande desafio na síntese de NPs para reduzir e eliminar o uso de agentes redutores perigosos como o H<sub>2</sub> substituídos por alternativas ambientalmente viáveis (DUAN; WANG; LI, 2015).

A degradação de DDT proposta promovida pela reação de HDC apresenta vantagens que estão em acordo com conceitos da química verde. Essas vantagens incluem as condições de operação amenas necessárias (sistema opera em condições de pressão atmosférica pressão e temperatura ambiente), economizando energia e custos; operabilidade em um sistema fechado sem emissões tóxicas; além disso, a seletividade do processo pode ser controlada utilizando catalisador obtendo produtos menos perigosos que os organoclorados originais e gera produtos recicláveis. O uso de derivados difeniletano que é o produto principal da degradação de DDT e de seus metabólitos tem sido estudado para a síntese de novos termoplásticos (ROGULSKA, 2020), tornando interessante a sua reciclagem. A limitação da HDC que não atende aos conceitos da química verde, é que a maioria das reações catalíticas de HDC também envolve o  $H_2$  como agente redutor (ELIAS et al., 2020; PRETZER et al., 2013; XIE et al., 2015). Esforços precisam ser feitos para encontrar alternativas ambientalmente amigáveis, não perigosas e eficientes para sua substituição.

Muitas vezes, na química verde depara-se com o obstáculo da conversão de um produto antigo e tradicional em um novo produto "verde". O planejamento de um novo produto e processo muitas vezes não é fácil e muito caro, não há nenhuma alternativa conhecida eficiente, e também há uma falta de unidade no que é considerado seguro. Com o alto custo de implantação e a falta de informação, isso leva a uma carência de química verde onde ainda não há alternativa identificada para a utilização de matérias-primas químicas ou tecnologias alternativas para processos verdes (ABDUSSALAM-MOHAMMED; ALI; ERRAYES, 2020). No caso de  $H_2$  como agente redutor, fontes alternativas de hidrogênio já foram estudadas para HDC. Ácido fórmico, isopropanol e hidrazina foram investigados como redutores para a HDC catalisada por Pd de clorobenzeno em suspensão aquosa à temperatura ambiente. Porém, essa substituição não foi satisfatória em todas as faixas de pH do meio reacional (KOPINKE et al., 2004). Em outro trabalho, borohidreto de sódio foi utilizado para HDC de 1,2-dicloroetano por NPs de cobre (HUANG et al., 2011). Portanto, borohidreto de sódio é considerado perigoso para o meio ambiente devido sua toxicidade e ser corrosivo (DUAN; WANG; LI, 2015). Sistemas para obter  $H_2$  pela hidrólise de água tem a sua eficácia de tratamento grandemente inibida pela produção concomitante de  $O_2$ , mas um novo sistema de ânodo duplo proposto para melhorar essa eficiência mostrou ter potencial para HDC catalítica de Pd de hidrocarbonetos clorados (XIE et al., 2015).

Porém, um sistema como esse para fonte de H<sub>2</sub> ainda não é acessível e necessita de uma investigação de seu custo-benefício.

O método empregado para o monitoramento e avaliação da reação de degradação de DDT também foi planejado considerando aspectos da Química Analítica Verde. Para isso, a SPME foi utilizada na etapa da extração dos analitos. Dessa forma, integrou amostragem, pré-concentração e extração em uma única etapa e os analitos extraídos podem ser introduzidos diretamente no injetor do GC-MS, sem a utilização de solventes orgânicos.

Para avaliar o procedimento analítico proposto considerando cada um dos 12 princípios da Química Analítica Verde, a calculadora AGREE foi utilizada e o gráfico gerado pela avaliação está demonstrado na Figura 27. O resultado obtido para avaliação do quão verde é o método foi de 0,72 em uma escala de 0 a 1. Isso demonstra, que o método está na escala verde para avaliação realizada. Na avaliação 1, apesar de utilizarmos um tratamento de amostra que reduz número de etapas, o ideal para avaliação seria utilizar análises diretas, o que não seria possível nesse trabalho, pois as alíquotas do meio reacional necessitam de um preparo de amostra que extraia os analitos do meio aquoso, antes de serem analisadas no GC-MS. Em relação a avaliação 3, técnicas on-line ou in-line são desejadas, e na avaliação 5, apesar de usarmos um preparo de amostra miniaturizado, o ideal também seria automatizado. Dessa forma, não atendemos os requisitos das avaliações 3 e 5 pela limitação instrumental. A avaliação 9 pede-se que selecione a técnica mais intensiva de energia usada no método, e em nosso caso foi o uso do GC-MS que seu uso foi inevitável para a determinação dos produtos gerados na reação. Porém, o método proposto nesse trabalho mostrou ser ideal em relação a número de etapas do preparo de amostra, a não utilização de solventes e nenhum reagente tóxico, além de ser seguro para o analista e meio ambiente e utilizar uma quantidade pequena de amostra, gerando um volume baixo de resíduo. Fatores que são considerados chaves entre os princípios da química analítica verde (GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2013).

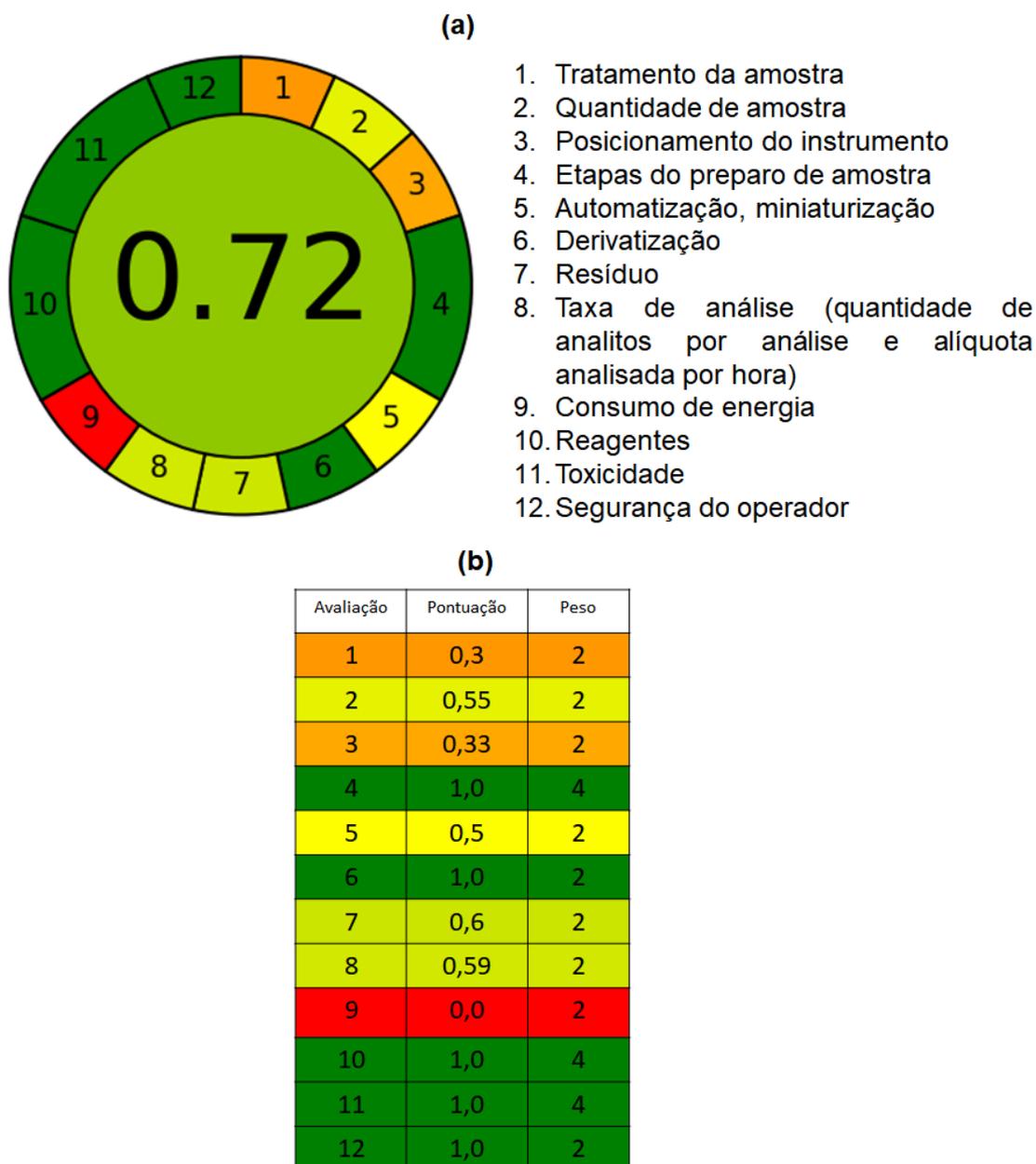


Figura 27 – Análise pelo sistema métrico AGREE (a) Gráfico gerado pela calculadora AGREE considerando cada um dos 12 princípios da Química Analítica Verde (b) Resumo do relatório com pontuação para cada avaliação

A condição ótima final para o metodologia de degradação de DDT definido neste trabalho está resumida na Tabela 8, juntamente com uma comparação com outros métodos de degradação publicados que usam diferentes metodologias otimizadas. Como pode ser visto, o presente trabalho apresenta um método simples para a degradação do DDT em água sob condições amenas que atinge uma decloração completa em um curto tempo de reação. Além disso, a instalação bem-sucedida em escala real de um reator de HDC usando gás  $H_2$  e Pd como catalisador para a destruição reductiva direta de

contaminantes clorados em águas subterrâneas na Alemanha pode ser operado por longos períodos de tempo com a eficiência mantida (SCHÜTH et al., 2004), demonstrando o grande potencial da aplicabilidade desse sistema. No entanto, mais estudos ainda precisam ser realizados para a reciclagem ou reaproveitamento das NPs. Também podemos destacar em relação aos outros trabalhos encontrados na literatura, que este trabalho utiliza um método sem solventes para monitorar a degradação. Assim, reduz o impacto negativo da análise química no meio ambiente, diminui os riscos e perigos para o analista e permite que os princípios do desenvolvimento sustentável sejam aplicados nas análises químicas.

Tabela 8 - Comparação de métodos de degradação de DDT em água usando nanopartículas e o método de monitoramento de suas reações

Catalisador de nanopartícula	Razão da massa de NP:DDT	Meio reacional	Condições reacionais	Decloração de DDT (%)	Método de monitoramento	Referências
Ni/Fe	50:100	Água – acetona (9:1, v/v) e atmosfera de N <sub>2</sub>	Temperatura ambiente e pH 10	90% em 4,0 h	LLE e GC-MS (4mL n-hexano por alíquota)	(TIAN et al., 2009)
nFVZ	30:3	Água e atmosfera de N <sub>2</sub>	Temperatura ambiente, pH 2 e mantida no escuro	99,2% em 4,0 h	LLE e GC/ECD (10 mL diclorometano + 0,5 mL hexano por alíquota)	(POURSABERI et al., 2012)
Pd/C	0,5: 10	Isopropanol - água (70:30, v/v) e atmosfera de H <sub>2</sub>	A 40 °C e 0,85 mmol NaOH adicionado	100% em 0,5 h	–	(MA et al., 2018)
Au-on-Pd	0,1: 1	Água e atmosfera de H <sub>2</sub>	A 25°C e 0,0282 mmol NaOH adicionado	100% em 1,5 h	SPME-GC-MS (livre de solvente)	Este trabalho

## 6. CONCLUSÃO

A metodologia verde proposta para a degradação de DDT em água e monitoramento dos produtos de degradação com uma técnica sem uso de solventes foi realizada com sucesso. A caracterização das NPs sintetizadas mostrou a forma, o tamanho e a valência dos metais nas superfícies das NPs antes e depois da reação. A comparação entre as NPs avaliadas mostrou que as NPs bimetálicas de Au-on-Pd foram mais eficientes para a degradação de DDT, DDD e DDE em 1 h de reação. A decloração completa foi alcançada, quando NaOH foi adicionado a uma proporção molar apropriada. O método SPME-GC-MS foi uma ferramenta valiosa, pois foi eficiente no monitoramento de como a concentração de DDT, DDD e DDE foi reduzida e quais subprodutos de degradação foram gerados. O principal produto de degradação (1,1'-difeniletano) não possui átomos de cloro em sua estrutura, resultando em um composto menos tóxico, menos persistente e com potencial reciclagem para sua reutilização. A metodologia proposta fornece uma estratégia prática, rápida e eficiente para a remediação ambiental de DDT, DDD e DDE em água em condições amenas usando NPs sintetizadas e monitorando a eficiência da reação de degradação sem o uso de solventes respeitando sempre que possível os critérios da Química Verde.

## REFERÊNCIAS

ABDUSSALAM-MOHAMMED, W.; ALI, A. Q.; ERRAYES, A. O. Chemical Methodologies Green Chemistry: Principles, Applications, and Disadvantages. **Chemical Methodologies**, v. 4, p. 408–423, 2020.

AIKEN, J. D.; FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: Their synthesis, characterization, and applications in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 145, p. 1-44, 8 set. 1999.

ALFONSI, K. et al. Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organisation. **Green Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 31–36, 3 jan. 2008.

AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A.; MANZOOR, U. A review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials. **Advances in Materials Science and Engineering**, p. 1-24 , 2014.

ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 301–312, 14 dez. 2010.

AOAC. **Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of Analysis: Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements.** AOAC Internacional: Maryland, 2016.

ARAMENDÍA, M. A. et al. Liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium-supported catalysts: Influence of HCl formation and NaOH addition. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 184, n. 1, p. 237–245, 2002.

ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M. Green Analytical Chemistry. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 6, p. 497–511, 1 jun. 2008.

AZEREDO, A. et al. DDT and its metabolites in breast milk from the Madeira River basin in the Amazon, Brazil. **Chemosphere**, v. 73, n. 1, p. S246–S251, 1 ago. 2008.

BALERNA, A. et al. EXAFS and XANES structural characterization of bimetallic AuPd vapor derived catalysts. **Journal of Physics Conference Series**, v. 430, n. 1, p. 4, 2013.

BAPTISTA NETO, J. A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. M. **Poluição Marinha.** Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

BILAL, M.; IQBAL, H. M. N.; BARCELÓ, D. Persistence of pesticides-based contaminants in the environment and their effective degradation using laccase-assisted biocatalytic systems. **Science of the Total Environment**, v. **695**, p. 133896, 10 dez. 2019.

BOUSSAHEL, R. et al. Determination of chlorinated pesticides in water by SPME/GC. **Water Research**, v. 36, n. 7, p. 1909–1911, 2002.

CAI, J. et al. Hollow fiber based liquid phase microextraction for the determination of organochlorine pesticides in ecological textiles by gas chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, v. 146, p. 375–380, 1 jan. 2016.

CARVALHO, D. F. P. et al. Determination of Environmental Exposure to DDT by Human Hair Analysis in Santos and São Vicente Estuary, São Paulo, Brazil. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 10, n. 4, 23 jun. 2018.

CASTRO-PUYANA, M.; MARINA, M. L.; PLAZA, M. Water as green extraction solvent: Principles and reasons for its use. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 5, p. 31–36, 2017.

CELIK, G. et al. Aqueous-phase hydrodechlorination of trichloroethylene over Pd-based swellable organically-modified silica (SOMS): Catalyst deactivation due to chloride anions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 239, p. 654–664, 30 dez. 2018.

CHAKRABORTY, I.; PRADEEP, T. Atomically Precise Clusters of Noble Metals: Emerging Link between Atoms and Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 12, 28 jun. 2017.

CHAPLIN, B. P. et al. Critical review of Pd-based catalytic treatment of priority contaminants in water. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 7, 3 abr. 2012.

CHAUDHURI, R. G.; PARIJA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373–2433, 28 dez. 2012.

CHEN, C.-H. et al. Architecture of Pd–Au Bimetallic Nanoparticles in Sodium Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate Reverse Micelles As Investigated by X-ray Absorption Spectroscopy. **ACS Nano**, v. 1, n. 2, p. 114–125, 1 set. 2007.

CHOI, E. KYOUNG et al. Formic acid as an alternative reducing agent for the catalytic

nitrate reduction in aqueous media. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 8, p. 1696–1702, 1 ago. 2013.

CID, A.; SIMAL-GANDARA, J. Synthesis, Characterization, and Potential Applications of Transition Metal Nanoparticles. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, p.1011–1032, 2020.

COLOMBO, A. et al. Degradation of toxic halogenated organic compounds by iron-containing mono-, bi-and tri-metallic particles in water. **Inorganica Chimica Acta**, v.431, p. 48 – 60, mar. 2015.

COOKSON, J. The preparation of palladium nanoparticles. **Platinum Metals Review**, v. 56, n. 2, p. 83 – 98, abr. 2012.

D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental - uma revisão. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 995 – 1002, 2002.

DANMENG, S. et al. Enhancement of oxyanion and diatrizoate reduction kinetics using selected azo dyes on Pd-based catalysts. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 5, p. 1773–1779, 1 mar. 2010.

DARKO, G.; AKOTO, O.; OPPONG, C. Persistent organochlorine pesticide residues in fish, sediments and water from Lake Bosomtwi, Ghana. **Chemosphere**, v. 72, n. 1, p. 21–24, 1 maio 2008.

DASH, P. et al. Rational Design of Supported PdAu Nanoparticle Catalysts from Structured Nanoparticle Precursors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 29, p. 12719–12730, 23 jul. 2009.

DEPLANCHE, K. et al. Microbial synthesis of core/shell gold/palladium nanoparticles for applications in green chemistry. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 9, n. 72, p. 1705–1712, 7 jul. 2012.

DEROUICHE, A. et al. Simultaneous analysis of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in water by headspace solid-phase microextraction with gas chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1138, n. 1, p. 231–243, 2007.

DO CARMO, S. N. et al. Determination of pesticides of different chemical classes in drinking water of the state of Santa Catarina (Brazil) using solid-phase microextraction coupled to chromatographic determinations. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 35, p. 43870–43883, 2020.

DONG, Z. et al. Ni@Pd core-shell nanoparticles modified fibrous silica nanospheres as highly efficient and recoverable catalyst for reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 372–380, 1 jan. 2015.

DUAN, H.; WANG, D.; LI, Y. Green chemistry for nanoparticle synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 16, p. 5778–5792, 21 ago. 2015.

EALIAS, A. M.; SARAVANAKUMAR, M. P. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v 263, dez. 2017.

EL-SHARNOUBY, O. et al. Aqueous-phase catalytic hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane over palladium nanoparticles (nPd) with residual borohydride from nPd synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 342, p. 281–292, 15 jun. 2018.

EL-TEMSAH, Y. S. et al. DDT degradation efficiency and ecotoxicological effects of two types of nano-sized zero-valent iron (nZVI) in water and soil. **Chemosphere**, v. 144, p. 2221–2228, 1 fev. 2016.

ELIAS, W. C. **Síntese e caracterização de nanocubos de Pd e Pd@In: investigação da sensibilidade à estrutura e composição em reações de homoacoplamento C-C do tipo Suzuki e redução de nitrato**. 2017. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemática, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

ELIAS, W. C. et al. Mechanism of a Suzuki-Type Homocoupling Reaction Catalyzed by Palladium Nanocubes. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 2, p. 1462–1469, 3 fev. 2017.

ELIAS, W. C. et al. Indium-decorated Pd nanocubes degrade nitrate anions rapidly. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 276, p. 119048, 5 nov. 2020.

ERADES, L. et al. Organometallic approach for platinum and palladium doping of tin and tin oxide nanoparticles: structural characterisation and gas sensor investigations. **New Journal of Chemistry**, v. 30, n. 7, p. 1026–1035, 2006.

FELDHEIM, D. L.; FOSS, C. A. **Metal nanoparticles : synthesis, characterization, and applications**. 1 ed. New York: Taylor & Francis, 2002.

FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 3, p. 845–910, 2008.

FERREIRA, C. P.; DE-OLIVEIRA, A. C. A. X.; PAUMGARTTEN, F. J. R. Serum Concentrations of DDT and DDE among Malaria Control Workers in the Amazon Region. **Journal of Occupational Health**, v. 53, n. 2, p. 115–122, 2011.

FERREIRA, V. B. et al. Residues of legacy organochlorine pesticides and DDT metabolites in highly consumed fish from the polluted Guanabara Bay, Brazil: distribution and assessment of human health risk. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 55, n. 1, p. 30–41, 2 jan. 2020.

FU, J. et al. Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: An overview. **Chemosphere**, v. 52, n. 9, p. 1411–1422, 1 set. 2003.

GAKUBA, E. et al. Partition distribution of selected organochlorine pesticides in water, sediment pore water and surface sediment from umngeni river, kwazulu-natal, south africa. **Water SA**, v. 44, n. 2, p. 232–249, 1 abr. 2018.

GALUSZKA, A. et al. Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 37, p. 61 - 72, 1 jul. 2012.

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; NAMIEŚNIK, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 50, p. 78-84 , 1 out. 2013.

GASPAR, F. W. et al. Prenatal DDT and DDE exposure and child IQ in the CHAMACOS cohort. **Environment International**, v. 85, p. 206–212, 1 dez. 2015.

GAUR, N.; NARASIMHULU, K.; PYDISETTY, Y. Recent advances in the bio-remediation of persistent organic pollutants and its effect on environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 1602 - 1631, 10 out. 2018.

GEBREKIDAN, A. et al. Pesticides Removal by Filtration over Cactus Pear Leaves: A Cheap and Natural Method for Small-Scale Water Purification in Semi-Arid Regions. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 41, n. 3, p. 235–243, 1 mar. 2013.

GILROY, K. D. et al. Bimetallic Nanocrystals: Syntheses, Properties, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 18, p. 10414–10472, 2016.

GIRARD, J. **Principles of environmental chemistry**. 2 ed. Sudbury, MA: Jones e Barllet Learning, 2013.

GURUNATHAN, S. et al. Green chemistry approach for synthesis of effective

anticancer palladium nanoparticles. **Molecules**, v. 20, n. 12, p. 22476–22498, 15 dez. 2015.

HOSSEINKHANI, B. et al. Assessment of catalytic dechlorination activity of suspended and immobilized bio-Pd NPs in different marine conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168–169, p. 62–67, 1 jun. 2015.

HUANG, B. et al. Surfactant-directed Pd-nanoparticle assemblies as efficient nanoreactors for water remediation. **EcoMat**, v. 2, n. 3, set. 2020.

HUANG, C. C. et al. Catalytic hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane using copper nanoparticles under reduction conditions of sodium borohydride. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, n. 9, p. 2406–2412, 30 set. 2011.

IBAMA. **Poluentes Orgânicos Persistentes (POPS)**. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/legislacao/legislacao-pops?view=default>>. Acesso em: 26 jan. 2021.

JADBABAEI, N. et al. Development of palladium-resin composites for catalytic hydrodechlorination of 4-chlorophenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 576–586, 15 maio 2017.

JALILI, V.; BARKHORDARI, A.; GHIASVAND, A. A comprehensive look at solid-phase microextraction technique: A review of reviews. **Microchemical Journal**, v. 152, p. 104319, 1 jan. 2020.

JARMAN, W. M.; BALLSCHMITER, K. From coal to DDT: The history of the development of the pesticide DDT from synthetic dyes till Silent Spring. **Endeavour**, v. 36, p. 131 – 142, 1 dez. 2012.

JEEVANANDAM, J. et al. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. **Beilstein J. Nanotechnol**, v. 9, p. 1050–1074, 2018.

JIMENEZ-GONZALEZ; C. Expanding GSK's Solvent Selection Guide-Application of Life Cycle Assessment to Enhance Solvent Selections. **Clean Technol. Environ. Policy**, v. 7, p. 42–50, 2005.

JONES, K. C.; DE VOOGT, P. Persistent organic pollutants (POPs): State of the science. **Environmental Pollution**, v. 100, p. 209 – 221, , 1 jan. 1999.

KAPAKLIS, V. et al. Near-edge x-ray absorption fine-structure fingerprints of bulk-amorphous and nanostructured Pd-based alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 44319, 15 ago. 2005.

KATAOKA, H.; LORD, H. L.; PAWLISZYN, J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 880, n. 35 - 62, 2 jun. 2000.

KEANE, M. A. Supported Transition Metal Catalysts for Hydrodechlorination Reactions. **ChemCatChem**, v. 3, n. 5, p. 800–821, 9 maio 2011.

KENESSOV, B. et al. Perspectives and challenges of on-site quantification of organic pollutants in soils using solid-phase microextraction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 85, p. 111-122, 1 dez. 2016.

KENNY, J. D. et al. Pesticide removal through wastewater and advanced treatment: Full-scale sampling and bench-scale testing. **Water Science and Technology**, v. 77, n. 3, p. 739–747, 1 fev. 2018.

KNEZ et al. Industrial applications of supercritical fluids: A review. **Energy**, v. 77, p. 235–243, 1 dez. 2014.

KNEZ, Ž. et al. Are supercritical fluids solvents for the future? **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 141, p. 107532, 1 jul. 2019.

KOEL, M.; KALJURAND, M. Application of the principles of green chemistry in analytical chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 78, n. 11, p. 1993–2002, 1 nov. 2006.

KOKOSA, J. M.; PRZYJAZNY, A.; JEANNOT, M. **Solvent Microextraction: Theory and Practice**. 1 ed. New Jersey: Wiley, 2009.

KOPINKE, F. D. et al. Alternative sources of hydrogen for hydrodechlorination of chlorinated organic compounds in water on Pd catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 271, n. 1–2, p. 119–128, 10 set. 2004.

LAILSON-BRITO, J. et al. High organochlorine accumulation in blubber of Guiana dolphin, *Sotalia guianensis*, from Brazilian coast and its use to establish geographical differences among populations. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 5, p. 1800–1808, 1 maio 2010.

LAMBERT, S. et al. Determination of surface composition of alloy nanoparticles and relationships with catalytic activity in Pd–Cu/SiO<sub>2</sub> cogelled xerogel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 270, p. 201–208, 2004.

LEBASCHI, S.; HEKMATI, M.; VEISI, H. Green synthesis of palladium nanoparticles mediated by black tea leaves (*Camellia sinensis*) extract: Catalytic activity in the reduction of 4-nitrophenol and Suzuki-Miyaura coupling reaction under ligand-free conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 485, p. 223–231, 1 jan. 2017.

LEI, Y. et al. Resolving Precursor Deligation, Surface Species Evolution, and Nanoparticle Nucleation during Palladium Atomic Layer Deposition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 21, p. 11141–11148, 30 maio 2013.

LESO, V.; IAVICOLI, I. Palladium Nanoparticles: Toxicological Effects and Potential Implications for Occupational Risk Assessment. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 503, p. 1-19, 2018.

LIU, F.; TIAN, H.; HE, J. Adsorptive performance and catalytic activity of superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> core-shell microspheres towards DDT. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 419, p. 68–72, 1 abr. 2014.

LIU, J. et al. Precise seed-mediated growth and size-controlled synthesis of palladium nanoparticles using a green chemistry approach. **Langmuir**, v. 25, n. 12, p. 7116–7128, 16 jun. 2009.

LIU, S. et al. Understanding Hydrodechlorination of Chloromethanes. Past and Future of the Technology. **Catalysts**, v. 10, n. 12, p. 1462, 14 dez. 2020.

LÜDERWALD, S. et al. Palladium Nanoparticles: Is There a Risk for Aquatic Ecosystems?. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 97, p. 153–158, 2016.

LUO, S. et al. Perspectives on palladium-based nanomaterials: green synthesis, ecotoxicity, and risk assessment. **Environmental Science: Nano**, v. 8, p. 20, 2021.

MA, X. et al. New insights into the effect of base on the dechlorination of DDT in isopropanol-water over Pd/C catalyst under mild conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 351, p. 756–765, 1 nov. 2018.

MACASKIE, L. E. et al. Use of *Desulfovibrio* and *Escherichia coli* Pd-nanocatalysts in reduction of Cr(VI) and hydrogenolytic dehalogenation of polychlorinated biphenyls and used transformer oil. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 87, n. 10, p. 1430–1435, 1 out. 2012.

MACKENZIE, K.; FRENZEL, H.; KOPINKE, F.-D. Hydrodehalogenation of halogenated hydrocarbons in water with Pd catalysts: Reaction rates and surface competition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, n. 3–4, p. 161–167, 31 mar.

2006.

MAGALHÃES, C. A. et al. PCBs, PBDEs and organochlorine pesticides in crabs *Hepatus pudibundus* and *Callinectes danae* from Santos Bay, State of São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 3, p. 662–667, 1 mar. 2012.

MALLAKPOUR, S.; DINARI, M. Ionic liquids as green solvents: Progress and prospects. In: **Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids**. [s.l.] Springer Netherlands, 2012. p. 1–32.

MARX, S.; BAIKER, A. Beneficial Interaction of Gold and Palladium in Bimetallic Catalysts for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 15, p. 6191–6201, 16 abr. 2009.

MAZHAR, T.; SINGH TOMAR, R.; SHRIVASTAVA, V. Green synthesis of bimetallic nanoparticles and its applications: A review. **Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, v. 9, n. 2 p. 102-110, 2017.

MEGHARAJ, M. et al. Effects of long-term contamination of DDT on soil microflora with special reference to soil algae and algal transformation of DDT. **Environmental Pollution**, v. 109, n. 1, p. 35–42, 1 jul. 2000.

MONTONE, R. C. In: **IOUSP: Poluentes Orgânicos Persistentes**. Disponível em: <<http://www.io.usp.br/index.php/oceanos/textos/antartida/31-portugues/publicacoes/series-divulgacao/poluicao/812-poluentes-organicos-persistentes.html>>. Acesso em: 27 jan. 2021.

NASCIMENTO, M. A. et al. Sulfentrazone dechlorination by iron-nickel bimetallic nanoparticles. **Environmental Pollution**, v. 211, p. 406–413, 1 abr. 2016.

NILSSON, J. et al. First principles calculations of palladium nanoparticle XANES spectra. **Topics in Catalysis**, v. 60, p. 283–288, 2017.

NOWAK, P. M.; KOŚCIELNIAK, P. What color is your method? adaptation of the rgb additive color model to analytical method evaluation. **Analytical Chemistry**, v. 91, n. 16, p. 10343–10352, 20 ago. 2019.

NOWAK, P. M.; WIETECZA-POSŁUSZNY, R.; PAWLISZYN, J. White Analytical Chemistry: An approach to reconcile the principles of Green Analytical Chemistry and functionality. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 138, p. 116223, 1 maio 2021.

NUTT, M. O. et al. Improved Pd-on-Au bimetallic nanoparticle catalysts for aqueous-phase trichloroethene hydrodechlorination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, n. 1, p. 115–125, 2006.

OZCAN, S. Viable and Rapid Determination of Organochlorine Pesticides in Water. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 38, n. 5–6, p. 457–465, 1 jul. 2010.

PANG, W.; GAO, N.; XIA, S. Removal of DDT in drinking water using nanofiltration process. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 553–556, 15 jan. 2010.

PATIL, P. D. Nanotechnology-A Tiny Possible Solution to the Global Water Crisis? **International Journal of Applied Nanotechnology**, v. 3, n. 1, 2017.

PAWLISZYN, J. Theory of Solid-Phase Microextraction. In: **Handbook of Solid Phase Microextraction**. [s.l.] Elsevier Inc., 2012. p. 13–59.

PENA-PEREIRA, F.; WOJNOWSKI, W.; TOBISZEWSKI, M. AGREE - Analytical GREENness Metric Approach and Software. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 14, p. 10076–10082, 21 jul. 2020.

PHAM, V. L.; KIM, D. G.; KO, S. O. Oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline by Cu@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanoparticles. **Science of the Total Environment**, v. 631–632, p. 608–618, 1 ago. 2018.

PIECHOCKI, W.; GRYGLEWICZ, G.; GRYGLEWICZ, S. Hydrodechlorination of DDT and chloroalkanes over carbon-supported Ni-Mo catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2–3, p. 1397–1402, 3 abr. 2009.

PIRES VALENTE, A. L.; AUGUSTO, F. SPME, Solid phase micro-extraction. **Quimica Nova**, v. 23, n. 4, p. 523–530, 2000.

PIRI-MOGHADAM, H.; AHMADI, F.; PAWLISZYN, J. A critical review of solid phase microextraction for analysis of water samples. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 85, p. 133–143, 1 dez. 2016.

PŁOTKA-WASYLKA, J. et al. Miniaturized solid-phase extraction techniques. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 73, p. 19 – 38, 1 nov. 2015.

PŁOTKA-WASYLKA, J. A new tool for the evaluation of the analytical procedure: Green Analytical Procedure Index. **Talanta**, v. 181, p. 204–209, 1 maio 2018.

POLTE, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles - a new perspective. **CrystEngComm**, v. 17, n. 36, p. 6809–6830, 22 jun. 2015.

POURSABERI, T. et al. Application of Nanoscale Zero-Valent Iron in the Remediation of DDT from Contaminated Water. **Chemical Science Transactions**, v. 1, n. 3, p. 658–668, 25 ago. 2012.

PRETZER, L. A. et al. Hydrodechlorination catalysis of Pd-on-Au nanoparticles varies with particle size. **Journal of Catalysis**, v. 298, p. 206–217, 1 fev. 2013.

PURNOMO, A. S. et al. Basic studies and applications on bioremediation of DDT: A review. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 65, p. 921 – 930, 1 out. 2011.

RANI, K.; DHANIA, G. Bioremediation and Biodegradation of Pesticide from Contaminated Soil and Water - A Novel Approach. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 3, n. 10, p. 23–33, 2014.

RANI, M.; SHANKER, U.; JASSAL, V. Recent strategies for removal and degradation of persistent and toxic organochlorine pesticides using nanoparticles: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 208 - 222, 1 abr. 2017.

RAVEENDRAN, P.; FU, J.; WALLEN, S. L. Completely “Green” Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 46, p. 13940–13941, 19 nov. 2003.

RAWTANI, D. et al. Nanotechnology-based recent approaches for sensing and remediation of pesticides. **Journal of Environmental Management**, v. 206, n.749-762, 15 jan. 2018.

REYES-GARCÉS, N. et al. Advances in Solid Phase Microextraction and Perspective on Future Directions. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 1, p. 302-360, 2 jan. 2018.

RICKING, M.; SCHWARZBAUER, J. DDT isomers and metabolites in the environment: an overview. **Environmental Chemistry Letters**, v. 10, n. 4, p. 317–323, 2012.

RIGÉT, F. et al. Temporal trends of persistent organic pollutants in Arctic marine and freshwater biota. **Science of the Total Environment**, v. 649, n. August 2018, p. 99–110, 2019.

ROCHLIN, I. et al. Anthropogenic impacts on mosquito populations in North America over the past century. **Nature Communications**, v. 7, n. 1, p. 1–14, 6 dez. 2016.

RODRIGUES, A. O. et al. Assessment of DDT and Metabolites in Soil and Sediment of Potentially Contaminated Areas of Belém, Amazon Region, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 99, n. 1, p. 125–130, 1 jul. 2017.

ROGULSKA, M. New thermoplastic poly(carbonate-urethane)s based on diphenylethane-derivative chain extenders—the effect of chain extender structure on thermal and mechanical properties. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, n. 5, p. 3107–3121, 1 mar. 2020.

SAN ROMÁN, I. et al. Relevance study of bare and coated zero valent iron nanoparticles for lindane degradation from its by-product monitorization. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1324–1332, 1 out. 2013.

SAN ROMÁN, I. et al. Effect of coating on the environmental applications of zero valent iron nanoparticles: the lindane case. **Science of the Total Environment**, v. 565, p. 795–803, 15 set. 2016.

SATHISHKUMAR, M. et al. Phyto-crystallization of palladium through reduction process using Cinnamom zeylanicum bark extract. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 400–404, 15 nov. 2009.

SCHÜTH, C. et al. Field application of a tailored catalyst for hydrodechlorinating chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 52, n. 3, p. 197–203, 28 set. 2004.

SERESHTI, H. et al. Nanosorbent-based solid phase microextraction techniques for the monitoring of emerging organic contaminants in water and wastewater samples. **Microchimica Acta**, v. 187, n. 9, p. 541, 2020.

SHELDON, R. A. Fundamentals of green chemistry: Efficiency in reaction design. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 4, p. 1437–1451, 30 jan. 2012.

SILVA, V. D. et al. Asymmetric reduction of (4S)-(+)-carvone catalyzed by baker's yeast: A green method for monitoring the conversion based on liquid-liquid-liquid microextraction with polypropylene hollow fiber membranes. **Process Biochemistry**, v. 48, n. 8, p. 1159–1165, 1 ago. 2013.

SIMON, M. O.; LI, C. J. Green chemistry oriented organic synthesis in water. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 4, p. 1415–1427, 30 jan. 2012.

SOHN, H. et al. Hydrodechlorination of trichloroethylene over Pd supported on swellable organically-modified silica (SOMS). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 641–653, 1 abr. 2017.

SOUZA-SILVA, É. A. et al. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices I. Environmental analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 224 - 235, 1 set. 2015.

Stockholm Convention. **All POPs listed in the Stockholm Convention**. Disponível em: <<http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx>>. Acesso em: 26 jan. 2021.

TANG, S. L. Y.; SMITH, R. L.; POLIAKOFF, M. Principles of green chemistry: Productively. **Green Chemistry**, v. 7, p. 761 – 762, 2005.

TEÓFILO PIGNATI, M. et al. Levels of organochlorine pesticides in Amazon turtle (*Podocnemis unifilis*) in the Xingu River, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 53, n. 12, p. 810–816, 2 dez. 2018.

TIAN, H. et al. Effect of pH on DDT degradation in aqueous solution using bimetallic Ni/Fe nanoparticles. **Separation and Purification Technology**, v. 66, n. 1, p. 84–89, 7 abr. 2009.

TIAN, H.; LIU, F.; HE, J. Multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>-Fe core-shell microspheres for highly efficient removal of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane (DDT) from aqueous media. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 431, p. 90–96, 1 out. 2014.

TOBISZEWSKI, M. Metrics for green analytical chemistry. **Analytical Methods**, v. 8, p. 2993-2999, 21 abr. 2016.

TOBISZEWSKI, M.; MECHLINSKA, A.; NAMIE, J. Green analytical chemistry— theory and practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 8, p. 2869–2878, 22 jul. 2010.

TROMP, M. et al. Probing the Molecular Orbitals and Charge Redistribution in Organometallic (PP)Pd(XX) Complexes. A Pd K-Edge XANES Study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 2, p. 777–789, 1 jan. 2005.

TSUNOYAMA, H. et al. Size-specific catalytic activity of polymer-stabilized gold nanoclusters for aerobic alcohol oxidation in water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 26, p. 9374–9375, 6 jul. 2005.

UKISU, Y. Complete dechlorination of DDT and its metabolites in an alcohol mixture using NaOH and Pd/C catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 287–292, 2008.

ULUCAN-ALTUNTAS, K.; DEBIK, E. Dechlorination of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) by Fe/Pd bimetallic nanoparticles: Comparison with nZVI, degradation mechanism, and pathways. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 14, n. 1, p. 1–13, 1 fev. 2020.

UMER, A. et al. A green method for the synthesis of copper nanoparticles using l-ascorbic acid. **Revista Materia**, v. 19, n. 3, p. 197–203, 1 jul. 2014.

VANDA, H. et al. Green solvents from ionic liquids and deep eutectic solvents to natural deep eutectic solvents. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 6, p. 628–638, 1 jun. 2018.

VEISI, H.; RASHTIANI, A.; BARJASTEH, V. Biosynthesis of palladium nanoparticles using *Rosa canina* fruit extract and their use as a heterogeneous and recyclable catalyst for Suzuki-Miyaura coupling reactions in water. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 30, n. 4, p. 231–235, 1 abr. 2016.

VÖRÖSMARTY, C. J. et al. Global threats to human water security and river biodiversity. **Nature**, v. 467, n. 7315, p. 555–561, 30 set. 2010.

WANG, X. et al. In situ synthesis of Au–Pd bimetallic nanoparticles on amine-functionalized SiO<sub>2</sub> for the aqueous-phase hydrodechlorination of chlorobenzene. **RSC Advances**, v. 4, n. 89, p. 48254–48259, 2014.

WANG, X. et al. Determination of pesticides and their degradation products in water samples by solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 149, p. 104013, 1 set. 2019.

WANG, X.; SUN, D.; YAO, T. Climate change and global cycling of persistent organic pollutants: A critical review. **Science China Earth Sciences**, v. 59, n. 10, p. 1899–1911, 2016.

WILTSCHKA, K. et al. Hydrodechlorination of hexachlorobenzene in a miniaturized nano-Pd(0) reaction system combined with the simultaneous extraction of all dechlorination products. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 275, 15 out. 2020.

WONG, M. S. et al. Cleaner water using bimetallic nanoparticle catalysts. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 2, p. 158–166, 1 fev. 2009.

WU, C.; MOSHER, B. P.; ZENG, T. One-step green route to narrowly dispersed copper nanocrystals. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 8, n. 6, p. 965–969, 2006.

XIE, S. et al. Pd-catalytic hydrodechlorination of chlorinated hydrocarbons in groundwater using H<sub>2</sub> produced by a dual-anode system. **Water Research**, v. 86, p. 74–81, 1 dez. 2015.

XING, Y.-N. et al. Detection of DDT and its metabolites in two estuaries of South China using a SPME-based device: First report of p,p'-DDMU in water column. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 4, p. 1382–1387, 2009.

XU, J. et al. Application of in vivo solid-phase microextraction in environmental analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 85, p. 26-35, 1 dez. 2016.

XU, W.; WANG, X.; CAI, Z. Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 790, p. 1–13, 2013.

YANG, X. et al. Green synthesis of palladium nanoparticles using broth of *Cinnamomum camphora* leaf. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, n. 5, p. 1589–1598, 19 jun. 2010.

YE, T. et al. Pd Nanoparticle Catalysts Supported on Nitrogen-Functionalized Activated Carbon for Oxyanion Hydrogenation and Water Purification. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 12, p. 6580–6586, 28 dez. 2018.

YIN, S. et al. Organochlorine pesticides exposure may disturb homocysteine metabolism in pregnant women. **Science of the Total Environment**, v. 708, p. 135146, 15 mar. 2020.

YOUSSEF, L. et al. Occurrence and levels of pesticides in South Lebanon water. **Chemical Speciation & Bioavailability**, v. 27, n. 2, p. 62–70, 3 abr. 2015.

ZANGADE, S.; PATIL, P. A Review on Solvent-free Methods in Organic Synthesis. **Current Organic Chemistry**, v. 23, n. 21, p. 2295–2318, 3 jan. 2020.

ZHANG, J. Z.; NOGUEZ, C. Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. **Plasmonics**, v. 3, n. 4, p. 127–150, 23 dez. 2008.

ZHANG, Z. et al. Insight into the size effect of Pd nanoparticles on the catalytic reduction of nitrite in water over Pd/C catalysts. **Environmental Science: Nano**, v. 7, n. 7, p. 2117–2129, 1 jul. 2020.

ZHENG, G.; SELVAM, A.; WONG, J. W. C. Oil-in-water microemulsions enhance the biodegradation of DDT by *Phanerochaete chrysosporium*. **Bioresource Technology**, v. 126, p. 397–403, 1 dez. 2012.

ZHI, H.; ZHAO, Z.; ZHANG, L. The fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in water from Poyang Lake, the largest freshwater lake in China. **Chemosphere**, v. 119, p. 1134–1140, 1 jan. 2015.

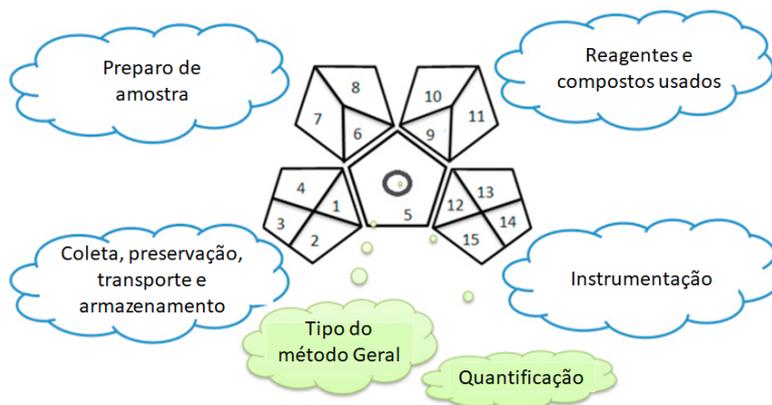
## ANEXOS

ANEXO A – Os doze princípios da Química Verde. Adaptado de ANASTAS; EGHBALI (2010)

- 1. Prevenção.** Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou "limpá-lo" após sua geração.
- 2. Economia de Átomos.** Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final.
- 3. Síntese de Produtos Menos Perigosos.** Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.
- 4. Desenho de Produtos Seguros.** Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.
- 5. Solventes e Auxiliares mais Seguros.** O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.
- 6. Busca pela Eficiência de Energia.** A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.
- 7. Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima.** Sempre que técnica- e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não-renováveis.
- 8. Evitar a Formação de Derivados.** A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
- 9. Catálise.** Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos.
- 10. Desenho para a Degradação.** Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.
- 11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição.** Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.
- 12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes.** As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

ANEXO B – Ferramenta GAPI – (a) Pictograma para classificar cada etapa de um procedimento analítico preenchendo de 1 a 15 nas cores verde, amarelo e vermelho; (b) Descrição dos parâmetros do Índice de Procedimento Analítico de acordo com seus níveis de impacto ambiental (PŁOTKA-WASYLKA, 2018)

(a)



(b)

Categoria	Verde	Amarelo	Vermelho
<b>Preparo de amostra</b>			
Coleta (1)	In-line	On-line ou at-line	Off-line
Preservação (2)	Nenhum	Químico ou físico	Físico-químico
Transporte (3)	Nenhum	Necessário	-
Armazenamento (4)	Nenhum	Condições normais	Condições especiais
Método: direto ou indireto (5)	Sem preparo de amostra	Procedimento simples (filtração)	Extração necessária
Escala de extração (6)	Nanoextração	microextração	Macroextração
Solventes/reagentes usados (7)	Livre de solventes	Uso de solventes ou reagentes verdes	Uso de solventes ou reagentes não verdes
Tratamentos adicionais (8)	Nenhum	Tratamento simples (clean up ou remoção de solventes)	Tratamentos avançados (derivatização ou mineralização)
<b>Reagentes e solventes</b>			
Quantidade (9)	< 10 mL (g)	10 – 100 mL (g)	>100 mL (g)
Risco à saúde (10)	Levemente tóxico ou irritante; escala de risco à saúde NFPA = 0 ou 1	Moderadamente tóxico; NFPA = 2 ou 3.	Lesões graves na exposição de curto prazo; NFPA = 4.
Risco à segurança (11)	Pontuação de inflamabilidade ou instabilidade NFPA de 0 ou 1. Sem perigos especiais.	Pontuação de inflamabilidade ou instabilidade NFPA de 2 ou 3, ou um perigo especial é usado.	Inflamabilidade NFPA ou pontuação de instabilidade de 4
<b>Instrumentação</b>			
Energia (12)	≤ 0,1 kWh por amostra	≤ 1,5 kWh por amostra	> 1,5 kWh por amostra
Risco ocupacional (13)	Processo analítico hermético	-	Emissão de vapores para a atmosfera
Resíduo (14)	< 1 mL (g)	1-10 mL (g)	> 10 mL (g)
Tratamento de resíduo (15)	Reciclagem	Passivação ou degradação	Sem tratamento
<b>Marca de quantificação</b>			
Círculo no meio do GAPI: Procedimento qualitativo e quantitativo			
Sem círculo no meio do GAPI: Procedimento apenas qualitativo			

ANEXO C - Conceito da Química Analítica Branca. (a) Os 12 Princípios da Química Analítica Branca, (b) Representação esquemática do conceito da Química analítica branca que envolve aspectos ambientais, analíticos e práticos (NOWAK; WIETECH-POSŁUSZNY; PAWLISZYN, 2021)

(a)

1. **Âmbito de aplicação.** Os métodos analíticos devem ter a mais ampla faixa de aplicabilidade possível expressa no número de analitos determinados simultaneamente, faixa de linearidade das determinações, compatibilidade com vários tipos de amostras e resistência à presença de potenciais interferências.
2. **LD e LQ.** Os métodos analíticos devem ter os limites de detecção (LD) e quantificação mais baixos possíveis (LQ).
3. **Precisão.** Os métodos analíticos devem ser caracterizados pela melhor precisão possível expressa na repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados.
4. **Exatidão.** Os métodos analíticos devem ser exatos tanto quanto possível (erro relativo mínimo de determinações e recuperação o mais próximo possível de 100%).

1. **Toxicidade de reagentes.** Os métodos analíticos devem ser caracterizados pela menor toxicidade possível dos reagentes usados e a proporção máxima de reagentes e materiais biodegradáveis / renováveis.
2. **Número e quantidades de reagentes e resíduos.** Os métodos analíticos devem ser caracterizados pelo menor consumo possível de reagentes e produção de resíduos (independentemente de quão tóxicos sejam).
3. **Energia e outros meios.** Os métodos analíticos devem ser caracterizados pelo menor consumo possível de eletricidade e outras utilidades. Métodos no local, automatizados e de alto rendimento são preferidos para economizar energia.
4. **Impactos diretos.** O uso de métodos analíticos não deve afetar diretamente humanos, animais e a naturalidade genética. A exposição de humanos (pessoal) a fatores de riscos e o uso de animais e / ou modificações genéticas devem ser evitados

1. **Eficiência dos custos.** Os métodos analíticos devem ser tão econômicos quanto possível (onde o custo total da análise deve levar em consideração os instrumentos, materiais, meios e pessoal).
2. **Eficiência de tempo.** Os métodos analíticos devem ser caracterizados pela maior eficiência de tempo possível (o menor tempo total de análise, incluindo o desenvolvimento do método e todos os estágios do fluxo de trabalho analítico).
3. **Requisitos.** Os métodos analíticos devem ser caracterizados pelos requisitos práticos mínimos, incluindo a quantidade de amostra usada, acesso a equipamentos avançados, qualificação do pessoal e infraestrutura laboratorial.
4. **Simplicidade operacional.** Os métodos analíticos devem ser caracterizados pelo mais alto nível possível de miniaturização, integração, automação (métodos on-line) e portabilidade (medições no local).

(b)



## APÊNDICES

### APÊNDICE A - ATIVIDADES REALIZADAS NO PERÍODO DO DOUTORADO (2017 A 2021)

- Produção científica

CORAZZA, GABRIELA; MERIB, JOSIAS; DO CARMO, SÂNGELA; MENDES, LEILA; CARASEK, EDUARDO. Assessment of a Fully Optimized DPX-Based Procedure for the Multiclass Determination of Pesticides in Drinking Water Using High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection. **JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY**, v. 30, p. 1211, 2019.

MORELLI, DIOGO CHEREM; MENDES, LEILA DORÁCIO; CARASEK, EDUARDO; SANTOS MADUREIRA, LUIZ AUGUSTO. Ultrasound-assisted and disposable pipette extraction for the determination of faecal contaminants in sediment samples by GC-MS. **INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ANALYTICAL CHEMISTRY**, v. 100, p. 1-12, 2020.

DO CARMO, SÂNGELA NASCIMENTO; MENDES, LEILA DORÁCIO; CORAZZA, GABRIELA; COMELLI, HELOÍSA; MERIB, JOSIAS; CARASEK, EDUARDO. Determination of pesticides of different chemical classes in drinking water of the state of Santa Catarina (Brazil) using solid-phase microextraction coupled to chromatographic determinations. **ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH**, v. 24, p. 1, 2020.

MENDES, LEILA DORÁCIO; BERNARDI, G.; ELIAS, W. C.; OLIVEIRA, D. C.; Domingos, J. B.; CARASEK, EDUARDO. A green approach to DDT degradation and metabolite monitoring in water comparing the hydrodechlorination efficiency of Pd, Au-on-Pd and Cu-on-Pd nanoparticle catalysis. **SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT**, v. 760, p. 143403, 2021.

- Trabalhos completos publicados em anais de congressos

COMELLI, H. C; MENDES, L. D; DA SILVA, A. C; DO CARMO, S. N; CARASEK, E. Determinação de agrotóxicos em amostras de água potável usando SPME-GC-MS. SBQ Sul- XXIV Encontro de Química da Região Sul, Florianópolis, 2017.

CORAZZA, G.; MERIB, J; DO CARMO, S. N; MENDES, L.D.; CARASEK, E. Assessment of a DPX-based procedure for the multiclass determination of pesticides in drinking water. COLACRO XVII - Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas e Simpósio Nacional de Cromatografia, Aracaju, 2019.

MENDES, L.D; BERNARDI, G; ELIAS, W. C; DOMINGOS, J. B; CARASEK, E. Solid phase microextraction and GC-MS applied to the degradation study of DDT and its metabolites (DDD and DDE) catalyzed by bimetallic nanoparticles". LASEAC - XIV Latin American Symposium on Environmental Analytical Chemistry, Bento Gonçalves, 2019.