Dawany Dionisio

Efeito interferente de compostos orgânicos no tratamento de efluentes sintéticos, contendo metil parabeno, por processos eletroquímicos

Efecto de interferencia de compuestos orgánicos en el tratamiento de efluentes sintéticos, que contienen metilparabeno, por procesos electroquímicos

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências – Programa de Química (área de concentração: Físico-Química). Memoria presentada a la Universidad de Castilla-La Mancha para optar al grado de Doctor por la Universidad de Castilla-La Mancha – Programa de Ingeniería Química y Ambiental (Mención Doctorado Internacional).

Orientadores: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo
Prof. Dr. Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo

São Carlos, SP
2019

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo por confiar em mim e no meu trabalho, pela orientação e paciência, pelo apoio incondicional e acolhimento paternal durante os últimos 10 anos.

Da mesma forma, ao Prof. Dr. Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo, da Universidad Castilla-La Mancha, pelas oportunidades oferecidas, por ter me recebido de forma tão acolhedora, por sua orientação e paciência, seus ensinamentos e exemplo como profissional.

Um agradecimento especial à professora Cristina Sáez da Univerdidad Castilla-La Mancha pela atenção, pelas discussões científicas e participação efetiva neste trabalho.

À FAPESP pelas bolsas concedidas no país e no exterior (processos Nº 2016/04825-2 e Nº 2016/19662-1) e à CAPES pela bolsa concedida no início do desenvolvimento do projeto.

Ao apoio financeiro do Governo Espanhol e da União Europeia pelo *MINECO Project Sustertech4CH* (CTM2016-76197-R).

Agradeço também, ao Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo pelas discussões científicas e pela disponibilização de infraestrutura para análises de carbono orgânico.

Aos técnicos: Vania Cardoso Fernandes (Grupo de Cristalografia, IQSC), Dr. Guilherme Miola Titato (Grupo de Cromatografia, IQSC) e Me. Eulalia Valverde (Universidad de Castilla-La Mancha) pelas análises realizadas.

À Prof. Dra. Ana Maria de Guzzi Plepis e à Dra. Virginia da Conceição Amaro Martins pela infraestrutura e ajuda nos procedimentos de centrifugação.

Ao Prof. Dr. Sérgio Antonio Spinola Machado e ao técnico João Tiengo pela ajuda e disponibilização de equipamento de ultrassom.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Bender Burtoloso pelo auxílio na proposta mecanística de degradação.

Um agradecimento mais que especial ao técnico e amigo Douglas Waychi Miwa e ao Lucas H. E. dos Santos por toda ajuda no laboratório, discussões científicas, amizade e companheirismo e paciência ao longo de tantos anos.

Ao Martín Muñoz Morales, da UCLM, por toda ajuda e acolhimento na Espanha, pela amizade e companheirismo.

Às “minhas” alunas de iniciação científica Maria Júlia Modesto Leriano e Sabrina Mendes Botelho por toda ajuda e amizade.

Aos meus amigos da pós-graduação no IQSC e do laboratório na UCLM pelas discussões e ajuda, pelo companheirismo, bom-humor, incentivo e paciência em cada etapa desta história.

"THE NOBLEST PLEASURE IS THE JOY OF UNDERSTANDING"

(Leonardo da Vinci)

EFEITO INTERFERENTE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES SINTÉTICOS, CONTENDO METIL PARABENO, POR PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

Interferentes endócrinos são substâncias que podem causar danos ao meio ambiente e à saúde humana. Estes compostos são usados na produção de vários produtos de uso diário, porém não são completamente eliminados dos efluentes industriais, contribuindo para a contaminação de diversas matrizes ambientais. Nesse contexto, os processos eletroquímicos se destacam com boas eficácias no tratamento de diversos tipos de efluentes. No entanto, uma melhor compreensão do processo é importante para se estabelecer tratamentos de efluentes que possam ser mais amplamente aplicados. Esta tese aborda a degradação do metil parabeno (MeP), em diferentes efluentes sintéticos, via eletrólise com ânodos de misturas de óxidos metálicos comercial (MOM-Cl_2) e diamante dopado com boro (DDB). Ainda mais importante, o MeP é utilizado como uma molécula modelo para compreender os efeitos da irradiação de luz UV e de ultrassom (US) durante a eletrólise. É importante lembrar que a composição da matriz deve afetar a eficiência do processo e, assim, também se utiliza o MeP como modelo para se entender os possíveis efeitos interferentes de outros compostos orgânicos na sua oxidação. Finalmente, se estuda um efluente simulado da indústria cosmética para melhor compreender os efeitos da eletrólise e da irradiação de US em uma matriz complexa. Foram observadas grandes diferenças entre as eficiências dos tratamentos com MOM-Cl_2 e DDB, principalmente com relação ao mecanismo de degradação do MeP. Nos estudos com MOM-Cl_2, muitas vezes o efluente final era mais complexo que o inicial, devido à formação de produto sólido, reações de polimerização e alto efeito de interferência quando dois compostos são tratados simultaneamente. Com o DDB, o processo de mineralização é muito mais favorecido, independentemente da complexidade do efluente. O efeito de interferência ganha significância na presença de altas concentrações de um segundo composto orgânico, mas a completa mineralização ainda foi atingida. A irradiação de UV e de US promoveram melhoras no processo de remoção de matéria orgânica, principalmente com relação aos produtos do MeP. Foi observado que surfactantes podem interferir negativamente na degradação de compostos orgânicos devido a formação de micelas. Diante de alto conteúdo micelar a eficiência do processo diminuiu, porém 90% de mineralização do efluente foi alcançada. A irradiação de US melhora significativamente o aspecto físico do efluente tratado, sendo possível obter a transformação de emulsões, com alta turbidez e concentração de material particulado, em soluções completamente límpidas e mineralizadas.

EFECTO DE INTERFERENCIA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES SINTÉTICOS, QUE CONTIENEN METILPARABENO, POR PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

Los interferentes endócrinos son sustancias que pueden causar daños al medio ambiente y a la salud humana. Estos compuestos son usados en la producción de varios productos de uso diario, pero no son completamente eliminados de los efluentes industriales, contribuyendo a la contaminación del medio ambiente. En este contexto, los procesos electroquímicos se destacan con buenas eficiencias en el tratamiento de diferentes efluentes. Sin embargo, una mejor comprensión del proceso es importante para diseñar tratamientos de aguas residuales que se pueda aplicar ampliamente. Esta tesis se centra en la degradación del metilparabeno (MeP), en diferentes efluentes sintéticos, mediante electrólisis con ánodos de mezclas de óxidos metálicos comercial (MOM-Cl_2) y de diamante dopado con boro (DDB). Aún más importante, se utiliza el MeP como una molécula modelo para comprender los efectos de la irradiación de luz UV y de ultrasonidos (US) durante la electrólisis. Es importante tener en cuenta que la composición de la matriz debe afectar la eficiencia del proceso y, por lo tanto, también se utiliza el MeP como modelo para entender los posibles efectos de interferencia de otros compuestos orgánicos en su oxidación. Finalmente, se estudia un efluente simulado de la industria cosmética para comprender mejor los efectos de la electrólisis y del ultrasonido en una matriz compleja. Se ha observado grandes diferencias en la eficacia de los tratamientos cuando se emplea el MOM-Cl_2 y el DDB, principalmente con relación al mecanismo de oxidación del MeP. Con el MOM-Cl_2, muchas veces el efluente tratado era más complejo que el inicial, debido a la formación de producto sólido, la reacción de polimerización y un gran efecto de interferencia cuando dos compuestos se degradan simultáneamente. Por otro lado, con el DDB, se ha favorecido el proceso de mineralización, independientemente de la complejidad de la matriz. El efecto de interferencia sobre la oxidación del MeP es relevante ante la presencia de grandes concentraciones de un segundo compuesto orgánico, aunque se logra la mineralización completa. Con la irradiación de UV y de US se ha alcanzado mejores eliminaciones de la materia orgánica, principalmente con respecto a los productos de MeP. Se ha observado que los surfactantes pueden interferir en la degradación de los contaminantes orgánicos debido a la formación de micelas. Ante el alto contenido de micelas, la eficiencia del proceso disminuye, pero aún se ha alcanzado 90% de mineralización. El uso de ultrasonidos mejora notablemente el aspecto físico del efluente tratado, asistiendo en la transformación de emulsiones, con gran turbidez y cantidad de partículas, en soluciones transparentes sin orgánicos.

INTERFERING EFFECT OF ORGANIC COMPOUNDS ON THE TREATMENT OF SYNTHETIC WASTEWATER, CONTAINING PARABENS, BY ELECTROCHEMICAL PROCESSES

Endocrine disrupting chemicals (EDCs) are responsible for causing adverse effects on the environment and on human health. Those substances are extensively used in several costumer products, such as pharmaceuticals and cosmetics. However, several EDCs are not completely removed from industrial wastewaters by the most common treatments, contributing to the environmental contamination. In this context, electrochemical processes can be highlighted due to the efficacy in treating numerous types of wastewater. Nevertheless, better understanding of the process is important in order to design wastewater treatments that can be widely applied. Hence, this thesis focus on the degradation of methyl paraben (MeP), in different synthetic wastewaters, by electrolysis with mixed metal oxides commercial (MMO-Cl_2) and boron-doped diamond (BDD) anodes. More importantly, MeP is used as a model molecule to understand the effects of the irradiation of UV light and of ultrasound (US) during the electrolysis. It is important to consider that matrix composition must affect the process efficiency. Hence, MeP is also used as model to shed a light on the possible interfering effects of other organics on its oxidation. Finally, a simulated wastewater from cosmetic industry is studied in order to better understand the effects of electrolysis and of ultrasound on complex matrix. Great differences were observed on the efficiency of treatments using MMO-Cl_2 and BDD, mostly regarding the mechanism of MeP oxidation. With MMO-Cl_2, the treated wastewater was often more complex than the initial one, due to the formation of solid product, polymerization reaction and great interfering effect when two compounds were simultaneously treated. Conversely, using BDD, the mineralization process is favored, regardless of the matrix complexity. Interfering effect on MeP oxidation was relevant under the presence of huge concentrations of a second organic compound, though the complete mineralization is attained. Irradiation of UV and of US resulted in better removals of organic matter, mainly with respect to MeP products. It was observed that surfactants may interfere on the degradation of organic compounds due to the formation of micelles. The efficiency of the process decreased under high micelles content, however 90% of mineralization was achieved. Irradiation of ultrasound notably improved the physical aspect of the treated wastewater, assisting on the transformation of emulsions, with great turbidity and amount of particles, in clear non-organic solutions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Estrutura química geral dos parabenos e seu precursor (ácido *p*-hidroxibenzóico), e exemplos dos principais substituintes R. Fonte: Autoria própria. 29

Figura 1.2 - Esquema dos três sítios das bolhas de cavitação e algumas das possíveis reações que ocorrem. Fonte: Adaptado de Adewuyi *et al.* (Fig. 1, p. 4684)[86]. 38

Figura 2.1 - Esquema do sistema A de tratamento utilizado com ânodo MOM-Cl_2 Fonte: Autoria própria. 45

Figura 2.2 - Esquema do sistema B de tratamento utilizado com ânodo DDB. Fonte: Adaptado de De Vidales *et al.*(Fig. 1, p. 801)[95]. 46

Figura 3.1 - Remoção eletroquímica do metil parabeno de acordo com a variação da densidade de corrente aplicada: (●) 1,0; (■) 2,5; (▲) 5,0; (◆) 10 e (✳) 15 mA cm^{-2} a 25 °C. **(a)** Ao longo do tempo de eletrólise e **(b)** em função da carga instantânea aplicada. Eletrodo MOM-Cl_2 em meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3}. Fonte: Autoria própria. 54

Figura 3.2 - Cinética da reação de oxidação do MeP a 25 ºC. Eletrodo MOM-Cl_2 em meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3}; (●) 1,0; (■) 2,5; (▲) 5,0 mA cm^{-2}. Fonte: Autoria própria..... 57

Figura 3.3 - Remoção de COT, eficiência de corrente e consumo energético para as densidades de corrente estudadas. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC. (■) COT_R; (■) EC (■) $CE_{\%}$. Fonte: Autoria própria. 58

Figura 3.4 - Aspecto da solução de trabalho com diferentes cargas aplicadas: **(a)** Q = 0; **(b)** Q = 0,45; **(c)** Q = 0,90; **(d)** Q = 1,81 e **(e)** Q = 3,63 A h dm^{-3}. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC. Fonte: Autoria própria..... 60

Figura 3.5 - Cinética da degradação eletroquímica do MeP em função da temperatura do Sistema: (●) 15, (■) 25, (▲) 35 e (◆) 45 ºC. Eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} em meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3}. Fonte: Autoria própria. 61

Figura 3.6 - Remoção de (●) TOC, (■) eficiência de corrente e (▲) consumo energético da degradação eletroquímica do metil parabeno em função da variação de temperatura. Eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} em NaCl 0,15 mol dm^{-3} após 2 h de tratamento. Fonte: Autoria própria. 62

Figura 3.7 - Remoção do (■) MeP e (●) COT na eletrólise exaustiva (4 h) a 25 ºC com eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 15 mA cm^{-2} e meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3}. Fonte: Autoria própria..... 63

Figura 3.8 - Proposta de mecanismo para a degradação eletroquímica do MeP (4 horas de tratamento). Eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 15 mA cm^{-2}, em meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC. Fonte: Autoria própria. 64

Figura 3.9 - **(a)** Aplicação do processo fotoquímico para remoção do MeP em NaCl 0,15 mol dm^{-3}. **(b)** Cinética de remoção do MeP pelos processos eletroquímico (símbolos cheios) sem e (símbolos vazios) com irradiação de luz. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC; (●) 1,0; (■) 2,5; (▲) 5,0 mA cm^{-2}; lâmpada UVC, 4W. Fonte: Autoria própria. 66

Figura 3.10 - Remoção de COT pelo processo eletroquímico (■) sem e (■) com acoplamento ao fotoquímico. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC; lâmpada UVC de 4W. Fonte: Autoria própria. 67

Figura 3.11 - Consumo energético do processo eletroquímico na (■) ausência e (■) presença de luz UV e (■) efeito sinérgico obtido pelo processo acoplado. Eletrodo MOM-Cl_2 em meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC; lâmpada UVC de 4W. Fonte: Autoria própria. 69

Figura 4.1 - Decaimento da concentração do PG de acordo com a variação da densidade de corrente. (●) 1,0; (■) 2,5; (▲) 5,0; (◆) 10 e (✳) 15 mA cm^{-2} a 25 ºC. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3}. Fonte: Autoria própria. 74

Figura 4.2 - Esquema dos possíveis caminhos de reação para polimerização do PG no meio eletroquímico estudado, sendo **(a)** "polimerização direta" via radical, **(b)** via óxido de propileno e **(c)** via epicloridrina. Fonte: Autoria própria.....75

Figura 4.3 - Efeito da temperatura na remoção do PG em NaCl 0,15 mol dm^{-3} com eletrodo MOM-Cl_2 (j_{app} = 10 mA cm^{-2}). (●) 15, (■) 25, (▲) 35 e (◆) 45 ºC. Fonte: Autoria própria. 77

Figura 4.4 - Remoção do MeP (símbolos vazios) da mistura M1 e (símbolos cheios) puro pelo processo eletroquímico a 25 ºC. Eletrodo MOM-Cl_2 em meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3}. (●) 2,5; (■) 5,0; (▲) 10 mA cm^{-2}. Fonte: Autoria própria. 78

Figura 4.5 - Remoção do PG na mistura M1 de acordo com a densidade de corrente aplicada a 25 °C. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3}. (●) 2,5; (■) 5,0; (▲) 10 mA cm^{-2}. ***Inserção*:** Remoções do PG (■) puro e (■) na M1. Fonte: Autoria própria.....79

Figura 5.1 - **(a)** Variação do pH após 2 horas do tratamento eletroquímico para o (■) MeP, o (■) PG e a (■) M1. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC, $pH_{inicial}$ = 3. **(b)** Distribuição das espécies de cloro ativo em solução aquosa em função do pH, a 25 ºC. Fonte: (a) Autoria própria; (b) Deborde *et al.* (Fig. 1, p. 15)[112].....84

Figura 5.2 - Remoção do MeP pelo processo eletroquímico em (símbolos cheios) NaCl 0,15 mol dm^{-3} e em (símbolos vazios) NaCl 0,15 mol dm^{-3} + Tca 0,1 mol dm^{-3}. ***Inserção:*** Remoção do ácido monocloroacético (0,1 mol dm^{-3}) pelo processo eletroquímico em meio NaCl 0,15 mol dm^{-3}. Eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} a 25 °C. Fonte: Autoria própria. 85

Figura 5.3 - Solução de metil parabeno após 2 horas de tratamento eletroquímico (MOM-Cl_2, j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} a 25 °C) em meio de **(a)** NaCl 0,15 mol dm^{-3} (Q = 0,45 A h dm^{-3}), **(b)** NaCl 0,15 mol dm^{-3} + Tca 0,1 mol dm^{-3} (Q = 0,45 A h dm^{-3}) e **(c)** NaCl 0,15 mol dm^{-3} (Q = 3,63 A h dm^{-3}). Fonte: Autoria própria. 86

Figura 5.4 - Remoção do PG por processo eletroquímico em (símbolos cheios) NaCl 0,15 mol dm^{-3} e em (símbolos vazios) NaCl 0,15 mol dm^{-3} + Tca 0,1 mol dm^{-3}. Eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Autoria própria. 87

Figura 5.5 - Cinética de degradação **a)** do MeP e **b)** do PG na mistura (símbolos cheios) em NaCl 0,15 mol dm^{-3} e em (símbolos vazios) NaCl 0,15 mol dm^{-3} + Tca 0,1 mol dm^{-3}. Eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Autoria própria. 88

Figura 5.6 - Remoções de COT após o tratamento eletroquímico das soluções de MeP, PG e M1 na (■) ausência e (■) presença do Tca (0,1 mol dm^{-3}). Eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Autoria própria. 88

Figura 6.1 - Efeito da densidade de corrente aplicada na remoção eletroquímica do MeP (100 mg dm^{-3}) **(a)** ao longo do tempo de eletrólise e **(b)** em função da carga instantânea aplicada. Eletrodo DDB com (●) 15, (■) 30 e (▲) 60 mA cm^{-2} em 3 g dm^{-3} de Na_2SO_4 a 25 ºC. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Fig. 1, p. 202)[124]. 94

Figura 6.2 - Cinética de remoção do MeP pelo processo eletroquímico com eletrodo DDB e (●) 15, (■) 30 e (▲) 60 mA cm^{-2} em 3 g dm^{-3} de Na_2SO_4 a 25 ºC. Fonte: Autoria própria. .. 95

Figura 6.3 - Remoções do (●) MeP e (□) de COD pelo processo eletroquímico em meio de (símbolos vermelhos) 3,0 g dm^{-3} Na_2SO_4 e (símbolos azuis) 3,7 g dm^{-3} NaCl. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Fig. 3, p. 204)[124]. 97

Figura 6.4 - Concentração de oxidantes totais em solução durante o tratamento eletroquímico do MeP em (▲) 3,7 g dm^{-3} NaCl e em (■) 3,0 g dm^{-3} Na_2SO_4. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Fig. 5, p. 205)[124]. 99

Figura 6.5 - Simplificação do mecanismo de oxidação do metil parabeno em ânodo DDB nos meios de (esquerda) sulfato e (direita) cloreto. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 4)[132]. 100

Figura 6.6 - Remoções do MeP pelos processos (●) Fq e (▲) Elq+Fq em meio de (símbolos vermelhos) 3,0 g dm^{-3} Na_2SO_4 e (símbolos azuis) 3,7 g dm^{-3} NaCl. Eletrodo DDB, j_{app} = 30

mA cm^{-2} a 25 ºC; lâmpada UVC, 15 W e 254 nm. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Fig. 3, p. 204)[124].....101

Figura 6.7 - Cinética de remoção de COD pelos processos (□) Fq, (●) Elq e (△) Elq+Fq em (símbolos vermelhos) 3,0 g dm^{-3} Na_2SO_4 e (símbolos azuis) 3,7 g dm^{-3} NaCl. ***Inserção:*** Efeito sinérgico (SI) obtido pelo acoplamento dos processos Elq e Fq nos dois eletrólitos estudados; cálculos baseados na (■) primeira e (■) segunda região cinética. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC; lâmpada UVC, 15 W e 254 nm. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Fig. 4, p. 204)[124].....102

Figura 6.8 - Comportamento das espécies de cloro (●) Cl^-, (■) ClO_3^- e (▲) ClO_4^- durante os tratamentos (símbolos cheios) Elq e (símbolos vazios) Elq+Fq em 3,7 g dm^{-3} NaCl. Eletrodo DDB com j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC; lâmpada UVC, 15 W e 254 nm. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 5b, p. 205)[124]. 104

Figura 6.9 - Testes de degradação química do MeP com **(a)** $S_2O_8^{2-}$ e **(b)** ClO^- na (símbolos e barras verdes) ausência e (símbolos e barras azuis) presença de radiação UV. (■,▲) [MeP] final, (barras cheias laranja) [Oxidantes] adicionada, (barras hachuradas) [Oxidantes] final. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC; lâmpada UVC, 15 W e 254 nm. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Fig. 6, p. 205)[124]. 104

Figura 7.1 - Remoção do MeP pelos processos (○) Sq e (▲) Elq+Sq em (símbolos vermelhos) 3 g dm^{-3} Na_2SO_4 e (símbolos azuis) 3,7 g dm^{-3} NaCl. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC; US 20 kHz com 20% de potência. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Fig. 1)[138].....110

Figura 7.2 - Cinética de remoção de COD pelos processos (□) Sq, (●) Elq e (△) Elq+Sq em (símbolos vermelhos) 3 g dm^{-3} Na_2SO_4 e (símbolos azuis) 3,7 g dm^{-3} NaCl. ***Inserção:*** Efeito sinérgico (SI) obtido pelo acoplamento dos processos Elq e Sq nos dois eletrólitos estudados; cálculos baseados na (■) primeira e (■) segunda região cinética. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC; US 20 kHz com 20% de potência. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 2)[138]. 111

Figura 7.3 - Comportamento das espécies de cloro (●) Cl^-, (■) ClO_3^- e (▲) ClO_4^- durante os tratamentos (símbolos cheios) Elq e (símbolos vazios) Elq+Sq, e (◆) Cl^- do processo Sq. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC em 3,7 g dm^{-3} NaCl; US 20 kHz com 20% de potência. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 3)[138]. 113

Figura 7.4 - Remoção do MeP pelos processos (✳) Elq, (símbolos cheios) Sq e (símbolos vazios) Elq+Sq em diferentes frequências: (●) L20, (■) L75, (▲) H1 e (◆) H10. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Fig. 4)[138]. 115

Figura 7.5 - Cinética de remoção de COD pelos processos (✳) Elq, (símbolos cheios) Sq e (símbolos vazios) Elq+Sq em diferentes frequências: (●) L20, (■) L75, (▲) H1 e (◆) H10. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 4)[138]..... 115

Figura 7.6 - Efeito sinérgico do acoplamento do processo Elq (j_{app} = 30 mA cm^{-2}) ao Sq com diferentes frequências ultrassônicas em 3 g dm^{-3} Na_2SO_4. Valores calculados para (■) MeP_R, (■) COD_R (primeira região cinética) e (■) COD_R (segunda região cinética). Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 5)[138]..... 116

Figura 8.1 - Remoção do MeP (100 mg dm^{-3}) ○ puro, na (■) M1 e na (▲) M2 pelo processo eletroquímico em **(a)** 3 g dm^{-3} Na_2SO_4 e **(b)** 3,7 g dm^{-3} NaCl. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Figs. 1-2)[132]..... 122

Figura 8.2 - Remoção do PG (○) puro (1 g dm^{-3}), na (■) M1 (1 g dm^{-3}) e na (▲) M2 (10 g dm^{-3}) pelo processo eletroquímico em **(a)** 3 g dm^{-3} Na_2SO_4 e **(b)** 3,7 g dm^{-3} NaCl. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Figs.1-2)[132]..... 122

Figura 8.3 - Remoção de **(a)** COD e **(b)** DQO na (■) M1 e na (▲) M2 pelo processo eletroquímico em (símbolos cheios) 3 g dm^{-3} Na_2SO_4 e (símbolos vazios) 3,7 g dm^{-3} NaCl. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 3)[132]..... 125

Figura 8.4 - Concentração dos principais intermediários alifáticos detectados durante o tratamento da M1 (**a** e **b**) e M2 (**c** e **d**) em 3,0 g dm^{-3} Na_2SO_4 e 3,7 g dm^{-3} NaCl. (●) I1, (■) I2, (▲) I3, (▼) I4, (✳) I5 e (◆) I6. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 5)[132]. 127

Figura 8.5 - Ácidos carboxílicos identificados como intermediários da degradação de misturas compostas por MeP e PG, em 3,0 g dm^{-3} Na_2SO_4 ou 3,7 g dm^{-3} NaCl. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 6)[132]..... 128

Figura 9.1 - Remoção do MeP em (□) 3,0 g dm^{-3} Na_2SO_4, (○) 3,7 g dm^{-3} NaCl e no (▲) efluente simulado (ES). Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2}, 25 ºC. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 1)[156]. 134

Figura 9.2 - **(a)** Cinética de remoção de COD pelo processo eletroquímico em diferentes meios: (□) MeP em 3,0 g dm^{-3} Na_2SO_4, (○) MeP em 3,7 g dm^{-3} NaCl e (▲) efluente simulado. **(b)** (●) remoção de SDS no ES e evolução da (■) concentração de íons sulfato durante o tratamento do ES. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2}, 25 ºC. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 2)[156]..... 136

Figura 9.3 - **(a)** Remoção do MeP do ES pelos processos (●) Elq e Elq+Sq (■) L75, (▲) H1 e (◆) H10. ***Inserção:*** Remoção de COD após 8 horas dos tratamentos. **(b)** Constantes cinéticas da remoção de COD do ES; (■) k_1 e (■) k_2. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 3)[156]. 137

Figura 9.4 - Determinação do tamanho das micelas durante os tratamentos do efluente simulado. Processo Elq com (●) 30 mA cm^{-2} e com (✳) 60 mA cm^{-2}; Processos Elq+Sq: (■) L75, (▲) H1 e (◆) H10, com 30 mA cm^{-2}. ***Inserção:*** Ampliação das curvas E30, H1 e H10. Eletrodo DDB a 25 ºC. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 4)[156]. 138

Figura 9.5 - Esquema da proposta do efeito das bolhas de ar nas micelas quando **(a)** na ausência de cavitação, **(b)** sob cavitação transiente e **(c)** sob cavitação estacionária. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 4)[156]. 139

Figura 9.6 - **(a)** Remoção de SDS (1 g dm^{-3}) e **(b)** formação de perclorato pelos processos (●) Elq e Elq+Sq (■) L75, (▲) H1 e (◆) H10 com 30 mA cm^{-2}. ***Inserção:*** Remoção eletroquímica do SDS usando 60 mA cm^{-2}. Eletrodo DDB a 25 ºC. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 5)[156].....141

Figura 9.7 - Remoção da turbidez do ES pelos processos (●) Elq, (símbolos vazios) Sq e (símbolos cheios) Elq+Sq; (■) L75, (▲) H1 e (◆) H10. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 6)[156]. 142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Potencial de oxidação (E_{ox}), sobrepotencial de desprendimento de oxigênio (η_{O2}), força de adsorção (F_{ad}) e capacidade oxidante (C_{ox}) de diversos materiais anódicos usados em processos de mineralização eletroquímica em meio ácido. Fonte: Kapalka *et al.*[47] 32

Tabela 2.1 - Concentração de íons adicionados ao efluente simulado e composição iônica inicial do mesmo 44

Tabela 3.1 - Constantes cinéticas e remoção total de MeP nas diferentes temperaturas estudadas. Eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} em meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3} 61

Tabela 3.2 - Eficiência de corrente para o processo eletroquímico na ausência e presença de luz UV. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC; lâmpada UVC de 4W 68

Tabela 4.1 - Remoção de matéria orgânica e consumo energético do processo eletroquímico para a degradação de propilenoglicol. Eletrodo MOM-Cl_2 em meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC .. 76

Tabela 4.2 - Remoção de matéria orgânica e consumo energético para a degradação da mistura M1. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3} 79

Tabela 6.1 - Constantes observadas para a cinética de remoção do MeP pelo processo eletroquímico. k_1 e k_2 são as constantes calculadas para a primeira e segunda região cinética, respectivamente. Eletrodo DDB em 3 g dm^{-3} de Na_2SO_4 a 25 ºC 96

Tabela 6.2 - Tempo de remoção da matéria orgânica, eficiência de corrente e consumo energético para o processo eletroquímico. Eletrodo DDB em 3 g dm^{-3} de Na_2SO_4 a 25 ºC 96

Tabela 6.3 - Constantes observadas para a cinética de mineralização dos processos Fq, Elq e Elq+Fq. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC; lâmpada UVC, 15 W e 254 nm 102

Tabela 7.1 - Constantes observadas para a cinética de mineralização pelos processos Sq, Elq e Elq+Sq. k_1 e k_2 são as constantes calculadas para a primeira e segunda região cinética, respectivamente. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC; US 20 kHz com 20% de potência ... 111

Tabela 7.2 - Remoção e mineralização do MeP pelo processo sonoquímico na presença de persulfato (12,5 g dm^{-3}) 117

Tabela 8.1 - Constantes cinéticas da remoção eletroquímica do PG nos diferentes meios estudados (puro, M1 e M2 em 3 g dm^{-3} Na_2SO_4 e 3,7 g dm^{-3} NaCl). Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC 123

Tabela 9.1 - Remoção de COD pelo processo eletroquímico e as respectivas constantes cinéticas em cada meio estudado. k_1 e k_2 são as constantes calculadas para a primeira e segunda região cinética, respectivamente. Eletrodo DDB com j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC 135

Tabela 9.2 - Consumo energético dos processos eletroquímicos com e sem acoplamento de ultrassom. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. 143

LISTA DE ABREVIATURAS

$CE_{\%}$ – Consumo energético

COD – Carbono orgânico dissolvido

COD_R – Porcentagem de remoção de COD

COT – Carbono orgânico total

COT_R – Porcentagem de remoção de COT

DDB – Diamante dopado com boro

DQO – Demanda química de oxigênio

EC – Eficiência de corrente

E_{EO} – Consumo energético por ordem de reação

Elq – Tratamento eletroquímico individual

Elq+Fq – Tratamento eletroquímico acoplado à radiação UV

Elq+Sq – Tratamento eletroquímico acoplado ao ultrassom

ES – Efluente simulado

Fq – Tratamento fotoquímico

IE – Interferentes endócrinos

M_1 – Mistura 1:10 de MeP/PG

M_2 – Mistura 1:100 de MeP/PG

MeP – Metil parabeno

MeP_R – Porcentagem de remoção do MeP

MOM – Mistura de óxidos metálicos

MOM-Cl_2 – Eletrodo comercial de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$

PG – Propilenoglicol

PG_R – Porcentagem de remoção do PG

SDS (*Sodium dodecylsulfate*) – Dodecilsulfato de sódio

SI (Synergistic index) – Índice de sinergismo

Sq – Tratamento sonoquímico

Tca – Tampão cloroacético (ácido monocloroacético/ cloroacetato)

US – Ultrassom

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO 27
1.1 Interferentes endócrinos: os parabenos 27
1.2 Tratamento alternativo de efluentes 29
1.3 Eletroquímica aplicada à remoção de compostos orgânicos 31
1.3.1 Eletrodos de misturas de óxidos metálicos (MOM) 32
1.3.2 Ânodos de diamante dopado com boro (DDB) 34
1.4 Acoplamento de PEOA a outros processos para o tratamento de efluentes 35
1.4.1 Irradiação de luz UV 35
1.4.2 Sonoquímica 37
1.5 Justificativas e objetivos 39
1.5.1 Desafios 39
1.5.2 Objetivos (português) 40
1.5.3 Objetivos (español) 40
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS 43
2.1 Reagentes e soluções 43
2.2 Configuração experimental 44
2.2.1 Sistema de tratamento com MOM-Cl_2 (Sistema A e A) 44*
2.2.2 Sistema de tratamento com DDB (Sistema B) 45
2.3 Técnicas analíticas 47
2.3.1 Cromatografia 47
2.3.1.1 Sistema A e A 47*
2.3.1.2 Sistema B 48
2.3.2 Carbono orgânico total e demanda química de oxigênio 48
2.3.3 Medidas de pH 49
2.3.4 Quantificação de oxidantes totais 49
2.3.5 Quantificação de hipoclorito 50
2.3.6 Determinação de dodecil sulfato de sódio (SDS) 50
2.3.7 Tamanho de partículas 50
CAPÍTULO 3 – DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO MEP COM MOM-CL_2: ASPECTOS DA OXIDAÇÃO E ACOPLAMENTO AO PROCESSO FOTOQUÍMICO 53
3.1 Efeito da densidade de corrente aplicada 53

3.2 Formação de produto sólido 59
3.3 Efeito da temperatura 60
3.4 Identificação dos produtos de degradação 62
3.5 Acoplamento ao processo fotoquímico 65
3.6 Conclusões parciais 68

CAPÍTULO 4 – EFEITO INTERFERENTE DO PG NA ELETRO-OXIDAÇÃO DO MEP EM MOM-CL_2 73

4.1 Degradação do propilenoglicol 73
4.2 Degradação da mistura MeP-PG 77
4.3 Conclusões parciais 80

CAPÍTULO 5 – EFEITO DA ACIDEZ NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM MOM-Cl_2 83

5.1 Influência do pH nas espécies de cloro ativo 83
5.2 Degradação de MeP e PG em meio tamponado 84
5.3 Conclusões parciais 88

CAPÍTULO 6 – ELETRO-OXIDAÇÃO DO MEP COM ÂNODO DDB: EFEITO DO ELETRÓLITO SUPORTE E ACOPLAMENTO AO PROCESSO FOTOQUÍMICO 93

6.1 Degradação do MeP e efeito do eletrólito suporte 93
6.2 Irradiação de luz UV 100
6.3 Conclusões parciais 106

CAPÍTULO 7 – ACOPLAMENTO DE ULTRASSOM À DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO MEP COM ÂNODO DDB 109

7.1 Efeito do eletrólito suporte 109
7.2 Efeito da frequência ultrassônica 113
7.3 Conclusões parciais 118

CAPÍTULO 8 – EFEITO INTERFERENTE DO PG NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO MEP EM ÂNODO DDB 121

8.1 Degradação de misturas de MeP-PG 121
8.2 Identificação de intermediários 125
8.3 Conclusões parciais 129

CAPÍTULO 9 – TRATAMENTO DE EFLUENTE MICELAR SIMULADO COM ÂNODO DDB: PROCESSO ELETROQUÍMICO E EFEITO DO ULTRASSOM 133

9.1 Degradação eletroquímica do efluente simulado 133
9.2 Efeito da irradiação de ultrassom 136
9.3 Conclusões parciais 143

CAPÍTULO 10 – CONSIDERAÇÕES FINAIS 147

10.1 Principais resultados e destaques 147
10.2 Conclusões 149
10.3 Conclusiones 151

PRODUÇÃO CIENTÍFICA 153

REFERÊNCIAS 155

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

Água de qualidade é essencial tanto para a saúde humana e o ecossistema quanto para o desenvolvimento social e econômico. No entanto, diante do crescimento populacional e da constante degradação do meio ambiente, surge um desafio cada vez maior para a comunidade científica: garantir água de qualidade suficiente para toda a população.

Como consequência dos altos níveis de poluição de água doce, a biodiversidade no ecossistema aquático foi classificada em 2013, pelas Nações Unidas (UN), como a mais degradada dentre todos os ecossistemas. As maiores classes de poluentes incluem microrganismos, nutrientes, metais tóxicos, compostos orgânicos e sedimentos[1]. Usualmente os contaminantes químicos são negligenciados em relação aos microbiológicos, uma vez que seus efeitos adversos à saúde são observados a longo prazo[2]. Porém, a maior parte da poluição dos recursos hídricos é causada pela agricultura intensiva, produção industrial e efluentes e esgotos não tratados[2,3]. Globalmente, estima-se que mais de 80% dos efluentes são despejados no meio ambiente sem tratamento prévio adequado[4]. Diante desse quadro alarmante, uma parte importante da solução é a diminuição da produção de poluentes e a melhora na gestão da água e de efluentes.

1.1 Interferentes endócrinos: os parabenos

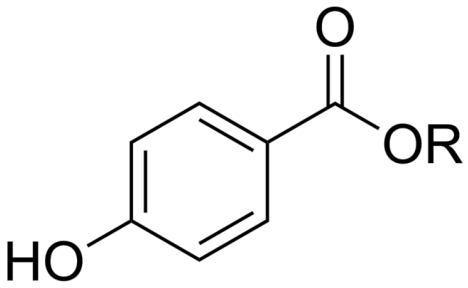
Os interferentes endócrinos (IE), também chamados de desreguladores ou disruptores endócrinos, são substâncias químicas (ou misturas) capazes de interferir nos processos controlados por hormônios em seres vivos. Existem, de modo geral, duas maneiras de atuação de um IE: pela ação direta em um complexo de proteínas receptoras de hormônios ou pela ação direta em uma proteína específica que controla o transporte de hormônios[5,6]. Como consequência da exposição a estes compostos, efeitos adversos como problemas de fertilidade, diminuição na eclosão de ovos, deformidades no nascimento, anomalias metabólicas e/ou comportamentais, alteração de gênero, entre outros, podem ser observados na fauna em geral. Em seres humanos, considerando-se que os mesmos se encontram no topo da cadeia alimentar, esses efeitos são percebidos na infertilidade masculina, desregulação tiroidal, anomalias no desenvolvimento neurológico, aumento da incidência de câncer de mama, de próstata e de testículos, endometriose, etc.[5,6,7]

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a maior fonte de exposição dos seres humanos a interferentes endócrinos é através de alimentos e água potável[2,5]. Isso porque, efluentes domésticos e industriais são compostos de diferentes espécies de IE, originários de diversos produtos utilizados no dia-a-dia da sociedade, como solventes, conservantes, fármacos, plásticos, produtos de limpeza e de higiene pessoal, cosméticos, tintas etc[5,6]. Dentre os mais conhecidos, destacam-se os ftalatos, compostos fenólicos, bifenilas policloradas, parabenos, estrogênios naturais, fitoestrogênios, e produtos farmacêuticos em geral[7]. Os IE costumam ser compostos de difícil remoção pelos tratamentos convencionais de águas e, muitos ainda não têm uma legislação bem definida quanto ao uso na indústria e descarte em recursos hídricos. Assim, podem ser detectados no meio ambiente em concentrações da ordem de ng dm^{-3} a mg dm^{-3} e, geralmente, apresentam natureza persistente, lipofílica, bioacumulativa e baixa pressão de vapor, características que facilitam a contaminação de recursos naturais[5,6].

Os parabenos, como citado anteriormente, são uma classe importante de interferentes endócrinos, devido a seu amplo uso como conservantes em diversos produtos farmacêuticos, cosméticos e produtos de cuidados pessoais[8,9]. Tais compostos são produtos da esterificação do ácido *p*-hridoxibenzóico e diferem entre si pelo substituinte R, como indicado na **Fig. 1.1**. Dentre eles, o metil parabeno (MeP) e propil parabeno são os mais utilizados (seguidos do etil e butil parabenos)[10,11], sendo comumente combinados a outros conservantes (como o fenoxietanol) e agentes potencializadores (como o propilenoglicol)[12,13]. A extensa aplicação destes conservantes está relacionada com um amplo espectro de ação antimicrobiana, alta estabilidade (com relação a pH e temperatura) e baixo custo de produção, resultando em uma ótima relação custo/benefício[11,14,15].

Entretanto, em 2004, Darbre *et al.*[16] associaram, pela primeira vez, os parabenos ao câncer de mama em humanos, o que foi confirmado, posteriormente, pelos estudos de Dagher *et al.*[17] de 2012. Desde então, diversos estudos têm sido publicados sobre os efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente, decorrentes da exposição a essas substâncias[8-11,15,18-20]. Tais estudos descrevem as potenciais atividades estrogênica e carcinogênica dos parabenos, classificando-os, então, como compostos interferentes endócrinos. Ainda assim, a aplicação de parabenos é um pouco controversa e carece de legislação quanto a seu uso e descarte.

Embora esses compostos ainda sejam utilizados, principalmente na indústria de cosméticos, a preocupação quanto a seus possíveis efeitos adversos tem levado a uma certa restrição no seu uso. Apesar de na maioria dos países não haver legislação sobre o uso de para-



Ácido *p*-hidroxibenzóico
R = H

Metil, etil, propil e butil parabenos
R = $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-(CH_2)_2-CH_3$, $-(CH_2)_3-CH_3$

Iso-propil e *iso*-butil parabenos
R = $-CH_2-(CH_3)_2$, $-(CH_2)_2-(CH_3)_2$

Benzil parabeno
R = $-CH_2$-Ar; Ar = anel aromático

Figura 1.1 - Estrutura química geral dos parabenos e seu precursor (ácido *p*-hidroxibenzóico), e exemplos dos principais substituintes R. Fonte: Autoria própria.

benos, diversas organizações como a US Food and Drug Administration (FDA), a OMS, a União Europeia (UE) e a Scientific Society on Costumer Safety (SCCS), estabeleceram baixas concentrações limite destes compostos em alguns tipos de produtos. Por exemplo, a quantidade de etil e butil parabenos em cosméticos foi modificada, em 2014, de 0,4% para 0,14% em todos os países membros da UE, e o uso de *iso*-propil e *iso*-butil parabenos foi completamente vetado. Em alguns países da América do Sul essas mesmas concentrações de etil e butil parabenos também foram adotadas. No Japão, a concentração total de parabenos não pode exceder 1% e na Dinamarca o uso destes conservantes foi completamente banido de produtos para crianças menores de 3 anos de idade[11,21,22]. Nesse contexto, algumas indústrias decidiram substituir os parabenos por outros conservantes, lançando os produtos conhecidos como "livre de parabenos" (ou *"paraben free"*).

Entretanto, os parabenos ainda são detectados em diversas matrizes ambientais[22-25], significando a contaminação dos recursos hídricos que resulta na absorção dos mesmos por animais e no aumento da exposição dos humanos a tais compostos. Assim, tendo-se em vista a ampla utilização de substâncias químicas que geram disfunções hormonais (sendo os parabenos um exemplo), a sociedade deve se conscientizar da necessidade de restringir ou diminuir o uso de produtos interferentes endócrinos e a comunidade científica deve contribuir neste processo, através do desenvolvimento de novas tecnologias efetivas no processo de destruição destes compostos.

1.2 Tratamento alternativo de efluentes

Apesar de bem estabelecidos e amplamente utilizados, os tratamentos de efluentes convencionais não removem eficientemente diversas classes de poluentes orgânicos[26,27]. Em muitas estações de tratamento ainda se destaca o processo de adsorção com carvão ativo para

remoção de contaminantes. Entretanto, alguns poluentes pouco se adsorvem ou até mesmo não se adsorvem a este substrato, tornando esta técnica ineficaz para a remoção dos mesmos[26]. Muitas vezes, a matéria orgânica é removida através de processos de recuperação ou incineração, com o objetivo da obtenção de subprodutos inofensivos. Porém, estudos confirmam que tais métodos de remoção não são capazes de levar à completa mineralização dos compostos orgânicos e levam à formação de subprodutos tóxicos e muitos estáveis, como, por exemplo: as dioxinas[28]. Os métodos biológicos são os mais comuns em estações de tratamento de águas, no entanto não são efetivos diante de contaminantes pouco biodegradáveis e são inadequados para diversos tipos de efluentes industriais[29].

Por esta razão, nos últimos anos, a comunidade científica tem estudado o desenvolvimento e a aplicação dos chamados processos oxidativos avançados (POA), os quais têm apresentado bons resultados para a completa oxidação de matéria orgânica[29-31]. Os POA são métodos baseados na produção de radicais hidroxila ($^{\bullet}OH$), os quais são extremamente reativos e promovem a oxidação não-seletiva de compostos orgânicos em solução. Os processos mais comuns para geração de $^{\bullet}OH$ são os processos Fenton (adição de peróxido de hidrogênio a sais de Fe^{2+}), processo Fenton foto-assistido, fotocatálise usando TiO_2 e radiação UV, combinação de ozônio e peróxido de hidrogênio e fotólise do peróxido de hidrogênio utilizando luz UV[29,31].

Dentro da problemática dos parabenos, diversos estudos têm sido publicados nos últimos anos a respeito da sua remoção de sistemas aquáticos utilizando POA, os quais podem ser citadas as tecnologias de fotocatálise[21,32-35], cavitação sonoquímica[36,37] e oxidação por persulfato ativado[34,38]. Existem, ainda, outros estudos focando no acoplamento de processos, como o fotobioquímico, O_3/UV e até ozonização com descarga corona[39-41]. Em geral, as principais conclusões apontam que parabenos podem ser eficientemente eliminados da água, alcançando remoções muito próximas de 100%. No entanto, mesmo nestes estudos mais recentes, a completa remoção da matéria orgânica é muito mais difícil de ser atingida, sendo observadas remoções entre 15 e 66% do carbono orgânico total (COT). A eficiência dos processos está fortemente relacionada à composição da matriz estudada, sendo que quanto maior sua complexidade, menor a eficiência observada.

Resultados similares, de baixa eficiência para mineralização, podem ser observados também no caso da aplicação de POA para remoção de outros poluentes mais complexos. Dentro desse contexto, surge uma categoria de POA baseada na aplicação da tecnologia eletroquímica, os chamados processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOA), que são baseados na produção de oxidantes a partir da eletrólise da água. Tais processos tem como

vantagem a possível geração de outras espécies oxidantes além dos radicais $^{\bullet}OH$, e têm apresentado ótimas eficiências para o tratamento de diversos tipos de efluentes[27,30,42].

1.3 Eletroquímica aplicada à remoção de compostos orgânicos

Os processos Fenton, fotocatálise, ozonização e outros POA são eficientes para diversos tipos de poluentes, porém, não necessariamente, levam à completa conversão de matéria orgânica em inorgânica (mineralização) no tratamento de contaminantes mais recalcitrantes. Nesse quesito os PEOA têm se mostrado promissores, além de apresentar vantagens como: compatibilidade ambiental (pela utilização do elétron como principal reagente), facilidade de automação, segurança (por operarem em condições de temperatura e pressão ambiente) e versatilidade, pois podem ser aplicados a efluentes com diferentes concentrações de matéria orgânica e podem ser facilmente combinados a vários outros POA. Além disso, dispensa a adição de qualquer oxidante à solução a ser tratada, uma vez que espécies oxidantes são produzidas *in situ* a partir da oxidação da água e do eletrólito suporte[26,27,42].

Como exemplo da eficiência do processo eletroquímico frente aos POA pode ser citada a degradação de sulfametoxazol (SMX), um antibiótico de difícil remoção de efluentes. Wang *et al.*[43], Dantas *et al.*[44] e Li *et al.*[45] estudaram a degradação de SMX por Fenton, ozonização e eletrólise, respectivamente. Em todos os trabalhos o SMX pôde ser removido completamente, porém a remoção de COT foi diferente em cada caso: 83%, 10% e 91% de mineralização foi obtido pelos processos Fenton, O_3 e eletroquímico, respectivamente. Ainda, Amorim *et al.*[46] estudaram a degradação eletroquímica da mistura SMX + trimetoprima, encontrada em diversas formulações farmacêuticas, alcançando 90% de remoção do COT.

No processo eletroquímico os contaminantes podem ser i) diretamente oxidados por transferência de elétrons na superfície do ânodo, ou ii) indiretamente oxidados por $^{\bullet}OH$ ou outras espécies oxidantes eletrogeradas, as quais podem oxidar os poluentes na região eletródica ou no seio da solução, dependendo do seu transporte no meio. Os dois mecanismos de oxidação podem ocorrer simultaneamente e serem explorados de acordo com o objetivo do tratamento, porém a oxidação direta é favorecida em baixos potenciais e depende muito da natureza do eletrodo[47]. No caso dos radicais hidroxila, sua capacidade oxidante frente aos compostos orgânicos, irá depender da sua interação com a superfície anódica. Conforme a **Tab. 1.1** mostra, quanto mais fraca a interação entre o $^{\bullet}OH$ e o eletrodo, menor a atividade eletroquímica do material para a reação de desprendimento de oxigênio e, portanto, maior sua reatividade química para a oxidação de compostos orgânicos[42,48].

Tabela 1.1 - Potencial de oxidação (E_{ox}), sobrepotencial de desprendimento de oxigênio (η_{O2}), força de adsorção (F_{ad}) e capacidade oxidante (C_{ox}) de diversos materiais anódicos usados em processos de mineralização eletroquímica em meio ácido. Fonte: Kapalka *et al.*[48]

Eletrodo	E_{ox} (V)	η_{O2} (V)	F_{ad} (M−•OH)	C_{ox}
RuO_2−TiO_2	1,4−1,7	0,18	*forte*	*baixa*
IrO_2−Ta_2O_5	1,5−1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7−1,9	0,30		
Ti/PbO_2	1,8−2,0	0,50		
Ti/SnO_2−Sb_2O_5	1,9−2,2	0,70		
p-Si/DDB	2,2−2,6	1,00	*fraca*	*alta*

Assim, a natureza do eletrodo utilizado no processo influencia fortemente os dois mecanismos de oxidação, o que pode ser considerado uma vantagem, tendo-se em vista os diferentes tipos de efluentes existentes e a possibilidade de escolha entre vários materiais anódicos. Diversos ânodos têm sido aplicados em estudos de degradação, por exemplo, RuO_2−TiO_2, IrO_2−Ta_2O_5, SnO_2-Sb, β-PbO_2 e diamante dopado com boro (DDB), e têm se mostrado eficientes para a eletro-oxidação de diferentes substâncias orgânicas, seja pelo mecanismo direto ou indireto[27,42,47,49].

1.3.1 Eletrodos de misturas de óxidos metálicos (MOM)

Os MOM são eletrodos constituídos de uma camada de mistura de óxidos de metais de transição, os quais podem ser compostos de Ti, Ru, Ir e Sn, depositada sobre um metal resistente, geralmente titânio. A mistura de óxidos é utilizada para diminuir a quantidade de óxidos eletrocatalíticos e, assim, diminuir o custo do eletrodo. Além disso, cada óxido apresenta um efeito catalítico diferente, devido a sua estrutura e interação com as espécies em solução, de forma que a mistura de óxidos permite modular as propriedades de cada eletrodo[50,51].

Os eletrodos mais conhecidos desse tipo são os de composição Ti/$Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, os quais são muito utilizados na indústria de cloro-álcali. O óxido de rutênio é eletrocatalisador para a reação de desprendimento de cloro (Cl_2) e oxigênio (O_2), enquanto o óxido de titânio dá estabilidade para o filme e diminui o custo do eletrodo[51]. Tais ânodos têm por característica forte interação entre o óxido e os radicais hidroxila formados, sendo classificados como eletrodos ativos.

Em 1994, Comninellis[52] propôs o mecanismo de oxidação de espécies orgânicas em MOM que é aceito até hoje: a partir da eletrólise da água, radicais •OH são adsorvidos à

superfície do eletrodo (**Eq. 1.1**); em seguida o oxigênio adsorvido pode interagir com o oxigênio do óxido, formando os chamados superóxidos (**Eq. 1.2**).

$$MO_x + H_2O \rightarrow MO_x(^{\bullet}OH) + H^+ + e^- \quad (1.1)$$

$$MO_x(^{\bullet}OH) \rightarrow MO_{x+1} + H^+ + e^- \quad (1.2)$$

Nesse ponto podem existir dois tipos de oxigênio na superfície: os fisissorvidos, que podem oxidar completamente a matéria orgânica e os quimissorvidos (óxidos superiores), que podem oxidar a matéria orgânica a outros compostos.

Assim, em eletrodos ativos, como o $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, espera-se a formação dos óxidos superiores e dos chamados "radicais $^{\bullet}OH$ quimissorvidos", que levam a reação pelo caminho da **Eq. 1.3** (sendo R um composto orgânico). Já em eletrodos não-ativos (como o $Ti/SnO_2{-}Sb_2O_5$), são obtidos os radicais $^{\bullet}OH$ fisissorvidos, e o caminho da reação segue de acordo com a **Eq. 1.4**.

$$MO_{x+1} + R \rightarrow MO_x + RO \quad (1.3)$$

$$MO_x(^{\bullet}OH)_z + R \rightarrow MO_x + CO_2 + z\,H^+ + z\,e^- \quad (1.4)$$

Nos dois tipos de eletrodos, a ausência de compostos orgânicos oxidáveis leva à reação de desprendimento de oxigênio (O_2) de acordo com as **Eqs. 1.5** e **1.6**.

$$MO_{x+1} \rightarrow ½\,O_2 + MO_x \quad (1.5)$$

$$MO_x(^{\bullet}OH) \rightarrow ½\,O_2 + H^+ + e^- + MO_x \quad (1.6)$$

Por outro lado, já foi mencionado que os eletrodos $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ são bons materiais para a reação de desprendimento de cloro quando em meio de íons cloreto e, por este motivo, serão denominados por $MOM\text{-}Cl_2$ neste texto. Tais eletrodos são comumente aplicados para oxidação indireta de contaminantes orgânicos através da geração de espécies oxidantes de cloro (Cl_2, $HClO$, ClO^-), que são produtos do desproporcionamento de gás cloro em meio aquoso e bons agentes oxidantes[27,53].

Apesar da oxidação de substâncias orgânicas via cloro ativo ser um processo eficiente para a remoção de COT e demanda química de oxigênio (DQO), a utilização de íons cloreto pode levar a formação de espécies organocloradas quando a mineralização completa não ocorre[27,54]. No entanto, alguns estudos mostram que tais compostos podem ser degradados no decorrer da própria eletrólise[47,55], tornando o processo bastante viável quando considerado que os cloretos encontram-se presentes no meio ambiente.

1.3.2 Ânodos de diamante dopado com boro (DDB)

Eletrodos de diamante dopado com boro têm recebido cada vez mais atenção devido aos seus resultados promissores na mineralização de efluentes contendo poluentes orgânicos. Devido ao desenvolvimento de tecnologias eficientes e reprodutivas para síntese de filmes de diamante condutor de alta qualidade, atualmente tais eletrodos são comercializados por diversas industrias em escala de bancada, piloto e industrial[27,54]. Esses materiais apresentam diversas vantagens tecnológicas com relação aos demais tipos de eletrodos comumente utilizados, como: i) ampla janela de potencial, que possibilita a realização de mais processos sem que sejam encobertos pela oxidação da água, ii) boa estabilidade a corrosão em meios agressivos, e iii) superfície inerte com baixas propriedades de adsorção, o que dificulta a desativação do eletrodo[56].

Os eletrodos de DDB apresentam alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio, ou seja, uma fraca adsorção entre o material eletródico e radicais hidroxila, caracterizando-o como eletrodo não-ativo (**Tab. 1.1**). Dessa forma, a oxidação das espécies orgânicas ocorre preferencialmente via espécies $^{\bullet}OH$ fisissorvidas na superfície do eletrodo (semelhante à **Eq. 1.4**, exceto que MO_x deve ser o DDB e não um óxido metálico), podendo ocorrer competição com a reação de desprendimento de oxigênio de maneira semelhante à **Eq. 1.6**[27,42,47].

Ainda, tais eletrodos são capazes de produzir outras espécies oxidantes a partir do eletrólito suporte utilizado. Em meio de cloreto a formação de espécies de cloro também pode ocorrer, não apenas pelo desproporcionamento de Cl_2 (já que não é um bom material para desprendimento de cloro), mas pela formação direta de hipoclorito a partir do $^{\bullet}OH$ e Cl^-[57,58]. No entanto, em ânodos de diamante, devido às altas concentrações de $^{\bullet}OH$, o ClO^- continua a ser oxidado, podendo formar altas concentrações de cloratos (ClO_3^-) e percloratos (ClO_4^-). Tais espécies estão relacionadas com sérios efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente e podem ser um problema a mais somado à formação de organoclorados[27,42].

As espécies peroxodifosfato ($P_2O_8^{4-}$), peroxodissulfato ($S_2O_8^{2-}$) e percarbonato ($C_2O_6^{2-}$) podem ser geradas quando utilizados íons fosfato, sulfato e carbonato, respectivamente, como eletrólito suporte[27,59]. Apesar de menos oxidantes que os radicais hidroxila, tais espécies têm um tempo de vida maior e podem ser transportadas para o seio da solução, onde são responsáveis pela oxidação indireta das espécies orgânicas. Esse efeito aumenta a eficiência do processo não apenas pela maior concentração de oxidantes, mas, também, por aumentar o transporte de massa.

1.4 Acoplamento de PEOA a outros processos para o tratamento de efluentes

A versatilidade da tecnologia eletroquímica permite que esta seja facilmente combinada a outros POA resultando em processos híbridos. Recentemente, diversos pesquisadores têm abordado o acoplamento de diferentes processos em busca de maiores eficiências nos tratamentos de efluentes[42,60,61]. Em geral, o acoplamento pode aumentar a quantidade de espécies oxidantes produzidas no meio (efeito acumulativo) e/ou ocorrer uma interação positiva entre os processos de forma que a eficiência do processo acoplado seja maior do que a somatória das eficiências dos processos individuais (sinergismo). Por exemplo, eletrodos contendo óxido de titânio apresentam atividade fotocatalítica e melhoram a remoção de matéria orgânica quando utilizado o processo eletroquímico foto-assistido[62-64]; e processos Fenton podem ser otimizados pela produção *in situ* de peróxido de hidrogênio e/ou pela irradiação de luz UV que produz mais oxidantes e melhora a catálise do ferro[65-67].

No caso dos parabenos, os PEOA exibem bons resultados, tanto com a eletrólise individual[68-71], quanto acoplada à outras tecnologias como ao Fenton[66,72], a fotoquímica[73] e a sonoquímica[74]. A completa remoção dos parabenos e altas porcentagens de mineralização são alcançadas, embora a eficiência e o consumo energético dependam fortemente do material eletródico aplicado e da complexidade da matriz estudada.

1.4.1 Irradiação de luz UV

O processo fotoquímico pode ser utilizado na presença de um semicondutor fotocatalítico ou na presença de oxidantes químicos que são ativados pela radiação UV[75]. No caso de um semicondutor, a irradiação de luz UV pode promover a remoção de matéria orgânica pela formação de radicais a partir da água. Um semicondutor é constituído de bandas de valência (BV) e de condução (BC), sendo que na presença de radiação com energia suficiente, elétrons são promovidos da BV para a BC, gerando uma lacuna (*gap*) na BV. O potencial de tais lacunas é muito positivo, podendo oxidar moléculas de água e formar radicais $^{\bullet}OH$[76]. Adicionalmente, outras espécies radicalares podem ser formadas a partir da redução do O_2 ($O_2^{-\bullet}$ e $HO_2^{\bullet}$), que levam à formação de H_2O_2, podendo melhorar o processo de oxidação de compostos orgânicos[77].

Diversos semicondutores são conhecidos e podem ser utilizados em processos fotocatalíticos, como os TiO_2, Fe_2O_3, ZnO, ZrO_2 e CeO_2. Porém o óxido de titânio é um dos

mais aplicados, principalmente em processos eletroquímicos foto-assistidos, devido a possibilidade de utilização dos eletrodos MOM-Cl_2[29,61]. Os semicondutores podem ser utilizados de duas formas: sólido disperso em líquido ou imobilizado em metais. No primeiro caso não há limitação de transporte de massa, entretanto se faz necessária uma etapa de separação sólido-líquido ao final do processo. No segundo caso, existe a vantagem de se obter uma estrutura cristalina ativa e maior estabilidade do catalisador no meio[29].

Na ausência de um semicondutor fotocatalítico, a irradiação de UV em solução pode melhorar vários processos oxidativos pela produção e ativação de espécies oxidantes[78-80] ou catálise de reações, como no caso do UV/H_2O_2, UV/O_3, Fenton/UV e UV/Cl_2[75,81,82]. Este último é utilizado como processo de desinfecção e se torna interessante no caso do tratamento eletroquímico de efluentes que contenham cloreto. As espécies de cloro HClO e ClO^- geradas no meio podem se decompor na presença de luz, gerando radicais $^{\bullet}OH$ e $Cl^{\bullet}$ em solução. Alguns estudos mostram que em determinadas condições este processo tem apresentado eficiência melhor ou equivalente ao método, já bem estabelecido, UV/H_2O_2, para remoção de poluentes orgânicos da água[83]. Espécies de cloro ativo apresentam alta absorção de radiação UV sob certas condições, sendo mais eficientes que o H_2O_2 na geração de $^{\bullet}OH$. Em geral, quando HClO e ClO^- são expostos à lâmpadas UV de baixa pressão absorvem aproximadamente 3,3 vezes mais fótons que o peróxido[84].

Wang *et al.*[83] compararam a eficiência dos processos UV/Cl_2 e UV/H_2O_2 em escala real na estação *Cornwall Water Purification Plant* em Cornwall, Ontário, Canadá, obtendo resultados promissores quanto à aplicabilidade do processo. Com relação à formação de organoclorados, tanto Wang *et al.*[83] quanto Feng *et al.*[85] destacaram que diferentemente do tratamento de cloração, radicais hidroxila são gerados com a irradiação de luz e são efetivos para a remoção de compostos clorados. Como mencionado anteriormente, alguns autores observaram que os organoclorados formados durante os POA podem ser oxidados ainda durante o processo[47,55].

Assim, a irradiação de luz à processos eletroquímicos é uma tecnologia bastante interessante em diversos casos, tanto quando eletrodos compostos de TiO_2 são aplicados como na ausência de um fotocatalisador. Entretanto, deve-se ter em mente que a interação das espécies oxidantes formadas com os compostos orgânicos depende da natureza dos mesmos, de forma que em alguns casos é possível que não seja observado sinergismo. Por exemplo, De Vidales *et al.*[80] observaram que a irradiação de UV melhorou a eficiência da eletrólise de progesterona com DDB em solução de sulfato de sódio. Porém, nenhum efeito sinérgico foi observado no caso da degradação do sulfametoxazol em sistema semelhante[78].

1.4.2 Sonoquímica

Os processos sonoquímicos são baseados na irradiação de ondas ultrassônicas em líquidos, resultando no chamado fenômeno de cavitação, o qual consiste na formação, crescimento e implosão de bolhas no meio. A energia liberada durante esse processo é o princípio da sonoquímica; de acordo com a teoria mais aceita, no momento de implosão das bolhas, condições de milhares de kelvins e centenas de atmosferas são produzidas em pequenos pontos (teoria do *hot spot*). Estas condições duram tempos muito curtos, porém suficientes para promover a geração de radicais tais como hidroxila, hidrogênio ($^{\bullet}H$) e hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$)[86-88].

As bolhas apresentam três principais sítios no qual as reações sonolíticas podem ocorrer (**Fig. 1.2**): a) dentro da bolha de cavitação (fase gasosa), b) na interface bolha-solução e c) no seio da solução, sendo que, o local e o tipo de reação vão depender da natureza das espécies presentes no meio[86,87]:

a) Na cavidade interior ocorrem reações sonolíticas, como a quebra da água em radicais $^{\bullet}OH$ e $^{\bullet}H$. Na presença de substâncias orgânicas, os compostos voláteis são transportados para dentro da bolha e degradados por meio de reações termolíticas ou oxidados pelos radicais ali presentes;
b) Os radicais formados em fase gasosa podem ser transportados para a interface das bolhas, sofrendo diversas reações de recombinação. Substâncias hidrofílicas reagem com radicais $^{\bullet}OH$ e outras espécies oxidantes que podem ser formadas nessa região. Compostos hidrofóbicos não voláteis e surfactantes podem ser oxidados na interface bolha-solução por meio de reações termolíticas ou reações com radicais $^{\bullet}OH$;
c) No seio da solução estão presentes os radicais e oxidantes formados dentro e na interface das bolhas, podendo reagir com todos os compostos orgânicos do meio.

A radiação ultrassônica pode ser dividida em duas categorias de acordo com a frequência: i) US de alta potência (baixa frequência), entre 20 kHz e 2 MHz, no qual as transformações químicas e físicas são, geralmente, mais marcantes e ii) US de alta frequência, entre 2 e 10 MHz, usado principalmente em aplicações médicas[88]. A aplicação de US de baixa frequência promove o efeito de cavitação transiente, no qual as bolhas geradas são instáveis e seu colapso violento, liberando altas energias para a ocorrência de reações sonolíticas. Além disso, esse efeito pode promover a agitação e aquecimento da solução, melhoria no transporte de massa e a ativação de superfícies (devido ao fenômeno de cavitação assimétrica)[86-89]. Por outro lado, US de alta frequência resulta na chamada cavitação estável, no qual o colapso das bolhas é muito menos violento, devido sua maior estabilidade. Nestas condições, as bolhas oscilam por maiores tempos, o que pode resultar em um melhor transporte de espécies pela interfase das bolhas[87-90].

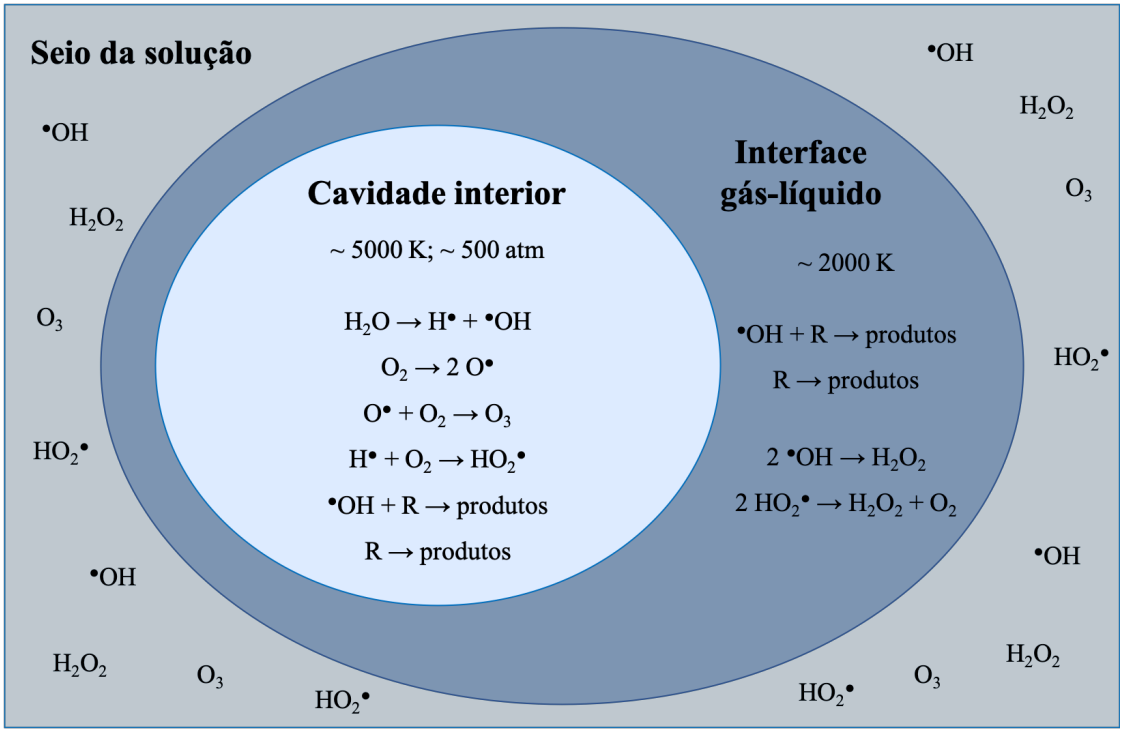


Figura 1.2 - Esquema dos três sítios das bolhas de cavitação e algumas das possíveis reações que ocorrem. Fonte: Adaptado de Adewuyi *et al.* (Fig. 1, p. 4684)[86].

A irradiação de US pode ser feita por dois tipos de fontes: os banhos ultrassônicos e as sondas de imersão. Basicamente três sistemas podem ser montados: a) a célula eletroquímica é colocada em uma posição fixa dentro do banho contendo água, b) a sonda ultrassônica é imersa no mesmo compartimento que os eletrodos e c) uma célula eletroquímica é acoplada a uma célula sonoquímica (contendo a sonda) em um sistema em fluxo. O efeito de cavitação será observado em todos os casos, no entanto, quando este ocorre no mesmo ambiente que os eletrodos (sistemas a e b) o fenômeno de transporte de massa é intensificado e o efeito de cavitação assimétrica (próximo à interface eletrodo-solução) promove a limpeza dos eletrodos[91]. Por outro lado, no sistema c, a oxidação dos compostos ocorre pelos dois processos separadamente e os produtos formados na célula eletroquímica podem sofrer posterior sonólise (ou o contrário).

Devido a tantos fatores envolvidos na aplicação de ultrassom, a utilização da cavitação para tratamento de águas e efluentes ainda é considerada uma tecnologia emergente. O acoplamento dessa tecnologia à eletrólise ainda carece de informações quanto aos efeitos da frequência e potência ultrassônica no sistema eletroquímico, a influência do pH e de matrizes mais complexas, bem como a melhor configuração para o acoplamento dos processos[92,93].

1.5 Justificativas e objetivos

1.5.1 Desafios

Nas últimas décadas, a eletrólise de efluentes tem sido um tópico bastante interessante abordado em centenas de estudos. Diversos artigos de revisão mostram que o uso dessa tecnologia permite o tratamento eficiente de diversos tipos de efluentes, dependendo da escolha do material utilizado como eletrodo[27,42,49,94]. No entanto, ainda há espaço para mais investigações. Informações sobre a cinética e o mecanismo dos processos, assim como sobre a melhoria da eficiência dos mesmos, são necessárias para o desenvolvimento de tratamentos que possam ser mais amplamente aplicados.

Atualmente, o transporte de massas é uma das principais dificuldades na aplicação da eletroquímica. Dois caminhos têm sido escolhidos para contornar tal problema: o aprimoramento do desenho de células eletroquímicas e a melhoria no processo de oxidação indireta (mediada). No segundo caso, a principal estratégia utilizada é o acoplamento de processos para a maior produção de oxidantes e ativação química dos mesmos, por exemplo pela irradiação de luz UV ou US[42,47,61].

Dentro desse contexto, a combinação da eletrólise com irradiação de UV e de US apresenta alguns resultados contraditórios, na qual nem sempre é observado efeito sinérgico no acoplamento dos processos, podendo até, em alguns casos, ser antagônico. Isso pode ter relação com o fato de que a alta formação de oxidantes pode levar ao desenvolvimento de diversas reações paralelas que competem entre si, o que pode ser uma complicação em alguns efluentes de matriz complexa. Sendo assim, por causa da alta formação de diferentes espécies durante os processos híbridos envolvendo eletrólise, a oxidação competitiva é um dos pontos mais importantes a ser entendido para o alcance de tratamentos mais eficientes[61].

Outro objeto de estudo interessante é aplicação da eletrólise para efluentes que não contenham apenas poluentes solúveis, mas também na forma de partículas. A presença de micelas como contaminantes é um caso de interesse, tendo em vista a presença de surfactantes em diversos tipos de efluentes. O comportamento das partículas durante os processos eletroquímicos com ou sem acoplamento a outros POA pode afetar diretamente a eficiência do tratamento, principalmente em termos do tamanho das partículas.

Grande parte dos trabalhos publicados na literatura a respeito da aplicação de processos eletroquímicos híbridos no tratamento de efluentes, discute o processo apenas de maneira

descritiva com relação aos resultados obtidos. Porém, é importante entender o mecanismo dos processos híbridos não apenas do ponto de vista da mineralização de compostos, mas também com relação à produção de espécies oxidantes, à oxidação competitiva e à complexidade da matriz estudada. O melhor entendimento dos processos deve permitir o desenvolvimento de tratamentos mais amplos e eficientes.

1.5.2 Objetivos (português)

Diante da problemática exposta, esta tese aborda o estudo da oxidação eletroquímica do MeP em diferentes efluentes sintéticos com eletrodos MOM-Cl_2 e DDB. Assim, o objetivo foi utilizar o MeP como uma molécula modelo para entender os efeitos da irradiação de luz UV e de ultrassom no processo de eletrólise, a fim de se obter tratamentos mais eficientes. Da mesma forma, teve-se como objetivo estudar diferentes efluentes sintéticos, contendo o MeP, para melhor compreender os possíveis efeitos interferentes ao se tratar vários compostos orgânicos simultaneamente. Para tal, foram estudadas misturas de dois compostos orgânicos (MeP e propilenoglicol) e um efluente simulado da indústria cosmética, a fim de se analisar o efeito interferente de surfactantes e material particulado, tal qual compreender os efeitos da cavitação em matrizes complexas.

1.5.3 Objetivos (*español*)

Ante la problemática presentada, esta tesis se centra en el estudio de la oxidación electroquímica del MeP en diferentes efluentes sintéticos, empleándose electrodos MOM-Cl_2 y DDB. Asimismo, también se ha pretendido utilizar el MeP como una molécula modelo para comprender los efectos de la irradiación del UV y de ultrasonidos en el proceso de electrólisis, a fin de conseguir obtener tratamientos más eficientes. Por último, se van a evaluar diferentes efluentes sintéticos que contienen el MeP, con el objetivo de entender mejor los posibles efectos de interferencia derivados de tratar varios compuestos orgánicos simultáneamente. En este contexto, se van a utilizar tanto mezclas de dos compuestos orgánicos (MeP y propilenglicol) como un efluente simulado de la industria cosmética, para analizar el efecto interferente de los surfactantes y las partículas, así como comprender los efectos de la cavitación en matrices compleja

Capítulo 2

MATERIAIS E MÉTODOS

Capítulo 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os sistemas utilizados para estudar a degradação dos compostos metil parabeno e propilenoglicol nos efluentes sintéticos estudados, bem como os métodos analíticos usados para avaliar a eficiência dos processos. Tendo em vista que uma parte dos experimentos foi realizada em laboratório diferente (devido ao estágio no exterior), a configuração experimental está separada em Sistema A e Sistema B, se referindo aos experimentos realizados no Brasil e na Espanha, respectivamente.

2.1 Reagentes e soluções

Metil parabeno (≥ 99,0%), propilenoglicol (99%), dodecil sulfato de sódio (≥ 99,0%), solução de amido indicadora (1% em água), iodeto de potássio (99%), tiossulfato de sódio anidro (≥ 98,0%), trióxido de arsênio (≥ 99,0%), clorofórmio anidro (≥ 99%) e sulfato de magnésio heptahidratado (≥ 99,0%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Tetraborato de sódio decahidratado (≥ 99,5%), cloreto de cálcio dihidratado (99%), sulfato de amônio (≥ 99%) e hidróxido de sódio (≥ 97,0%) da VWR Chemicals. Sulfato de sódio (99,0%), ácido sulfúrico (95-98%) e fosfato trisódico monohidratado (95%) da Panreac. Ácido monocloroacético (99,5%) da AnalytiCals. Azul de metileno (Reg. Ph Eur) da Merck. Ácido oxálico (≥ 99,5%) da Synth. Cloreto de sódio (99%) da Synth e (99,5%) da Panreac. Acetonitrila grau HPLC (99,9%) da Panreac e (≥ 99,9%) da VWR Chemicals. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água ultra-pura (Milli-Q, Millipore Inc., >18 MΩ cm^{-1} a 25 ºC). A concentração do MeP foi de 100 mg dm^{-3} em todos os sistemas estudados e as soluções de PG puro foram de concentração inicial 1 g dm^{-3}. Para as misturas MeP/PG foram utilizadas as proporções 1:10 e 1:100 (mg dm^{-3}/ mg dm^{-3}), de forma que apenas a concentração de PG fosse variada, nomeadas como M1 e M2, respectivamente. Em todos estes sistemas o pH inicial foi fixado em 3,0 pela adição de solução 0,5 mol dm^{-3} de ácido sulfúrico. A fim de estudar as degradações em meio ácido constante (pH = 3), estudos em meio tamponado foram realizados utilizando-se solução 0,1 mol dm^{-3} de ácido monocloroacético/ cloroacetato (tampão cloroacético, Tca) e 0,15 mol dm^{-3} de NaCl.

O efluente simulado foi desenvolvido a partir de 5 g dm^{-3} de água micelar solução de limpeza facial comercial (Agua Limpiadora Micelar para pieles sensibles, Deliplus, Espanha), no qual foram

adicionados 100 mg dm^{-3} de MeP, sais inorgânicos conforme **Tab. 2.1** e 1 g dm^{-3} de sódio dodecil sulfato. A mistura foi agitada durante 15 min para obtenção de uma emulsão leitosa branca.

Tabela 2.1 - Concentração de íons adicionados ao efluente simulado e composição iônica inicial do mesmo

Íons	Concentração adicionada (mg dm^{-3})	Concentração total no ES (mg dm^{-3})
Cl^-	900	1000
SO_4^{2-}	160	430
PO_4^{3-}	13	40
Na^+	620	920
NH_4^+	26	28
Ca^{2+}	60	60
Mg^{2+}	20	40

2.2 Configuração experimental

2.2.1 Sistema de tratamento com MOM-Cl_2 (Sistema A e A*)

Os tratamentos utilizando ânodo dimensionalmente estável foram realizados em um sistema em batelada com reciclo total, semelhante ao apresentado na **Fig. 2.1**. O sistema consiste em uma célula eletroquímica (contendo 1 dm^3 de solução), um reservatório encamisado (com 0,7 dm^3 de solução) e uma bomba de circulação para manter a vazão em 5 cm^3 s^{-1}. A temperatura da solução de trabalho foi mantida constante por um banho termostático RTE-221 Neslab Instrument. A corrente foi aplicada ao sistema com o auxílio de um potenciostato Autolab PGSTAT 128N (Metrohm B.V.). Alíquotas de 2 cm^3 foram retiradas a cada 20 min para monitoramento do processo aplicado.

Foi utilizado ânodo MOM comercial para evolução de Cl_2 de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ (MOM-Cl_2), fornecido pela De Nora do Brasil, e uma placa de titânio como cátodo, ambos com área geométrica de 54,4 cm^2, separados por uma distância de 5 cm. Ambos os eletrodos passaram por pré-tratamentos de limpeza antes de cada experimento: o cátodo por imersão em uma solução de ácido oxálico (0,1 mol dm^{-3}) a quente (~70 ºC) por 20 min, e o ânodo por ativação eletroquímica da superfície com 40 mA cm^{-2} durante 20 min, em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol dm^{-3} a 25 ºC.

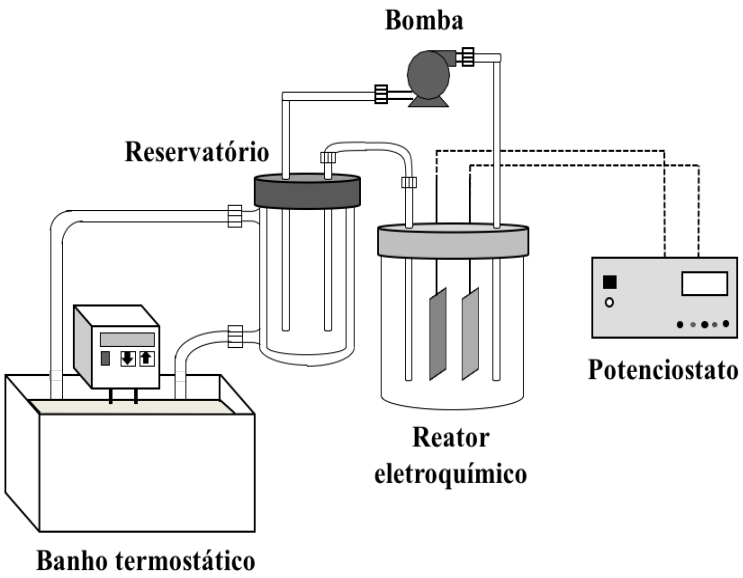


Figura 2.1 - Esquema do sistema A de tratamento utilizado com ânodo MOM-Cl_2 Fonte: Autoria própria.

Experimentos de acoplamento do processo eletroquímico ao fotoquímico foram realizados utilizando-se uma lâmpada germicida UVC (4 W, λ = 254 nm), Philips. A lâmpada foi inserida em um tubo de quartzo e centralizada dentro do reservatório de solução. Todas as condições foram mantidas para efeito de comparação dos dois processos.

Foram tratados 1,7 dm^3 das soluções de MeP (100 mg dm^{-3}), PG (1 g dm^{-3}) e a mistura M1 em NaCl (0,15 mol dm^{-3}), durante 2h. As variáveis estudadas foram: densidade de corrente aplicada (1 – 15 mA cm^{-2}) e temperatura (15 – 45 ºC).

Um sistema adaptado (sistema A*) foi utilizado para avaliar o efeito da acidez no processo eletroquímico. O reservatório do sistema A foi utilizado como célula eletroquímica para o sistema A*, o volume de solução foi de 0,6 dm^3 e os experimentos realizados em modo batelada sem reciclo. Os mesmos eletrodos do sistema A foram utilizados para o tratamento do MeP, PG e M1, na presença do tampão cloroacetato e j_{app} = 2,5 mA cm^{-2}.

2.2.2 Sistema de tratamento com DDB (Sistema B)

Os processos utilizando ânodo de diamante dopado com boro foram realizados em um sistema batelada com reciclo total, semelhante à **Fig. 2.2**. O sistema é composto por um reator eletroquímico do tipo filtro-prensa com espaçamento de 10 mm entre os eletrodos, um reservatório encamisado (com 1 dm^3 de solução) e uma bomba peristáltica (PERCOM-I, JP Selecta) com vazão de 7 cm^3 s^{-1}. Um banho termostático Digiterm100, JP Selecta, foi utilizado para manter a temperatura da solução em 25 ºC. Os tratamentos foram aplicados durante 8h,

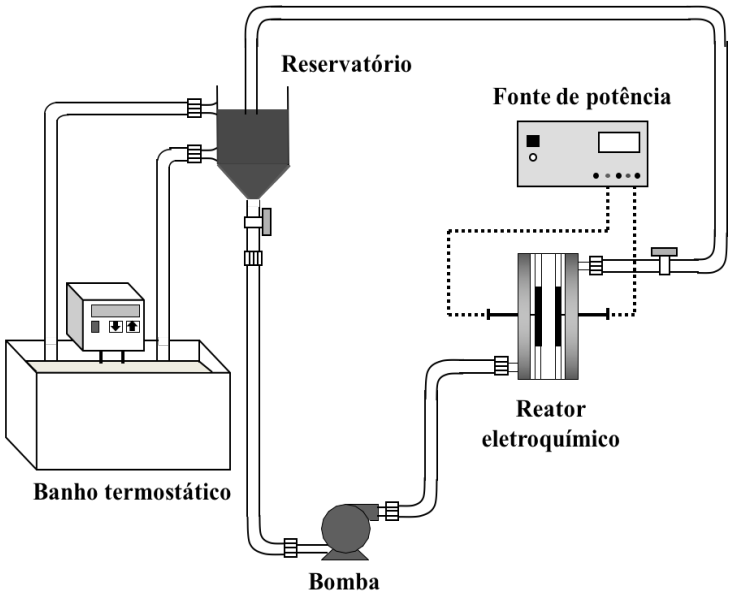


Figura 2.2 - Esquema do sistema B de tratamento utilizado com ânodo DDB. Fonte: Adaptado de De Vidales *et al.*(Fig. 1, p. 801)[95].

utilizando-se uma fonte de potência HQ-Power PS3010 (0-30 V, 0-10 A). Alíquotas de 15 cm^3 foram retiradas em tempos predeterminados para monitoramento do processo aplicado.

A célula eletroquímica é equipada com um eletrodo circular de diamante dopado com boro sobre silício, adquirido da Adamant Technologies (Neuchatel, Suíça), com área geométrica de 75 cm^2. Um disco de aço inoxidável de mesma área foi utilizado como cátodo. Antes de cada experimento, o ânodo foi condicionado a um pré-tratamento eletroquímico de 40 mA cm^{-2} por 20 min em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol dm^{-3}.

Para acoplamento do processo fotoquímico foi utilizada uma lâmpada de vapor de Hg a baixa pressão de 15 W e λ = 254 nm (Vilber Lourmat VL-215.MC), acoplada ao reservatório de forma a irradiar luz diretamente na solução. No caso dos experimentos sonoquímicos uma sonda de titânio foi imersa na solução de trabalho, sendo utilizadas fontes de ultrassom de baixa (UP200S, Hielscher Ultrasonics GmbH) e alta frequência (EPOCH 650, Olympus), ambos os equipamentos com potência nominal máxima de 200 W. As condições estudadas foram: 20 kHz com 20% da potência (nomeada como L20), 20 kHz com 75% da potência (L75), 1 MHz com 100% de potência (H1) e 10 MHz com 100% de potência (H10).

Foi tratado 1 dm^3 das soluções de MeP (100 mg dm^{-3}), PG (1 g dm^{-3}), as misturas M1 e M2 e o efluente simulado desenvolvido no laboratório (conforme item 2.1). Foram analisados os efeitos de densidade de corrente aplicada (15 – 60 mA cm^{-2}), efeito do eletrólito suporte (3.0 g dm^{-3} de Na_2SO_4 e 3.7 g dm^{-3} de NaCl) e do acoplamento de processos.

2.3 Técnicas analíticas

2.3.1 Cromatografia

*2.3.1.1 Sistema A e A**

As concentrações de metil parabeno foram medidas por cromatografia líquida de alta eficiência em um HPLC Shimadzu SPD-10A VP com detector de UV-Vis (SPD-10A VP) fixo em 254 nm. Uma coluna Zorbax SB-C18 5 µm (25 cm x 4,6 mm) foi utilizada com fase móvel composta de acetonitrila e H_2O (40:60 v/v) a 30 ºC e 1 cm^3 min^{-1}. O monitoramento do ácido monocloroacético foi realizado no mesmo cromatógrafo, utilizando uma coluna Aminex HPX-87H (Bio-Rad) e H_2SO_4 0,005 mol dm^{-3} como fase móvel. A vazão foi de 1,0 cm^3 min^{-1} a 25 ºC e a detecção foi feita em 214 nm.

O propilenoglicol foi determinado por cromatografia gasosa em um GC- 2010 PLUS (Shimadzu) com coluna polar (Carbowax) 30 m x 0,250 mm id x 0,250 mm (Agilent Technologies Inc) e detector FID (Ionização de Chama). Temperatura do injetor e detector em 200 °C, operando no modo *split* por 2 minutos. A programação de temperatura foi de: 50 °C por 1 minuto e 25 °C min^{-1} até 200 °C, com nitrogênio como gás de arraste, com pressão de 200 kPa e vazão de 1,68 cm^3 min^{-1}.

Amostras para identificação de intermediários foram extraídas e concentradas pela técnica de extração em fase sólida (SPE) para análise por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas. Foram utilizados cartuchos C18ec de 1 cm^3/ 100 mg (Chromabond®, Macherey-Nagel). Os cartuchos foram condicionados com 1 cm^3 de metanol, seguidos da percolação de 10 cm^3 de amostra, lavagem com 3 cm^3 de H_2O e eluição dos analitos em 1 cm^3 de MeOH. Essas amostras foram analisadas em um HPLC modelo Prominence (série 20A) da Shimadzu acoplado ao espectrômetro de massas híbrido quadrupolo/tempo de voo, modelo Microtof-QII (Bruker Daltonics) (Processo FAPESP N° 2004/09498-2). A separação foi feita em uma coluna Zorbax SB-C18 5 µm (25 cm x 4,6 mm) com fase móvel: água + 0,1% de ácido fórmico (solvente A) e acetonitrila + 0,1% de ácido fórmico (solvente B), 60:40 (A/B, v/v) e 1 cm^3 min^{-1}, a 40 ºC. A vazão de entrada no espectrômetro foi de 0,25 cm^3 min^{-1} com ionização por electrospray no modo positivo (voltagem do capilar: -4000 V, pressão do gás nebulizador (nitrogênio): 4 bar, vazão do gás secante (nitrogenio): 8 dm^3 min^{-1}, temperatura da fonte de íons: 200 ºC).

2.3.1.2 Sistema B

O metil parabeno foi monitorado em um cromatógrafo líquido Agilent Technologies serie 1260, equipado com uma coluna C18 Eclipse Plus (3,5 µm, 4,6 x 100 mm) e detector UV-Vis fixo em 280 nm. Acetonitrila e água (60:40 v/v) foram usadas como fase móvel a 25 ºC e 1 cm^3 min^{-1}.

O propilenoglicol foi determinado em um HPLC Jasco com detector de índice de refração. Foi utilizada uma coluna Kinetex 5 µm Biphenyl 100 Å (150 x 4.6 mm), com água como fase móvel a 25 ºC e vazão de 1 cm^3 min^{-1}.

Para determinação de subprodutos alifáticos as amostras foram analisadas em um HPLC Jasco com detector UV-Vis fixo em 220 nm. Foi usada uma coluna Agilent Hi-Plex H 8 µm (7,7 x 300 mm) e 5 mmol dm^{-3} de H_2SO_4 como fase móvel (0,5 cm^3 min^{-1}) a 30 ºC. Diversos padrões de possíveis ácidos carboxílicos esperados como produtos de reação foram preparados em água Milli-Q e eletrólito suporte (NaCl ou $NaSO_4$) e analisados pelo mesmo método, a fim de se comparar os tempos de retenção. Para confirmar a identidade dos ácidos como intermediários, utilizou-se o método de adição de padrão, no qual, em cada amostra das eletrólises foi adicionada uma quantidade conhecida de padrão dos ácidos.

Medidas de íons inorgânicos – Cl^-, ClO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Na^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} – foram realizadas em um cromatógrafo iônico 930 Compact IC Flex (Metrohm) com dois blocos de análise (ânions e cátions) e detector de condutividade. A análise de ânions se deu em uma coluna Metrosep A Supp 7 - 250/4,0, tendo como fase móvel uma solução aquosa de 15% acetona + 3,6 mmol dm^{-3} Na_2CO_3 com 0,8 cm^3 min^{-1}. A análise de cátions se deu em uma coluna Metrosep C 6 - 250/4,0, tendo como fase móvel uma solução 1,7 mmol dm^{-3} HNO_3 + 1,7 mmol dm^{-3} ácido dipicolínico com 0,9 cm^3 min^{-1}.

Todas as amostras do sistema B foram previamente filtradas em filtros de nylon 0,45 µm para as análises cromatográficas.

2.3.2 Carbono orgânico total e demanda química de oxigênio

No sistema A e A* as concentrações de carbono orgânico total foram analisadas apenas para as amostras iniciais e finais de cada experimento, por um Analisador de Carbono Sievers InnovOx, General Electric Company (Processo FAPESP N° 2014/02739-6), sem nenhum tipo de pré-tratamento.

Para o sistema B foi utilizado um analisador Multi N/C 3100 Analytik Jena para monitorar o teor de carbono orgânico dissolvido durante os tratamentos. Todas as amostras foram previamente filtradas em filtros de nylon de 0,45 μm.

Adicionalmente, para o sistema B foi monitorada a demanda química de oxigênio utilizando-se testes de quantificação de DQO Spectroquant® (Merck), seguindo o método indicado em cada teste, e posterior quantificação em um espectrofotômetro UV/Vis Spectroquant® Pharo (Merck).

2.3.3 Medidas de pH

Medidas de pH das amostras do sistema A e A* foram realizadas em um pHmetro Qualxtron modelo 8010. Para as amostras do sistema B foi utilizado um pHmetro GLP22 CRISON.

2.3.4 Quantificação de oxidantes totais

A determinação de oxidantes totais foi realizada para as amostras do sistema B e se deu por titulação iodométrica, realizada em um titulador automático Titrino 702 SM (Metrohm) com eletrodo combinado de platina para oxi-redução. O método consiste na oxidação de íons iodeto a iodo molecular e na quantificação deste. A concentração de I_2 é uma medida indireta do poder oxidante da solução e, portanto, um equivalente da concentração de oxidantes totais. Em 10 cm^3 de amostra foram adicionados 5 cm^3 de H_2SO_4 (20% v/v) e um excesso de KI sólido, de forma que todos os oxidantes presentes convertam o iodeto em I_2. A quantificação de I_2 é dada pela titulação com tiossulfato de sódio 0,1 mol dm^{-3} (**Eq. 2.1**).

$$2\ S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (2.1)$$

A concentração de oxidantes totais $[Ox_t]$, em mol dm^{-3}, é, então, dada pela **Eq. 2.2**, na qual $[S_2O_3^{2-}]$ é a concentração do titulante, V_{tit} é o volume de titulante utilizado, 2 é o fator estequiométrico e V_{am} é o volume de amostra analisado.

$$[Ox_t] = \frac{[S_2O_3^{2-}].V_{tit}}{2.V_{am}} \qquad (2.2)$$

2.3.5 Quantificação de hipoclorito

Íons hipoclorito foram quantificados, para amostras do sistema B, por titulação potenciométrica utilizando um titulador automático Titrino 702 SM (Metrohm) com eletrodo combinado de platina para oxi-redução. Em 1 cm^3 de amostra foram adicionados 2 cm^3 de NaOH (2 mol dm^{-3}) e a solução foi titulada com As_2O_3 0,001 mol dm^{-3}, segundo a **Eq. 2.3**.

$$As_2O_3 + 2\ ClO^- + 6\ OH^- \rightarrow 2\ AsO_4^{3-} + 2\ Cl^- + 3\ H_2O \qquad (2.3)$$

O cálculo da concentração de hipoclorito, $[ClO^-]$, em mol dm^{-3}, é dado pela **Eq. 2.4**, sendo V_{tit} o volume de titulante utilizado, $[As_2O_3]$ a concentração do titulante, 2 o fator estequiométrico e V_{am} o volume de amostra analisado. Quando necessário, os valores de concentração de ClO^- foram convertidos para mgCl dm^{-3}.

$$[ClO^-] = \frac{V_{tit} \cdot [As_2O_3] . 2}{V_{am}} \qquad (2.4)$$

2.3.6 Determinação de dodecil sulfato de sódio (SDS)

O SDS foi extraído das amostras de efluente simulado e quantificado por espectrofotometria, segundo o método de Jurado *et al.*[96], o qual utiliza: i) solução tampão tetraborato de sódio 50 mmol dm^{-3} em pH 10,5; ii) azul de metileno 3,1 mmol dm^{-3} em tampão tetraborato de sódio 10 mmol dm^{-3} e pH 5-6; iii) solução de fenolftaleína 10% em etanol e iv) clorofórmio.

Em 5 cm^3 de amostra, previamente diluída 100 vezes, foram adicionados 100 mm^3 do reagente azul de metileno, 2 gotas de solução de fenolftaleína, 200 mm^3 de tampão borato de sódio (50 mmol dm^{-3} em pH 10,5) e 4 cm^3 de clorofórmio. Após 1 min de agitação e 5 min de repouso a fase orgânica foi analisada em um espectrofotômetro UV-Vis Agilent Cary Series, λ = 650 nm.

2.3.7 Tamanho de partículas

Para as amostras de efluente simulado, tratadas no sistema B, a distribuição do tamanho das partículas foi acompanhada durante os processos aplicados por difração a laser utilizando um Mastersizer Hydro 2000SM (Malvern Panalytical).

Capítulo 3

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO MEP COM MOM-Cl_2: ASPECTOS DA OXIDAÇÃO E ACOPLAMENTO AO PROCESSO FOTOQUÍMICO

Capítulo 3 – DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO MEP COM MOM-Cl_2: ASPECTOS DA OXIDAÇÃO E ACOPLAMENTO AO PROCESSO FOTOQUÍMICO

Neste capítulo são apresentados os resultados relativos à eletro-oxidação do metil parabeno em um ânodo comercial MOM-Cl_2. Adicionalmente, são discutidos comparativamente os resultados advindos do acoplamento de irradiação UV à eletrólise com a finalidade de aumentar a eficiência do processo de degradação.

Os experimentos deste capítulo foram realizados no sistema A especificado no capítulo 2. Os resultados apresentados e discutidos fazem parte de um manuscrito em finalização cujo título inicial proposto é "*Electro-oxidation of methyl paraben on DSA® electrode: aspects on mechanism, energy consumption and irradiation of UV-light*".

3.1 Efeito da densidade de corrente aplicada

A variação da concentração do MeP, durante a degradação eletroquímica em diferentes valores de densidades de corrente aplicadas (de 1,0 a 15 mA cm^{-2}), equivalentes a cargas máximas de 0,06 a 0,96 A h dm^{-3}, é apresentada na **Fig. 3.1**. É possível se observar a clara dependência da remoção do MeP com a corrente (**Fig. 3.1a**): para as j_{app} de 1,0 e 2,5 mA cm^{-2} foram obtidas remoções de 29 e 76% do MeP, respectivamente, em 120 min; enquanto que para maiores valores de j_{app} foi alcançado 100% de remoção a partir de 40 min de tratamento. Ou seja, quanto maior a densidade de corrente, maior a remoção total de MeP após as 2h de processo. Esses resultados são tipicamente esperados para degradações eletroquímicas, considerando-se que o aumento da corrente implica em taxas maiores de oxidação.

Em processos eletroquímicos, os compostos orgânicos podem ser oxidados de maneira direta e indireta simultaneamente, sendo que a taxa de ocorrência dessas reações depende das condições do meio, das características da molécula e da montagem experimental. No sistema estudado, o cloreto presente no eletrólito suporte é oxidado a gás cloro (**Eq. 3.1**); a parte dissolvida em água é hidrolisada de acordo com a **Eq. 3.2**, formando ácido hipocloroso; este, encontra-se em equilíbrio com sua forma ionizada (hipoclorito), dependendo do pH do meio **Eq. 3.3**[27,53].

$$2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^- \quad (3.1)$$

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + Cl^- + H^+ \quad (3.2)$$

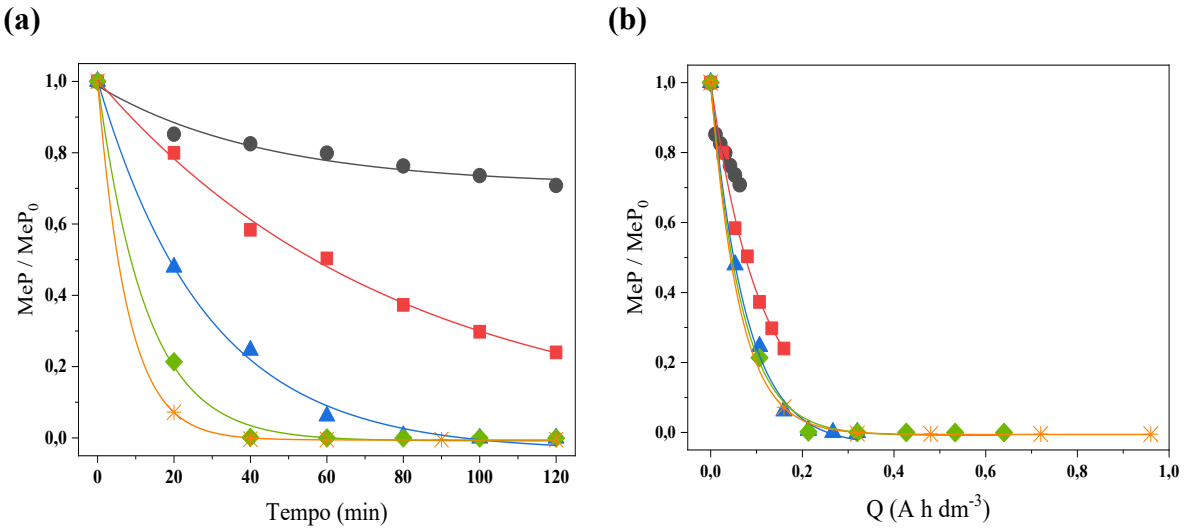


Figura 3.1 - Remoção eletroquímica do metil parabeno de acordo com a variação da densidade de corrente aplicada: (●) 1,0; (■) 2,5; (▲) 5,0; (◆) 10 e (✳) 15 mA cm^{-2} a 25 °C. **(a)** Ao longo do tempo de eletrólise e **(b)** em função da carga instantânea aplicada. Eletrodo MOM-Cl_2 em meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3}. Fonte: Autoria própria.

$$HClO \rightleftharpoons ClO^- + H^+ \quad (3.3)$$

As espécies de cloro ativo (HClO, ClO^-) são largamente produzidas em eletrólises com ânodos de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, devido à alta produção de Cl_2. Apesar de serem geradas majoritariamente na região anódica, tais espécies são estáveis e podem ser transportadas para o seio da solução, estando presentes em todo o volume da solução de trabalho. Além destes oxidantes, radicais hidroxila ($^{\bullet}OH$) são produzidos pela eletrólise da água, porém encontram-se fortemente adsorvidos à superfície do ânodo. Desta forma, a oxidação via $^{\bullet}OH$ vai, então, depender do transporte de compostos orgânicos até a superfície do eletrodo, sendo este transporte mais difícil que o das espécies de cloro para o seio da solução. No entanto, em determinadas condições, o cloreto em solução pode reagir com tais radicais, formando $Cl^{\bullet}$ (**Eq. 3.4**)[62], uma espécie menos oxidante que o $^{\bullet}OH$, porém mais oxidante que o par $HClO/ClO^-$.

$$Cl^- + {}^{\bullet}OH + H^+ \rightarrow Cl^{\bullet} + H_2O \quad (3.4)$$

Assim, neste sistema, as espécies oxidantes de cloro (Cl_2, HClO, ClO^-, $Cl^{\bullet}$) são considerados as principais responsáveis pela oxidação indireta do metil parabeno[27,47,52]. O aumento da corrente aplicada ao sistema implica tanto na maior oxidação direta do MeP, quanto na maior geração de espécies oxidantes e, portanto, na maior conversão do mesmo a seus produtos de degradação.

Dois regimes de controle de reações podem ser esperados para processos eletroquímicos: transferência de carga e transporte de massas. No primeiro, a oxidação é limitada pelo processo de transferência de elétrons entre o ânodo e a espécie na superfície do eletrodo. No segundo, a limitação do sistema se dá pela transferência de espécies do seio da solução para a superfície do eletrodo. No caso de um sistema complexo, no qual diversas reações ocorrem simultaneamente, o regime que controla o sistema está também relacionado com a predominância de oxidações diretas ou indiretas. Para melhor entendimento do processo, a remoção do MeP é apresentada na **Fig. 3.1b** em função da carga instantânea aplicada, calculada pela **Eq. 3.5**, onde, j_{app} é o valor de densidade de corrente aplicada ao processo (em A cm^{-2}), A é a área do eletrodo (cm), t é o tempo em horas e V o volume em dm^3.

$$Q = \frac{j_{app}.A.t}{V} \tag{3.5}$$

É possível se observar, para os maiores valores de j_{app}, que com uma mesma carga aplicada, o mesmo valor de MeP_R é obtido, indicando que o processo é limitado por transporte de massa[97,98]. Por outro lado, diferentemente do esperado, menores valores j_{app} resultam em menor eficiência do processo. Para um sistema em que oxidação direta é predominante, espera-se que a diminuição da corrente implique na melhoria da eficiência, devido ao favorecimento do regime de transferência de carga. Sendo assim, os resultados obtidos mostram que a degradação do MeP no sistema estudado se dá, predominantemente, via oxidação indireta[99]. Para $j_{app} < 5$ mA cm^{-2}, embora a transferência de carga seja favorecida na superfície do eletrodo, a concentração de Cl_2 eletrogerado é muito baixa o que prejudica a formação de cloro ativo e, portanto, a conversão de MeP. O aumento da densidade de corrente favorece a formação de tais espécies, acelerando a remoção do MeP. No entanto, acima de determinado valor de j_{app}, a solução é saturada por espécies oxidantes, de forma que o aumento na concentração destas não implica na melhora do processo.

Processos de degradação por oxidação mediada podem ser descritos por uma equação cinética de segunda ordem, já que a reação depende tanto do composto orgânico quanto da espécie oxidante, conforme a **Eq. 3.6**. Sendo, $v_{ox.m}$ a taxa em que ocorre a oxidação mediada (mol dm^{-3} min^{-1}), k_{ox} a constante cinética de oxidação (dm^3 mol^{-1} min^{-1}) e [Ox] e [C] as concentrações de oxidantes e do composto orgânico, respectivamente (mol dm^{-3}).

$$v_{ox.m} = k_{ox}.[Ox].[C] \tag{3.6}$$

No entanto, a equação acima pode ser simplificada para um modelo cinético de *pseudo*-primeira ordem, considerando-se que os oxidantes são constantemente eletrogerados e

assumindo-se que seu consumo e produção atingem um *pseudo*-estado estacionário no qual [Ox] é aproximadamente constante e maior que [C], produzindo a **Eq. 3.7** com k_m definido pela **Eq. 3.8**.

$$v_{ox.m} = k_m . [C] \tag{3.7}$$

$$k_m = k_{ox} . [Ox] \tag{3.8}$$

Neste ponto é importante ressaltar que durante o processo eletroquímico diferentes espécies oxidantes podem ser formadas, bem como diferentes intermediários orgânicos serem produzidos, o que caracteriza um sistema de degradação complexo. Sendo assim, o processo de remoção de um composto orgânico não se trata de uma só reação, mas de um conjunto de reações de diferentes naturezas. Portanto, no caso de um processo em que os resultados podem ser descritos por um modelo cinético de *pseudo*-primeira ordem a **Eq. 3.7** é melhor definida como a **Eq. 3.9**:

$$v_R = k_{obs} . [C] \tag{3.9}$$

onde, v_R é a taxa de remoção do poluente e k_{obs} é a constante cinética observada para o processo total, o qual engloba diversas reações.

Como ilustrado na **Fig. 3.2**, a remoção do MeP pode ser descrita por cinética de *pseudo*-ordem um (**Eq. 3.9**), na qual a constante cinética k_{obs} será denominada, a partir deste ponto do texto, apenas por *k*. Como esperado, maiores densidades de corrente aplicada resultam em maiores valores de constantes cinética, devido à melhora na formação de oxidantes no meio, aumentando aproximadamente 10 vezes o valor de k entre 1,0 e 5,0 mA cm^{-2} ($3{,}0.10^{-3}$ e 35.10^{-3} min^{-1}, respectivamente).

Como consequência da maior remoção do MeP, é possível determinar duas retas para a condição de 5,0 mA cm^{-2}, ou seja, duas regiões cinéticas podem ser observadas, tendo k_1 e k_2 como constantes para cada região. Esse efeito pode ser explicado pelo fato de que a oxidação indireta é favorecida quando baixas concentrações de poluente são utilizadas[100]. A transição de regime cinético ocorre com 40 min de reação, quando cerca de 75% do MeP já foi convertido a outros compostos e, assim, a taxa de conversão do MeP é melhorada. No caso de valores de j_{app} mais altos (10 e 15 mA cm^{-2}) o gráfico não é apresentado, tendo-se em vista que a completa remoção do MeP é atingida durante a primeira hora de tratamento e poucos pontos foram adquiridos nesse intervalo.

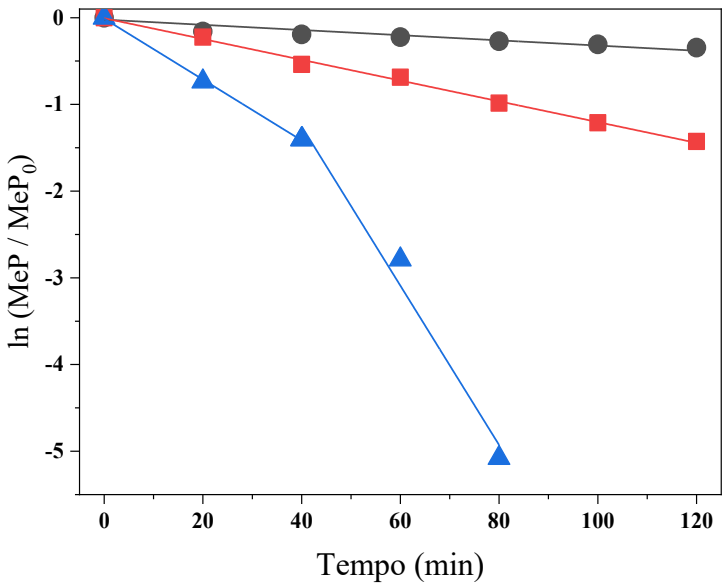


Figura 3.2 - Cinética da reação de oxidação do MeP a 25 ºC. Eletrodo MOM-Cl_2 em meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3}; (●) 1,0; (■) 2,5; (▲) 5,0 mA cm^{-2}. Fonte: Autoria própria.

A remoção do MeP se refere a sua conversão a outras espécies, sejam estas mais ou menos tóxicas que o poluente inicial. Por esse motivo a remoção de carbono orgânico total (COT_R) é utilizada como figura de mérito para avaliação da eficiência do processo, indicando a eficácia do método para mineralizar os compostos orgânicos da solução. A partir das remoções de carbono orgânico é possível calcular a eficiência da corrente aplicada (EC, **Eq. 3.10**[101]) e o consumo energético do processo (**Eq. 3.11**), onde COT_i e COT_f são as concentrações de carbono orgânico total iniciais e finais (g dm^{-3}), respectivamente, F é a constante de Faraday (96485 C mol), V é o volume de solução (dm^3), i é a corrente aplicada (A), 2,67 é a razão entre as massas molares do O_2 e do átomo de carbono[102] (para que COT possa ser utilizado na equação), U é o potencial de célula (V) e t é o tempo (em segundos para EC e em horas para $CE_{\%}$). Deve ser ressaltado que a **Eq. 3.11** foi adaptada de Thiam *et. al*[103], de forma a utilizar a porcentagem de remoção de COT e não apenas os valores iniciais e finais do mesmo. Essa modificação foi realizada para que sistemas com diferentes concentrações inicias de carbono sejam comparáveis do ponto de vista desse parâmetro. Sendo assim, $CE_{\%}$ indica a energia necessária a ser aplicada durante 1 hora de tratamento de 1 L de solução para diminuir a matéria orgânica inicial em 1% (em massa).

$$EC\ (\%) = 2{,}67\,\frac{(COT_i - COT_f).F.V}{8.i.t}.100 \qquad (3.10)$$

$$CE_{\%}\ (W\ h\ dm^{-3}\ \%^{-1}) = \frac{U.i.t}{V.COT_R} \qquad (3.11)$$

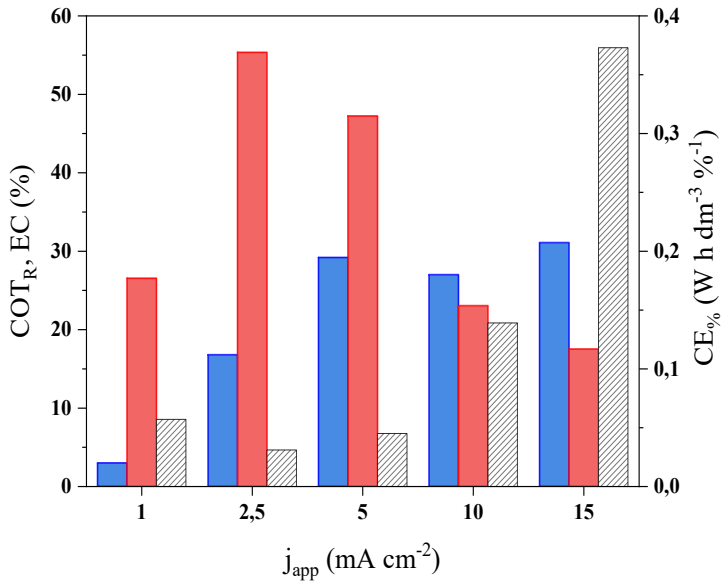


Figura 3.3 - Remoção de COT, eficiência de corrente e consumo energético para as densidades de corrente estudadas. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC. (■) COT_R; (■) EC (■) $CE_{\%}$. Fonte: Autoria própria.

Portanto, a eficiência do processo será avaliada como conjunto das figuras de mérito COT_R, EC e $CE_{\%}$, de forma que a melhor condição sempre será um balanço entre os resultados de tais parâmetros. A **Fig. 3.3** indica que, diferentemente da remoção do MeP, que melhora com o aumento de j_{app}, a eliminação de matéria orgânica é praticamente a mesma para as maiores densidades de corrente, indicando a diminuição da remoção de COT após determinado tempo de aplicação do processo. Isso porque, a mineralização depende da oxidação dos todos os compostos orgânicos da solução, sendo que muitos intermediários tendem a ser mais recalcitrantes que seus precursores. Quanto maior o estado de oxidação de uma molécula, mais difícil tende a ser sua oxidação. Por esse motivo, ácidos carboxílicos de cadeia pequena e compostos organoclorados são típicos produtos finais de degradações[104,105].

Esses resultados também estão relacionados com a eficiência de corrente. Maiores valores de EC indicam que a carga aplicada ao sistema é eficientemente utilizada para reações que resultam na remoção do MeP e seus produtos. Por outro lado, baixos valores de EC indicam que a carga aplicada é empregada em reações paralelas que não estão relacionadas com a remoção de matéria orgânica como, por exemplo, o desprendimento de gás oxigênio a partir da água. Como consequência, uma quantidade maior de energia é necessária para que seja mineralizado 1% de COT do efluente ($CE_{\%}$). Para o sistema estudado, a eficiência do processo é maior quando j_{app} = 2,5 mA cm^{-2}, mesmo que a mineralização seja um pouco mais lenta que nas outras condições. O aparente platô observado para COT_R nas $j_{app} \geq$ 5,0 mA cm^{-2}, implica

em uma queda brusca da EC e um aumento de mais de 10 vezes no $CE_{\%}$ entre as condições de 2,5 e 15 mA cm^{-2}. Portanto, a condição de maior EC foi utilizada para os demais estudos de remoção do MeP neste sistema.

3.2 Formação de produto sólido

Ao final das degradações foi possível se observar certa turbidez nas soluções devido a presença de um sólido amarelo em suspensão, além da formação de um pouco de espuma na superfície da solução (**Fig. 3.4**). O sólido foi separado da solução e analisado por espectroscopia no infravermelho*. O espectro mostrou bandas características de compostos orgânicos: deformações C(sp^2)-H em aproximadamente 1400 e 3100 cm^{-1} e C(sp^3)-H em 3000 cm^{-1}. Também se observam os sinais de hidroxila (banda larga acima de 3000 cm^{-1}) e carbonila (sinal intenso em 1700 cm^{-1}). No entanto, as bandas mais interessantes são as que representam ligações C-Cl (em 800, 1100 e 1300 cm^{-1}). Esses resultados indicam a natureza organoclorada e aromática do sólido[106]. Foi observado, também, que o produto é formado na interface catódica, tendo em vista uma coloração amarela concentrada na região durante os primeiros minutos de degradação. Assim, foram realizadas voltametrias cíclicas do cátodo* após determinados tempos de reação (0, 5, 10, 15 e 20 min de eletrólise), no qual foi possível verificar um par redox que aumenta sua área conforme o maior tempo de eletrólise, mostrando que ocorre a redução de algum produto do MeP no cátodo. A presença de compostos fenólicos na forma reduzida e oxidada em uma mesma solução, pode resultar na polimerização dos mesmos[107,108]. Assim, tendo em vista as condições aplicadas ao sistema, é possível que o produto sólido observado seja um polímero/ oligômero, o que, também, justifica a precipitação do mesmo. Estudos adicionais de caracterização não foram realizados devido a inviabilidade de obtenção do precipitado em maiores quantidades.

Neste ponto é importante ressaltar que as amostras analisadas por COT não foram previamente filtradas e que o analisador de COT utilizado é capaz de quantificar, também, o carbono de materiais sólidos em suspensão (quando em pequenas quantidades). Isso significa que os resultados de mineralização obtidos são independentes da formação do produto sólido.

---

* *Separação do produto sólido:* 1,7 dm^3 de solução foram centrifugados em uma centrífuga Himac CR 2OB2 (Hitachi) a 8000 rpm por 15 min e o precipitado seco em estufa a vácuo (Precision modelo 19) a 60 ºC durante 12 horas; *Análise no infravermelho:* realizada em um espectrofotômetro Shimadzu IRAffinity em pastilha de KBr; *Voltametria cíclica:* realizada em potenciostato Autolab PGSTAT 128N (Metrohm) com os mesmos eletrodos utilizados na eletrólise, e como referência um eletrodo de Ag/AgCl, janela de potencial de -1,3 a -0,3 V com varredura catódica à velocidade de 50 mV s^{-1}.

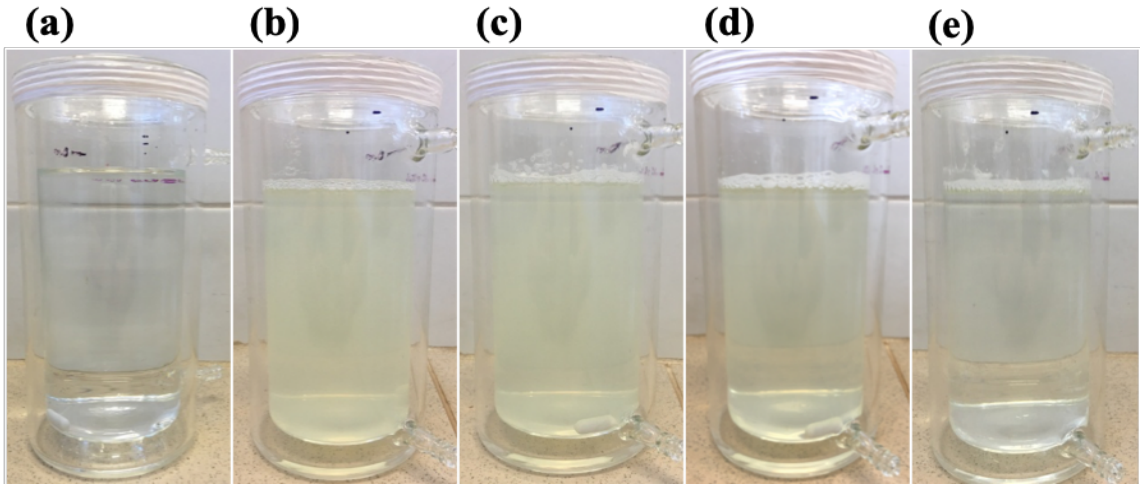


Figura 3.4 - Aspecto da solução de trabalho com diferentes cargas aplicadas: **(a)** Q = 0; **(b)** Q = 0,45; **(c)** Q = 0,90; **(d)** Q = 1,81 e **(e)** Q = 3,63 A h dm^{-3}. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC. Fonte: Autoria própria.

A fim de melhor observar a formação desse produto, foram realizadas eletrólises com aplicação de maiores cargas. Na **Fig. 3.4** são apresentadas fotos do reservatório com a solução inicial e após a aplicação das cargas 0,45, 0,90, 1,81 e 3,63 A h dm^{-3}. É possível verificar a turbidez resultante da formação de produto sólido, sendo que esta aumenta no princípio (**Fig. 3.4b** e **c**) e diminui quando cargas maiores são aplicadas (**Fig. 3.4d** e **e**), tornando-se quase límpida novamente. Esses resultados mostram que após determinado tempo de reação o precipitado passa a ser degradado no próprio meio reacional.

3.3 Efeito da temperatura

As curvas cinéticas obtidas entre 15 e 45 °C, utilizando-se j_{app} = 2,5 mA cm^{-2}, são apresentadas na **Fig. 3.5**. Diferentemente do esperado, o aumento da temperatura não favoreceu a taxa de remoção do MeP, sendo que a constante cinética em 15 °C é maior que na temperatura mais alta (**Tab 3.1**). Esse efeito pode ser explicado com base na formação de espécies de cloro ativo. Eletroquimicamente, a principal reação que ocorre é a formação de Cl_2 a partir do Cl^- do eletrólito suporte. Se a concentração local de cloro dissolvido excede sua solubilidade, então é observada a formação de bolhas, devido ao desprendimento de Cl_2 da solução (**Eq. 3.12**). O aumento da temperatura diminui a solubilidade do Cl_2 na água[109] e, portanto, menor é a concentração de oxidantes produzidos no meio para degradação do MeP. Resultados semelhantes foram obtidos por Rajkumar *et. al*[110] que também chamaram atenção à reação de redução do hipoclorito que ocorre no cátodo e é favorecida pelo aumento de temperatura (**Eq. 3.13**).

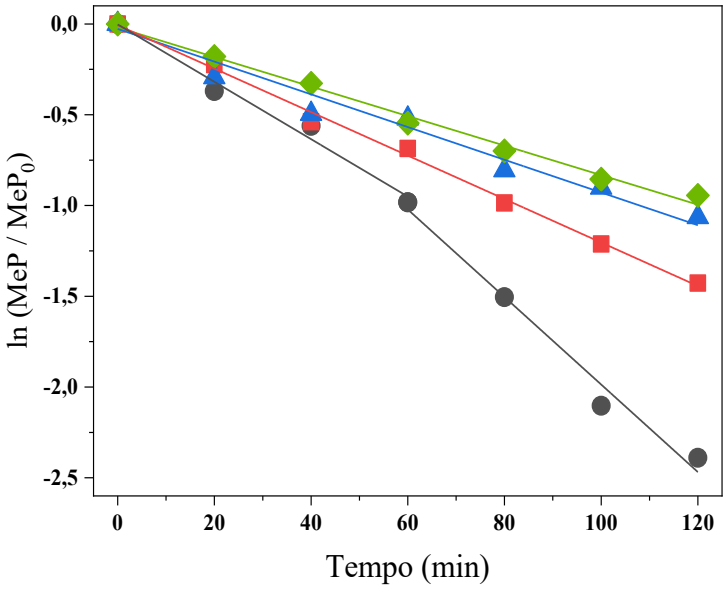


Figura 3.5 - Cinética da degradação eletroquímica do MeP em função da temperatura do sistema: (●) 15, (■) 25, (▲) 35 e (◆) 45 ºC. Eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} em meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3}. Fonte: Autoria própria.

Tabela 3.1 - Constantes cinéticas e remoção total de MeP nas diferentes temperaturas estudadas. Eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} em meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3}

Temperatura (ºC)	k .10^{-3} (min^{-1})	MeP_R (%)
15	16*	91
25	12	76
35	9,0	66
45	8,1	61

* Valor da constante cinética referente à primeira região cinética observada. Para a região k_2 = 0,024 min^{-1}.

$$Cl_{2(aq)} \rightleftharpoons Cl_{2(g)} \tag{3.12}$$

$$ClO^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow Cl^- + 2\,OH^- \tag{3.13}$$

Duas regiões cinéticas podem ser determinadas para a temperatura mais baixa. Nesta condição, maiores remoções do MeP são alcançadas e, como mencionado anteriormente para a variação da densidade de corrente, a taxa de ocorrência do processo mediado é favorecida por menores concentrações de poluente. No caso de 15 ºC, a mudança de regime cinético ocorre entre 60 e 80 minutos, quando cerca de 65-75% do MeP foi removido. A constante cinética aumenta da primeira para a segunda região observada e mais de 90% do MeP é removido ao final do tratamento (**Tab. 3.1**).

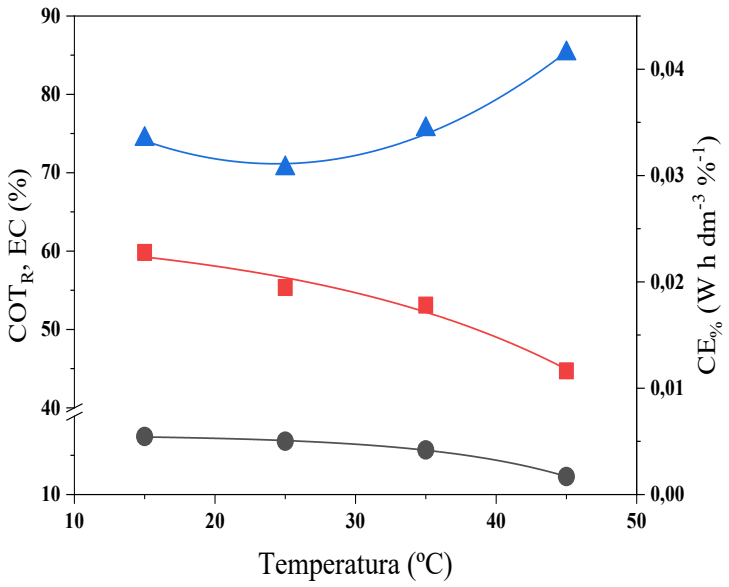


Figura 3.6 - Remoção de (●) TOC, (■) eficiência de corrente e (▲) consumo energético da degradação eletroquímica do metil parabeno em função da variação de temperatura. Eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} em NaCl 0,15 mol dm^{-3} após 2 h de tratamento. Fonte: Autoria própria.

Assim como a conversão de MeP, sua mineralização é desfavorecida pelo aumento da temperatura, devido ao maior desprendimento de Cl_2 da solução. Consequentemente, a eficiência de corrente é mais baixa em altas temperaturas, sendo que o consumo energético não sofre variações significativas (**Fig. 3.6**). No entanto, vale observar que apesar de ser obtida quase completa remoção do MeP em 15 ºC (91%, **Tab. 3.1**), a respectiva remoção de COT é praticamente a mesma que nas condições de 25 e 35 ºC (17% comparado com 16% e 15%). Isso significa que a temperatura não é um fator expressivo na eficiência do processo de mineralização do MeP. Em termos de aplicabilidade isso é bastante interessante, pois dispensa qualquer necessidade de controle de temperatura do sistema.

3.4 Identificação dos produtos de degradação

A fim de investigar o mecanismo da eletro-oxidação do MeP com eletrodo MOM-Cl_2, foi realizada uma eletrólise de 4 horas com j_{app} = 15 mA cm^{-2}, buscando-se maiores remoções de matéria orgânica. Como esperado, a completa eliminação do MeP é obtida com 40 min de tratamento, porém a mineralização não é melhorada, mesmo com a aplicação de maiores valores de cargas (**Fig. 3.7**). Um patamar na remoção de COT pode ser observado após a primeira hora de processo, sendo obtido 36% de mineralização. Como consequência da baixa COT_R, a eficiência de corrente chega apenas a 20% e o $CE_{\%}$ é de 0,64 W h dm^{-3} para remoção de 1% de COT.

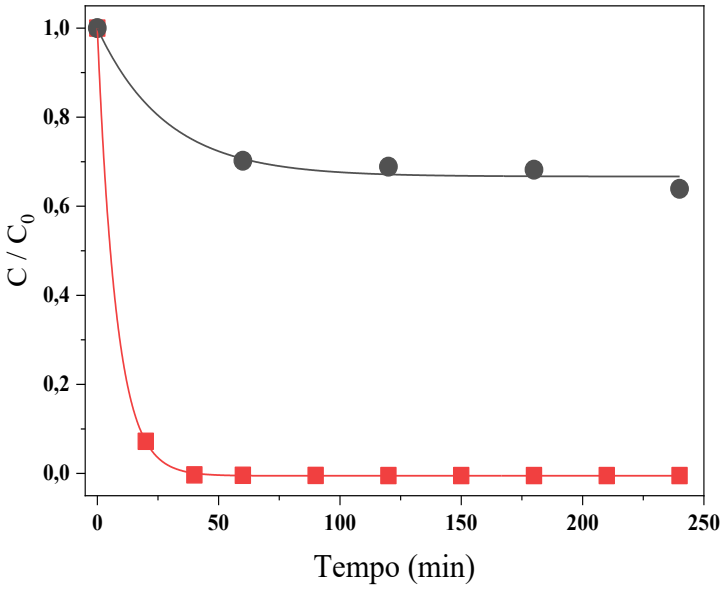


Figura 3.7 - Remoção do (■) MeP e (●) COT na eletrólise exaustiva (4 h) a 25 ºC com eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 15 mA cm^{-2} e meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3}. Fonte: Autoria própria.

A cada hora de tratamento, amostras foram analisadas por cromatografia acoplada à espectroscopia de massas. Na solução inicial (tempo zero) é confirmada a única presença de MeP e com 4 horas de tratamento (tempo final) nenhum sinal é observado no cromatograma, indicando a completa remoção de compostos aromáticos. Seis compostos principais foram detectados (sinais de mais alta intensidade) e puderam ser identificados. Os compostos nomeados de 1 a 4 foram identificados a partir do espectro de massas de 1 hora; com 2 horas de reação, o composto 4 permanece em solução, e o composto 5 aparece, derivado de 1 e/ou 2; após 3 horas, apenas o composto 4 pode ser detectado, sendo completamente removido antes de 4 horas.

A partir destes resultados, a rota mecanística de oxidação do MeP foi proposta de acordo com a **Fig. 3.8**. Inicialmente o MeP sofre adição nucleofílica e liberação do grupo -CH_3O, formando o ácido *p*-hidroxibenzóico (P1), precursor do MeP. Tal ácido pode sofrer adição de -OH ou cloração, formando os compostos P2 e P3. Estes, são considerados os principais precursores das próximas etapas. Diferentemente do esperado, esses precursores se combinam para a formação de compostos orgânicos de maior massa molecular, através de reações de acoplamento oxidativo na posição *orto*, sendo, então, observados três caminhos de reação:

- Duas moléculas de P2 reagem para formar o produto 1 (m/z = 267), passando pelo intermediário I (não observado nos espectros de massas);
- P1 e P2 reagem levando à formação do produto 2 (m/z = 221), tendo o composto II como intermediário (não observado nos espectros de massas);

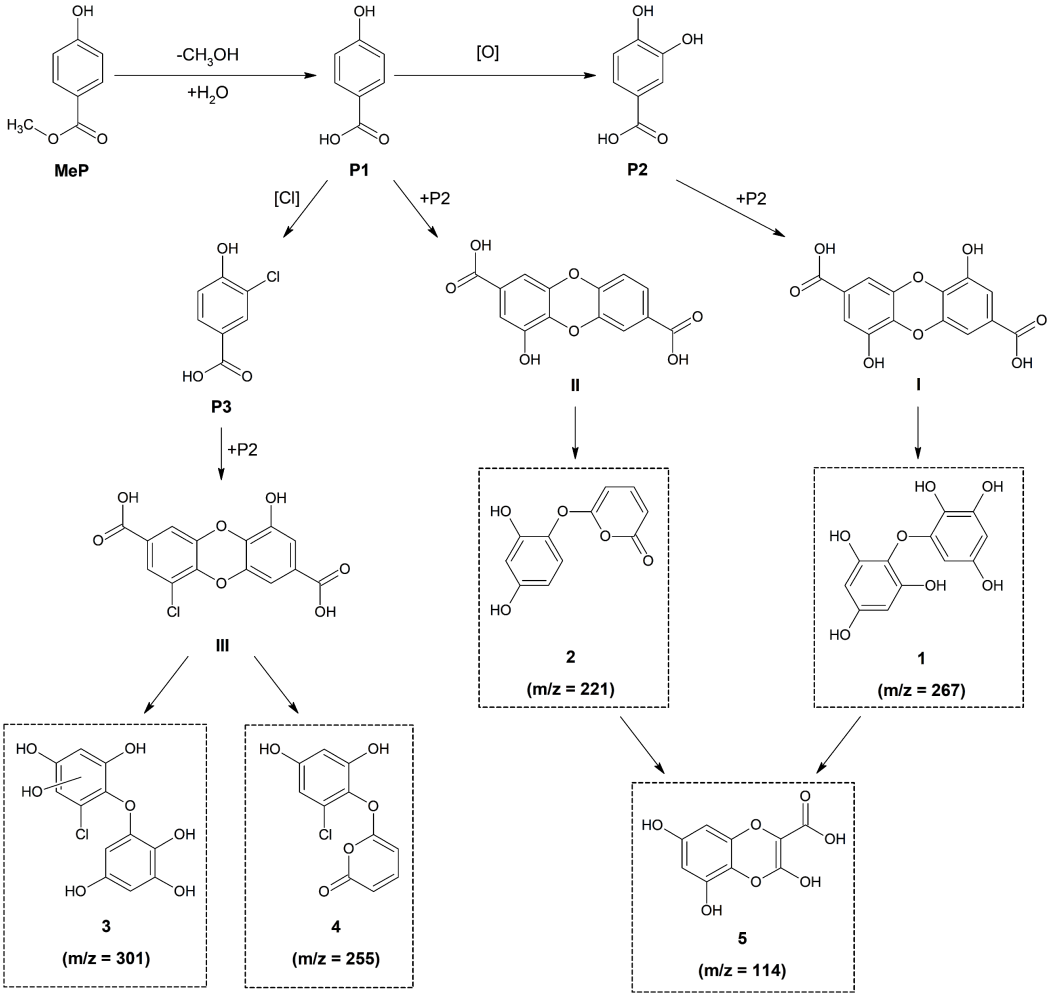


Figura 3.8 - Proposta de mecanismo para a degradação eletroquímica do MeP (4 horas de tratamento). Eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 15 mA cm^{-2}, em meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC. Fonte: Autoria própria.

- P3 e P2 reagem para formação dos compostos organoclorados 3 e 4, ambos derivados do intermediário III, o qual foi observado no espectro de massas de 1 hora de tratamento.

A partir dos intermediários I e III, os produtos 1 e 3, respectivamente, são formados após reações de descarboxilação e hidrólises; a partir de II e III, os compostos 2 e 4 são formados após reações de descarboxilação, hidrólise, abertura do anel aromático e descarboxilação. Por meio de reações semelhantes, o composto 5 é produzido a partir de 1 e 2. Dessa forma, os produtos 3, 4 e 5 são, possivelmente, os últimos compostos aromáticos antes do rompimento dos anéis benzênicos para formação de estruturas alifáticas. O acoplamento dos compostos P1, P2 e P3 é relativamente inesperado durante o processo de degradação, porém Frontistis *et al.*[68] também observaram a oligomerização de compostos durante o tratamento eletroquímico do etil parabeno em meio de cloreto.

Ainda, considerando-se que foi observada a remoção de carbono orgânico, é possível esperar que após o rompimento do anel aromático, diversos ácidos carboxílicos alifáticos sejam

formados e oxidados até a mineralização em CO_2, H_2O e Cl^-[72,104,105,111]. Vale observar que apenas os compostos aromáticos foram identificados e que após o rompimento dos anéis aromáticos ocorra a formação de diversos compostos organoclorados alifáticos, principalmente a partir dos ácidos carboxílicos[112-114].

3.5 Acoplamento ao processo fotoquímico

Com o intuito de melhorar a eficiência do processo eletroquímico, principalmente com relação à remoção de matéria orgânica, uma lâmpada germicida foi acoplada ao reservatório de solução, tendo como resultado o processo de eletrólise acoplado ao UV/Cl_2. Diversos estudos relatam o bom desempenho dos eletrodos Ti/$Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ para o tratamento de efluentes quando o eletrodo é irradiado por luz UV, devido à característica fotocatalítica do TiO_2[63,64,115]. Porém, o objetivo do acoplamento aqui estudado foi o de avaliar o efeito dos processos em série (Elq e Fq) e por isso a lâmpada foi acoplada ao reservatório e não à célula eletroquímica. A irradiação de luz UV na solução pode melhorar a eficiência do processo de diversas maneiras: i) promovendo a geração de radicais, como o hidroxila ($^{\bullet}OH$); ii) ativando alguns oxidantes de forma a gerar espécies ainda mais eficientes, como o $Cl^{\bullet}$; e iii) facilitando a remoção de possíveis intermediários fotossensíveis[75,78].

Antes de se avaliar o acoplamento dos dois processos, o processo fotoquímico foi aplicado individualmente, a fim de se verificar a influência de irradiação de luz UV no metil parabeno. A **Fig. 3.9a** mostra que o processo não apresenta boa eficiência, atingindo apenas 17% de MeP_R após 2 horas de tratamento e nenhuma remoção de COT (resultado não apresentado). Esse resultado é atribuído apenas à degradação por excitação eletrônica do MeP, tendo em vista que não existem – e não são formados – oxidantes no meio. Vale observar que o comprimento de onda de máxima absorção UV do MeP é justamente 254 nm, o que potencializa a degradação fotoquímica do mesmo.

A eletrólise implica na produção de oxidantes *in situ*, os quais na presença de luz UV podem ser ativados para formação de espécies ainda mais oxidantes. Assim, foram aplicados valores de densidades de corrente de 1 a 10 mA cm^{-2} a 25 ºC, sendo observada uma melhoria na remoção do MeP com relação ao processo fotoquímico. Completa eliminação do MeP foi obtida para os valores de j_{app} mais altos (5 e 10 mA cm^{-2}), no entanto, tais resultados não representam nenhuma melhora com relação à oxidação eletroquímica individual. A **Fig. 3.9b** mostra que a irradiação de luz não influenciou a taxa de remoção do MeP, seguindo modelo de

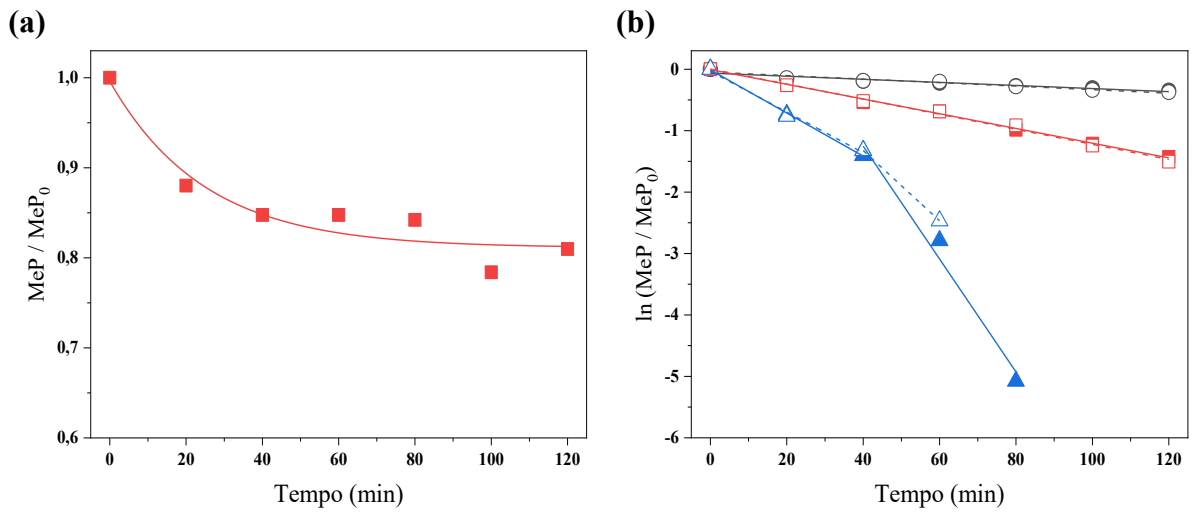


Figura 3.9 - **(a)** Aplicação do processo fotoquímico para remoção do MeP em NaCl 0,15 mol dm^{-3}. **(b)** Cinética de remoção do MeP pelos processos eletroquímico (símbolos cheios) sem e (símbolos vazios) com irradiação de luz. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC; (●) 1,0; (■) 2,5; (▲) 5,0 mA cm^{-2}; lâmpada UVC, 4W. Fonte: Autoria própria.

pseudo-primeira ordem e apresentando exatamente as mesmas constantes cinéticas que o processo eletroquímico individual. No caso de 5 mA cm^{-2}, a curva correspondente ao processo acoplado apresenta um ponto a menos que para a eletrólise individual. Isso é atribuído a uma diferença matemática, pois com 80 min de eletrólise 99,4% do MeP foi removido, enquanto que no processo acoplado, para o mesmo tempo de tratamento, 100% de MeP_R é obtida e, dessa forma o valor de ln (C/C_0) não pôde ser calculado.

Por outro lado, a **Fig. 3.10** compara a remoção de matéria orgânica pelo processo eletroquímico com e sem o acoplamento fotoquímico. É possível observar um aumento da COT_R em até 55%, no caso da densidade de corrente de maior valor. O processo eletroquímico produz as espécies de cloro ativo (Cl_2, HClO e ClO^-) responsáveis pela oxidação do MeP e de seus intermediários. A irradiação de luz UV promove a ativação destas espécies, gerando, adicionalmente, radicais hidroxila e cloro no seio da solução ($^{\bullet}OH$ e $Cl^{\bullet}$, **Eqs. 3.14** a **16**)[82,116].

$$HOCl + h\nu \rightarrow {}^{\bullet}OH + Cl^{\bullet} \quad (3.14)$$

$$ClO^- + h\nu \rightarrow O^{-\bullet} + Cl^{\bullet} \quad (3.15)$$

$$O^{-\bullet} + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- \quad (3.16)$$

Estes radicais são muito mais oxidantes que as espécies ativas de cloro, sendo capazes de ajudar na remoção dos intermediários formados. Como apresentado e discutido anteriormente, alguns dos produtos de degradação do MeP são organoclorados, entretanto, a ra-

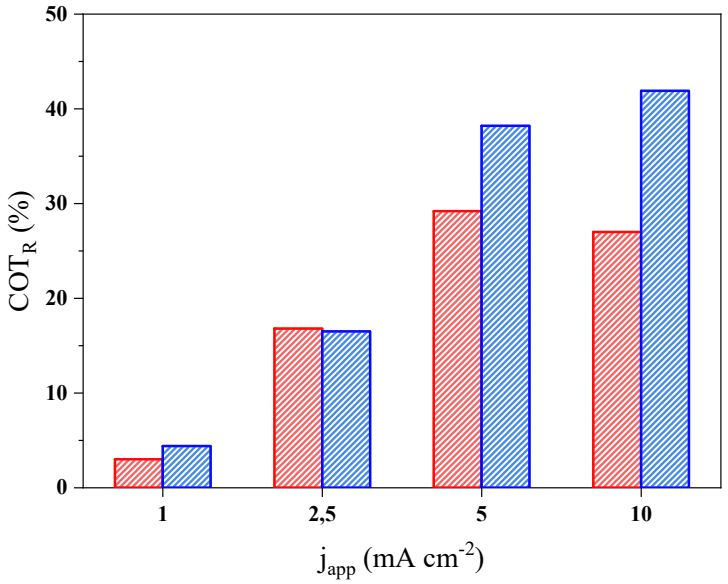


Figura 3.10 - Remoção de COT pelo processo eletroquímico (■) sem e (■) com acoplamento ao fotoquímico. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC; lâmpada UVC de 4W. Fonte: Autoria própria.

diação UV incidida sobre tais compostos favorece o rompimento das ligações C-Cl, consequentemente, favorecendo sua remoção[75]. Uma vez que o aumento dos valores de j_{app} promove a maior formação de produtos de degradação, pois o andamento da reação é maior, o efeito da irradiação de UV é mais pronunciado. Como consequência da maior remoção de COT, a eficiência de corrente também aumenta (**Tab. 3.2**), sendo atingido quase 70% no caso da densidade de corrente de 5,0 mA cm^{-2}.

A fim de melhor se avaliar a eficácia do acoplamento dos processos, foi utilizado como figura de mérito o índice de sinergismo (SI), calculado pela **Eq. 3.17**, onde $COT_{R\ Elq+Fq}$ é a remoção de COT obtida pelo processo acoplado (em %) e $COT_{R\ Elq}$ e $COT_{R\ Fq}$ são as remoções alcançadas com os processos eletroquímico e fotoquímico individualmente. Valores de SI > 1 indicam que o acoplamento do processo foi favorável, sendo obtido uma eficiência maior que a simples soma das eficiências dos dois processos individuais. Por outro lado, quando SI < 1, significa que ocorreu efeito antagônico dos dois processos, de forma que o acoplamento não é interessante. Os resultados obtidos são apresentados na **Fig. 3.11** juntamente com o $CE_{\%}$ do processo eletroquímico na ausência e presença de luz, no qual para considerar o consumo da lâmpada de UV (W_{lamp}, em W) durante o processo acoplado, a **Eq. 3.11** foi adaptada para a **Eq. 3.18**.

Tabela 3.2 - Eficiência de corrente para o processo eletroquímico na ausência e presença de luz UV. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC; lâmpada UVC de 4W

j_{app} (mA cm^{-2})	EC (%) - Elq	EC (%) - Elq + Fq
1,0	26	39
2,5	55	57
5,0	47	67
10	23	35

$$SI = \frac{COT_{R\ Elq+Fq}}{COT_{R\ Elq}+COT_{R\ Fq}} \tag{3.17}$$

$$CE_{\%}\ (W\ h\ dm^{-3}\ \%^{-1}) = \frac{U.i.t+\ W_{lamp}.t}{V.COT_R} \tag{3.18}$$

A correlação entre o consumo energético para remoção de COT e o efeito sinérgico obtido do acoplamento de processos pode ser verificada na **Fig. 3.11**. Quanto maior o SI, menor é a demanda de energia para promover a remoção de 1% da matéria orgânica e, portanto, maior a eficiência do processo. Devido às baixas remoções de COT quando menores valores de j_{app} são usados, o gasto energético do processo acoplado se torna muito alto, sendo observado efeito antagônico. Isso porque a irradiação de luz parece exercer maior efeito na remoção dos produtos de degradação do que no próprio MeP, ou seja, quando maior for a MeP_R. Para 10 mA cm^{-2} o acoplamento mostrou melhora de quase 40% em relação aos processos individuais (SI = 1,38), sendo que o respectivo $CE_{\%}$ é apenas 1,4 vezes maior que o da eletrólise individual. Nesta condição, o gasto extra de energia é compensado pelos melhores resultados de mineralização.

3.6 Conclusões parciais

- O MeP pode ser completamente eliminado de águas pelo processo eletroquímico com eletrodo MOM-Cl_2 em meio de cloreto. Sua remoção é descrita por uma cinética de *pseudo*-ordem um, sendo o processo majoritariamente via oxidação mediada.
- A temperatura não influencia significativamente a eficiência do processo na faixa de temperatura 15-35 ºC, no entanto maiores temperaturas desfavorecem a remoção do MeP e matéria orgânica.

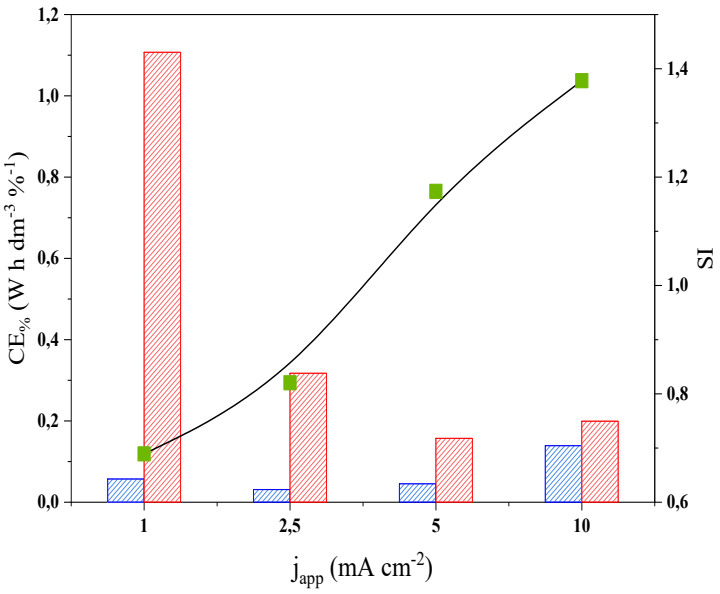


Figura 3.11 - Consumo energético do processo eletroquímico na (■) ausência e (■) presença de luz UV e (■) efeito sinérgico obtido pelo processo acoplado. Eletrodo MOM-Cl_2 em meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC; lâmpada UVC de 4W. Fonte: Autoria própria.

- O processo de degradação resultou na formação de material sólido, provavelmente polimérico, resultante da redução de produtos de oxidação do MeP. No entanto em algumas condições tal produto pode ser degradado ainda durante o processo.
- A extensão do tempo de eletrólise não resultou em melhores mineralizações, provavelmente devido à formação de compostos organoclorados de difícil remoção no sistema estudado.
- A oxidação do MeP se dá inicialmente pela formação de seu precursor (ácido *p*-hidroxibenzóico) clorado e hidroxilado. Estes compostos se combinam, formando produtos de maior massa molecular, antes que o anel aromático possa ser rompido. A partir da abertura do anel, são produzidos diversos ácidos alifáticos, inclusive organoclorados, como últimos produtos antes da mineralização.
- A irradiação de luz UV durante a eletrólise não influencia a remoção do MeP, porém melhora significativamente a mineralização dos intermediários. Na melhor condição o processo pode ser melhorado em até 40% com um custo adicional de energia muito baixo.

Capítulo 4

EFEITO INTERFERENTE DO PG NA ELETRO-OXIDAÇÃO DO MEP EM MOM-Cl_2

Capítulo 4 – EFEITO INTERFERENTE DO PG NA ELETRO-OXIDAÇÃO DO MEP EM MOM-Cl_2

Um efluente real é usualmente composto por uma variedade de espécies orgânicas e inorgânicas, de forma que durante um tratamento oxidativo diversas moléculas sofrem simultaneamente a ação do processo. Assim, no presente capítulo são apresentados os resultados relativos à degradação eletroquímica do propilenoglicol (PG) individual e em mistura com o metilparabeno (MeP). Com isso espera-se verificar os possíveis efeitos mútuos de duas moléculas orgânicas comuns em efluentes de indústrias de cosméticos, estabelecendo os possíveis critérios de competitividade no processo de degradação utilizando eletrodo do tipo MOM-Cl_2 comercial.

Os experimentos deste capítulo foram realizados no sistema A especificado no capítulo 2. Os resultados apresentados e discutidos fazem parte de um manuscrito em finalização cujo título inicialmente proposto é "*Interfering effect of propylene glycol and a pH buffering system on the degradation of methyl paraben on DSA® electrode*"

4.1 Degradação do propilenoglicol

Com a finalidade de se avaliar o efeito do PG como interferente na degradação do MeP, sua degradação também foi estudada individualmente, utilizando-se as mesmas condições que para o MeP. O PG é um composto comum em cosméticos e costuma apresentar concentrações relativamente elevadas. No presente estudo foi selecionada a concentração de 1 g dm^{-3}, tendo em vista a proporção 1:10 (MeP:PG, em massa) da mistura que é comumente encontrada em diversas formulações cosméticas[13].

A **Fig. 4.1** mostra a diminuição da concentração do PG durante a eletrólise. Quanto maior o valor da j_{app}, maior tende a ser a remoção do composto, obtendo-se PG_R ~ 20% para 1,0, 2,5 e 5,0 mA cm^{-2} e PG_R = 30% e 37% para 10 e 15 mA cm^{-2}. Em maiores valores de densidades de corrente a taxa de remoção é descrita pelo modelo cinético de *pseudo*-primiera ordem, conforme proposto no capítulo 3 para o MeP. No entanto, não foi possível determinar a cinética para as demais condições e, neste ponto devem ser feitas algumas observações quanto ao sistema:

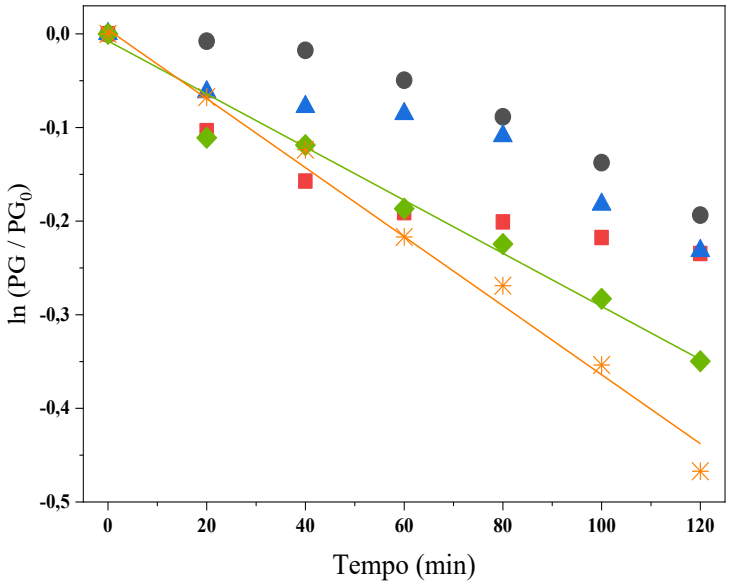


Figura 4.1 - Decaimento da concentração do PG de acordo com a variação da densidade de corrente. (●) 1,0; (■) 2,5; (▲) 5,0; (◆) 10 e (✳) 15 mA cm^{-2} a 25 ºC. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3}. Fonte: Autoria própria.

i) A concentração de propilenoglicol é elevada;

ii) A oxidação do PG deve ocorrer, majoritariamente, via indireta, tendo em vista a natureza do eletrodo e do eletrólito suporte;

iii) Nas condições utilizadas, a carga aplicada é relativamente pequena.

Se for considerada a extrapolação de que toda carga aplicada é utilizada para oxidação de Cl^- a Cl_2, é possível calcular a concentração máxima de Cl_2 produzido no sistema (mol dm^{-3}) a partir das leis de Faraday (**Eq. 4.1**). Na qual, a carga Q (C dm^{-3}) pode ser calculada pela **Eq. 3.5**, F é a constante de Faraday (96485 C) e n_{e-} é o número de mols de e^- envolvidos na geração de 1 mol de Cl_2.

$$[Cl_2] = \frac{Q}{F.n_{e-}} \tag{4.1}$$

Mesmo na condição de maior densidade de corrente aplicada, a máxima concentração de Cl_2 que poderia ser produzida é muito menor que a concentração do PG em solução (18 mmol dm^{-3} em comparação com 13 mol dm^{-3}, respectivamente). Dessa forma, mesmo que todo Cl_2 seja completamente convertido à cloro ativo, a concentração de oxidantes será muito baixa frente a concentração do PG. Isso explica o fato de a cinética não poder ser determinada em baixos valores de j_{app}, porém, chamam atenção dois fatores importantes: i) a observação de cinética de *pseudo*-primeira ordem em valores de j_{app} mais elevados e ii) altas remoções do PG frente às baixas concentração de oxidantes gerados no meio. Assim como foi explicado para o

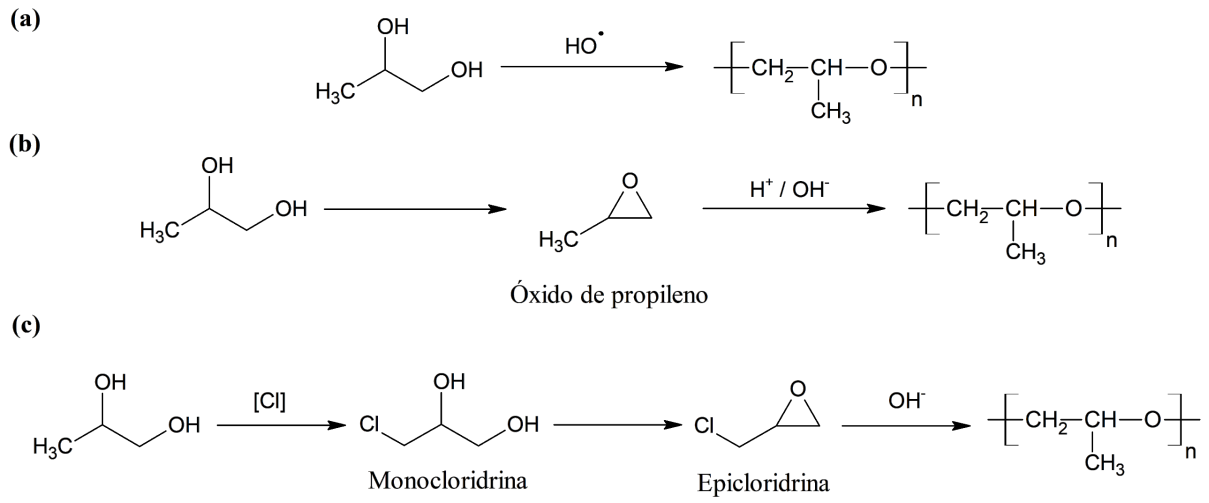


Figura 4.2 - Esquema dos possíveis caminhos de reação para polimerização do PG no meio eletroquímico estudado, sendo **(a)** "polimerização direta" via radical, **(b)** via óxido de propileno e **(c)** via epicloridrina. Fonte: Autoria própria.

MeP, a remoção do PG não é necessariamente atribuída apenas à reação de oxidação do composto, mas também, envolve diversas reações que implicam na conversão do PG a outras espécies. Portanto, tais resultados indicam uma contribuição relativa a outra reação majoritária à oxidação.

É sabido que o propilenoglicol é um intermediário importante na produção de poliéteres polióis, uma classe de polímeros utilizados em diversos segmentos da indústria. Diante das drásticas condições aplicadas ao sistema, é possível que o processo de polimerização do PG esteja ocorrendo e competindo com a sua oxidação, mesmo que em uma pequena proporção. Sendo assim, três caminhos de reação podem ser supostos:

i) "Polimerização direta" do PG na região anódica, tendo os radicais hidroxila (adsorvidos ao ânodo) como iniciadores e radicais derivados do PG como propagadores (**Fig. 4.2a**);
ii) Sob as drásticas condições de acidez nas regiões próximas à superfície dos eletrodos, é possível que ocorra a epoxidação do PG, formando o óxido de propileno. Este, quando em meio aquoso pode ter sua polimerização iniciada via catálise ácida ou básica, sendo o PG adicionado aos oligômeros ativados[117-119] (**Fig. 4.2b**);
iii) Na presença das espécies oxidantes de cloro é possível a formação de monocloridrinas, nas quais em condições básicas podem produzir epicloridrina. Nas mesmas condições, a epicloridrina é ativada por OH^- adicionada a moléculas de PG[119-122] (**Fig. 4.2c**).

A polimerização explica as remoções de 20-40% atingidas para o PG assim como a cinética de primeira ordem observada para os valores de j_{app} mais altos. Isso porque, a polimeri-

Tabela 4.1 - Remoção de matéria orgânica e consumo energético do processo eletroquímico para a degradação de propilenoglicol. Eletrodo MOM-Cl_2 em meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC

j_{app} (mA cm^{-2})	COT_R (%)	$CE_{\%}$ (W h dm^{-3} $\%^{-1}$)
1,0	11	0,02
2,5	13	0,04
5,0	12	0,12
10	11	0,37
15	14	0,51

zação depende da carga aplicada apenas para a etapa de iniciação (já que depende das espécies eletrogeradas), sendo que o crescimento da cadeia depende apenas da concentração do próprio PG. Diferentemente do metil parabeno, não foi observado nenhum precipitado como produto da degradação do PG, o que indica que o polímero formado é solúvel e, portanto, de cadeia pequena[119]. É importante ressaltar que essa é uma hipótese que explica bem os resultados observados, porém para a confirmação da mesma mais estudos são necessários.

Na **Tab. 4.1** são apresentados os valores relativos à remoção de COT e o $CE_{\%}$ para o processo eletroquímico de degradação do PG em diferentes valores de densidade de corrente. As remoções de matéria orgânica são baixas, como esperado, devido à alta concentração inicial do PG. A verificação da remoção de carbono orgânico confirma que parte da eliminação do composto é dada por sua oxidação e não apenas por sua polimerização. No entanto, o aumento nos valores de j_{app} não promove melhores COT_R e, como consequência, altos valores de $CE_{\%}$ são obtidos, já que o processo não é eficiente para a mineralização do composto. Vale ressaltar que a **Eq. 3.10**, utilizada para calcular a eficiência de corrente no caso do MeP, não pode ser utilizada para o cálculo da EC no caso do PG, devido à alta matéria orgânica da solução.

O efeito da temperatura também foi avaliado para a degradação do propilenoglicol, utilizando-se a densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} (**Fig. 4.3**). No entanto, não foi observada influência significativa da temperatura na remoção do PG e de COT, sendo obtido, aproximadamente, 30% de PG_R e 10% de COT_R. Esse resultado pode ser atribuído à baixa ocorrência de oxidação do PG, comparada com a polimerização do mesmo. Esta, por sua vez, parece não sofrer efeito significativo da temperatura, diferentemente da oxidação mediada por cloro ativo.

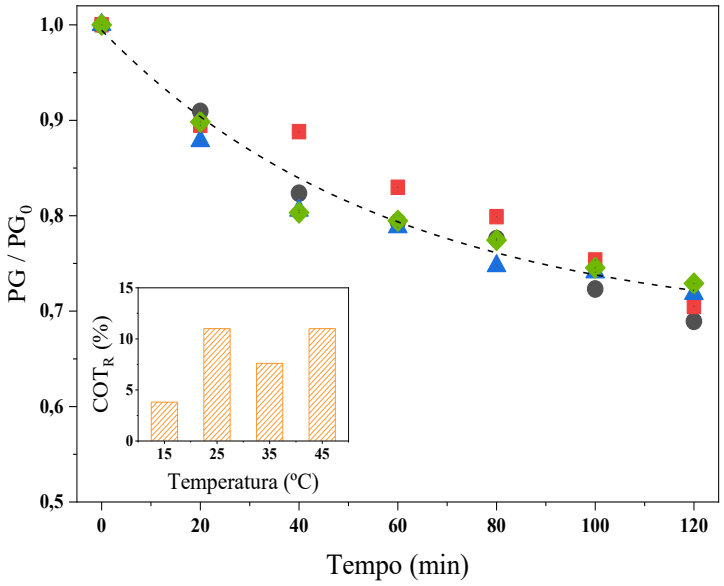


Figura 4.3 - Efeito da temperatura na remoção do PG em NaCl 0,15 mol dm^{-3} com eletrodo MOM-Cl_2 (j_{app} = 10 mA cm^{-2}). (●) 15, (■) 25, (▲) 35 e (◆) 45 ºC. Fonte: Autoria própria.

4.2 Degradação da mistura MeP-PG

As concentrações iniciais da mistura, chamada de M1, foram definidas como 1:10 de MeP:PG (em massa), sendo $[MeP]_{inicial}$ = 100 mg dm^{-3}. Para avaliação do efeito da corrente aplicada foram estudadas apenas os valores de j_{app} intermediários (de 2,5 a 10 mA cm^{-2}) utilizados anteriormente.

A diminuição da concentração do MeP durante as eletrólises do composto puro e da mistura é apresentado na **Fig. 4.4**. Observa-se que para valores mais altos de j_{app}, o comportamento do MeP na M1 é o mesmo que quando tratado individualmente. No entanto, em 2,5 mA cm^{-2} as remoções do MeP na mistura são maiores que as obtidas para o MeP puro, obtendo-se ao final, valores de 91% e 76% de MeP_R, respectivamente. A cinética observada para o processo de eliminação do MeP na M1 também é de *pseudo*-primeira ordem e, na condição de 2,5 mA cm^{-2} foi observado um aumento na constante cinética com relação ao composto puro. Essa melhora na remoção do MeP na presença de outro composto orgânico é inesperada. No entanto, se considerada a teoria de polimerização do PG, é possível que o MeP e/ou seus intermediários sejam incorporados ao polímero em formação, devido à natureza fenólica dos mesmos[119], principalmente no caso do mecanismo radicalar. Nesse caso, a remoção do MeP pode ser melhorada devido ao seu consumo para polimerização ou devido a um deslocamento de equilibro causado pelo consumo de seus produtos.

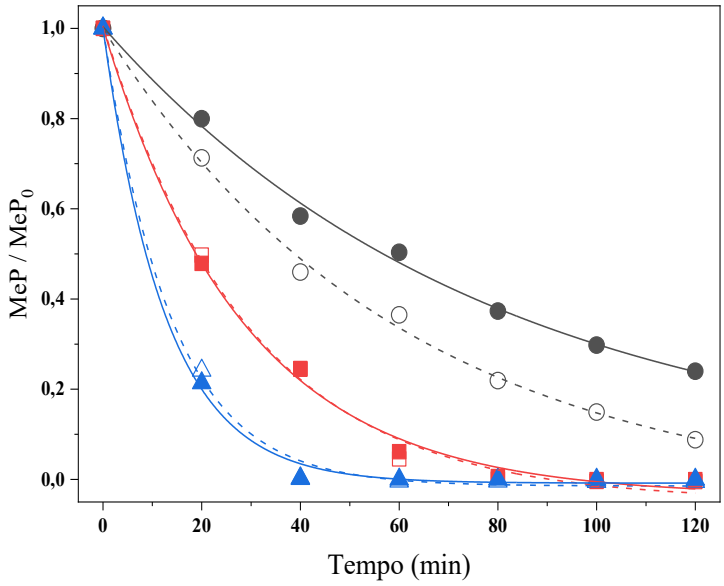


Figura 4.4 - Remoção do MeP (símbolos vazios) da mistura M1 e (símbolos cheios) puro pelo processo eletroquímico a 25 ºC. Eletrodo MOM-Cl_2 em meio de NaCl 0,15 mol dm^{-3}. (●) 2,5; (■) 5,0; (▲) 10 mA cm^{-2}. Fonte: Autoria própria.

A **Fig. 4.5** indica que o PG apresentou remoções mais baixas quando na M1 do que quando tratado individualmente, chegando a um máximo de apenas 23% de remoção. Essa piora na PG_R pode ser explicada tanto pelo desfavorecimento da sua oxidação quanto da sua polimerização. Como mencionado anteriormente, o MeP é uma molécula de mais fácil oxidação que o PG, de forma que na M1 ocorre uma competição pelas espécies oxidantes e a oxidação do PG é prejudicada. A polimerização, por sua vez, pode ser prejudicada de duas maneiras: i) sabendo que algum produto do MeP é reduzido no cátodo (capítulo 3), é possível ocorrer uma competição na região catódica entre tal redução e a polimerização do PG (que pode ocorrer próximo ao cátodo e/ou ao ânodo) e ii) a formação de um copolímero que envolva o PG e o MeP, como considerado anteriormente, aumenta a remoção do MeP e, consequentemente, diminui o consumo de PG. De qualquer maneira, em princípio esperava-se que a presença de propilenoglicol fosse interferir negativamente na degradação do MeP, porém os resultados indicam que o MeP interfere ainda mais na degradação do PG.

A **Tab. 4.2** apresenta os resultados de remoção de carbono orgânico da M1 e consumo energético para o processo, nas três densidades de corrente. Devido à alta concentração de COT inicial, a eficiência de corrente não pode ser calculada, assim como no caso do PG. Como esperado, o aumento da densidade de corrente representa um aumento na remoção de COT, porém os valores obtidos são extremamente baixos e, consequentemente, o consumo energético do processo é alto. Vale observar que com relação aos valores de $CE_{\%}$ obtidos para os compos-

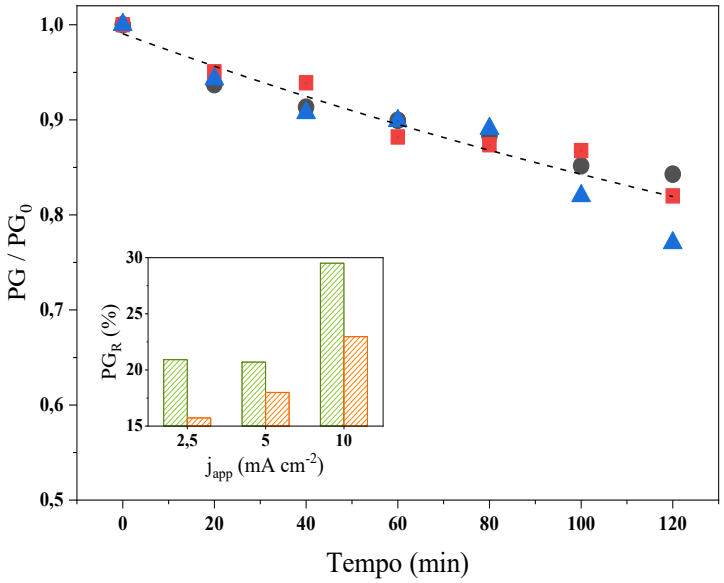


Figura 4.5 - Remoção do PG na mistura M1 de acordo com a densidade de corrente aplicada a 25 °C. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3}. (●) 2,5; (■) 5,0; (▲) 10 mA cm^{-2}. ***Inserção*:** Remoções do PG (■) puro e (■) na M1. Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.2 - Remoção de matéria orgânica e consumo energético para a degradação da mistura M1. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3}

j_{app} (mA cm^{-2})	COT_R (%)	$CE_{\%}$ (W h dm^{-3} $\%^{-1}$)
2,5	2,2	0,27
5,0	11	0,13
10	12	0,32

tos degradados individualmente, o $CE_{\%}$ para tratamento da mistura é muito próximo dos valores obtidos para o PG puro (**Tab. 4.1**), indicando que a limitação da eficiência do processo é dada pela difícil mineralização do PG. No entanto, no caso de 2,5 mA cm^{-2}, o valor de $CE_{\%}$ para a mistura é muito mais alto que os obtidos para o PG e o MeP puros (0,04 e 0,03 W h dm^{-3} $\%^{-1}$, respectivamente). Esse resultado é uma evidência da formação do copolímero mencionado anteriormente, o qual prejudica o processo de mineralização e, aumenta o consumo energético para remoção de COT.

4.3 Conclusões parciais

- O processo eletroquímico com eletrodo MOM-Cl_2 não é eficaz para a remoção e mineralização do PG.
- Diante das condições drásticas do meio oxidante, a polimerização do PG parece competir com sua reação de oxidação, impedindo a remoção de matéria orgânica da solução tratada.
- O processo eletroquímico com MOM-Cl_2 não é eficiente no tratamento da mistura MeP/PG. Nesta situação, é produzido material sólido e a remoção de carbono orgânico é muito baixa.
- A polimerização do PG pode aumentar a remoção do MeP, através do acoplamento de seus intermediários à cadeia polimérica, resultando na produção de copolímeros. No entanto, tal processo desfavorece a mineralização da solução.

Capítulo 5

EFEITO DA ACIDEZ NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM MOM-Cl_2

Capítulo 5 – EFEITO DA ACIDEZ NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM MOM-Cl_2

A acidez do meio pode influenciar diversas espécies em solução, tanto quanto a cinética das reações. Assim, este capítulo aborda as degradações do MeP, PG e da mistura dos dois compostos na presença de um tampão constituído de NaCl, ácido monocloroacético e cloroacetato, com pH = 3, de forma a garantir o meio ácido constante durante todo o processo. Com esse procedimento há a expectativa de melhorar a eficiência do processo eletroquímico e a possibilidade de melhor entender as variáveis que o influenciam.

Os experimentos deste capítulo foram realizados no sistema A* especificado no capítulo 2. Os resultados apresentados e discutidos fazem parte de um manuscrito em finalização cujo título inicialmente proposto é "*Interfering effect of propylene glycol and a pH buffering system on the degradation of methyl paraben on DSA® electrode*"

5.1 Influência do pH nas espécies de cloro ativo

Para o tratamento eletroquímico das soluções de MeP, de PG e da mistura dos dois compostos (M1), o pH inicial de cada solução foi fixado em 3 (capítulos 3 e 4). No entanto, a **Fig. 5.1a** mostra que após as 2 horas de tratamento o pH do meio é maior que o inicial, mostrando que ocorre uma grande variação no pH da solução (ΔpH). O aumento da densidade de corrente aplicada resulta em diferenças de pH maiores para todas as soluções estudadas, o que pode representar um problema na eficiência do processo. É interessante chamar atenção para os resultados de ΔpH obtidos em 2,5 mA cm^{-2}, no qual a variação para o PG é muito mais alta do que a observada para o MeP e a M1. Isso pode estar relacionado com o fato da polimerização do PG ser a sua principal reação de remoção, de forma que as espécies de cloro produzidas não são consumidas, levando a um aumento no pH.

Dependendo da temperatura e do pH da solução, diferentes distribuições de espécies de cloro podem ocorrer. Na **Fig. 5.1b** apresenta-se a especiação do Cl_2, HClO e ClO^- de acordo com o pH à 25 ºC[112], no qual é possível observar que para:

- pH < 1, a espécie predominante é o gás cloro com o restante sendo HClO;
- 1 < pH < 4, a espécie predominante é o HClO, sendo o restante Cl_2;
- 4 < pH < 7,5, o HClO também é predominante, porém o restante é hipoclorito;
- pH > 7,5, a espécie predominante é o ClO^-.

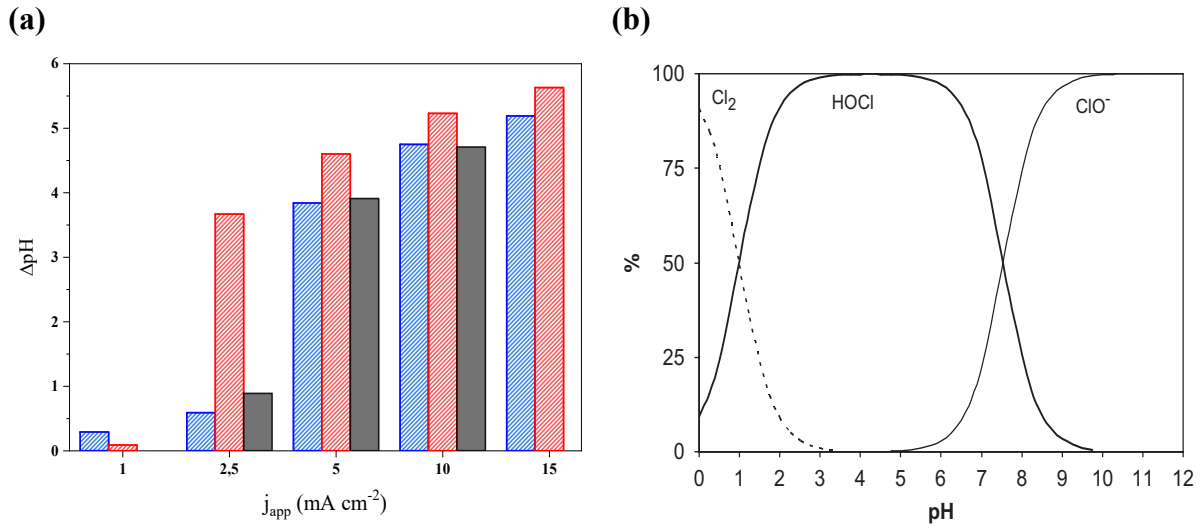


Figura 5.1 - **(a)** Variação do pH após 2 horas do tratamento eletroquímico para o (■) MeP, o (■) PG e a (■) M1. Eletrodo MOM-Cl_2 em NaCl 0,15 mol dm^{-3} a 25 ºC, $pH_{inicial}$ = 3. **(b)** Distribuição das espécies de cloro ativo em solução aquosa em função do pH, a 25 ºC. Fonte: (a) Autoria própria; (b) Deborde *et al.* (Fig. 1, p. 15)[112].

Cada uma destas espécies apresenta um poder de oxidação diferente, que está associado a seu potencial redox frente aos compostos orgânicos em solução. As **Eqs. 5.1** a **5.3** representam tais reações, na qual o símbolo * indica os elétrons que são recebidos da oxidação das moléculas orgânicas[53]. O HClO apresenta maior poder oxidante e, portanto, os processos de degradação seriam favorecidos em pH ácido e próximo do neutro. Porém, vale ressaltar que a remoção de compostos orgânicos não depende apenas da força do oxidante, mas, também, de outros diversos fatores reacionais.

$$Cl_2 + 2\,e^{-*} \rightarrow 2\,Cl^- \qquad (E^0 = 1{,}36\ V) \qquad (5.1)$$

$$2\,HClO + 2\,H^+ + 2\,e^{-*} \rightarrow Cl_2 + 2\,H_2O \qquad (E^0 = 1{,}63\ V) \qquad (5.2)$$

$$ClO^- + H_2O + 2\,e^{-*} \rightarrow Cl^- + 2\,OH^- \qquad (E^0 = 0{,}89\ V) \qquad (5.3)$$

5.2 Degradação de MeP e PG em meio tamponado

A fim de determinar se o processo de degradação é influenciado pela variação da acidez do meio, foram realizadas eletrólises em meio tamponado (pH = 3), sendo este composto de NaCl, ácido monocloroacético e cloroacetato (tampão cloroacetato, Tca). As eletrólises de MeP, PG e M1 foram realizadas em batelada com j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} a 25 °C. Vale ressaltar que esse valor de j_{app}, não corresponde às mesmas cargas aplicadas que nos experimentos de 2,5 mA cm^{-2} dos capítulos anteriores, já que o volume utilizado nos dois sistemas é diferente.

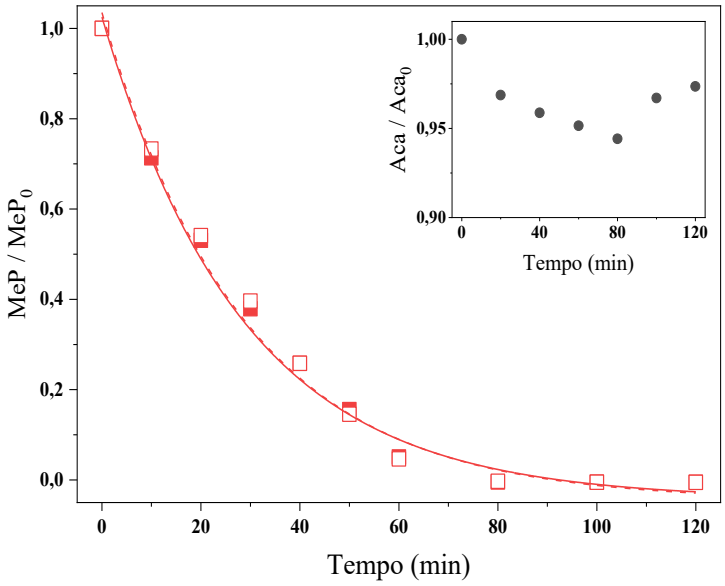


Figura 5.2 - Remoção do MeP pelo processo eletroquímico em (símbolos cheios) NaCl 0,15 mol dm^{-3} e em (símbolos vazios) NaCl 0,15 mol dm^{-3} + Tca 0,1 mol dm^{-3}. ***Inserção:*** Remoção do ácido monocloroacético (0,1 mol dm^{-3}) pelo processo eletroquímico em meio NaCl 0,15 mol dm^{-3}. Eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} a 25 °C. Fonte: Autoria própria.

A diminuição da concentração do MeP puro quando tratado em NaCl (meio não-tamponado) e em NaCl + Tca (meio tamponado) é apresentado na **Fig. 5.2**, juntamente da variação da concentração de ácido monocloroacético (Aca) durante 2 horas de eletrólise em meio de cloreto (inserção). É possível verificar que o processo eletroquímico não apresenta capacidade de remoção do Aca da solução nas condições estudadas, ocorrendo apenas uma pequena variação de 5% na concentração do mesmo. Após 80 min ocorre um pequeno aumento da concentração do Aca, no entanto tal variação é atribuída ao erro do método e da medida na detecção do ácido. Dessa forma, confirma-se a estabilidade do Aca para que o pH seja mantido constante durante todo processo e, garante-se que o ácido não compete com as reações de eliminação do MeP e do PG.

Com relação à remoção do MeP, não se observa diferença alguma entre os dois meios utilizados, sendo atingido 100% de remoção em, aproximadamente, 80 min de tratamento. Isso significa que a pH constante e, portanto, com o favorecimento da formação do HClO, não há influência na eliminação do MeP. Por outro lado, as **Figs. 5.3a** e **5.3b** mostram a solução obtida após o tratamento eletroquímico do MeP na ausência e presença do Tca, respectivamente. É possível se observar que o meio tamponado resultou em uma solução final mais límpida, ou seja, com menor acúmulo do produto sólido organoclorado, e sem a formação de espuma.

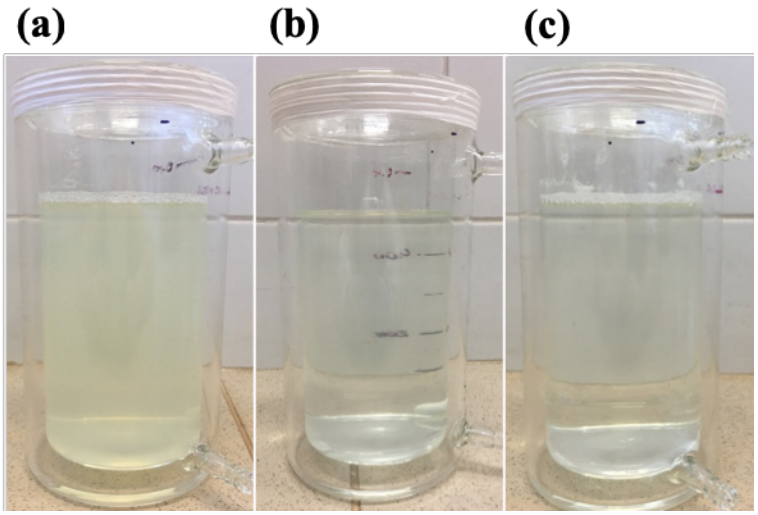


Figura 5.3 - Solução de metil parabeno após 2 horas de tratamento eletroquímico (MOM-Cl_2, j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} a 25 °C) em meio de **(a)** NaCl 0,15 mol dm^{-3} (Q = 0,45 A h dm^{-3}), **(b)** NaCl 0,15 mol dm^{-3} + Tca 0,1 mol dm^{-3} (Q = 0,45 A h dm^{-3}) e **(c)** NaCl 0,15 mol dm^{-3} (Q = 3,63 A h dm^{-3}). Fonte: Autoria própria.

Para efeitos de comparação, a **Fig. 5.3c** mostra a mesma foto da **Fig. 3.4** (capítulo 3), na qual foi aplicada carga total de 3,63 A h dm^{-3}. A solução obtida após o tratamento em meio tamponado, com 0,45 A h dm^{-3}, apresenta aspecto semelhante à do tratamento em meio não-tamponado, mas com carga 8 vezes maior (3,63 A h dm^{-3}). Vale ressaltar que, na presença de tampão, a turbidez da solução aumentou nos primeiros minutos e depois diminuiu, indicando que o sólido foi formado e degradado no próprio meio. Assim, apesar do maior poder oxidante da solução não afetar a remoção do MeP, este influencia significativamente a eliminação de seus produtos.

A remoção do PG na presença e ausência do Tca é apresentada na **Fig. 5.4**. Diferentemente do MeP, as remoções do PG aumentam em meio tamponado, chegando a quase 40% após as 2 horas de tratamento, comparado com menos de 25% quando em meio de cloreto não-tamponado. Anteriormente, a conversão do PG foi associada em parte devido a sua polimerização e em parte à sua oxidação. Assim, a melhora obtida a pH constante pode ser por favorecimento de qualquer uma das duas reações. Sabe-se que o meio ácido aumenta o poder oxidante da solução e, portanto, deve aumentar a oxidação do PG; da mesma forma, a possível polimerização do PG pode ocorrer em meio ácido e/ou básico, de forma que o constante pH também melhoraria a sua taxa de reação. Ainda, a acidez do meio pode representar uma melhora na polimerização do PG devido à formação de radicais $Cl^{\bullet}$ como na **Eq. 3.4,** que pode se tornar significativa quando pH ≤ 3[123]. Tais radicais podem favorecer o caminho de polimerização via epicloridrina (capitulo 4), contribuindo para a remoção do PG.

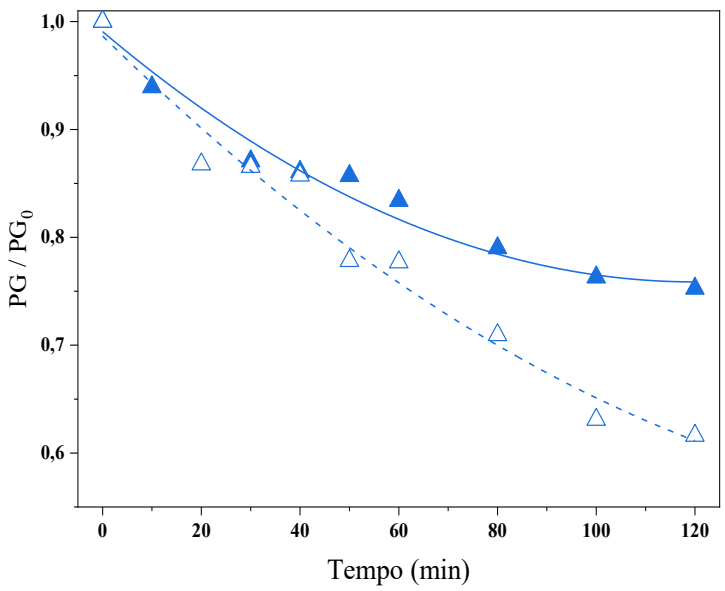


Figura 5.4 - Remoção do PG por processo eletroquímico em (símbolos cheios) NaCl 0,15 mol dm^{-3} e em (símbolos vazios) NaCl 0,15 mol dm^{-3} + Tca 0,1 mol dm^{-3}. Eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Autoria própria.

A **Fig. 5.5** indica o comportamento do MeP e do PG na mistura, quando em meio tamponado e não-tamponado. Da mesma maneira que o PG puro, a remoção do PG na M1 melhora no meio ácido, resultante do favorecimento da oxidação e polimerização do mesmo. Porém, menores valores de PG_R são observados na M1 nas duas condições de pH, devido ao efeito de interferência do MeP discutido no capítulo 4. Por outro lado, diferentemente do MeP puro, a remoção do composto é favorecida quando a M1 é tratada a pH constante. Esse efeito pode ser explicado pelo favorecimento da polimerização do PG em meio ácido, já que durante tal reação o MeP e/ou seus produtos podem ser incorporados à cadeia polimérica produzida. Esse resultado também contribui para a teoria de que a polimerização é favorecida em meio ácido.

As remoções de COT de cada sistema estudado são apresentadas na **Fig. 5.6**. Em todos os casos o pH constante em 3 favoreceu a mineralização dos compostos orgânicos. Além do maior poder oxidante da solução nessa condição, a degradação de ambos os compostos envolve a formação de ácidos carboxílicos, aromáticos e/ou alifáticos. A acidez do meio favorece as reações de descarboxilação que são etapas importantes no processo de oxidação e mineralização desses produtos. A melhora observada na remoção de COT do PG confirma a teoria de que a oxidação do mesmo é melhorada em meio ácido, tendo em vista que a melhora da polimerização não implica na eliminação de matéria orgânica.

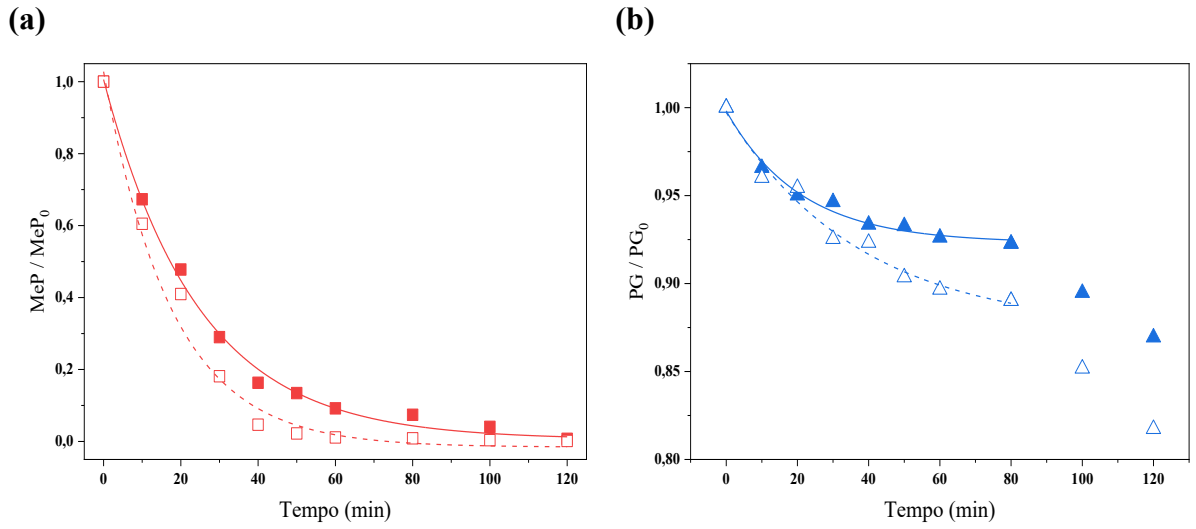


Figura 5.5 - Cinética de degradação **a)** do MeP e **b)** do PG na mistura (símbolos cheios) em NaCl 0,15 mol dm^{-3} e em (símbolos vazios) NaCl 0,15 mol dm^{-3} + Tca 0,1 mol dm^{-3}. Eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Autoria própria.

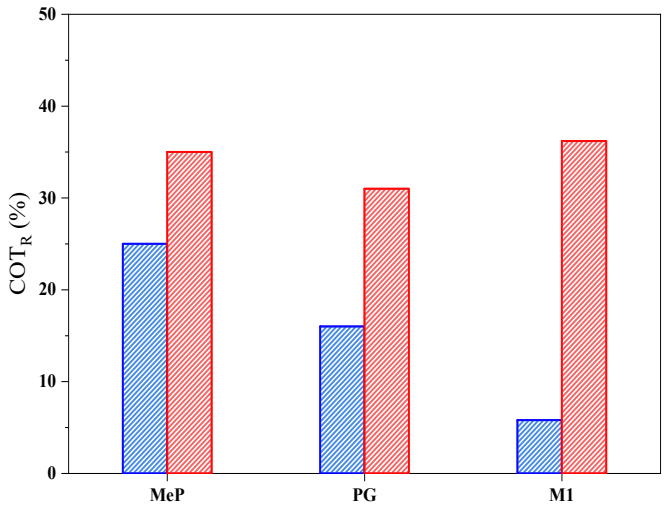


Figura 5.6 - Remoções de COT após o tratamento eletroquímico das soluções de MeP, PG e M1 na (■) ausência e (■) presença do Tca (0,1 mol dm^{-3}). Eletrodo MOM-Cl_2, j_{app} = 2,5 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Autoria própria.

5.3 Conclusões parciais

- A acidez do meio racional tem efeito no poder oxidante deste meio, podendo alterar as reações de oxidação e polimerização.

- O tratamento em meio tamponado ácido favorece a degradação do produto sólido resultante da oxidação do MeP, sendo alcançadas melhores eficiências de mineralização.
- A polimerização e oxidação do PG foram favorecidas pelo meio ácido, sendo obtidas melhores resultados de remoção e mineralização.
- O tratamento da mistura MeP/PG em meio ácido é mais eficiente do que na ausência do tampão, devido a uma combinação de diversos fatores: maior pode oxidante do meio, favorecimento das reações de descarboxilação e menor produção de produto sólido.

Capítulo 6

ELETRO-OXIDAÇÃO DO MEP COM ÂNODO DDB:

EFEITO DO ELETRÓLITO SUPORTE E ACOPLAMENTO AO PROCESSO FOTOQUÍMICO

Capítulo 6 – ELETRO-OXIDAÇÃO DO MEP COM ÂNODO DDB: EFEITO DO ELETRÓLITO SUPORTE E ACOPLAMENTO AO PROCESSO FOTOQUÍMICO

Tendo em vista que ânodos de diamante são conhecidos por sua eficácia na mineralização de contaminantes orgânicos, o MeP e o PG também foram estudados utilizando-se eletrodos DDB. Neste capítulo é abordada a degradação do MeP em diferentes eletrólitos suporte e na presença de irradiação UV, com o objetivo de aumentar as eficiências de mineralização e entender o processo de oxidação do MeP nestes sistemas.

Os experimentos discutidos nesta seção foram realizados no sistema B especificado no procedimento experimental. Os resultados apresentados foram publicados na revista Separation and Purification Technology com o título de *"Effect of the electrolyte on the electrolysis and photoelectrolysis of synthetic methyl paraben polluted wastewater"*[124]. doi:10.1016/j.seppur.2018.03.009.

6.1 Degradação do MeP e efeito do eletrólito suporte

A remoção eletroquímica do MeP com eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) foi estudada em três valores de densidades de corrente aplicada (15, 30 e 60 mA cm^{-2}) utilizando-se Na_2SO_4 como eletrólito suporte. Assim, na melhor condição de j_{app}, foi estudado o efeito do meio, comparando-se a utilização do sulfato e do cloreto na eficiência do processo. A **Fig. 6.1** mostra a remoção do MeP em função da densidade de corrente e da carga aplicada (calculada pela **Eq. 3.5**). O MeP é completamente removido da solução, sendo que, como esperado, quanto maiores os valores de j_{app}, mais rápida é a sua eliminação. Para as condições de 30 e 60 mA cm^{-2}, 100% de MeP_R é obtido em 300 e 180 min, respectivamente. No caso do menor valor de j_{app}, a completa remoção não é atingida durante as 8 horas do experimento (MeP_R = 99%), porém fica claro pela tendência dos resultados que 100% pode ser obtido em período mais longo de tratamento.

Na **Fig. 6.1b** é possível se observar que, nas três condições estudadas, para um mesmo valor de carga aplicada, o mesmo valor de MeP_R é obtido, de forma que o aumento ou diminuição da densidade de corrente implica apenas em menor ou maior tempo de processo para obtenção da mesma eficiência. Como explicado anteriormente para o eletrodo MOM-Cl_2

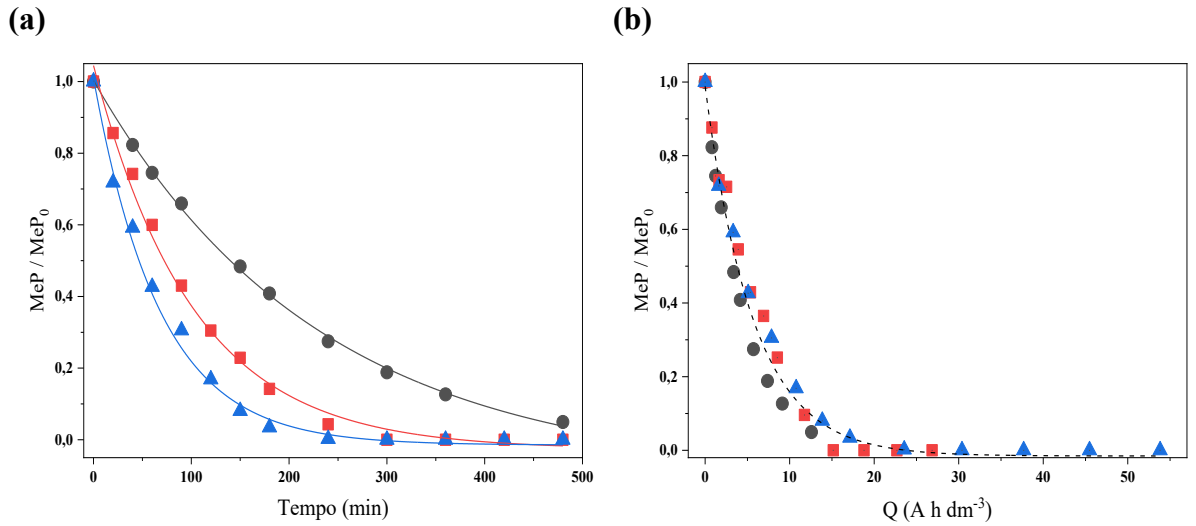


Figura 6.1 - Efeito da densidade de corrente aplicada na remoção eletroquímica do MeP (100 mg dm^{-3}) **(a)** ao longo do tempo de eletrólise e **(b)** em função da carga instantânea aplicada. Eletrodo DDB com (●) 15, (■) 30 e (▲) 60 mA cm^{-2} em 3 g dm^{-3} de Na_2SO_4 a 25 ºC. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Fig. 1, p. 202)[124].

(capítulo 3), esse comportamento é típico de processos eletroquímicos limitados por transporte de massa, de forma que a difusão de espécies entre o seio da solução e a região anódica é limitante para o processo. No entanto, deve ser observado que em eletrodo de diamante a oxidação mediada de compostos orgânicos costuma ser muito mais importante que a reação direta na superfície do material[97,98,125]. É bastante conhecido que eletrodos DDB apresentam boa atividade para a formação de radicais hidroxila a partir da eletrolise da água (**Eq. 6.1**), estando, estes, fisissorvidos à superfície do eletrodo e muito mais disponíveis para reações com outras espécies do que no caso dos MOM-Cl_2. Por outro lado, ânodos de diamante também têm a capacidade de transformar o sulfato em persulfato de acordo com a **Eq. 6.2**. Tais espécies podem também combinarem-se a outros oxidantes formados no meio, de forma a estender a formação das espécies $^{\bullet}OH$ e $SO_4^{-\bullet}$ para todo o volume de solução e não apenas na região eletródica (**Eqs. 6.3** e **6.4**)[27,126,127].

$$H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + e^- + H^+ \quad (6.1)$$

$$2\ SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2\ e^- \quad (6.2)$$

$$SO_4^{2-} + {}^{\bullet}OH \rightarrow SO_4^{-\bullet} + OH^- \quad (6.3)$$

$$S_2O_8^{2-} + {}^{\bullet}OH \rightarrow HSO_4^- + SO_4^{-\bullet} + \tfrac{1}{2}\ O_2 \quad (6.4)$$

Sendo assim, no sistema estudado, a oxidação do MeP é majoritariamente mediada e o processo limitado por transporte de massa. De fato, pode ser observado na **Fig. 6.2** que a ciné-

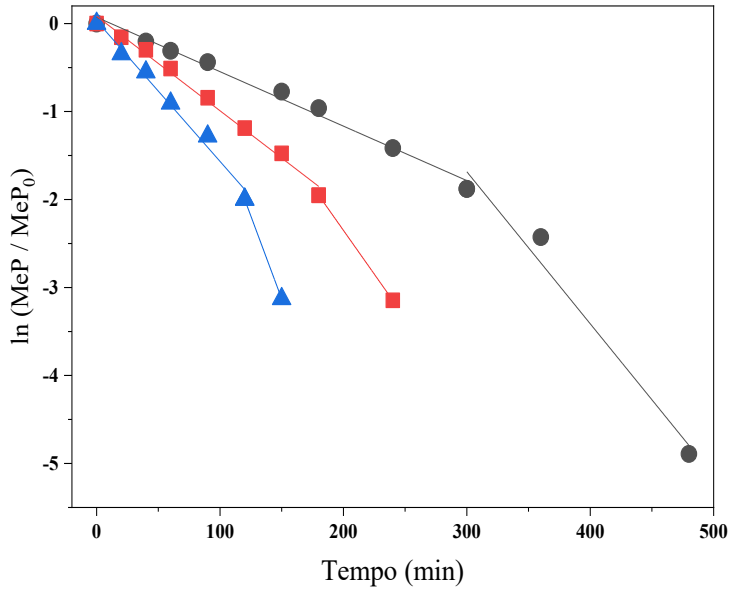


Figura 6.2 - Cinética de remoção do MeP pelo processo eletroquímico com eletrodo DDB e (●) 15, (■) 30 e (▲) 60 mA cm^{-2} em 3 g dm^{-3} de Na_2SO_4 a 25 ºC. Fonte: Autoria própria.

tica de remoção do MeP com DDB também se ajusta ao modelo cinético de *pseudo*-primeira ordem, descrito no capítulo 3 para o MOM-Cl_2 (**Eq. 3.9**). A oxidação indireta é favorecida por menores concentrações do composto, de forma que durante o processo a taxa da remoção do MeP muda, sendo observadas duas regiões de *pseudo*-ordem um, nas três densidades de corrente estudadas. A transição de regimes ocorre quando cerca de 85% do MeP já foi convertido, confirmando a relação da concentração do composto com a mudança de regime cinético. Cada região apresenta uma constante cinética k_1 e k_2, respectivamente, as quais são apresentadas na **Tab. 6.1**, em que pode ser observado um aumento de mais de 2 vezes entre cada região.

Em todos os estudos com DDB, as amostras para análise de carbono foram previamente filtradas e, portanto, o resultado obtido não é o COT, mas sim o carbono orgânico dissolvido em solução (COD), o qual também foi utilizado para se avaliar a mineralização do processo. A remoção de COD pode ser observada na **Tab. 6.2**, assim como a EC e consumo energético referente à remoção de 1% de COD da solução, calculados pelas **Eqs. 3.10** e **3.11**, com a substituição de COT por COD. Completa mineralização foi atingida para os maiores valores de j_{app}, sendo quase completa no caso de 15 mA cm^{-2}. Por esse motivo os resultados de COD_R são apresentados com relação ao último ponto analisado antes de se obter 100%. A eficiência de corrente obtida para o processo é baixa, tendo em vista os altos valores de densidade de corrente utilizados. Como consequência, o valor de $CE_{\%}$ aumenta significativamente com o aumento dos valores de j_{app}, indicando que grande parte da energia aplicada ao processo não é utilizada

Tabela 6.1 - Constantes observadas para a cinética de remoção do MeP pelo processo eletroquímico. k_1 e k_2 são as constantes calculadas para a primeira e segunda região cinética, respectivamente. Eletrodo DDB em 3 g dm^{-3} de Na_2SO_4 a 25 ºC

j_{app} (mA cm^{-2})	k_1 .10^{-3} (min^{-1})	k_2 .10^{-3} (min^{-1})
15	6,2	17
30	11	20
60	16	38

Tabela 6.2 - Tempo de remoção da matéria orgânica, eficiência de corrente e consumo energético para o processo eletroquímico. Eletrodo DDB em 3 g dm^{-3} de Na_2SO_4 a 25 ºC

j_{app} (mA cm^{-2})	COD_R (%)	EC (%)	$CE_{\%}$ (W h dm^{-3} $\%^{-1}$)
15	83 (480 min)	2,9	0,7
30	100 (~300 min)	2,6	1,4
60	100 (~180 min)	2,0	4,4

para reações que levam à mineralização do MeP. Em comparação aos os resultados obtidos com o MOM-Cl_2, em 4h de tratamento com 15 mA cm^{-2}, a COT_R obtida foi de 36%, com $CE_{\%}$ = 0,6 W h dm^{-3} $\%^{-1}$, enquanto com o DDB, nas mesmas condições (j_{app} e tempo), obteve-se 41% de COD_R com o mesmo $CE_{\%}$.

Comumente, eletrodos de diamante são utilizados na presença de íons sulfato, de forma a evitar a formação de produtos organoclorados que possam ser mais prejudiciais que o poluente inicial. Porém, deve ser levado em consideração que íons cloreto estão presentes na maior parte dos efluentes reais, inclusive em efluentes de indústrias de cosméticos, nos quais o MeP pode ser encontrado. Sendo assim, o efeito do cloreto como eletrólito suporte também foi avaliado e comparado ao meio com sulfato (na densidade de corrente 30 mA cm^{-2}, que foi usada em todos os estudos seguintes). Vale ressaltar que a concentração utilizada dos dois sais (NaCl e Na_2SO_4) não é a mesma, porém foram calculadas de forma a manter os dois meios com a mesma força iônica, para possibilitar a comparação.

A **Fig. 6.3** mostra a remoção do MeP e COD nos dois meios estudados. É possível observar que o meio de cloreto favorece a eliminação do MeP, sendo atingido 100% de remoção com apenas 20 min de eletrólise. Porém, a mineralização é muito mais lenta nesse meio, obtendo-se completa remoção de COD com, aproximadamente, 360 min de tratamento, em

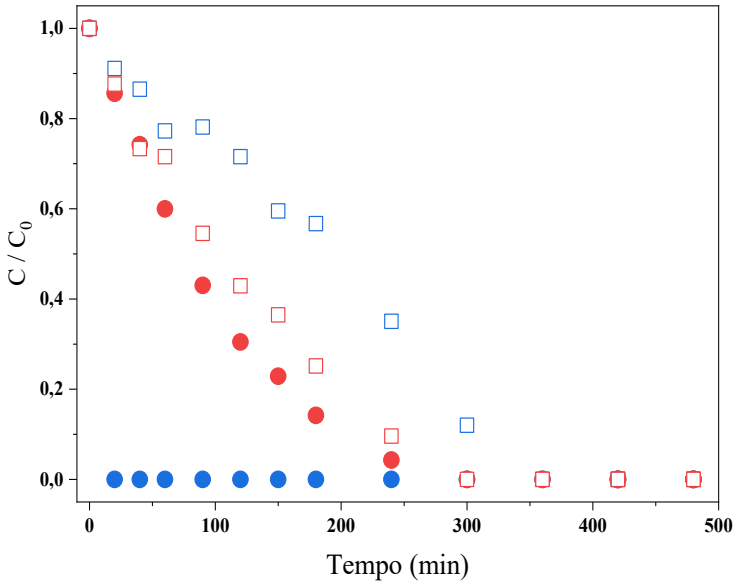


Figura 6.3 - Remoções do (●) MeP e (□) de COD pelo processo eletroquímico em meio de (símbolos vermelhos) 3,0 g dm^{-3} Na_2SO_4 e (símbolos azuis) 3,7 g dm^{-3} NaCl. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Fig. 3, p. 204)[124].

contraste com o meio de sulfato que 100% de MeP_R e COD_R são obtidos entre 240 e 300 min. É bem estabelecido que em eletrólises com ânodos de diamante o principal oxidante formado no meio são os radicais hidroxila, conforme mostrado na **Eq. 6.1**. A formação adicional de oxidantes a partir do eletrólito suporte é, portanto, a principal diferença entre os meios de sulfato e cloreto. Como já discutido, em meio de sulfato, ocorre a produção de $S_2O_8^{2-}$ e/ou radicais sulfato $SO_4^{-\bullet}$, conforme as **Eqs. 6.2** a **6.4**. Por outro lado, em meio de cloreto, a geração das espécies de cloro ativo ocorre pelas **Eqs. 3.1** a **3.3**, assim como no eletrodo MOM-Cl_2. Porém, eletrodos DDB apresentam menor potencial para a evolução de Cl_2, de forma que a produção de hipoclorito é dada majoritariamente pela **Eq. 6.5**[27,57,58].

$$Cl^- + {}^\bullet OH \rightarrow ClO^- + H^+ + e^- \qquad (6.5)$$

Radicais sulfato apresentam potencial redox semelhante ao dos radicais hidroxila (2,6 e 2,8 V *vs.* eletrodo normal de hidrogênio, ENH, respectivamente), o que significa que são ótimos oxidantes. No entanto, o mecanismo de ação das duas espécies frente aos compostos orgânicos é diferente: radicais $^\bullet OH$ podem reagir via abstração de hidrogênio, adição ou transferência eletrônica, dependendo da natureza do composto. Por outro lado, radicais $SO_4^{-\bullet}$ reagem, preferivelmente, por transferência eletrônica, sendo, inclusive, por isso que alguns compostos recalcitrantes em relação ao $^\bullet OH$, podem ser oxidados pelos radicais sulfato[126,128]. O mecanismo via $SO_4^{-\bullet}$ promove a formação de radicais orgânicos seguido do rompimento de suas ligações[128,129] e, portanto, a remoção de COD (ou COT) ocorre simultaneamente à

eliminação do composto (**Fig. 6.3**). Por outro lado, o hipoclorito rapidamente halogena o composto orgânico[130], o qual apesar de ser um processo mais rápido que a via do $SO_4^{-\bullet}$, resulta em compostos organoclorados. Isso significa que a remoção de carbono orgânico não ocorre simultaneamente à remoção do poluente e, portanto, a mineralização se torna mais lenta.

Steter *et al.*[72] estudaram a degradação do MeP, em ânodo DDB e cátodo de difusão de ar, para avaliar a eficiência dos processos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton. Com o processo eletroquímico, aplicado durante 6 horas, foram alcançados 77% e 86% de mineralização nos meios de sulfato e cloreto, respectivamente. Mesmo na melhor condição estudada, processo fotoeletro-Fenton na presença de sulfato, a completa mineralização não foi atingida em 6 horas de tratamento (97% de remoção de COT). No entanto, é interessante observar que em meio de cloreto foram obtidos melhores resultados para a mineralização eletroquímica do que na presença de sulfato, diferentemente dos resultados aqui apresentados. Para explicar isso deve ser considerado o efeito de supressão do peróxido de hidrogênio pelas espécies de cloro ativo ($HClO/ ClO^-$). O H_2O_2 é um importante oxidante formado a partir da recombinação de radicais $^\bullet OH$ (**Eq. 6.6**). Porém, tanto o ácido hipocloroso quanto o hipoclorito, dependendo do pH do meio, podem reagir com tais espécies, diminuindo o poder oxidante da solução (**Eqs. 6.7**). No caso de Steter *et al.* [72], o cátodo de difusão de ar é utilizado justamente para promover a maior eletrogeração de peróxido de hidrogênio, de forma que as reações de consumo de HClO, ClO^- e H_2O_2, embora ocorram, não são tão significativas quanto no sistema aqui estudado.

$$2\ ^\bullet OH \rightarrow H_2O_2 \qquad (6.6)$$

$$ClO^- + H_2O_2 \rightarrow Cl^- + O_2 + H_2O \qquad (6.7)$$

A **Fig. 6.4** indica a concentração de oxidantes totais remanescentes na solução, ou seja, a concentração total de todas as espécies oxidantes que ainda não reagiram. É interessante observar que a quantidade de oxidantes disponíveis em meio de cloro é muito maior que em meio de sulfato. No entanto, essa disponibilidade não corresponde às eficiências de mineralização apresentadas para os dois meios. Tais resultados mostram justamente que tal processo não depende apenas da concentração espécies de oxidantes, mas também da natureza do oxidante formado e do mecanismo de ação do mesmo, como descrito anteriormente.

O mecanismo de oxidação do MeP utilizando ânodos de diamante já foi publicado na literatura, tanto em meio de sulfato[111] quanto em meio de cloreto[72]. Um esquema representativo destes mecanismos é mostrado na **Fig. 6.5**: do lado esquerdo são apresentados os principais intermediários detectados na presença dos oxidantes $^\bullet OH$ e $SO_4^{-\bullet}$, e do lado direito são apresentados os principais produtos formados na presença de $^\bullet OH$ e $HClO/ClO^-$.

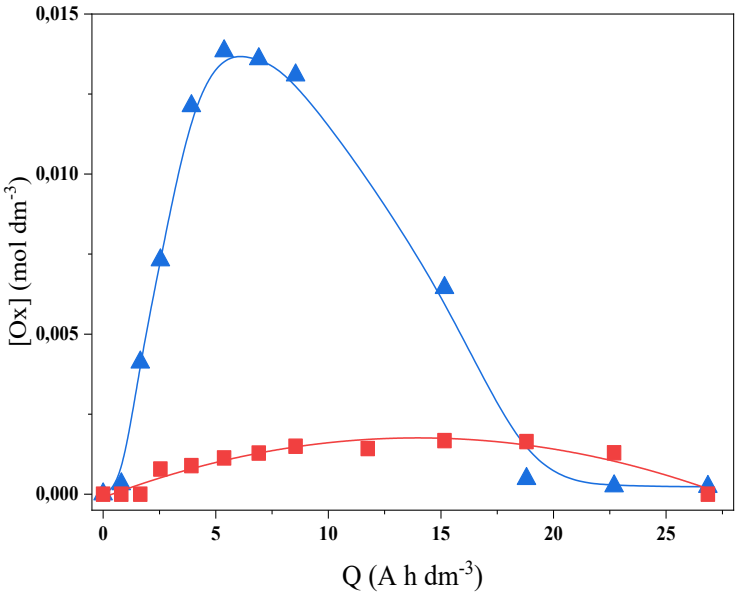


Figura 6.4 - Concentração de oxidantes totais em solução durante o tratamento eletroquímico do MeP em (▲) 3,7 g dm^{-3} NaCl e em (■) 3,0 g dm^{-3} Na_2SO_4. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Fig. 5, p. 205)[124].

Em meio de sulfato o MeP passa por duas reações iniciais: i) hidroxilação direta do anel aromático pelo $^{\bullet}OH$, e ii) ataque nucleofílico do $^{\bullet}OH$, levando à saída do grupo $-OCH_3$ e formação do ácido *p*-hidroxibenzóico (precursor do MeP). Em seguida, ocorre a descarboxilação dessas moléculas para a formação da hidroquinona, que, provavelmente, é o último composto aromático. Após este ponto, o anel aromático é rompido, promovendo a formação de diversos ácidos carboxílicos.

Em meio de cloreto, as reações anteriores também devem ocorrer, tendo em vista os radicais hidroxila também presentes. No entanto, um ou mais átomos de cloro podem ser adicionados ao MeP e ao ácido *p*-hidroxibenzóico, produzindo diversos fenóis policlorados. A partir destes, o anel aromático é rompido e diversos compostos organoclorados de cadeia pequena podem ser formados. Tais ácidos podem seguir oxidação tanto via $^{\bullet}OH$ quanto via $HClO/ClO^{-}$, provavelmente resultando nos ácidos maleico e/ou fumárico clorados, antes da mineralização. Os ácidos carboxílicos de cadeia curta são comumente observados como últimos produtos de degradação de compostos aromáticos (como os ácidos málico, maleico, tartárico e oxálico). São moléculas de difícil oxidação pelo radical hidroxila, o que geralmente causa uma diminuição na taxa de remoção de matéria orgânica[105,131].

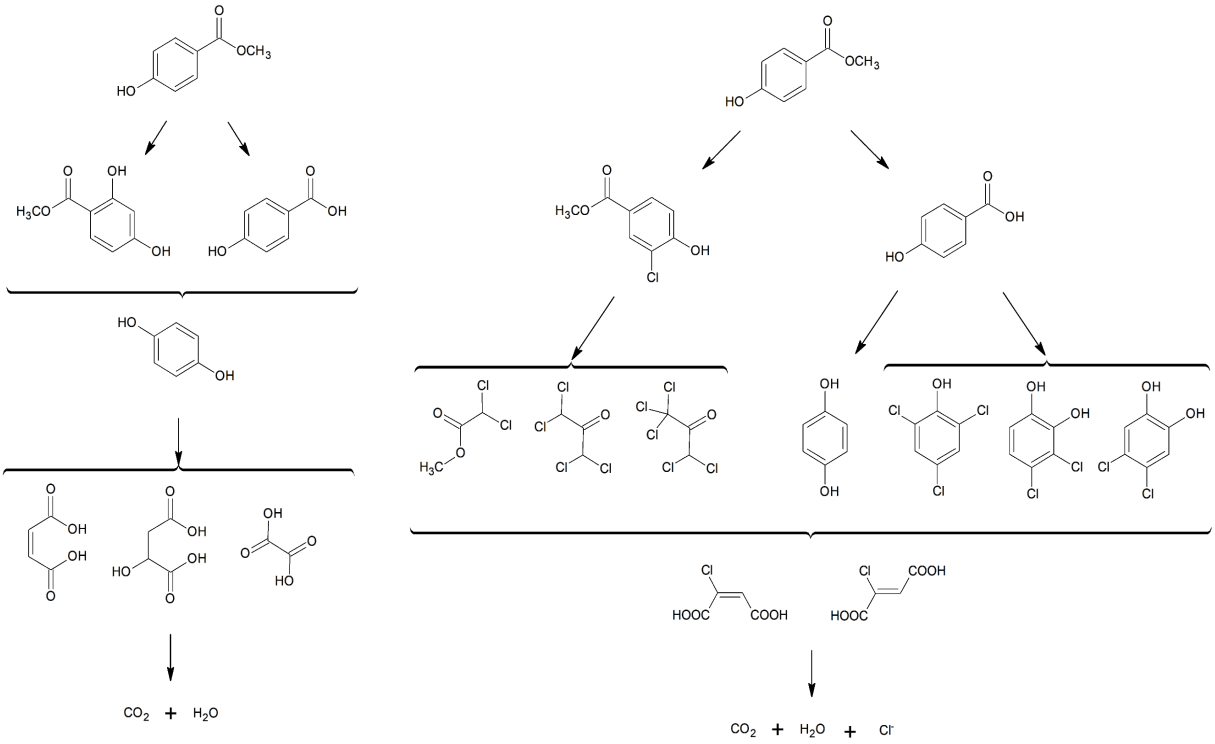


Figura 6.5 - Simplificação do mecanismo de oxidação do metil parabeno em ânodo DDB nos meios de (esquerda) sulfato e (direita) cloreto. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 4)[132].

6.2 Irradiação de luz UV

Uma vez definida a viabilidade da eletrólise com ânodos de diamante para mineralização do MeP e que a densidade de corrente aplicada não afeta necessariamente a eficiência do processo, a solução de trabalho foi irradiada com luz UV (254 nm) durante a eletrólise em busca de melhores eficiências na remoção de matéria orgânica. A degradação foi estudada nos meios de sulfato e cloreto, a fim, também, de se avaliar o efeito da luz nas espécies oxidantes.

As remoções do MeP para os processos fotoquímico e fotoquímico acoplado (Elq + Fq) utilizando-se 30 mA cm^{-2} nos dois eletrólitos suporte estudados são indicadas na **Fig. 6.6**. O processo de fotólise não mostra boa eficiência para a remoção do MeP em nenhum dos meios estudados, sendo obtido 5 e 18% de MeP_R em sulfato e cloreto, respectivamente. É interessante observar que nos resultados apresentados no capítulo 3, o processo fotoquímico em meio de cloreto removeu 17% do MeP em 2h, utilizando-se uma lâmpada germicida de 4W. No presente caso, em 2h obteve-se 16% de remoção, utilizando-se uma lâmpada semelhante de 15W, o que indica que essa maior potência da lâmpada não teve influência na eficiência desse processo.

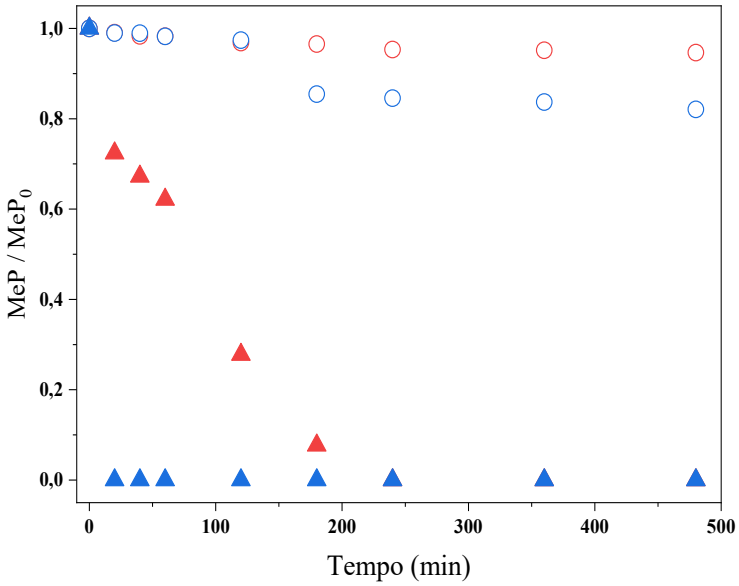


Figura 6.6 - Remoções do MeP pelos processos (●) Fq e (▲) Elq+Fq em meio de (símbolos vermelhos) 3,0 g dm^{-3} Na_2SO_4 e (símbolos azuis) 3,7 g dm^{-3} NaCl. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC; lâmpada UVC, 15 W e 254 nm. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Fig. 3, p. 204)[124].

Por outro lado, o processo acoplado removeu completamente o MeP dos dois meios estudados: em 20 min no meio de cloreto e em 240 min no sulfato. No entanto, em comparação com os resultados do processo eletroquímico não irradiado por UV (**Fig. 6.3**), não foram observadas diferenças na eficiência de remoção do MeP.

Na **Fig. 6.7** é apresentada a cinética de remoção de carbono orgânico para os processos eletroquímico, fotoquímico e o acoplado. Apesar das remoções do MeP obtidas pelo processo Fq individualmente, os valores das constantes cinética observadas são muito próximos de zero, indicando que não houve eliminação de COD (**Tab. 6.3**). Para os outros processos é possível observar duas regiões cinéticas de *pseudo*-ordem um, o que sugere uma mudança no mecanismo de oxidação de carbono orgânico durante o processo aplicado. O ponto de transição ocorre quando, aproximadamente, 75-80% do MeP já foi convertido a seus intermediários. Nesse ponto é esperada a predominância de pequenos ácidos carboxílicos em solução, os quais apresentam comportamento bastante diferente ao do MeP com relação à oxidação[104,133]. É possível que a oxidação de tais compostos seja favorecida pela presença de radicais sulfato ($SO_4^{-\bullet}$), o que explicaria as maiores constantes observadas para a segunda região cinética (**Tab. 6.3**).

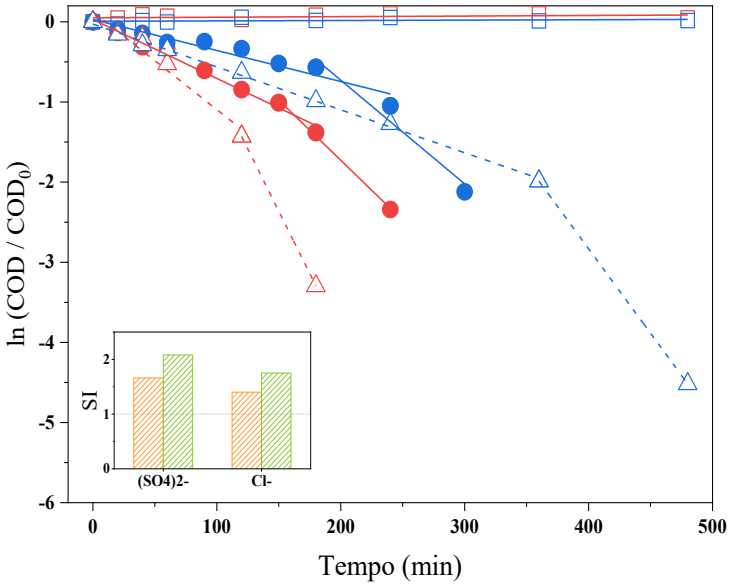


Figura 6.7 - Cinética de remoção de COD pelos processos (□) Fq, (●) Elq e (△) Elq+Fq em (símbolos vermelhos) 3,0 g dm^{-3} Na_2SO_4 e (símbolos azuis) 3,7 g dm^{-3} NaCl. ***Inserção:*** Efeito sinérgico (SI) obtido pelo acoplamento dos processos Elq e Fq nos dois eletrólitos estudados; cálculos baseados na (■) primeira e (■) segunda região cinética. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC; lâmpada UVC, 15 W e 254 nm. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Fig. 4, p. 204)[124].

Tabela 6.3 - Constantes observadas para a cinética de mineralização dos processos Fq, Elq e Elq+Fq. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC; lâmpada UVC, 15 W e 254 nm

Eletrólito	Processo	$k_1 .10^{-3}$ (min^{-1})	$k_2 .10^{-3}$ (min^{-1})
	Elq	7,4	15
SO_4^{-2}	Fq	0,07	
	Elq + Fq	12	31
	Elq	3,9	13
Cl^-	Fq	0,05	
	Elq + Fq	5,4	21

A completa mineralização foi alcançada para o tratamento eletroquímico na ausência e presença de luz UV, porém a taxa de remoção de carbono orgânico é favorecida pelo acoplamento dos processos. Tendo em vista que nenhuma remoção de COD foi observada para o Fq, os resultados indicam que o Elq + Fq apresentou sinergismo com relação aos processos individuais. O índice de sinergismo (SI) foi calculado a partir das constantes cinéticas de remoção de COD (**Eq. 6.8**), sendo k_{Elq+Fq} a constante do processo acoplado e k_{Elq} e k_{Fq} as

constantes dos processos individuais. Os valores obtidos são apresentados na inserção da **Fig. 6.7.** Nos dois meios, a irradiação de UV melhora a eficiência da eletrólise, sendo obtidos maiores SI em meio de sulfato que em cloreto, nas duas regiões cinéticas. Conforme discutido anteriormente, a radiação UV ativa as espécies de cloro para formação de radicais $^{\bullet}OH$ e $Cl^{\bullet}$ (**Eqs. 3.14-3.16**). Adicionalmente, pode ocorrer a decomposição fotoquímica do persulfato eletrogerado (**Eq. 6.9**), de forma a aumentar a produção de radicais $SO_4^{-\bullet}$ na solução. Ambos os radicais cloro e sulfato apresentam alto potencial redox, o que explica o efeito sinérgico observado.

$$SI = \frac{k_{Elq+Fq}}{k_{Elq}+k_{Fq}} \tag{6.8}$$

$$S_2O_8^{2-} + h\nu \rightarrow 2\,SO_4^{-\bullet} \tag{6.9}$$

A formação de cloratos (ClO_3^-) e percloratos (ClO_4^-) em eletrólises com eletrodos DDB é bastante conhecida (**Eqs. 6.5** e **6.10** a **6.12**)[57,134,135]. Além do fato dessas espécies não serem bons oxidantes de matéria orgânica, o que diminui a eficiência do processo, elas também estão relacionadas a sérios problemas de saúde e, portanto, não são desejáveis no meio. **A Fig. 6.8** indica o comportamento das espécies de cloro na solução. Tanto o processo eletroquímico individual como o acoplado produziram cloratos e percloratos durante a eletrólise. Entretanto, a irradiação de luz atrasou a formação de tais espécies, promovendo uma diminuição na concentração destas espécies no meio reacional.

$$ClO^- + {}^{\bullet}OH \rightarrow ClO_2^- + H^+ + e^- \tag{6.10}$$

$$ClO_2^- + {}^{\bullet}OH \rightarrow ClO_3^- + H^+ + e^- \tag{6.11}$$

$$ClO_3^- + {}^{\bullet}OH \rightarrow ClO_4^- + H^+ + e^- \tag{6.12}$$

Para melhor entender a oxidação mediada do MeP e o papel das principais espécies oxidantes no processo, alguns testes de oxidação química foram realizados: oxidação do MeP com ClO^- na presença e ausência de luz, e oxidação do MeP por $S_2O_8^{2-}$ na ausência e presença de luz. Para tal, determinadas concentrações de hipoclorito (0, 0,01, 0,24 e 0,60 g dm^{-3}) ou persulfato (0, 1,3, 4,9 e 8,8 g dm^{-3}) foram adicionadas à solução de MeP (100 mg dm^{-3}). O sistema foi mantido sob irradiação de luz UV ou no escuro durante 4 horas, momento no qual foi medida a concentração de oxidantes, MeP e COD na solução. A **Fig. 6.9** indica a concentração final do MeP e a concentração inicial e final de cada oxidante em todas as condições estudadas.

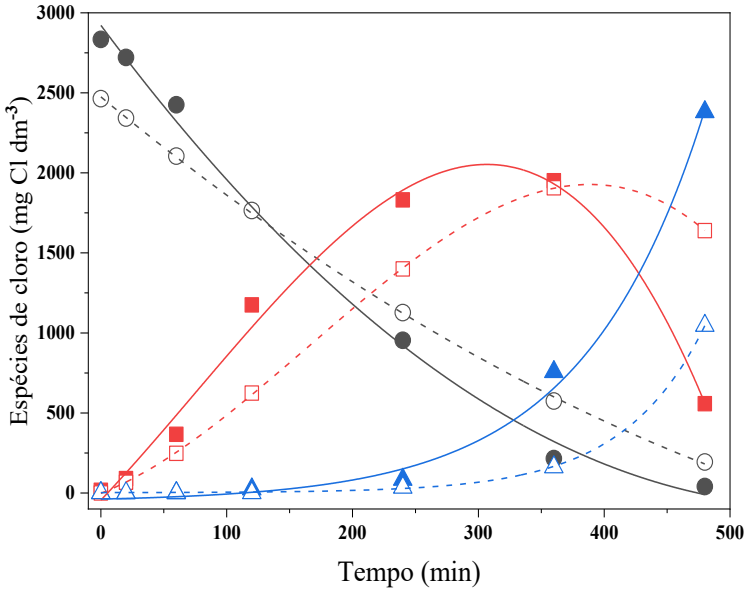


Figura 6.8 - Comportamento das espécies de cloro (●) Cl^-, (■) ClO_3^- e (▲) ClO_4^- durante os tratamentos (símbolos cheios) Elq e (símbolos vazios) Elq+Fq em 3,7 g dm^{-3} NaCl. Eletrodo DDB com j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC; lâmpada UVC, 15 W e 254 nm. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 5b, p. 205)[124].

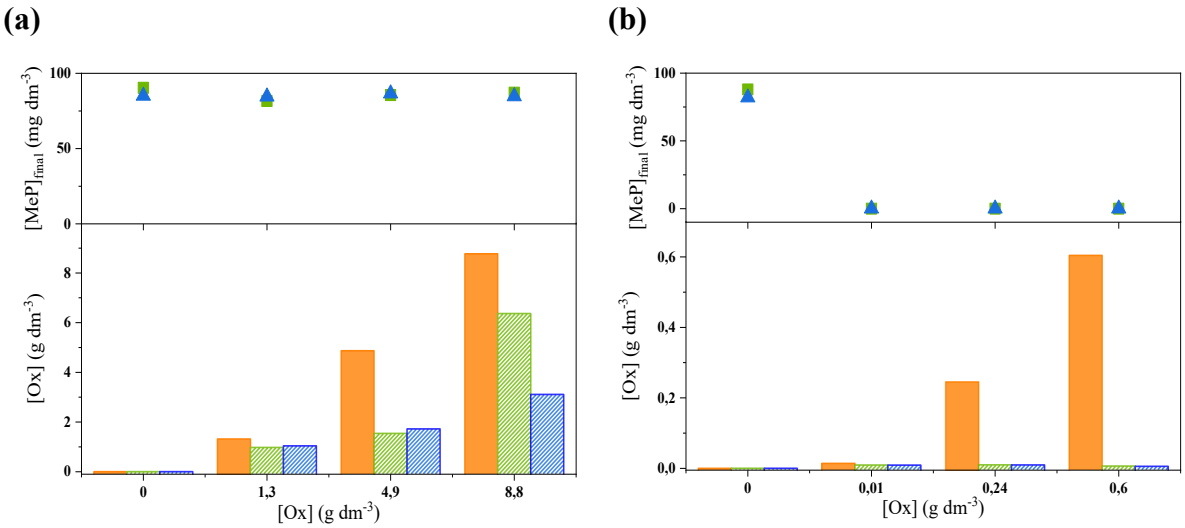


Figura 6.9 - Testes de degradação química do MeP com **(a)** $S_2O_8^{2-}$ e **(b)** ClO^- na (símbolos e barras verdes) ausência e (símbolos e barras azuis) presença de radiação UV. (■,▲) [MeP] final, (barras cheias laranja) [Oxidantes] adicionada, (barras hachuradas) [Oxidantes] final. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC; lâmpada UVC, 15 W e 254 nm. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Fig. 6, p. 205)[124].

Como esperado, a reatividade do hipoclorito e do persulfato é bem diferente: ClO^- rapidamente oxida o MeP pela cloração do anel aromático, resultando em 100% de remoção do composto, enquanto que o persulfato parece não atacar a molécula do MeP, já que sua remoção é praticamente nula. Nos dois casos, o COD permanece praticamente constante após as 4h de

oxidação química. Ao contrário do esperado, a radiação UV parece não ativar as espécies de persulfato, de forma que os resultados na presença de luz são similares aos obtidos no escuro. Tal efeito indica que o efeito sinérgico observado para a remoção de carbono orgânico com o processo acoplado, talvez não esteja relacionado à ativação do persulfato por luz UV. Portanto, outros mecanismos de ativação com outros oxidantes eletrogerados no meio devem ocorrer no sistema eletrolítico.

Neste ponto, é importante chamar atenção ao fato de que durante a eletrólise uma série de espécies oxidantes podem ser formadas e coexistem (em concentrações significativas) na região eletródica, sendo a interação entra elas bastante relevante. Por exemplo, é relatada a formação de peróxido de hidrogênio a partir da recombinação de radicais hidroxila (**Eq. 6.6**) e do ozônio a partir da oxidação do oxigênio molecular (**Eqs. 6.13** e **6.14**). Essas reações ocorrem próximo à superfície do ânodo, porém a estabilidade das espécies geradas é maior que dos radicais, o que permite o transporte destas para o seio da solução, melhorando a eficiência do processo.

$$2\ {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O + \tfrac{1}{2}\ O_2 \qquad (6.13)$$

$$O_2 + 2\ {}^{\bullet}OH \rightarrow O_3 + H_2O \qquad (6.14)$$

Apesar do menor poder oxidante destas espécies, com relação ao $^{\bullet}OH$, o H_2O_2 e o O_3 apresentam uma reatividade química importante que reflete na ocorrência de radicais hidroxila no seio da solução. Tais espécies podem se combinar ou foto decompor de acordo com as **Eqs. 6.15** a **6.17**[136,137], formando radicais hidroxila não apenas nas proximidades do ânodo, mas, também, no seio da solução.

$$H_2O_2 + 2\ O_3 \rightarrow 2\ {}^{\bullet}OH + 3\ O_2 \qquad (6.15)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ {}^{\bullet}OH \qquad (6.16)$$

$$H_2O + O_3 + h\nu \rightarrow 2\ {}^{\bullet}OH + O_2 \qquad (6.17)$$

Esse efeito é mais proeminente na presença de luz, uma vez que as **Eqs. 6.16** e **6.17** podem ocorrer, resultando na melhoria do transporte de massa do sistema. Dessa forma, tanto o H_2O_2 quanto o O_3, apresentam papel fundamental para a oxidação mediada durante o processo eletroquímico, principalmente na presença de luz UV.

6.3 Conclusões parciais

- O metil parabeno foi completamente mineralizado pela eletrólise com ânodo DDB nos meios estudados. Embora a remoção do poluente seja mais rápida em meio de cloreto, a mineralização é mais eficiente em meio de sulfato.
- Do ponto de vista cinético, a remoção do MeP pelos processos eletroquímicos na presença e ausência de luz foram bem descritos pelo modelo de *pseudo*-primeira ordem, porém com duas regiões cinéticas. Os valores de constantes observadas para a segunda região são maiores que o dobro dos observados para a primeira região cinética, indicando a alta reatividade dos intermediários formados.
- A irradiação de luz UV promove um efeito sinérgico na eletrólise do MeP tanto em meio de sulfato quanto em cloreto. O SI calculado para a remoção de matéria orgânica é maior em meio de sulfato, o que pode ser explicado pelas condições oxidativas mais drásticas nesse meio.
- Testes de oxidação química com hipoclorito e persulfato sugerem que a formação de outros oxidantes durante a eletrólise tem papel importante na oxidação mediada do MeP, principalmente as espécies de peróxido de hidrogênio e ozônio.

Capítulo 7

ACOPLAMENTO DE ULTRASSOM À DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO MEP COM ÂNODO DDB

Capítulo 7 – ACOPLAMENTO DE ULTRASSOM À DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO MEP COM ÂNODO DDB

O processo eletroquímico com DDB se mostrou eficiente para a degradação do MeP e a irradiação de luz durante o processo melhorou a eficiência de mineralização. Neste capítulo uma nova tecnologia é abordada: a sonoquímica. O objetivo é acoplar a sonoquímica à eletroquímica, buscando-se novos processos mais eficientes. Porém, ainda mais importante, são apresentados resultados que contribuem para a melhor compreensão do efeito do ultrassom nos compostos orgânicos e nas espécies oxidantes do efluente sintético estudado.

Os experimentos discutidos neste capítulo foram realizados no sistema B especificado no capítulo 2. Os resultados apresentados foram publicados na revista ChemElectroChem com o título *"Coupling Ultrasound to the Electro-Oxidation of Methyl Paraben Synthetic Wastewater: Effect of Frequency and Supporting Electrolyte"*[138]. doi: 10.1002/celc.201801199.

7.1 Efeito do eletrólito suporte

A **Fig. 7.1** mostra a remoção do MeP obtida pelo processo sonoquímico (Sq) e pela eletrólise irradiada com ultrassom (Elq + Sq) utilizando-se j_{app} = 30 mA cm^{-2} e radiação ultrassônica de 20 kHz com 20% da potência total. O processo Sq apresentou baixa eficiência para oxidação do MeP, alcançando 26 e 30% de remoção em meio de cloreto e sulfato, respectivamente. No entanto, apesar dos valores baixos, vale observar que estes são maiores que os obtidos pelo processo fotoquímico: 17 e 5% em cloreto e sulfato. A propagação de ultrassom (US) em meio líquido ocorre através da vibração das moléculas presentes no meio, resultando em pequenas variações de pressão e ciclos alternados de expansão e compressão. No caso de água saturada com ar, é produzido o efeito de cavitação acústica, o qual proporciona condições favoráveis para a formação de oxidantes, como o $^{\bullet}OH$, H_2O_2 e O_3 (**Eqs. 7.1** a **7.7** e **6.6**, onde))) representa as ondas de ultrassom). Além disso, os radicais hidroxila formados podem reagir com os íons SO_4^{2-} e Cl^- do meio, produzindo $SO_4^{-\bullet}$ e ClO^-, conforme as **Eqs. 6.3** e **6.5**. Isso explica a melhor remoção em meio de sulfato e a melhor eficiência do processo sonoquímico quando comparado ao fotoquímico, já que nesse último não ocorre a formação de tais oxidantes.

$$H_2O + \mathbf{)))} \rightarrow H^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \quad (7.1)$$

$$O_2 + \mathbf{)))} \rightarrow 2\ O^{\bullet} \quad (7.2)$$

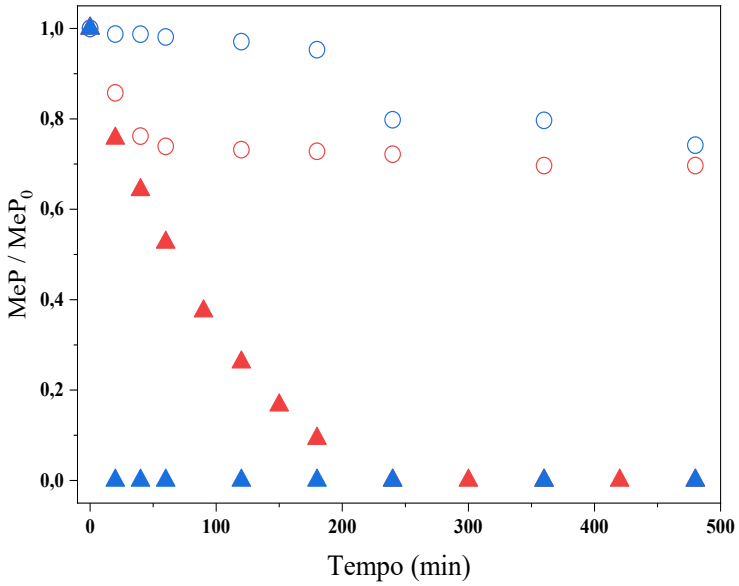


Figura 7.1 - Remoção do MeP pelos processos (○) Sq e (▲) Elq+Sq em (símbolos vermelhos) 3 g dm^{-3} Na_2SO_4 e (símbolos azuis) 3,7 g dm^{-3} NaCl. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC; US 20 kHz com 20% de potência. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Fig. 1)[138].

$$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (7.3)$$

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (7.4)$$

$$H^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \quad (7.5)$$

$$O^{\bullet} + O_2 \rightarrow O_3 \quad (7.6)$$

$$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + O^{\bullet} \quad (7.7)$$

A aplicação do processo acoplado levou à completa remoção do MeP nos dois meios estudados. Entretanto, nas condições utilizadas não foi possível verificar melhora significativa na remoção do MeP em comparação com a eletrólise individual (resultados do capítulo 6). A completa remoção é obtida com 20 min em meio de cloreto e entre 180 e 240 min em meio de sulfato, enquanto com a eletrólise sem irradiação, 100% de MeP_R é atingido com 20 min e entre 240 e 300 min em cloreto e sulfato, respectivamente. Como explicado anteriormente, a diferença no tempo de remoção do MeP em cada meio é resultante da predominância das espécies $SO_4^{-\bullet}$ ou $HClO/ClO^-$, as quais apresentam diferentes mecanismos para oxidação da matéria orgânica.

Apesar de não ser observada melhora na remoção do MeP, a irradiação de ultrassom à eletrólise acelerou a oxidação de matéria orgânica, conforme mostra a **Fig. 7.2** e **Tab. 7.1**. Nenhuma remoção de COD foi observada para o processo Sq durante 8 horas de tratamento, porém, a completa mineralização é atingida com o processo eletroquímico na ausência e presen-

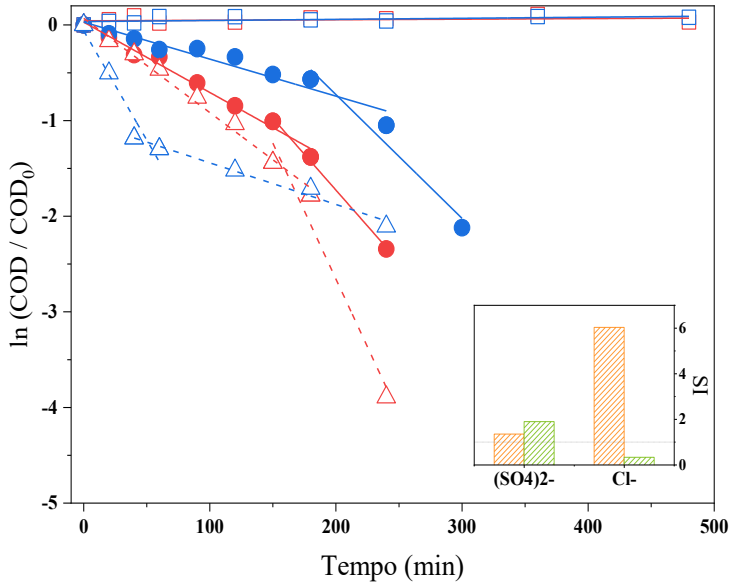


Figura 7.2 - Cinética de remoção de COD pelos processos (□) Sq, (●) Elq e (△) Elq+Sq em (símbolos vermelhos) 3 g dm^{-3} Na_2SO_4 e (símbolos azuis) 3,7 g dm^{-3} NaCl. ***Inserção:*** Efeito sinérgico (SI) obtido pelo acoplamento dos processos Elq e Sq nos dois eletrólitos estudados; cálculos baseados na (■) primeira e (■) segunda região cinética. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC; US 20 kHz com 20% de potência. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 2)[138].

Tabela 7.1 - Constantes observadas para a cinética de mineralização pelos processos Sq, Elq e Elq+Sq. k_1 e k_2 são as constantes calculadas para a primeira e segunda região cinética, respectivamente. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC; US 20 kHz com 20% de potência

Eletrólito	Processo	$k_1 .10^{-3}$ (min^{-1})	$k_2 .10^{-3}$ (min^{-1})
	Elq	7,4	15
SO_4^{-2}	Sq	0,06	
	Elq + Sq	9,9	28
	Elq	3,9	13
Cl^-	Sq	0,11	
	Elq + Sq	23	4,3

ça de ultrassom em menos de 5 horas. Para os processos eletrolíticos podem ser observadas duas regiões cinéticas de *pseudo*-primeira ordem, assim como em outros casos apresentados anteriormente. Com exceção do Elq + Sq em meio de cloreto, a taxa de remoção de COD tende a aumentar após determinado tempo de tratamento, possivelmente devido à natureza das espécies oxidantes e intermediários orgânicos produzidos.

O processo acoplado melhorou a remoção de COD devido à ativação de oxidantes. Em meio de sulfato, radicais $SO_4^{-\bullet}$ são adicionalmente produzidos pela clivagem homogênea do persulfato eletrogerado (**Eq. 7.8**). Adicionalmente, o persulfato pode reagir com o $H^\bullet$ (**Eq. 7.9**) e $^\bullet OH$ (**Eq. 6.4**) resultantes da sonólise da água, aumentando ainda mais o rendimento de $SO_4^{-\bullet}$[126,139]. Além disso, vale lembrar que a sonólise da água contribui para a ocorrência de radicais hidroxila em todo o volume de solução e não apenas próximo à região anódica como no caso da eletrólise individual.

$$S_2O_8^{2-} +))) \rightarrow 2\ SO_4^{-\bullet} \quad (7.8)$$

$$S_2O_8^{2-} + H^\bullet \rightarrow HSO_4^- + SO_4^{-\bullet} \quad (7.9)$$

Por outro lado, um comportamento interessante pode ser observado em meio de cloreto: em um primeiro momento a COD_R é altamente favorecida (mais que o dobro que em meio de sulfato), porém após 1h de tratamento, a taxa de remoção diminui. Para melhor explicar esse resultado deve ser considerada a natureza dos oxidantes formados e os possíveis efeitos que o ultrassom exerce sobre os mesmos. Já foi discutido que a eletrólise do cloreto leva à geração de gás cloro (**Eq. 3.1**). Também já foi mencionado que os efeitos do US estão relacionados aos gases dissolvidos no líquido[87,139,140]. Assim, maiores concentrações de gases devem potencializar o efeito de cavitação, porém após um determinado tempo a solução se torna saturada e essa melhora deixa de ser significativa. Além disso, o ultrassom promove a formação das espécies $Cl^\bullet$ e $Cl^{-\bullet}$ (**Eqs. 7.10** e 7.**11**), as quais são fortes oxidantes para diversos compostos orgânicos[141]. A taxa de reação mais lenta na segunda região cinética pode ser atribuída à natureza dos intermediários formados, que podem ser menos reativos frente aos oxidantes presentes no meio.

$$Cl_2 +))) \rightarrow 2\ Cl^\bullet \quad (7.10)$$

$$Cl^\bullet + Cl^- \rightleftharpoons Cl_2^{-\bullet} \quad (7.11)$$

Na inserção da **Fig. 7.2** são apresentados os índices de sinergismo calculados para o processo Elq + Sq em sulfato e cloreto, considerando-se as duas regiões cinéticas. Em um primeiro momento a presença de íons cloreto favorece o processo, obtendo-se um SI 4,5 vezes maior que em sulfato. Por outro lado, no caso da segunda região, o meio de sulfato apresenta um SI 5,6 vezes maior que em cloreto. Esses resultados indicam quais as condições em que o ultrassom deve exercer maior influência no sistema, o que pode ser uma etapa importante para futuros estudos que avaliem a otimização de condições.

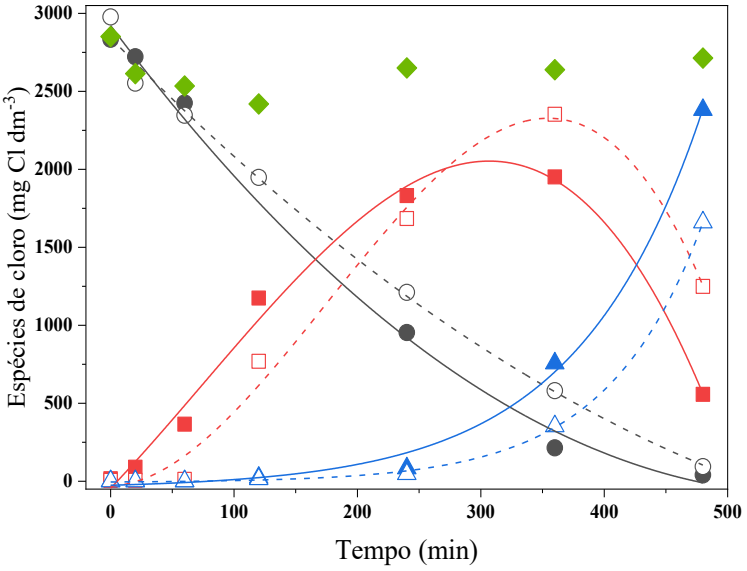


Figura 7.3 - Comportamento das espécies de cloro (●) Cl^-, (■) ClO_3^- e (▲) ClO_4^- durante os tratamentos (símbolos cheios) Elq e (símbolos vazios) Elq+Sq, e (◆) Cl^- do processo Sq. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC em 3,7 g dm^{-3} NaCl; US 20 kHz com 20% de potência. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 3)[138].

Como apresentado anteriormente, eletrólises em meio de cloreto podem produzir cloratos e percloratos, os quais são relacionados a diversos problemas ambientais e de saúde. Além disso são espécies menos oxidantes e que, portanto, diminuem a eficiência do processo. O comportamento das espécies de cloro nos sistemas sonoquímico e eletroquímico com e sem irradiação de US é apresentado na **Fig. 7.3**. Embora não ocorra a formação de íons oxiclorados durante o processo Sq, é possível se observar uma diminuição na concentração de cloreto. Essa diminuição pode ser atribuída à formação de ClO^- a partir do cloreto e dos radicais hidroxila provenientes da sonólise da água (**Eq. 6.5**). O comportamento de produção/consumo das espécies de cloro nos sistemas Elq e Elq + Sq é semelhante; no entanto, é importante notar que a irradiação de ultrassom retarda a formação de percloratos e, essa somente se inicia após a completa remoção de COD (**Fig. 7.2**). Portanto, considerando o sistema estudado, parece viável a aplicação do processo Elq + Sq durante 4h, para minimizar a produção adversa de ClO_4^-.

7.2 Efeito da frequência ultrassônica

Considerando que o acoplamento Eq + Sq resultou em mineralizações mais rápidas foi, então, investigado o efeito da frequência ultrassônica no sistema. A frequência aplicada tem papel importante no tamanho das bolhas produzidas e, portanto, no fenômeno de cavitação. Foram estudadas três frequências acústicas: 20 kHz, com 20% e 75% da potência (condições chamadas de L20 e L75), 1 MHz com 100% de potência (H1) e 10 MHz com 100% de potência (H10).

As **Figs. 7.4** e **7.5** mostram as remoções do MeP e COD obtidas para os processos Sq e Elq + Sq utilizando-se as diferentes frequências de US. O processo sonoquímico resultou em baixas MeP_R e nenhuma remoção de matéria orgânica. Os valores maiores que 1 observados para a condição H10 na **Fig. 7.4** e os valores positivos para o Sq na **Fig. 7.5** são atribuídos à erros dos métodos e variações nas medidas, apenas indicando que nenhuma remoção foi obtida. A aplicação de baixa frequência se mostrou melhor para a oxidação do MeP: em 20 kHz aproximadamente 30% de remoção é alcançada nas duas potências utilizadas (sendo um pouco melhor o L75), enquanto em 1 MHz apenas 7% foi removido.

O processo acoplado parece diminuir o tempo de conversão do MeP com relação à eletrólise individual. Entretanto, não foi observada melhora significativa com a variação da frequência como era esperado, sendo atingido 100% de MeP_R em, aproximadamente, 4 horas de tratamento. Por outro lado, na segunda região cinética de remoção de COD (**Fig. 7.5**), é possível se observar uma maior diferença nas taxas de reação: em L75 e H1, a completa mineralização é alcançada entre 3 e 4 horas, enquanto para as demais condições ainda pode ser detectado COD após 4 horas de tratamento. Sendo que a constante cinética calculada para a segunda região de L75 é maior que para a mesma região de H1.

Como já foi mencionado, o US deve influenciar diretamente os gases dissolvidos na solução de trabalho, devido ao fenômeno de cavitação. As bolhas de cavitação apresentam zonas em que podem ocorrer reações químicas: dentro da bolha, onde temperaturas muito altas são atingidas dando condições para ocorrência de reações termolíticas; na interface gás-líquido, na qual compostos hidrofóbicos estão mais concentrados; e no seio da solução. No caso da formação de intermediários orgânicos voláteis, esses podem ser oxidados dentro das bolhas de cavitação e, portanto, o efeito do ultrassom será mais significativo[93,142,143]. De fato, o fenol é um intermediário importante da mineralização do MeP em DDB[111], podendo ser essa a principal razão pela qual as diferenças entre frequências aplicadas são mais marcantes na segunda região cinética de COD_R.

O índice sinérgico (**Fig. 7.6**) foi calculado para cada frequência aplicada em termos de remoção do MeP e mineralização (COD_R). Primeiro, é importante ressaltar que o SI não considera o tempo no qual todo o MeP ou matéria orgânica foi completamente removido. Isso significa que embora o SI das condições L20 e H10 sejam maiores, em L75 e H1 a mineralização é alcançada em menores tempos. Dessa forma, a eficiência dos processos segue a ordem: L75 > H1 > L20 > H10. Esses resultados indicam que existe uma frequência de ultrassom ótima na qual a degradação é favorecida, conforme mostram estudos anteriores[90,144,145].

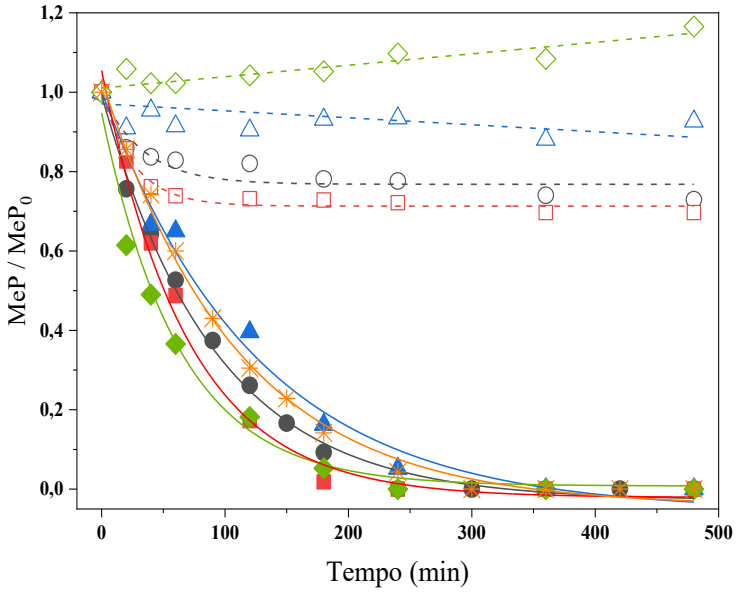


Figura 7.4 - Remoção do MeP pelos processos (✳) Elq, (símbolos vazios) Sq e (símbolos cheios) Elq+Sq em diferentes frequências: (●) L20, (■) L75, (▲) H1 e (◆) H10. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Fig. 4)[138].

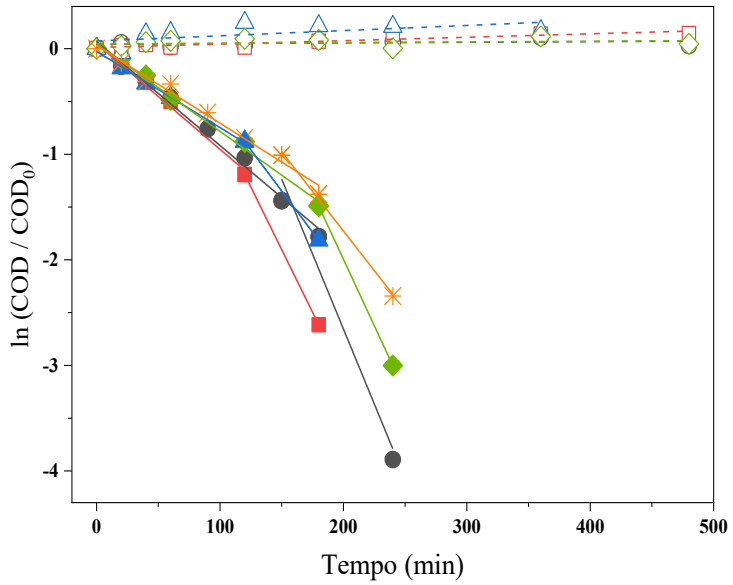


Figura 7.5 - Cinética de remoção de COD pelos processos (✳) Elq, (símbolos vazios) Sq e (símbolos cheios) Elq+Sq em diferentes frequências: (●) L20, (■) L75, (▲) H1 e (◆) H10. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 4)[138].

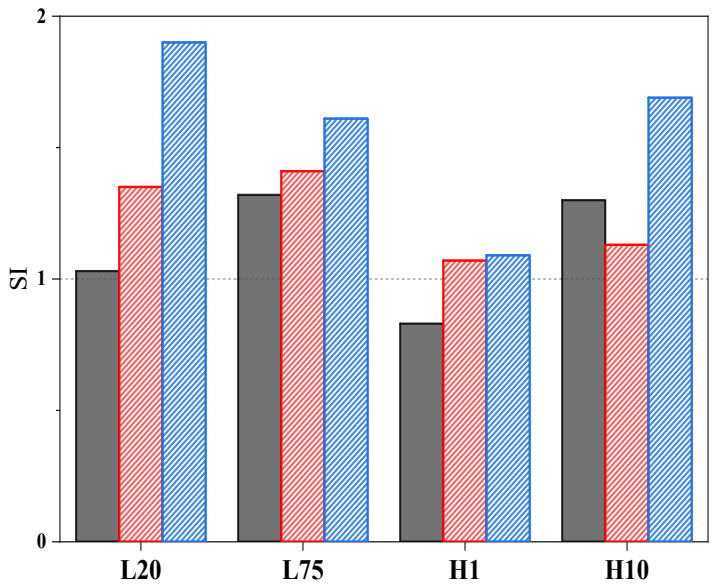


Figura 7.6 - Efeito sinérgico do acoplamento do processo Elq (j_{app} = 30 mA cm^{-2}) ao Sq com diferentes frequências ultrassônicas em 3 g dm^{-3} Na_2SO_4. Valores calculados para (■) MeP_R, (■) COD_R (primeira região cinética) e (■) COD_R (segunda região cinética). Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 5)[138]

Em baixas frequências, o US produz a cavitação transiente, na qual as bolhas são muito instáveis e seus colapsos violentos, proporcionando zonas de altas pressões e temperaturas. Nessas condições, é esperada a produção de radicais pela sonólise e a ativação de oxidantes. Por outro lado, em frequências altas, as bolhas de cavitação são estáveis e seus colapsos são menos violentos. Nesse caso, os radicais ainda podem ser produzidos dentro das bolhas e a maior estabilidade permite o escape desses radicais para o seio da solução[87,88,90]. É estimado que, em regime de cavitação transiente, 10% dos radicais escapem para o seio da solução; em condições de cavitação estável esse percentual pode ser aumentado[87]. Assim, a frequência ótima será referente a um equilíbrio entre os efeitos da cavitação transiente e estável. É plausível considerar-se que nas condições aplicadas os efeitos de alta frequência podem compensar os de baixa frequência, de forma que apenas uma pequena diferença pôde ser observada no resultado final.

Na tentativa de melhor entender o papel do ultrassom na oxidação mediada, testes sonoquímicos foram realizados na presença de persulfato em diferentes frequências. Para tal, 12,5 g dm^{-3} de persulfato de sódio foi adicionado à solução de MeP (100 mg dm^{-3}) e ultrassom foi irradiado durante 8 horas. Pelos valores apresentados na **Tab. 7.2** é possível observar que US de baixa frequência é capaz de remover completamente o MeP e quase total mineralização é atingida. Nessas condições, radicais $^{\bullet}OH$ são gerados pela sonólise da água e $SO_4^{-\bullet}$ produzidos pela ativação do persulfato, conforme discutido anteriormente. No caso de 1 MHz

Tabela 7.2 - Remoção e mineralização do MeP pelo processo sonoquímico na presença de persulfato (12,5 g dm^{-3})

Processo	MeP_R (%)	COD_R (%)
L20	100	90,5
L75	100	93,8
H1	23,5	23,9
H10	15,4	17,2

e 10 MHz, a eficiência do processo é muito menor tanto em termos de mineralização quanto para MeP_R. Isso significa que altas frequências não são eficientes na ativação de persulfato. Além disso, deve ser considerado que na presença de peróxido de hidrogênio, o persulfato pode ainda, ser suprimido de acordo com as **Eqs. 7.12** e **7.13**[146], efeito este, que é mais marcante em altas frequências devido à baixa ativação do persulfato.

$$S_2O_8^{2-} + H_2O_2 \rightarrow 2\ H^+ + 2\ SO_4^{2-} + O_2 \quad (7.12)$$

$$SO_4^{-\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H^+ + SO_4^{2-} + HO_2^{\bullet} \quad (7.13)$$

Em conclusão, US de baixa frequência (cavitação transiente) ativa o persulfato, produzindo $SO_4^{-\bullet}$, em adição à formação de $^{\bullet}OH$, o que melhora a remoção de compostos orgânicos. Por outro lado, altas frequências (cavitação estável) não são eficazes na ativação de persulfato e, ainda, inibem a ação deste devido a formação de H_2O_2 a partir da sonólise da água. Tais resultados estão de acordo com o observado por Ferkous *et al.*[126], os quais estudaram a oxidação do corante *Naphtol Blue Black* por persulfato ativado por ultrassom ($S_2O_8^{2-}$/US), e verificaram que o efeito de ativação é mais significativo em 20 kHz do que em 585 kHz. Ainda, vale ressaltar que a maioria dos estudos de degradação por $S_2O_8^{2-}$/US utilizam apenas baixas frequências, principalmente 20 kHz, e resultados promissores têm sido obtidos[147-150].

Também é preciso lembrar que no sistema eletrolítico uma série de oxidantes são produzidos, não apenas o persulfato e/ou radicais hidroxila. Todas as espécies em solução podem ser afetadas pelo ultrassom de diferentes maneiras, seja a cavitação transiente ou estável. A irradiação de US no sistema, não apenas produz mais oxidantes, mas também influencia a cinética do processo. Além disso, efeitos físicos também devem ocorrer; por exemplo, a cavitação transiente melhora o transporte de massa das espécies e, consequentemente, o processo eletroquímico. Essas observações ressaltam que a frequência ótima de ultrassom será um balanço entre os diferentes regimes de cavitação. Embora tenham sido esperadas melhoras

mais pronunciadas com a irradiação de US durante a eletrólise e diferenças mais marcantes entre as frequências aplicadas, os resultados apresentados indicam como o ultrassom pode atuar em um sistema eletroquímico.

7.3 Conclusões parciais

- O MeP foi completamente mineralizado pelo processo eletroquímico acoplado ao sonoquímico.
- A mineralização pelo processo acoplado seguiu cinética de *pseudo*-primeira ordem, tendo sido observadas duas regiões com diferentes taxas de reação. O ponto de transição de regime cinético depende da reatividade dos intermediários orgânicos produzidos e da natureza dos oxidantes presentes em solução.
- A combinação de eletrólise e sonólise resulta em efeito sinérgico tanto em meio de sulfato quanto em meio de cloreto, devido à melhora no processo de oxidação mediada.
- O ultrassom promove diferentes efeitos de cavitação quando em baixas ou altas frequências acústicas. Portanto, existe uma frequência ótima para diferentes sistemas, na qual tais efeitos são balanceados. É possível que nas condições utilizadas, efeitos de alta frequência tenham compensado os de baixa frequência, sendo observadas pequenas diferenças no resultado final.
- Testes sonoquímicos mostraram que US de baixa frequência foi eficiente na ativação de persulfato, formando radicais sulfato, que são ainda melhores oxidantes. Entretanto, altas frequências não são eficientes nesse efeito de ativação e, ainda, podem inibir a ação do persulfato.

Capítulo 8

EFEITO INTERFERENTE DO PG NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO MEP EM ÂNODO DDB

Capítulo 8 – EFEITO INTERFERENTE DO PG NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO MEP EM ÂNODO DDB

Neste capítulo é abordada a possível competitividade entre duas moléculas orgânicas, de diferentes naturezas, ao serem degradadas simultaneamente em eletrodo DDB. São apresentados resultados que mostram os efeitos de interferência quando dois compostos orgânicos são tratados simultaneamente, ajudando a compreender o processo de oxidação competitiva.

Os experimentos discutidos neste capítulo foram realizados no sistema B especificado no capítulo 2. Os resultados apresentados foram publicados na revista ChemElectroChem com o título *"Competitive anodic oxidation of methyl paraben and propylene glycol: keys to understand the process"*[132]. doi: 10.1002/celc.201801332.

8.1 Degradação de misturas de MeP-PG

O propilenoglicol foi escolhido para avaliar o seu efeito como interferente orgânico na degradação do metil parabeno. Para tal, primeiro foi estudada a oxidação do PG em eletrodo de diamante, sem a presença de qualquer outro composto orgânico. Em seguida, duas misturas de MeP e PG foram elaboradas com as proporções 1:10 (semelhante à do capítulo 4, chamada de M1) e 1:100 (chamada de M2), na qual a concentração inicial de MeP foi sempre 100 mg dm^{-3}. A **Fig. 8.1** mostra a remoção do MeP puro e nas misturas, utilizando-se sulfato (**Fig. 8.1a**) e cloreto (**Fig. 8.1b**) como eletrólitos suporte. A completa remoção do MeP é alcançada independentemente da complexidade do meio. Na M1 os resultados são similares aos obtidos para o MeP puro, discutidos nos capítulos anteriores: eliminação mais rápida em meio de cloreto, chegando a 100% de MeP_R antes de 40 min em Cl^- e antes de 360 min em SO_4^{2-}. Tais resultados indicam que não há interferência do PG na remoção do MeP, porém quando a concentração do PG é aumentada (M2), a remoção do MeP é desfavorecida nos dois meios, sendo atingido 100% com 240 e 360 min em cloreto e sulfato, respectivamente. Nesse caso, fica clara a interferência do PG, indicando que existe uma determinada razão de concentração ([MeP]/[PG]) na qual ocorre competitividade entre a degradação dos dois compostos orgânicos.

A **Fig. 8.2** indica que a remoção eletroquímica do PG pode ser descrita pelo modelo cinético de *pseudo*-primeira ordem com duas regiões, cujas constantes são apresentadas na **Tab. 8.1**, sendo k_1 e k_2 as constantes calculadas para a primeira e segunda regiões, respectivamente. A transição de regime cinético ocorre com, aproximadamente, 120 min de tratamento (exceto

no caso da M2 em cloreto), e pode ser atribuída à formação de intermediários reativos que podem ter sua oxidação favorecida em comparação com o PG.

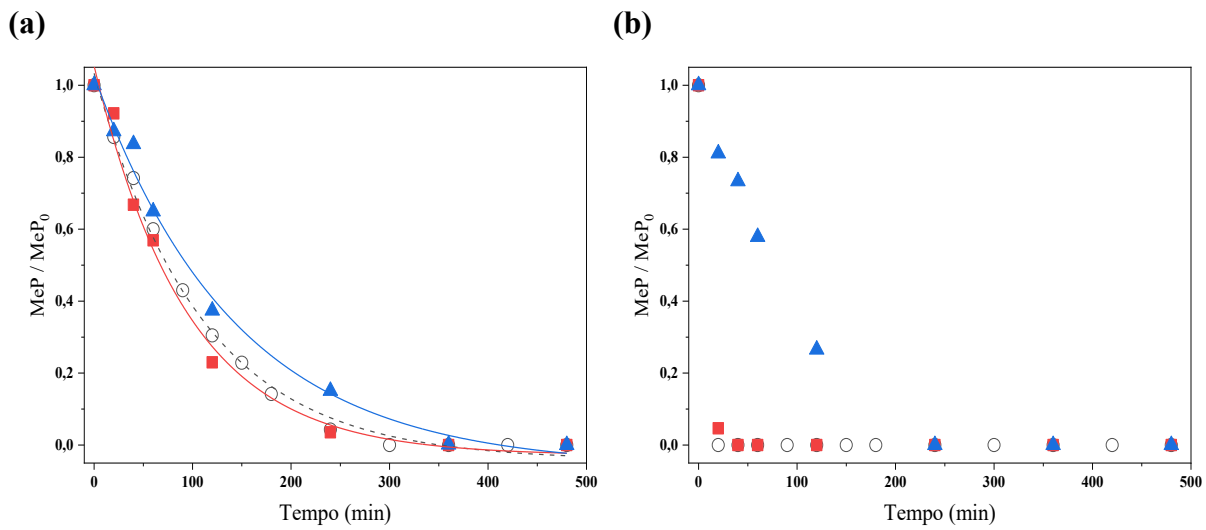


Figura 8.1 - Remoção do MeP (100 mg dm^{-3}) ○ puro, na (■) M1 e na (▲) M2 pelo processo eletroquímico em **(a)** 3 g dm^{-3} Na_2SO_4 e **(b)** 3,7 g dm^{-3} NaCl. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Figs. 1-2)[132].

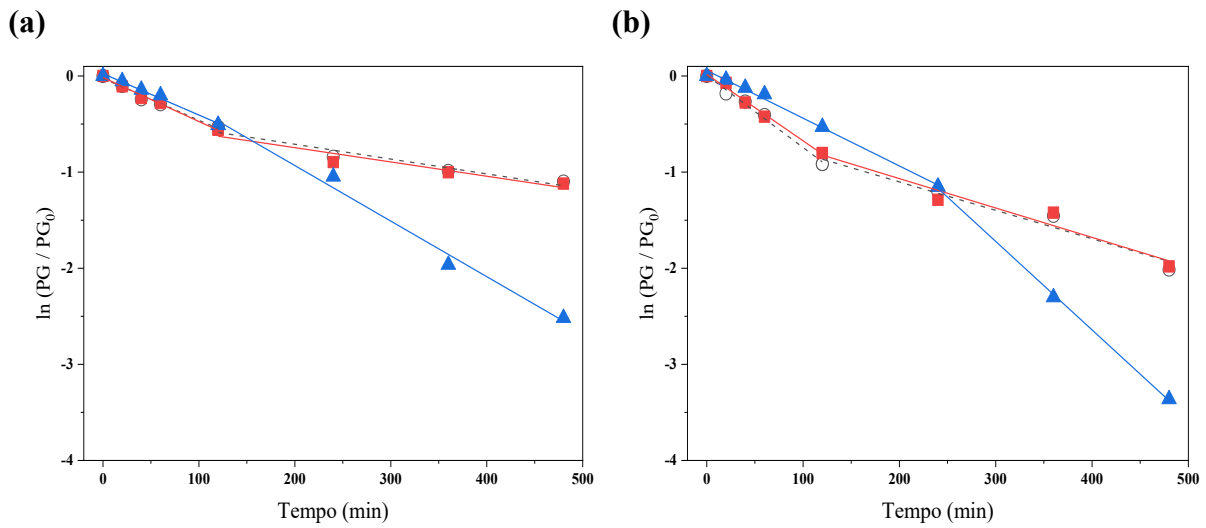


Figura 8.2 - Remoção do PG (○) puro (1 g dm^{-3}), na (■) M1 (1 g dm^{-3}) e na (▲) M2 (10 g dm^{-3}) pelo processo eletroquímico em **(a)** 3 g dm^{-3} Na_2SO_4 e **(b)** 3,7 g dm^{-3} NaCl. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Adaptado de Dionisio *et al.* (Figs.1-2)[132].

Tabela 8.1 - Constantes cinéticas da remoção eletroquímica do PG nos diferentes meios estudados (puro, M1 e M2 em 3 g dm^{-3} Na_2SO_4 e 3,7 g dm^{-3} NaCl). Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC

Meio	$k_1 .10^{-3}$ (min^{-1})	$k_2 .10^{-3}$ (min^{-1})
PG - SO_4^{2-}	4,4	1,5
PG - Cl^-	7,5	3,0
M1 - SO_4^{2-}	4,6	1,5
M1 - Cl^-	6,9	3,1
M2 - SO_4^{2-}	5,0	5,8
M2 - Cl^-	4,3	9,2

O PG apresenta o mesmo comportamento quando tratado puro e na M1 (valores similares de constante cinética, **Tab. 8.1**), o que está em concordância com os resultados obtidos para o MeP. No entanto, quando na M2, a oxidação do PG é favorecida, levando a um aumento nas constantes k_2 ($5,8.10^{-3}$ e $9,2.10^{-3}$ em sulfato e cloreto) e quase completa PG_R (até 96,5% em cloreto). Tais resultados sugerem que o metil parabeno é mais facilmente oxidado que o PG, devido ao grupo carboxila e ao anel aromático. Porém, em altas concentrações de PG, as moléculas de MeP estão estatisticamente menos disponíveis para reação, o que diminui sua oxidação e, assim, aumenta a do PG. Resultados similares foram obtidos por Abdessamad *et al.*[151], os quais estudaram a oxidação de uma mistura de corantes. Eles observaram que o aumento na concentração de um dos corantes resulta na remoção mais rápida do mesmo, devido sua predominância em solução.

É interessante notar que nos casos do PG puro e na M1, a taxa de reação muda para um regime com menores valores de constante cinética, enquanto na M2 o oposto é observado. Após 2h de tratamento, aproximadamente 50-60% do PG e 80-100% do MeP já foram convertidos (na M1), portanto, a concentração de produtos intermediários deve ser comparável à do PG remanescente. Essa condição favorece a degradação dos intermediários e, consequentemente, diminui a taxa de remoção do PG. Por outro lado, na M2, devido a alta concentração inicial de PG (10 g dm^{-3}), duas hipóteses podem ser consideradas:

i) as espécies oxidantes não são suficientemente produzidas para que estejam em grande excesso, sendo a reação dependente dos dois reagentes e a cinética do processo de segunda ordem;

ii) a cinética de eliminação do PG é de primeira ordem e a do processo é de *pseudo*-primeira ordem, seja pelo excesso de espécies oxidantes ou pela possível reação de polimerização do PG, como observado para o eletrodo MOM-Cl_2 (capítulo 4).

No primeiro caso, os dados apresentados ainda poderiam ser descritos pelo modelo de primeira-ordem, pois a reação seria de primeira ordem em relação ao PG (**Fig. 8.1**) e de primeira ordem em relação aos oxidantes, sendo, portanto, a cinética do processo de ordem dois. Porém, se isso fosse verdade, ao variar a concentração inicial de PG (M1 e M2), a constante cinética também mudaria, o que não é observado (**Tab. 8.1**). Assim, a segunda hipótese deve ser correta, principalmente tendo em vista os resultados de degradação do PG observados anteriormente (capítulo 4). Nesse caso, a mudança de regime cinético também é atribuída à formação dos intermediários, porém, se por alguma razão, a oxidação destes não é favorecida, então a remoção do PG é acelerada (já que a maior parte do MeP já foi eliminada da solução). Em outras palavras, isso significa que os intermediários não competem com a oxidação do PG, na M2, pois estes não são simultaneamente removidos.

Essa teoria é confirmada pelos resultados de COD apresentados na **Fig. 8.3a**, na qual nenhuma remoção de matéria orgânica é observada para a M2, enquanto quase completa mineralização da M1 é obtida. Gozzi *et al.*[67] estudaram a oxidação de dois pesticidas em misturas de diferentes proporções, e observaram que o aumento na concentração de um dos componentes levou a remoções de COT mais lentas. Esse efeito é atribuído não apenas ao maior teor de matéria orgânica, mas também ao fato de que os intermediários resultantes do composto majoritário são mais recalcitrantes que os intermediários do outro poluente. Como mencionado anteriormente, o PG é uma molécula alifática pequena de oxidação mais difícil que a molécula aromática do MeP. Assim, é esperado que os intermediários do PG, também alifáticos, sejam mais recalcitrantes que os produtos de degradação do MeP. Por outro lado, 97% do carbono orgânico é removido da M1 em meio de sulfato, em contraste com 87% removido em meio de cloreto, provavelmente devido à formação de organoclorados (tanto provenientes do MeP quanto do PG), que são compostos de mais difícil oxidação.

A **Fig. 8.3b** confirma tais resultados, na qual 100% de remoção da DQO é obtida na M1, em contraste com apenas 30% na M2. No entanto, diferentemente do COT, o meio de cloreto parece ser melhor que o de sulfato. Durante a análise de DQO, os compostos orgânicos na solução são completamente oxidados em condições drásticas (espécies oxidantes fortes e temperaturas muito altas). Porém, algumas moléculas voláteis podem permanecer na fase gasosa, na qual a oxidação não ocorre, e gerar um falso resultado[152]. A formação de intermediários voláteis explica, portanto, as maiores remoções de DQO do que de COT, principalmente em meio de cloreto, no qual pequenos compostos clorados (produtos voláteis de desinfecção) são provavelmente gerados.

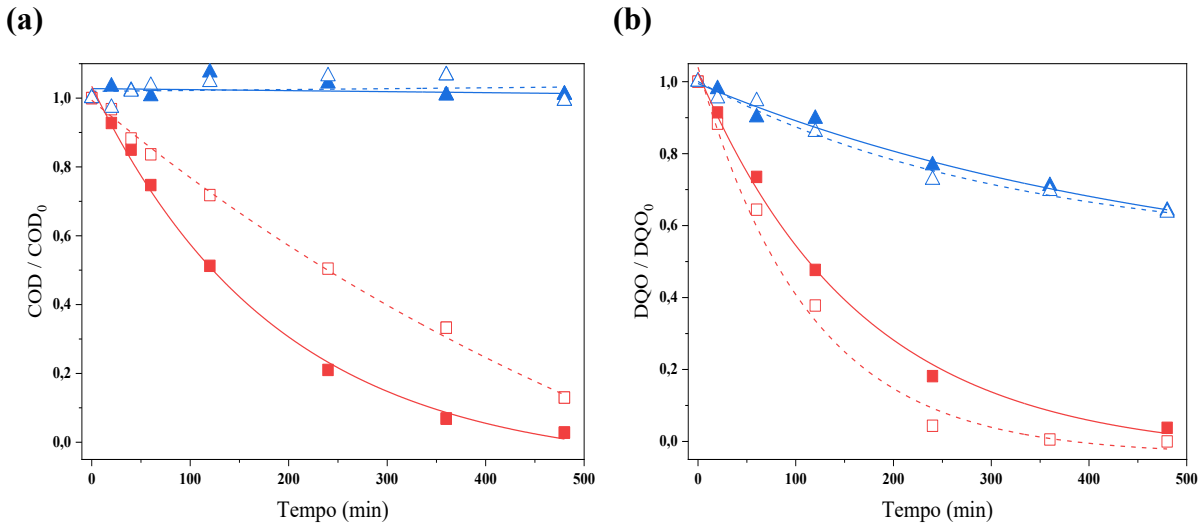


Figura 8.3 - Remoção de **(a)** COD e **(b)** DQO na (■) M1 e na (▲) M2 pelo processo eletroquímico em (símbolos cheios) 3 g dm^{-3} Na_2SO_4 e (símbolos vazios) 3,7 g dm^{-3} NaCl. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 3)[132].

De qualquer maneira, o fato de que maiores concentrações do PG resultaram na remoção mais rápida do mesmo, porém em nenhuma eliminação de COT, indica que o mecanismo de oxidação em cada mistura é diferente. Portanto, tanto a natureza do eletrólito suporte quanto a concentração do composto orgânico devem alterar o mecanismo de degradação, o que reflete na eficiência do processo. É interessante observar que, diferentemente dos estudos com MOM-Cl_2 (capítulo 4), a polimerização do PG não parece ocorrer nos estudos com DDB. Isso pode ser resultado da configuração do sistema (célula e eletrodos), bem como da alta carga aplicada, favorecendo as reações de oxidação.

8.2 Identificação de intermediários

Neste ponto é importante observar que o MeP e o PG foram identificados em diferentes sistemas de cromatografia. O MeP foi analisado em uma coluna C18 com detecção por UV, no qual foi observada a formação de alguns intermediários, seguido de suas remoções (resultados não mostrados). Devido à metodologia utilizada esses resultados indicam que foi alcançada completa ou quase completa eliminação dos compostos aromáticos. Isso significa que a matéria orgânica remanescente em solução apresenta características alifáticas, porém qualquer confirmação quanto à natureza dos intermediários deve ser feita pela identificação dos mesmos. Em contrapartida, durante a análise de PG apenas no caso da M2 a formação de vários

intermediários pode ser observada. O que está de acordo com o fato de que altas concentrações de PG inibiu a remoção de seus produtos.

O mecanismo de degradação do MeP em anodo DDB já foi publicado anteriormente[72,111] e discutido no capítulo 6. Nos dois meios estudados, sulfato e cloreto, ácidos carboxílicos alifáticos (de cadeia curta) são esperados como últimos produtos de degradação do MeP antes da mineralização. Por outro lado, o PG é um álcool alifático de baixa massa molecular e, portanto, como produtos de degradação também são esperados pequenos ácidos carboxílicos. Tais compostos são de difícil oxidação e tendem a permanecer em solução, impedindo a completa mineralização. Tendo isso em vista, foram realizados testes cromatográficos para identificação dos ácidos carboxílicos formados durante a degradação das misturas.

Os intermediários considerados mais relevantes (que foram detectados em um maior número de amostras e apareceram em maiores concentrações) são apresentados na **Fig. 8.4** e nomeados de I1 a I6:

- os compostos I1 a I3 são produzidos em quase todas as condições, com exceção da M1 em meio de cloreto;
- I4 e I5 aparecem apenas em meio de cloreto, o que sugere que sejam compostos organoclorados;
- I6 é observado apenas como produto de degradação da M2.

Os intermediários observados na M1 são produzidos e removidos ainda durante o tratamento, alcançando, inclusive, a completa eliminação. Já na M2, apesar do I1 e I3 começarem a ser removidos, existe um acúmulo muito grande dos compostos I2 e I6. Essas observações estão de acordo com os resultados anteriores: na M1, o PG e o MeP são removidos simultaneamente a seus intermediários, e quase completa mineralização é alcançada; na M2, não há remoção de matéria orgânica, pois os produtos não são removidos simultaneamente ao MeP e PG.

A **Fig. 8.5** apresenta os intermediários que puderam ser identificados: I1, I2, I3, I5 e I6 correspondem aos ácidos oxálico, acético, tartrônico, dicloroacético e fórmico, respectivamente. Primeiramente, é importante lembrar que, não é possível afirmar qual o precursor dos ácidos identificados (MeP ou PG), uma vez que, estes, foram formados durante o tratamento das misturas e que qualquer um deles é plausível de ser produto do MeP ou do PG. No entanto, a concentração do PG é muito maior (13 ou 130 mmol de PG para 0,66 mmol de MeP) e, portanto, os produtos identificados são provavelmente derivados do propilenoglicol.

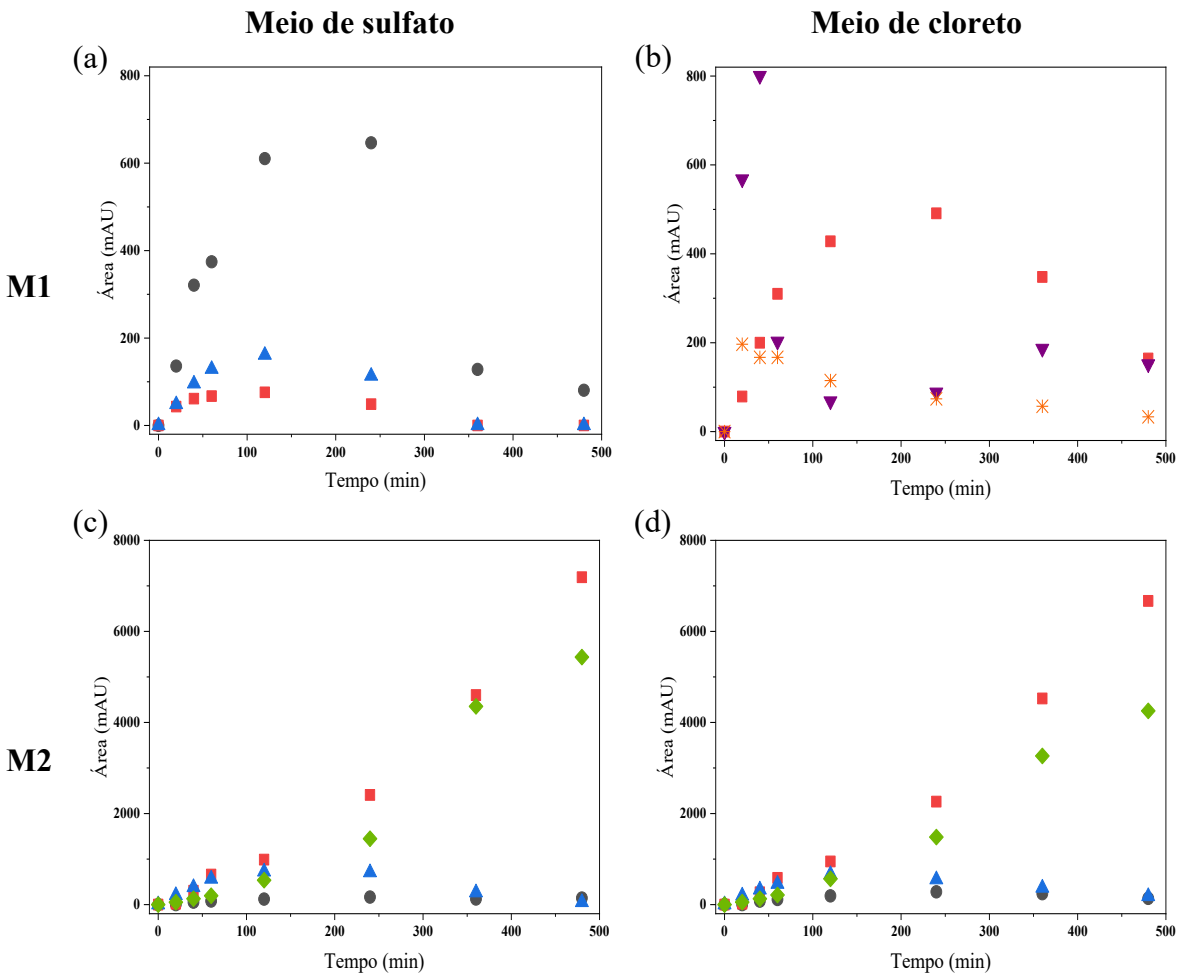


Figura 8.4 - Concentração dos principais intermediários alifáticos detectados durante o tratamento da M1 (**a** e **b**) e M2 (**c** e **d**) em 3,0 g dm^{-3} Na_2SO_4 e 3,7 g dm^{-3} NaCl. (●) I1, (■) I2, (▲) I3, (▼) I4, (✳) I5 e (◆) I6. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 5)[132].

Assim, PG pode ser oxidado por três principais caminhos de reação: a) via formação do ácido tartrônico, levando à formação dos ácidos oxálico e/ou fórmico antes de atingir a mineralização, b) via ácido acético, também produzindo os ácidos oxálico e/ou fórmico, e c) via ácido acético, seguida da cloração do mesmo para formação do ácido dicloroacético antes da mineralização. O ácido oxálico é relatado como principal produto da eletrooxidação de diversos compostos aromáticos. No entanto, observa-se que em meio de cloreto sua formação é desfavorecida frente à cloração de seus precursores[72,153], de forma que o caminho "c" é preferencial em meio de HClO/ClO^-. Entretanto conforme a **Fig. 8.4d** mostra, no caso da M2 não é observada a formação do ácido dicloroacético, possivelmente devido ao alto teor de matéria orgânica favorecer outras reações. O caminho "a" é o principal em meio de sulfato (via $^{\bullet}OH$), sendo obtida a mineralização quando baixos teores de carbono orgânico são tratados (M1). No caso da M2, a alta concentração de compostos orgânicos frente à quantidade de oxi-

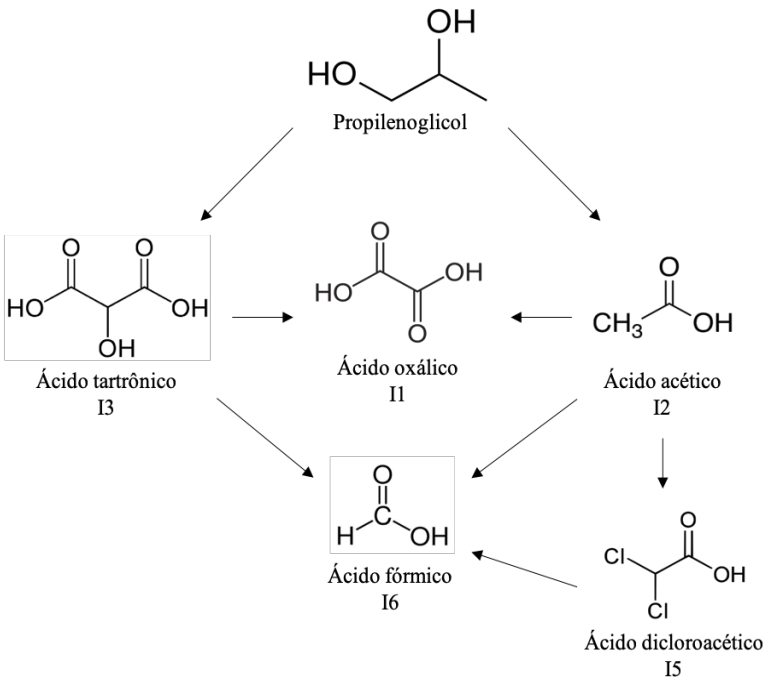


Figura 8.5 - Ácidos carboxílicos identificados como intermediários da degradação de misturas compostas por MeP e PG, em 3,0 g dm^{-3} Na_2SO_4 ou 3,7 g dm^{-3} NaCl. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 6)[132].

dantes gerados, impede a mineralização dos compostos, já que é mais fácil a oxidação dos compostos de maior cadeia carbônica (como PG e ácido tartrônico) do que a mineralização dos ácidos oxálico, acético e fórmico.

É importante lembrar que além dos compostos identificados, outros produtos foram formados, porém em concentrações mais baixas e, na maioria das vezes foram completamente removidos ainda durante o tratamento. Tais compostos foram de mais difícil identificação, porém há indícios da presença dos ácidos tartárico e malônico (típicos produtos de oxidação do MeP[111]), ácido monocloroacético e glicólico (produtos de oxidação do ácido acético). Até onde é conhecido pelos autores, não existe descrição na literatura da eletro-oxidação do PG via radicais $^{\bullet}OH$ ou $HClO/ClO^{-}$. No entanto, compostos como a hidroxiacetona, ácido lático e ácido pirúvico são relatados como principais produtos da degradação do PG por outros métodos e, também, podem ser esperados como intermediários neste estudo[152,154,155]. Além disso, deve ser considerado que tratamentos com espécies de cloro ativo costumam gerar produtos estáveis de cadeia pequena, os quais em sua maioria são voláteis e não puderam ser detectados neste estudo.

8.3 Conclusões parciais

- O MeP e o PG podem ser eficientemente removidos por eletrólise com ânodos de diamante quando tratados individualmente ou como misturas.
- O aumento da concentração de PG nas misturas aumenta sua remoção, porém desfavorece a eliminação do MeP e dos produtos de reação.
- A completa mineralização pode ser obtida para misturas de menor teor orgânico, sendo favorecida em meio de sulfato. Porém no caso de misturas de altas concentrações a remoção de matéria orgânica é desfavorecida devido à menor razão Oxidantes/COT.
- Existe uma concentração limite na qual ocorre a interferência de um composto orgânico na degradação de outro. O efeito de interferência só foi observado para baixas razões MeP/PG.
- O PG é oxidado por três principais vias, as quais resultam na produção dos ácidos fórmico, oxálico e dicloroacético antes da mineralização. Embora os principais intermediários formados sejam os mesmos, a natureza do eletrólito suporte e a razão Oxidantes/COT deve favorecer uma determinada via de oxidação.

Capítulo 9

TRATAMENTO DE EFLUENTE MICELAR SIMULADO COM ÂNODO DDB: PROCESSO ELETROQUÍMICO E EFEITO DO ULTRASSOM

Capítulo 9 – TRATAMENTO DE EFLUENTE MICELAR SIMULADO COM ÂNODO DDB: PROCESSO ELETROQUÍMICO E EFEITO DO ULTRASSOM

A análise da remoção e mineralização do MeP a partir de soluções aquosas, e os efeitos de interferência de um composto orgânico em sua degradação, despertou o interesse de se estudar um sistema ainda mais complexo com alguma correspondência a efluentes reais. Assim, neste capítulo é abordado o caso de um efluente simulado da indústria de cosméticos, contendo não apenas espécies solúveis, mas também micelas, tratado eletroquimicamente, na ausência e presença de radiação ultrassônica. O objetivo foi verificar o comportamento do MeP em um sistema mais próximo do real e entender os efeitos do ultrassom em um sistema de maior complexidade.

Os experimentos discutidos neste capítulo foram realizados no sistema B especificado no capítulo 2. Os resultados apresentados foram publicados na revista Applied Catalysis B: Environmental com o título *"Effects of ultrasound irradiation on the electrochemical treatment of wastes containing micelles"*[156]. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.02.004

9.1 Degradação eletroquímica do efluente simulado

Um efluente sintético, aqui denominado de ES, contendo alta concentração de matéria orgânica (DQO ~ 2000 $mgO_2\ dm^{-3}$, COD ~ 400 $mgC\ dm^{-3}$) e micelas foi desenvolvido, baseado em efluentes reais da indústria de cosméticos, nos quais o metil parabeno é comumente encontrado. Assim, água micelar comercial (produto cosmético), MeP, diversos sais inorgânicos (**Tab. 2.1**) e o surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) foram utilizados para produzir uma emulsão turva, esbranquiçada e com alto teor de micelas.

A **Fig. 9.1** mostra a degradação eletroquímica do MeP no ES, comparado com o meio de sulfato e de cloreto, os quais são os principais ânions do efluente cosmético. O MeP é completamente removido de todos os sistemas, porém com diferentes tempos de tratamento: < 20 min, < 1 hora e < 5 horas em Cl^-, ES e SO_4^{2-}, respectivamente. As grandes diferenças nos tempos de remoção são atribuídas à natureza dos principais oxidantes formados em cada meio. Como já visto anteriormente, em cloreto são gerados $^{\bullet}OH$ e as espécies de cloro, as quais são responsáveis pela rápida cloração do MeP[27,57]. Em meio de sulfato são formados $^{\bullet}OH$ e $SO_4^{-\bullet}$, que oxidam os compostos orgânicos via abstração de hidrogênio e adição (no caso do $^{\bullet}OH$) e via transferência eletrônica, sendo estes mecanismos mais lentos que a halogenação[128,157].

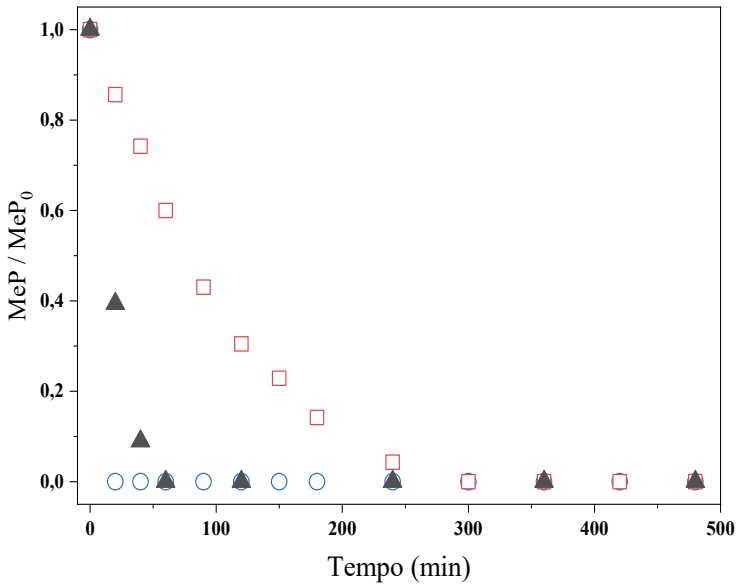


Figura 9.1 - Remoção do MeP em (□) 3,0 g dm^{-3} Na_2SO_4, (○) 3,7 g dm^{-3} NaCl e no (▲) efluente simulado (ES). Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2}, 25 ºC. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 1)[156].

O efluente simulado contém os dois ânions como principais íons e, portanto, todas as espécies oxidantes mencionadas devem ser formadas. De fato, um comportamento intermediário para a remoção do MeP é observado na **Fig. 9.1**, mais próximo do cloreto do que do sulfato, explicado pela maior presença de Cl^-. Outros autores observaram resultados similares utilizando-se ânodos DDB. Steter *et al.*[72] compararam os processos eletroquímico, eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton nos meios de sulfato e cloro separados e em combinação, obtendo melhores taxas de mineralização na presença dos dois íons. Frontistis *et al.*[68] estudaram a remoção eletroquímica de etil parabeno em meio de sulfato e em efluente real, alcançando melhores resultados na matriz mais complexa. Tais resultados foram atribuídos à presença de outros ânions no efluente, os quais podem contribuir para a formação de maior diversidade de espécies oxidantes. Além disso, como descrito anteriormente, o mecanismo de ação de cada oxidante é diferente, podendo favorecer a degradação de compostos de diferentes naturezas. Assim, pode ser esperada a oxidação de um maior número de compostos orgânicos e, consequentemente, maior eficiência do processo.

Embora a remoção do MeP seja mais rápida em meio de cloreto, o mesmo não foi observado para a oxidação total de matéria orgânica. A complexidade do meio diminui a remoção de COD e, portanto, a eficiência de mineralização (**Tab 9.1**). No ES 89% de remoção é atingida em 8 horas de tratamento, enquanto o MeP puro é totalmente mineralizado antes de

Tabela 9.1 - Remoção de COD pelo processo eletroquímico e as respectivas constantes cinéticas em cada meio estudado. k_1 e k_2 são as constantes calculadas para a primeira e segunda região cinética, respectivamente. Eletrodo DDB com j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC

	COD_R (%)	**k_1 .10^{-3} (min^{-1})**	**k_2 .10^{-3} (min^{-1})**
Cl^-	100 (5 h)	3.9	13
SO_4^{2-}	100 (4 h)	7.4	15
ES	89 (8 h)	2.7	5.6

5 e 6 horas em sulfato e cloreto, respectivamente. A **Fig. 9.2a** mostra que a mineralização, em todos os meios, segue modelo cinético de *pseudo*-primiera ordem com duas regiões distintas, sendo k_1 e k_2, as constantes cinéticas correspondentes a cada região, apresentadas na **Tab. 9.1**. A transição de regime é atribuída à natureza dos oxidantes e intermediários gerados no meio, os quais resultam em diferentes mecanismos de oxidação durante o processo.

Em meio de cloreto diversos compostos organoclorados podem ser formados, usualmente de dificil oxidação e, portanto, a eliminação de COD é prejudicada com relação ao meio de sulfato. No caso do efluente, uma cinética mais complexa é esperada devido três fatores: i) o COD inicial é cerca de 10 vezes maior que nos sistemas de MeP puro; ii) radicais sulfato podem ser consumidos por íons cloreto, gerando $Cl^{\bullet}$ (**Eq. 9.1**), o que pode aumentar a produção de organoclorados e, prejudicar a remoção de COD; iii) no sistema estudado, a maior parte da matéria orgânica está na forma de micelas e, portanto, não se encontra disponível para ser imediatamente oxidada. As micelas precisam primeiro ser atacadas para a formação de cada vez menores partículas, até que ocorra a ruptura das mesmas. Neste ponto, os compostos que compõe a micela são liberados no seio da solução e podem ser consumidos pelas espécies oxidantes.

$$SO_4^{-\bullet} + Cl^- \rightarrow Cl^{\bullet} + SO_4^{2-} \qquad (9.1)$$

É importante notar que a mudança de taxa reacional observada na curva do ES não é apenas explicada pela natureza dos intermediários e oxidantes formados. Conforme a degradação do SDS avança, a concentração de sulfato aumenta, como apresentado na **Fig. 9.2b**. Trabalhos anteriores mostraram que a eletrólise do SDS promove a liberação de íons sulfato em solução, os quais podem ser oxidados a persulfato e $SO_4^{-\bullet}$, melhorarando assim a remoção de matéria orgânica[158,159]. De fato, a mudança de regime cinético ocorre com 120 min de tratamento, no qual aproximadamente 50% do SDS foi consumido, e a razão SDS/SO_4^{2-} é significativamente diferente da inicial.

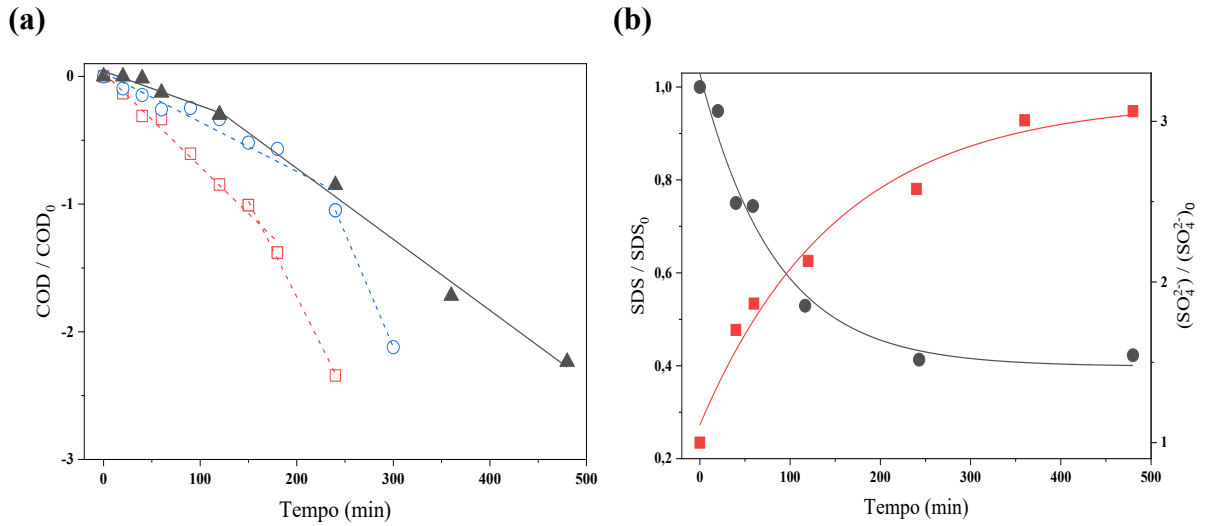


Figura 9.2 - (a) Cinética de remoção de COD pelo processo eletroquímico em diferentes meios: □ MeP em 3,0 g dm^{-3} Na_2SO_4, (○) MeP em 3,7 g dm^{-3} NaCl e (▲) efluente simulado. **(b)** (●) remoção de SDS no ES e evolução da (■) concentração de íons sulfato durante o tratamento do ES. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2}, 25 ºC. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 2)[156].

9.2 Efeito da irradiação de ultrassom

Em capítulos anteriores foram relatados estudos onde foi verificado que a irradiação de ultrassom em um sistema eletroquímico pode resultar na geração de oxidantes, e que tal acoplamento pode melhorar a remoção de matéria orgânica. Além disso, algumas pesquisas indicam que a presença de surfactante no meio pode aumentar o fenômeno de cavitação por redução da tensão superficial do líquido[87,160]. Esse efeito pode aumentar a formação de radicais e, como consequência, a remoção de poluentes. Sendo assim, diferentes frequências de ultrassom, 20 kHz (L75), 1 MHz (H1) e 10 MHz (H10), foram diretamente irradiadas no efluente durante o processo de eletrólise com j_{app} = 30 mA cm^{-2}.

A **Fig. 9.3a** mostra a oxidação do MeP ao longo do tempo e a remoção de COD após a aplicação dos processos eletroquímico na presença e ausência de US. A eliminação do MeP não é afetada pela irradiação do ultrassom e a completa remoção é atingida em cerca de 1 hora em todas as condições estudadas. No entanto, estudos anteriores (capítulo 7) mostraram que o processo sonoquímico foi capaz de remover, aproximadamente, 30% do MeP, na condição de baixas frequências. No caso do ES, nenhuma das frequências ultrassônicas foi eficiente para a oxidação do MeP sem a combinação com a eletrólise (resultados não mostrados), possivelmente devido à maior complexidade do meio.

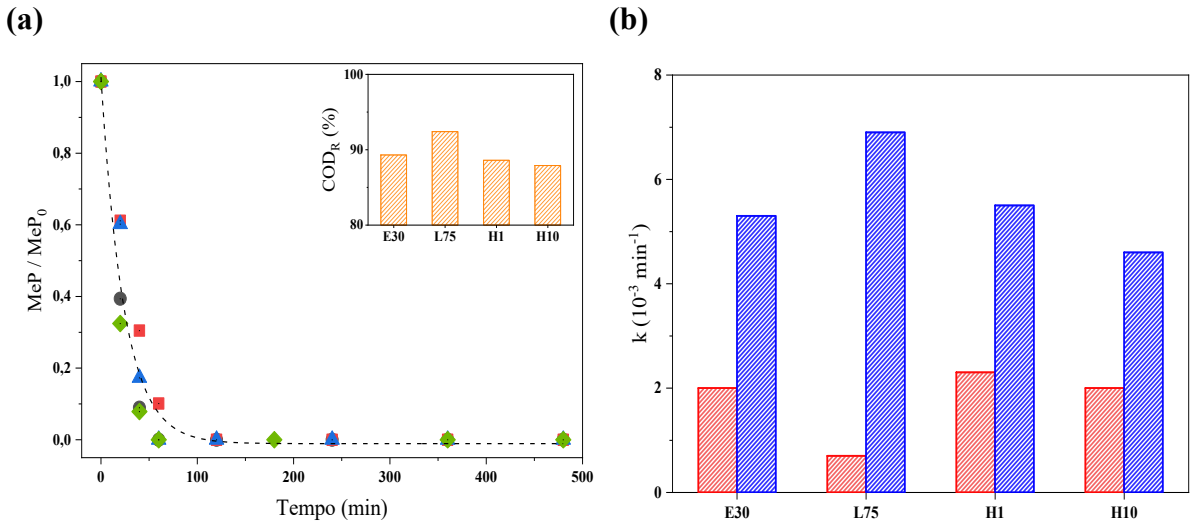


Figura 9.3 - (a) Remoção do MeP do ES pelos processos (●) Elq e Elq+Sq (■) L75, (▲) H1 e (◆) H10. ***Inserção:*** Remoção de COD após 8 horas dos tratamentos. **(b)** Constantes cinéticas da remoção de COD do ES; (■) k_1 e (■) k_2. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 3)[156].

As remoções finais de COD são apresentadas na inserção da **Fig. 9.3a**, com as respectivas constantes cinéticas mostradas na **Fig. 9.3b**. Comportamentos similares foram observados em todas as condições, sendo k_2 sempre maior que k_1, exceto para L75. A radiação ultrassônica de baixa frequência favoreceu a remoção de matéria orgânica após 2h de tratamento, porém, devido à taxa de remoção ser inicialmente muito mais baixa, o resultado final de COD_R foi prejudicado. Embora os valores de remoção obtidos sejam muito similares, é possível estabelecer uma tendência consistente com os resultados anteriores do MeP puro (capítulo 7): L75 > H1 > H10. Isso indica que o ultrassom de fato pode melhorar a mineralização, porém as condições utilizadas no presente estudo podem não ser as melhores.

Sendo o efluente tratado uma emulsão, não apenas uma solução, o tamanho de partículas foi analisado durante os tratamentos com e sem a irradiação de US (**Fig. 9.4**). Como mencionado anteriormente, é esperado que as micelas sejam afetadas de forma a diminuir de tamanho até sua ruptura. Consequentemente, o tamanho das partículas em solução tenderá a diminuir com o avanço do processo, tal qual foi observado em estudos anteriores[159,161]. No entanto, em todas as condições estudadas, observou-se um aumento no tamanho médio das partículas antes da sua diminuição. Para explicar esse efeito deve ser considerado que o aumento do tamanho de micelas é um fenômeno interfacial fortemente dependente da agitação da solução, devido à formação de interfaces ar/água[162]. Um estudo recente mostrou que a aplicação de US pode acelerar o processo de crescimento das micelas em comparação com a agitação em vórtice[163]. A partir disso, os mecanismos da **Fig. 9.5** foram propostos.

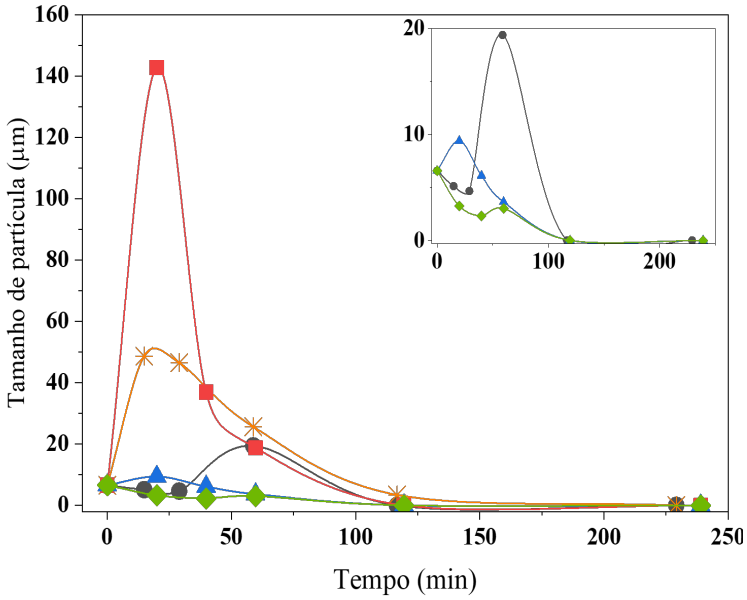


Figura 9.4 - Determinação do tamanho das micelas durante os tratamentos do efluente simulado. Processo Elq com (●) 30 mA cm^{-2} e com (✳) 60 mA cm^{-2}; Processos Elq+Sq: (■) L75, (▲) H1 e (◆) H10, com 30 mA cm^{-2}. ***Inserção:*** Ampliação das curvas E30, H1 e H10. Eletrodo DDB a 25 ºC. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 4)[156].

Nas condições aplicadas, altas concentrações de gases (oxigênio e cloro) são geradas durante a eletrólise, resultando em grande quantidade de bolhas e grande agitação da emulsão. Esse efeito é responsável pelo crescimento das micelas; as moléculas de surfactante que compõem as micelas podem se adsorver nas interfaces ar/solução, recobrindo-as. Posteriormente, tais partículas podem coalescer, resultando em micelas maiores (**Fig. 9.5a**). Quando a densidade de corrente aplicada é aumentada (de 30 para 60 mA cm^{-2}), o tamanho máximo das partículas é 2,5 vezes maior e o tempo no qual o fenômeno de crescimento ocorre é 3 vezes menor. Esses dados confirmam a relação entre as micelas e as bolhas, já que o aumento da j_{app} implica em uma produção de gases muito mais intensa.

O efeito de cavitação aumenta a produção de bolhas e, portanto, as interfaces ar/solução. Adicionalmente, o US atua nas bolhas dos gases eletrogerados, acelerando o colapso das mesmas e contribuindo para o crescimento das micelas (**Fig. 9.5b**). A etapa de crescimento das bolhas de cavitação promove adsorção mais rápida das micelas às interfaces das bolhas; o conseguinte colapso causa a reorganização das moléculas de surfactante, produzindo micelas maiores. De fato, foi observado que na presença de US de baixa frequência (L75), o tamanho das partículas aumenta mais de 7 vezes com relação à condição E30, e o tempo em que o tamanho máximo é obtido diminui de 60 para 20 min.

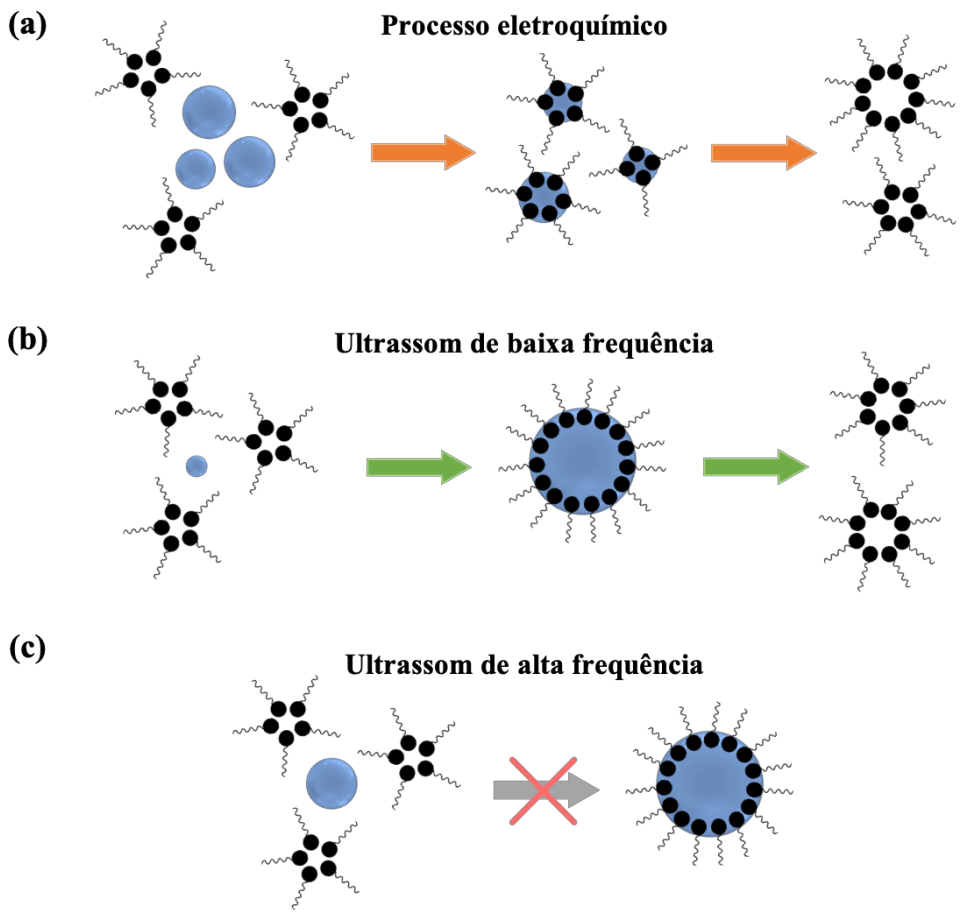


Figura 9.5 - Esquema da proposta do efeito das bolhas de ar nas micelas quando **(a)** na ausência de cavitação, **(b)** sob cavitação transiente e **(c)** sob cavitação estacionária. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 4)[156].

Esse resultado também está relacionado com a taxa de remoção de COD em L75 (**Fig. 9.3b**) que apresenta o menor k_1. Devido ao maior tamanho das micelas, se torna mais difícil o ataque e a quebra dessas partículas para liberação dos orgânicos no seio da solução, diminuindo a taxa de reação. No entanto, após 120 min de tratamento, poucas partículas permanecem na emulsão, não sendo mais detectadas pelo método, o que significa que praticamente todos os compostos orgânicos estão dissolvidos em solução e podem ser oxidados. Neste ponto, a taxa de reação é melhorada em todas as condições, principalmente para L75, no qual k_2(L75) é quase 10 vezes maior que k_1(L75) e, aproximadamente, 30% maior que o k_2(E30) da eletrólise. É importante lembrar que o efeito da cavitação transiente do US (em baixa frequência) é responsável pela produção de oxidantes a partir da água (**Eqs. 7.1** a **7.7**), do sulfato (**Eqs. 7.8** e **7.9**) e do cloreto (**Eqs. 7.10** e **7.11**)[87,126,141]. Na presença de altas concentrações de micelas, as bolhas estão cercadas de partículas e, no momento do colapso das bolhas a energia liberada contribui para a reorganização das micelas, inibindo assim os efeitos de produção de radicais.

Após a remoção das partículas, a taxa de reação em L75 aumenta devido aos efeitos químicos da cavitação que contribuem para a oxidação dos compostos orgânicos.

Por outro lado, na inserção da **Fig. 9.4** é mostrado que o efeito de crescimento das micelas ocorre em uma escala muito menor quando o ultrassom de 1 MHz e 10 MHz são utilizados. A alta frequência ultrassônica promove a cavitação estável, na qual as bolhas oscilam por mais tempo, tendo maior tempo de vida e um colapso menos violento[87,88]. Nessas condições, parece que a radiação US atua sobre as bolhas de gases eletrogerados, promovendo oscilações por maiores períodos e inibindo o crescimento das micelas. Esse efeito ainda não é muito claro e mais estudos são necessários para validar uma proposta de mecanismo (**Fig. 9.5c**). De qualquer maneira, esses resultados também estão em concordância com o apresentado na **Fig. 9.3b**, no qual as diferenças entre E30, H1 e H10 não são muito significativas. Mesmo após a remoção das partículas, as altas frequências não favorecem a formação de radicais e a remoção de matéria orgânica. Considerando que 1 MHz é um valor de frequência intermediário, os dois efeitos de cavitação (transiente e estável) devem ocorrer em certas quantidades, e um pequeno aumento no tamanho das partículas pode ser observado nos primeiros 10 min de tratamento. Esses resultados estão de acordo com os obtidos anteriormente, no qual o efeito sinérgico dos processos eletroquímico e sonoquímico segue a ordem: L75 > H1 > H10 (capítulo 7).

Vale ressaltar que, como já mencionado, outros estudos no laboratório trataram eletroquimicamente efluentes contendo SDS[159,161,164], e não foi observado esse efeito de crescimento das partículas antes da sua diminuição durante os tratamentos. Isso pode ser explicado pelo fato de que as concentrações de SDS utilizadas serem menores, assim como o teor de micelas, de forma que tal efeito é minimizado naquelas condições.

A **Fig. 9.6a** mostra a degradação do SDS pelos processos Elq e Elq + Sq. É possível se observar que após cerca de 5 horas de tratamento, a concentração de SDS na emulsão aumenta. Um teste aplicando maior valor de j_{app} (60 mA cm^{-2}) foi realizado (inserção da **Fig. 9.6a**), no qual fica claro o aumento na concentração de SDS, observando-se valores até 1,4 vezes maiores que o ponto de mínimo da curva. A diminuição de SDS se deve não apenas à sua degradação, mas também a um processo físico. Foi possível observar a formação de espuma durante as eletrólises, o que significa que o SDS é retirado da emulsão e, conforme ocorre a dissipação da espuma, o SDS retorna à forma de emulsão, aumentando sua concentração. Na condição L75 a remoção do SDS é muito mais acentuada e o aumento observado no final do processo é muito pequeno. De fato, essa é a única condição na qual não se observou nenhuma espuma no sistema ao final do tratamento. Esse efeito está relacionado à agitação mecânica resultante da cavitação transiente, a qual promove a dissipação da espuma formada, ou seja, a remoção das micelas e

do SDS da emulsão desloca o equilíbrio SDS (emulsão) ⇔ SDS (espuma), de forma a remover a espuma mais rapidamente.

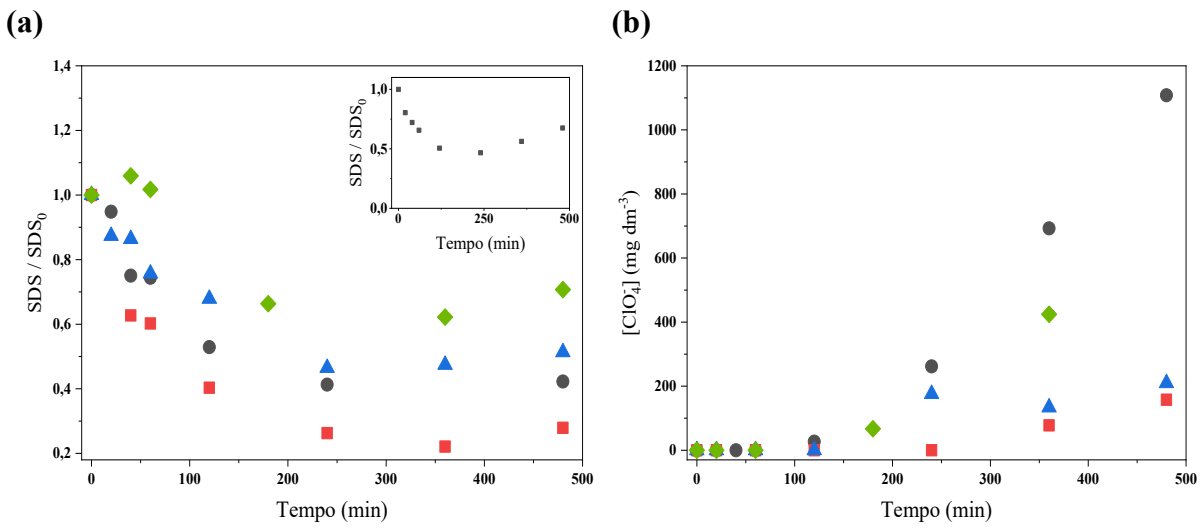


Figura 9.6 - (a) Remoção de SDS (1 g dm^{-3}) e **(b)** formação de perclorato pelos processos (●) Elq e Elq+Sq (■) L75, (▲) H1 e (◆) H10 com 30 mA cm^{-2}. ***Inserção:*** Remoção eletroquímica do SDS usando 60 mA cm^{-2}. Eletrodo DDB a 25 ºC. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 5)[156].

Uma consequência da utilização do processo eletroquímico na presença de íons cloreto é a formação de cloratos e percloratos (**Eqs. 6.5** e **6.11** a **6.13**). Conforme mostrado na **Fig. 9.6b**, a aplicação de ultrassom diminui a formação de percloratos, retardando o início de sua formação em até 1 hora no caso do L75. Esse é um resultado importante tendo em vista os efeitos adversos de tal composto ao meio ambiente e saúde humana[27,135].

Como já mencionado, o efluente simulado produzido se trata de uma emulsão com aspecto branco leitoso, ou seja, é importante considerar o aspecto físico do efluente tratado. O SDS promove a formação de micelas e a agregação de partículas, resultando em uma turbidez inicialmente elevada (~ 500 UFT). A **Fig. 9.7** indica a diminuição da turbidez durante os tratamentos Sq, Elq e Elq + Sq. É possível perceber que a irradiação de US afeta diretamente o aspecto físico do efluente; quanto menor a frequência, mais rápida a eliminação da turbidez. Esses resultados são mais claros nos processos sonoquímicos, na ausência de corrente elétrica. Como discutido anteriormente, a cavitação violenta é resultante da aplicação de um campo acústico de alta intensidade e, nestas condições as bolhas atuam como forças mecânicas, as quais podem promover a agregação de desagregação de partículas[165]. Este efeito está relaciona-

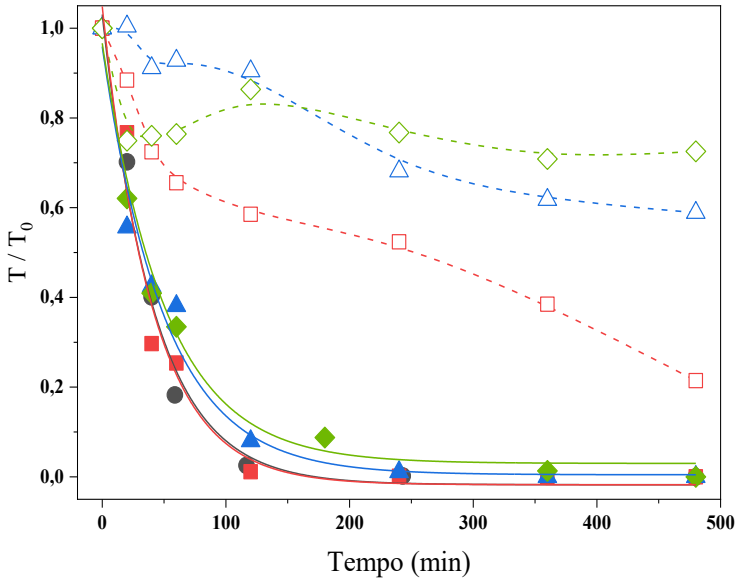


Figura 9.7 - Remoção da turbidez do ES pelos processos (●) Elq, (símbolos vazios) Sq e (símbolos cheios) Elq+Sq; (■) L75, (▲) H1 e (◆) H10. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC. Fonte: Dionisio *et al.* (Fig. 6)[156].

do com a diminuição da turbidez e pode facilitar a degradação de matéria orgânica devido ao aumento da área superficial das partículas. Conforme a intensidade acústica diminui (maiores valores de frequências), a cavitação estável se torna predominante, e o colapso das bolhas é menos potente, a desagregação das partículas não é favorecida e a turbidez perdura por mais tempo.

Outro aspecto físico importante é a formação de espuma no sistema durante a aplicação das eletrólises, mencionado anteriormente. Esse era um efeito esperado, tendo em vista a alta concentração de SDS na emulsão em um sistema com reciclo e na presença de evolução de gases. A dissipação dessa espuma foi observada, sendo que, após as 8 horas de tratamento, a quantidade de espuma remanescente no reservatório foi diferente em cada condição estudada. Não foi possível quantificar essa espuma, porém algumas observações importantes puderam ser feitas: i) nos processos Sq, uma solução límpida foi obtida no caso de 20 kHz, enquanto para as outras frequências as soluções finais ainda eram brancas e turvas; ii) para os processos Elq e Elq + Sq, todas as soluções finais eram límpidas, porém apenas no caso de 20 kHz a espuma formada foi completamente removida.

Para processos descritos por cinética de primeira-ordem é possível determinar a energia necessária para degradar o contaminante em uma ordem de magnitude (E_{EO}), de acordo com a **Eq. 9.2**[166], onde E_{cel} é o potência de célula (V), t é o tempo (h), V é o volume de solução tratada (dm^3) e C_0 e C são as concentrações iniciais e finais do contaminante. Aqui, foi escolhido utili-

Tabela 9.2 - Consumo energético dos processos eletroquímicos com e sem acoplamento de ultrassom. Eletrodo DDB, j_{app} = 30 mA cm^{-2} a 25 ºC.

Experimento	E_{EO} (kW h m^{-3} $ordem^{-1}$)
E30	63
L75	51
H1	64
H10	66

zar as concentrações de COD, de forma a se avaliar o processo de mineralização. A **Tab. 9.2** compara os resultados calculados para os processos Elq e Elq + Sq. Neste ponto, é claro que devido ao alto teor de micelas no efluente simulado estudado, seu tratamento consiste de vários fatores e etapas, tais como, a agitação da emulsão, produção e dissolução de espuma, reorganização das micelas, variação no tamanho das micelas, eliminação de partículas, produção de oxidantes e oxidação de compostos orgânicos. Sendo assim, o consumo energético se torna um parâmetro de ainda mais interesse, pois envolve a necessidade de energia para ambos os processos físicos e químicos. Com a irradiação de US de baixa frequência, menos energia é requerida para a completa mineralização, isso porque a cavitação transiente resulta numa melhora dos processos físicos e na maior produção de oxidantes.

$$E_{EO} = \frac{E_{cel}.t.1000}{V.\log\left(C_0/C\right)} \tag{9.2}$$

De acordo com os resultados e observações apresentadas, o ultrassom de baixa frequência é a melhor escolha para o acoplamento à eletrólise e tratamento do efluente simulado estudado. Embora o acoplamento não tenha resultado em uma grande melhoria na oxidação dos compostos orgânicos, apresentou melhorias importantes no aspecto físico do efluente tratado, o que também deve ser considerado para o descarte de efluentes no meio ambiente.

9.3 Conclusões parciais

- O processo eletroquímico com eletrodos de diamante dopado com boro é eficiente para o tratamento de efluentes da indústria de cosméticos, alcançando quase 90% de mineralização em 8 horas.
- A presença de surfactantes nos efluentes pode interferir na degradação dos poluentes. Altas concentrações de micelas podem ser geradas, tornando a oxidação de compostos

hidrofóbicos mais difícil, já que estes só podem ser degradados após o rompimento das micelas.

- A irradiação de US não melhorou significativamente o processo de eletro oxidação. Em um efluente complexo, a energia do ultrassom é aplicada para processos físicos antes de uma contribuição significativa para processos químicos (produção de oxidantes).
- Na presença de altas concentrações de micelas, a alta evolução de gases pode promover a coalescência de micelas, resultando em partículas maiores e de mais difícil degradação. O efeito de cavitação do US de baixa frequência, facilita o rearranjo de micelas promovendo seu crescimento. Isso pode interferir na estabilidade das micelas e facilitar sua ruptura.

Capítulo 10

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Capítulo 10 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

10.1 Principais resultados e destaques

Esta tese abordou a degradação do interferente endócrino metil parabeno via processos eletroquímicos, sendo estudados os eletrodos MOM-Cl_2 e DDB, efluentes modelos contendo apenas MeP, efluentes modelos contendo a mistura MeP/PG, um efluente simulado da indústria cosmética e a aplicação de luz UV e de US durante a eletrólise. A partir dos estudos realizados vale destacar os seguintes resultados obtidos:

- O MeP foi completamente removido em 40 min pelo processo eletroquímico com MOM-Cl_2 em meio de cloreto, quando j_{app} = 15 mA cm^{-2}. Nessa mesma condição, a matéria orgânica diminui apenas 36% após 4 h de tratamento, sendo observado um patamar na COT_R após 60 min. O processo de remoção do MeP é descrito por modelo cinético de *pseudo*-ordem um, sendo que a oxidação ocorre majoritariamente via mediada. A irradiação de luz UV durante a eletrólise melhora o processo de mineralização, obtendo-se COT_R de 42% em 2 h, quando j_{app} = 10 mA cm^{-2}, em comparação com 27% na ausência de luz.
- Durante o tratamento com MOM-Cl_2 foi observada a formação de material sólido, provavelmente de natureza polimérica, que, apesar de poder ser degradado pela eletrólise, ao final de 2 horas de processo permanece em suspensão. Com relação a outros produtos, foi observado que as formas oxidadas do MeP passam por reações de acoplamento, formando compostos de maior massa molecular. Porém, com o decorrer da eletrólise tais moléculas continuam a ser degradadas, produzindo ácidos carboxílicos alifáticos, clorados e não clorados.
- O tratamento eletroquímico do PG com MOM-Cl_2 parece resultar na sua polimerização, muito mais do que em sua oxidação (possivelmente devido aos baixos valores de cargas aplicadas), impedindo a remoção de matéria orgânica (COT_R ~ 10% em todas as condições). Como consequência, quando a mistura MeP/PG é tratada, além da produção de material sólido (produto do MeP), o MeP e/ou seus produtos, parecem participar da polimerização do PG, formando copolímeros.
- Quando a eletrólise, utilizando MOM-Cl_2, é aplicada em meio tamponado com pH = 3, se observa um menor acúmulo do produto sólido resultante da oxidação do MeP, favorecimento da oxidação e polimerização do PG e melhoria nas etapas de descarboxilação. Consequentemente, a mineralização em meio tamponado também melhora com relação ao

meio não-tamponado, por um fator de 1,4 para o MeP, de 1,9 para o PG e de 6,2 para a mistura.

- A eletrólise com ânodo de diamante é eficiente para a mineralização do MeP. Quando j_{app} = 30 mA cm^{-2}, 100% de MeP_R é obtida com 20 min em meio de cloreto e com 300 min em meio de sulfato. Por outro lado, na mesma condição, a completa mineralização é atingida em 360 e 300 min em cloreto e sulfato, respectivamente. Os dois processos são bem descritos pelo modelo cinético de *pseudo*-primeira ordem, porém com duas regiões cinéticas, devido a reatividade dos intermediários formados. Em comparação com os resultados obtidos em eletrodo MOM-Cl_2, com 4h de tratamento (15 mA cm^{-2}) 36% de COT_R foi atingida com $CE_{\%}$ = 0,6 W h dm^{-3} $\%^{-1}$, enquanto com o DDB, nas mesmas condições, obteve-se 41% de COD_R com o mesmo $CE_{\%}$.
- A irradiação de luz UV promove efeito sinérgico na eletrólise do MeP tanto em meio de sulfato quanto em cloreto, obtendo-se SI de 2,1 e 1,8 (com relação a segunda região cinética), respectivamente. Testes de oxidação química com hipoclorito e persulfato mostraram que o ClO^- remove completamente o MeP na presença e ausência de luz, porém, o mesmo não é observado no caso do $S_2O_8^{2-}$, no qual as MeP_R foram praticamente nulas com e sem irradiação de UV. Esses resultados sugerem que a formação de outros oxidantes, como H_2O_2 e O_3, tem papel importante na oxidação do MeP.
- A combinação de eletrólise e sonólise resultou na remoção mais rápida de matéria orgânica nos dois eletrólitos estudados. A cinética de mineralização é descrita por *pseudo*-ordem um com duas regiões cinéticas. Em um primeiro momento a presença de cloreto favorece a remoção de COD devido a elevada concentração de gás Cl_2 formado, com SI 4,5 vezes maior que em sulfato; na segunda região cinética, o meio de sulfato apresenta um SI 5,6 vezes maior que em cloreto.
- A variação das frequências aplicadas mostrou melhorias na mineralização, sendo a condição de 20 kHz com 75% de potência a melhor; o comportamento geral foi L75 > H1 > L20 > H10. O ultrassom promove diferentes efeitos de cavitação quando em baixas ou altas frequências acústicas. Testes sonoquímicos mostraram que US de baixa frequência é eficiente na ativação de persulfato, alcançando a completa mineralização do MeP. Entretanto, altas frequências não são eficientes nesse efeito de ativação, obtendo-se MeP_R de apenas 23 e 15% para 1 e 10 MHz, respectivamente.
- O tratamento do PG com eletrodo DDB é eficiente para a sua oxidação em cloreto e sulfato, podendo ocorrer por três principais vias, as quais resultam na produção dos ácidos fórmico,

oxálico e dicloroacético antes da mineralização. Quando misturas de MeP/PG são degradadas, a mineralização é obtida apenas para a M1 (87 e 97% em cloreto e sulfato), isso porque em baixas concentrações de PG, não há efeito de interferência de um composto no outro em nenhum dos meios. Quando a concentração de PG é aumentada (M2), sua oxidação é favorecida alcançando mais de 90% nos dois meios, e o tempo para completa remoção do MeP aumenta para 240 e 360 min, em cloreto e sulfato, respectivamente. No entanto, não é obtida nenhuma mineralização em quaisquer dois meios. Para a M1, observa-se a formação e remoção de diversos ácidos carboxílicos alifáticos, enquanto para a M2 observa-se o acúmulo de ácidos carboxílicos na solução.

- O processo eletroquímico com ânodo DDB foi eficiente para o tratamento do efluente simulado da indústria de cosméticos, alcançando completa remoção do MeP e quase 90% de mineralização em 8 horas; a alta concentração de micelas tornou a oxidação de compostos orgânicos mais difícil. Foi observado um aumento no tamanho das micelas antes que as mesmas fossem rompidas, sendo que esse aumento é maior para valores de j_{app} mais altos e na presença do US 20 kHz. Foi possível propor um mecanismo para esse efeito de acordo com a formação de bolhas no sistema. Não foram obtidas melhorias significativas na remoção COD com a irradiação de US, porém é possível se observar a influência da frequência ultrassônica no comportamento do SDS, das partículas e da remoção de turbidez. O efluente inicial era uma emulsão branca com partículas precipitadas e, após a eletrólise com irradiação de US 20 kHz, o efluente resultante foi uma solução translucida sem qualquer espuma ou partículas.

10.2 Conclusões

Os resultados apresentados e discutidos nesta tese mostraram que o processo de eletrólise foi eficiente para a remoção de metil parabeno de efluentes sintéticos, no entanto o mecanismo de oxidação e, portanto, a eficiência do processo, variam de acordo com o ânodo utilizado. Ânodos de diamante favorecem a mineralização da matéria orgânica, oxidando a molécula de MeP a compostos cada vez menores. O uso do MOM-Cl_2 também favoreceu a mineralização do MeP, no entanto em uma escala menor devido ao acoplamento de seus produtos, que resultam em compostos de maior massa molecular e de mais difícil remoção. Além disso, também podem levar ao desenvolvimento de outras reações paralelas, como foi o caso da formação de produto sólido, o que diminui a eficiência e viabilidade do processo.

Os efeitos de interferência da matriz na degradação do MeP também pareceram ser influenciados pela escolha do ânodo. No caso do MOM-Cl_2, a polimerização do propilenoglicol pareceu ser favorecida frente a oxidação do mesmo, o que reflete em um processo mais complexo e com mais possibilidades de interferência. Desse modo se justifica a participação do MeP e seus produtos na polimerização do PG, de forma a impedir o processo de mineralização. Com o DDB, o efeito de interferência foi observado apenas pela oxidação competitiva dos dois compostos, e só ocorreu quando a concentração de um componente foi muito superior à de outro. Altas concentrações de matéria orgânica, representam uma relação Oxidantes/COT menor, a qual influencia diretamente no mecanismo de oxidação.

É importante ressaltar que esses efeitos também possam ser uma consequência das menores cargas aplicadas ao MOM-Cl_2 do que ao DDB, o que leva a uma questão importante: o transporte de massa. Em princípio trabalhar sob regime de transferência de carga deve aumentar a eficiência e diminuir o consumo energético do processo. Porém, em sistemas mais complexos nos quais a oxidação mediada tem grande importância, dependendo da natureza do eletrodo, trabalhar com baixas correntes aplicadas pode implicar em outras reações competitivas, como foi o caso da polimerização. Deste ponto de vista, trabalhar em regime de transporte de massa pode ser mais interessante.

A irradiação de luz UV e de ultrassom durante o processo de eletrólise diminuem as limitações de transporte de massa do sistema, devido ao efeito de ativação de espécies oxidantes que ocorre no seio da solução. Com isso, maiores eficiências de mineralização podem ser alcançadas com a aplicação de processos eletroquímicos híbridos. A irradiação de US pode exercer diferentes efeitos (tanto físicos quanto químicos) sobre o sistema, os quais dependem do regime de cavitação em que se trabalha. A escolha da frequência ultrassônica implica no favorecimento da cavitação transiente ou da estável, de forma que existe uma frequência ótima, para cada sistema, em que os efeitos de cada regime de cavitação são balanceados.

O tratamento de um efluente simulado da indústria cosmética mostrou que a presença de surfactantes pode interferir na degradação da matéria orgânica, devido a formação de micelas. Em altas concentrações micelares a eficiência da eletrólise pode diminuir devido a necessidade de eliminação das partículas antes que os compostos orgânicos possam ser oxidados. O efeito de geração e ativação de espécies oxidantes, a partir da irradiação de US durante eletrólise, parece também ser prejudicado pela presença de micelas. Por outro lado, devido a complexidade da matriz, o ultrassom pode promover efeitos físicos, além dos químicos. Por exemplo, o aspecto do efluente de entrada em termos de turbidez, partículas e espuma, foi drasticamente alterado após a aplicação do tratamento eletroquímico acoplado ao

sonoquímico, resultando em uma solução translúcida sem partículas, espuma e matéria orgânica.

10.3 Conclusiones

Los resultados presentados y discutidos en esta tesis mostraron que el proceso de electrólisis ha sido eficiente para la eliminación del metilparabeno de efluentes sintéticos. Sin embargo, el mecanismo de oxidación y, por lo tanto, la eficiencia del proceso, varían de acuerdo con el ánodo que se emplea. Los ánodos DDB favorecen la mineralización de la materia orgánica, oxidando la molécula del MeP a compuestos cada vez más pequeños. Con el uso del MOM-Cl_2 también se ha favorecido la mineralización del MeP, pero a una escala menor, debido reacciones de acoplamiento de sus productos, que resultan en compuestos de mayor masa molecular y de más difícil eliminación. Además, también se puede llevar a cabo otras reacciones paralelas, como las que derivan en formación de producto sólido, que disminuyen la eficiencia y viabilidad del proceso.

Los efectos de interferencia de la matriz en la degradación del MeP también parecen ser influenciados por el ánodo empleado. Con el MOM-Cl_2, se ha favorecido la polimerización del propilenglicol con respecto a su oxidación, lo que resulta en un proceso más complejo y con más posibilidades de interferencia. De este modo se justifica la participación del MeP y sus productos en la polimerización del PG, lo que dificulta el logro de la completa mineralización. Con el DDB, el efecto de interferencia se ha dado sólo por la oxidación competitiva de los dos compuestos, y se ha observado cuando la concentración de un componente era muy superior a la de otro. Altas concentraciones de materia orgánica representan una relación Oxidantes/COT más pequeña, que influye directamente en el mecanismo de oxidación.

Es importante tener en cuenta que estos efectos también pueden ser una consecuencia de que se ha aplicado cargas menores al MOM-Cl_2 que al DDB, lo que conduce a una cuestión importante: el transporte de materia. En principio, trabajar bajo el régimen de transferencia de carga significa aumentar la eficiencia y disminuir el consumo energético del proceso. Sin embargo, en sistemas más complejos en que la oxidación mediada tiene gran importancia, dependiendo de la naturaleza del electrodo, trabajar con bajas corrientes aplicadas puede implicar en otras reacciones competitivas, como se ha observado con la polimerización. Desde este punto de vista, trabajar bajo el régimen de transporte de materia puede ser más interesante.

Con la irradiación de luz UV y de ultrasonidos durante el proceso de electrólisis disminuyen las limitaciones en el transporte de materia del sistema, debido al efecto de

activación de especies oxidantes que se ocurre en el seno de la disolución. Así, se puede lograr mayores eficiencias de mineralización con la aplicación de procesos electroquímicos híbridos. Los ultrasonidos pueden ejercer diferentes efectos (físicos y químicos) sobre el sistema, que varían bajo el régimen de cavitación en que se trabaja. La elección de la frecuencia ultrasónica implica el favor de la cavitación transitoria o de la estable, de forma que existe una frecuencia óptima, para cada sistema, en que los efectos de cada régimen de cavitación se equilibran.

El tratamiento de un efluente simulado de la industria cosmética mostró que la presencia de surfactantes puede interferir en la degradación de la materia orgánica debido a la formación de micelas. Ante el alto contenido de micelas, la eficiencia de la electrólisis puede disminuir debido a la necesidad de eliminación de las partículas antes de que los compuestos orgánicos puedan ser oxidados. El efecto de generación y activación de especies oxidantes, a partir de la irradiación de US durante la electrólisis, parece también ser perjudicado por la presencia de micelas. Por otro lado, debido a la alta complejidad de la matriz, el ultrasonido ha podido promover efectos físicos, además de los químicos. Así, el aspecto del efluente de entrada en términos de turbidez, partículas y espumas ha cambiado notablemente tras la aplicación del tratamiento electroquímico con US, resultando en una solución translúcida sin partículas, espuma y materia orgánica.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1) DIONISIO, D.; MOTHEO, A. J.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Effect of the electrolyte on the electrolysis and photoelectrolysis of synthetic methyl paraben polluted wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 208, p. 201–207, 2018.
2) DIONISIO, D.; MOTHEO, A. DE J.; SÁEZ, C.; CAÑIZAREZ, P.; RODRIGO, M. A. Coupling ultrasound to the electro-oxidation of methyl paraben synthetic wastewater: effect of frequency and supporting electrolyte. **ChemElectroChem**, v. 6 (4), p. 1199-1205, 2019.
3) DIONISIO, D.; MOTHEO, A. J.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Competitive Anodic Oxidation of Methyl Paraben and Propylene Glycol: Keys to Understand the Process. **ChemElectroChem**, v. 6 (3), p. 771-778, 2019.
4) DIONISIO, D.; MOTHEO, A. J.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Effects of ultrasound irradiation on the electrochemical treatment of wastes containing micelles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 248, p. 108-114, 2019.
5) DIONISIO, D.; SANTOS, L. H. E.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Electro-oxidation of methyl paraben on DSA® electrode: aspects on mechanism, energy consumption and irradiation of UV-light. *Em fase final de redação*.
6) DIONISIO, D.; SANTOS, L. H. E.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Interfering effect of propylene glycol and a pH buffering system on the degradation of methyl paraben on DSA® electrode. *Em fase final de redação*.

REFERÊNCIAS

1 UN, (UNITED NATIONS). **Water Quality**. Disponível em: <http://www.un.org/waterforlifedecade/quality.shtml>. Acesso em: 1 dez. 2018.

2 THOMPSON, T.; FAWELL, J.; KUNIKANE, S.; JACKSON, D.; APPLEYARD, S.; CALLAN, P.; BARTRAM, J.; KINGSTON, P. **Chemical safety of drinking water: assessing priorities for risk management**. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2007.

3 UN-WATER, (UNITED NATIONS - WATER). **Policy Brief: Water Quality**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.unwater.org/publications/un-water-policy-brief-water-quality/>.

4 WWAP, (UNITED NATIONS WORLD WATER ASSESSMENT PROGRAMME). **The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource**. Paris: UNESCO, 2017.

5 BERGMAN, A.; HEINDEL, J. J.; JOBLING, S.; KIDD, K. A.; ZOELLER, R. T. **State of the science of endocrine disrupting chemicals - 2012**. Geneva, Switzerland: World Health Organization/ United Nations Environment Programme, 2013.

6 DIAMANTI-KANDARAKIS, E.; BOURGUIGNON, J.-P. P.; GIUDICE, L. C.; HAUSER, R.; PRINS, G. S.; SOTO, A. M.; ZOELLER, R. T.; GORE, A. C. Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. **Endocrine Reviews**, v. 30, n. 4, p. 293–342, 2009.

7 DAMSTRA, T.; BARLOW, S.; BERGMAN, A.; KAVLOCK, R.; VAN DER KRAAK, G. **Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors**. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2002.

8 BLEDZKA, D.; GROMADZINSKA, J.; WASOWICZ, W. Parabens. From environmental studies to human health. **Environment International**, v. 67, p. 27–42, 2014.

9 HAMAN, C.; DAUCHY, X.; ROSIN, C.; MUNOZ, J. F. Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. **Water Research**, v. 68, p. 1–11, 2015.

10 DODGE, L. E.; CHOI, J. W.; KELLEY, K. E.; HERŃANDEZ-ḎIAZ, S.; HAUSER, R. Medications as a potential source of exposure to parabens in the U.S. population. **Environmental Research**, v. 164, p. 580–584, 2018.

11 NOWAK, K.; RATAJCZAK–WRONA, W.; GÓRSKA, M.; JABŁOŃSKA, E. Parabens and their effects on the endocrine system. **Molecular and Cellular Endocrinology**, v. 474, p. 238–251, 2018.

12 WEBER, K. New Alternatives to Paraben-Based Preservative Blends. **Cosmetics & Toiletries ,** v. 120, n. 1, p. 57–62, 2005.

13 ASH, M.; ASH, I. **Handbook of Preservatives**. [s.l.] Synapse Information Resources, 2004.

14 SONI, M. G.; TAYLOR, S. L.; GREENBERG, N. A.; BURDOCK, G. A. Evaluation of the health aspects of methyl paraben: a review of the published literature. **Food and Chemical Toxicology**, v. 40, n. 10, p. 1335–1373, 2002.

15 SONI, M. G.; CARABIN, I. G.; BURDOCK, G. A. Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, n. 7, p. 985–1015, 2005.

16 DARBRE, P. D.; ALJARRAH, A; MILLER, W. R.; COLDHAM, N. G.; SAUER, M. J.; POPE, G. S. Concentrations of parabens in human breast tumours. **Journal of Applied Toxicology**, v. 24, n. 1, p. 5–13, 2004.

17 DAGHER, Z.; BORGIE, M.; MAGDALOU, J.; CHAHINE, R.; GREIGE-GERGES, H. p-Hydroxybenzoate esters metabolism in MCF7 breast cancer cells. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, n. 11, p. 4109–4114, 2012.

18 XUE, J. C.; KANNAN, K. Accumulation profiles of parabens and their metabolites in fish, black bear, and birds, including bald eagles and albatrosses. **Environment International**, v. 94, p. 546–553, 2016.

19 BOBERG, J.; TAXVIG, C.; CHRISTIANSEN, S.; HASS, U. Possible endocrine disrupting effects of parabens and their metabolites. **Reproductive Toxicology**, v. 30, n. 2, p. 301–312, 2010.

20 AUBERT, N.; AMELLER, T.; LEGRAND, J.-J. Systemic exposure to parabens: Pharmacokinetics, tissue distribution, excretion balance and plasma metabolites of [14C]-methyl-, propyl- and butylparaben in rats after oral, topical or subcutaneous administration. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, n. 3, p. 445–454, 2012.

21 VELEGRAKI, T.; HAPESHI, E.; FATTA-KASSINOS, D.; POULIOS, I. Solar-induced heterogeneous photocatalytic degradation of methyl-paraben. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 178, p. 2–11, 2015.

22 MARTA-SANCHEZ, A. V.; CALDAS, S. S.; SCHNEIDER, A.; CARDOSO, S. M. V. S.; PRIMEL, E. G. Trace analysis of parabens preservatives in drinking water treatment sludge, treated, and mineral water samples. **Environmental Science and Pollution Research**, 2018.

23 LI, W. H.; SHI, Y. L.; GAO, L. H.; LIU, J. M.; CAI, Y. Q. Occurrence, fate and risk assessment of parabens and their chlorinated derivatives in an advanced wastewater treatment plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 29–38, 2015.

24 CHEN, J.; PYCKE, B. F. G.; BROWNAWELL, B. J.; KINNEY, C. A.; FURLONG, E. T.; KOLPIN, D. W.; HALDEN, R. U. Occurrence, temporal variation, and estrogenic burden of five parabens in sewage sludge collected across the United States. **Science of the Total Environment**, v. 593, p. 368–374, 2017.

25 HONDA, M.; ROBINSON, M.; KANNAN, K. Parabens in human urine from several Asian countries, Greece, and the United States. **Chemosphere**, v. 201, p. 13–19, 2018.

26 RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. **Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Sensors and Abatement**. [s.l.] Elsevier Science, 1997.

27 SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.

28 SHIBAMOTO, T.; YASUHARA, A.; KATAMI, T. Dioxin Formation from Waste Incineration. In: [s.l.] Springer, New York, NY, 2007. p. 1–41.

29 GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004.

30 OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.

31 QUIROZ, M. A.; BANDALA, E. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media. In: STOYTCHEVA, M. (Ed.). . **Pesticides - Formulations, Effects, Fate**. Rijeka: InTech, 2011. p. 808.

32 FENG, X. N.; CHEN, Y.; FANG, Y.; WANG, X. Y.; WANG, Z. P.; TAO, T.; ZUO, Y. G. Photodegradation of parabens by Fe(III)-citrate complexes at circumneutral pH: Matrix effect and reaction mechanism. **Science of the Total Environment**, v. 472, p. 130–136, 2014.

33 GMUREK, M.; ROSSI, A. F.; MARTINS, R. C.; QUINTA-FERREIRA, R. M.; LEDAKOWICZ, S. Photodegradation of single and mixture of parabens - Kinetic, by-products identification and cost-efficiency analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 303–314, 2015.

34 DHAKA, S.; KUMAR, R.; KHAN, M. A.; PAENG, K. J.; KURADE, M. B.; KIM, S. J.; JEON, B. H. Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method. **Chemical Engineering Journal**, v. 321, p. 11–19, 2017.

35 FRONTISTIS, Z.; ANTONOPOULOU, M.; PETALA, A.; VENIERI, D.; KONSTANTINOU, I.; KONDARIDES, D. I.; MANTZAVINOS, D. Photodegradation of ethyl paraben using simulated solar radiation and Ag3PO4 photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 478–488, 2017.

36 PAPADOPOULOS, C.; FRONTISTIS, Z.; ANTONOPOULOU, M.; VENIERI, D.; KONSTANTINOU, I.; MANTZAVINOS, D. Sonochemical degradation of ethyl paraben in environmental samples: Statistically important parameters determining kinetics, by-products and pathways. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, p. 62–70, 2016.

37 SASI, S.; RAYAROTH, M. P.; DEVADASAN, D.; ARAVIND, U. K.; ARAVINDAKUMAR, C. T. Influence of inorganic ions and selected emerging contaminants on the degradation of Methylparaben: A sonochemical approach. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 202–209, 2015.

38 CHEN, Y. Q.; DENG, P. Y.; XIE, P. C.; SHANG, R.; WANG, Z. P.; WANG, S. L. Heat-activated persulfate oxidation of methyl- and ethyl-parabens: Effect, kinetics, and mechanism. **Chemosphere**, v. 168, p. 1628–1636, 2017.

39 WANG, S. Z.; WANG, J. L.; SUN, Y. L. Degradation of chlorinated paraben by integrated

irradiation and biological treatment process. **Journal of Environmental Management**, v. 189, p. 29–35, 2017.

40 GOMES, J. F.; LEAL, I.; BEDNARCZYK, K.; GMUREK, M.; STELMACHOWSKI, M.; DIAK, M.; QUINTA-FERREIRA, M. E.; COSTA, R.; QUINTA-FERREIRA, R. M.; MARTINS, R. C. Photocatalytic ozonation using doped TiO2 catalysts for the removal of parabens in water. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 329–340, 2017.

41 DOBRIN, D.; MAGUREANU, M.; BRADU, C.; MANDACHE, N. B.; IONITA, P.; PARVULESCU, V. I. Degradation of methylparaben in water by corona plasma coupled with ozonation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 21, p. 12190–12197, 2014.

42 MARTINEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRES, I.; SCIALDONE, O. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 2015.

43 WANG, S. Z.; WANG, J. L. Comparative study on sulfamethoxazole degradation by Fenton and Fe(II)-activated persulfate process. **Rsc Advances**, v. 7, n. 77, p. 48670–48677, 2017.

44 DANTAS, R. F.; CONTRERAS, S.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 790–794, 2008.

45 LI, S.; BEJAN, D.; MCDOWELL, M. S.; BUNCE, N. J. Mixed first and zero order kinetics in the electrooxidation of sulfamethoxazole at a boron-doped diamond (BDD) anode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 2, p. 151–159, 2008.

46 DE AMORIM, K. P.; ROMUALDO, L. L.; ANDRADE, L. S. Electrochemical degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim at boron-doped diamond electrode: Performance, kinetics and reaction pathway. **Separation and Purification Technology**, v. 120, p. 319–327, 2013.

47 PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6541–6569, 2009.

48 KAPALKA, A.; FOTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied**

Electrochemistry, v. 38, n. 1, p. 7–16, 2008.

49 BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 603–643, 2015.

50 TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 2, p. 225–241, 1991.

51 ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 64, p. 173–251, 1996ay.

52 COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acto**, v. 39, n. l, p. 1994, 1994.

53 AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; RUOTOLO, L. A. M.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β-PbO2 and DSA® anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 138–145, 2014.

54 MARTINEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRES, I.; SCIALDONE, O.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRÉS, I.; SCIALDONE, O. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 2015.

55 MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; SANTOS, R. L.; VIEIRA, E. M.; MOTHEO, A. J. Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl. **Environmental Chemistry Letters**, v. 10, n. 2, p. 177–182, 2012.

56 PANIZZA, M. Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants. In: **Electrochemistry for the Environment**. New York, NY: Springer New York, 2010. p. 25–54.

57 BRITO, C. DO N.; DE ARAÚJO, D. M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A. Understanding active chlorine species production using boron doped diamond films with lower and higher sp3/sp2 ratio. **Electrochemistry Communications**, v. 55, p. 34–38, 2015.

58 THIAM, A.; SIRES, I.; GARRIDO, J. A.; RODRIGUEZ, R. M.; BRILLAS, E. Effect of anions on electrochemical degradation of azo dye Carmoisine (Acid Red 14) using a BDD

anode and air-diffusion cathode. **Separation and Purification Technology**, v. 140, p. 43–52, 2015.

59 CANIZARES, P.; SAEZ, C.; SANCHEZ-CARRETERO, A.; RODRIGO, M. A. Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 11, p. 2143–2149, 2009.

60 GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 553–597, 2004.

61 DEWIL, R. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017.

62 SOUZA, F. L.; AQUINO, J. M.; MIWA, D. W.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on DSA® electrode. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 811–818, 2014.

63 HUSSAIN, S.; STETER, J. R.; GUL, S.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of sulfamethoxazole using a Ti/Ru0.3Ti0.7O2 anode: Mechanistic and kinetic features of the process. **Journal of Environmental Management**, v. 201, p. 153–162, 2017.

64 AQUINO, J. M.; MIWA, D. W.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Treatment of actual effluents produced in the manufacturing of atrazine by a photo-electrolytic process. **Chemosphere**, v. 172, p. 185–192, 2017.

65 RUIZ, E. J.; HERNANDEZ-RAMIREZ, A.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Application of solar photoelectro-Fenton technology to azo dyes mineralization: Effect of current density, Fe2+ and dye concentrations. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 385–392, 2011.

66 STETER, J. R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Solar photoelectro-Fenton treatment of a mixture of parabens spiked into secondary treated wastewater effluent at low input current. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 410–418, 2018.

67 GOZZI, F.; SIRÉS, I.; THIAM, A.; DE OLIVEIRA, S. C.; JUNIOR, A. M.; BRILLAS, E. Treatment of single and mixed pesticide formulations by solar photoelectro-Fenton using a flow plant. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 503–513, 2017.

68 FRONTISTIS, Z.; ANTONOPOULOU, M.; YAZIRDAGI, M.; KILINC, Z.; KONSTANTINOU, I.; KATSAOUNIS, A.; MANTZAVINOS, D. Boron-doped diamond electrooxidation of ethyl paraben: The effect of electrolyte on by-products distribution and mechanisms. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 148–156, 2017.

69 GOMES, F. E. R.; DE SOUZA, N. E.; GALINARO, C. A.; ARRIVETI, L. O. R.; DE ASSIS, J. B.; TREMILIOSI-FILHO, G. Electrochemical degradation of butyl paraben on platinum and glassy carbon electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 769, p. 124–130, 2016.

70 DOMINGUEZ, J. R.; MUNOZ-PENA, M. J.; GONZALEZ, T.; PALO, P.; CUERDA-CORREA, E. M. Parabens abatement from surface waters by electrochemical advanced oxidation with boron doped diamond anodes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 20, p. 20315–20330, 2016.

71 STETER, J. R.; DIONÍSIO, D.; ROCHA, R. S.; MIWA, D. W.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J. Electrochemical Degradation of Methyl Paraben Using a Boron-Doped Diamond Anode. **ECS Transactions**, v. 43, n. 1, p. 111-117, 2012.

72 STETER, J. R.; BRILLAS, E.; SIRES, I. On the selection of the anode material for the electrochemical removal of methylparaben from different aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 1464–1474, 2016.

73 NEUMANN-SPALLART, M.; SHINDE, S. S.; MAHADIK, M.; BHOSALE, C. H. Photoelectrochemical degradation of selected aromatic molecules. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 830–836, 2013.

74 STETER, J. R.; DIONISIO, D.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J. Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to the degradation of the endocrine disruptor methyl paraben. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, n. 12, p. 1317–1325, 2014.

75 LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.

76 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

77 LU, G.; LINSEBIGLER, A.; YATES, J. T. Photooxidation of CH3CI on TiO2(110): A

Mechanism Not Involving H2O. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 19, p. 7626–7631, 1995.

78 COTILLAS, S.; DE VIDALES, M. J. M.; LLANOS, J.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Electrolytic and electro-irradiated processes with diamond anodes for the oxidation of persistent pollutants and disinfection of urban treated wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 93–101, 2016.

79 DE ARAUJO, D. M.; COTILLAS, S.; SAEZ, C.; CANIZARES, P.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A. Activation by light irradiation of oxidants electrochemically generated during Rhodamine B elimination. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 757, p. 144–149, 2015.

80 DE VIDALES, M. J. M.; BARBA, S.; SAEZ, C.; CANIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Coupling ultraviolet light and ultrasound irradiation with Conductive-Diamond Electrochemical Oxidation for the removal of progesterone. **Electrochimica Acta**, v. 140, p. 20–26, 2014.

81 PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219–256, 2004.

82 JIN, J.; EL-DIN, M. G.; BOLTON, J. R. Assessment of the UV/Chlorine process as an advanced oxidation process. **Water Research**, v. 45, n. 4, p. 1890–1896, 2011.

83 WANG, D. **Application of the UV/Chlorine Advanced Oxidation Process for Drinking Water Treatment.** 2015. 146 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Graduate Department of Civil Engineering, University of Toronto, [s.l], 2015.

84 WANG, D.; BOLTON, J. R.; HOFMANN, R. Medium pressure UV combined with chlorine advanced oxidation for trichloroethylene destruction in a model water. **Water Research**, v. 46, n. 15, p. 4677–4686, 2012.

85 FENG, Y.; SMITH, D. W.; BOLTON, J. R. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl –) with 254 nm ultraviolet light. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 6, p. 277–284, 2007.

86 ADEWUYI, Y. G. Sonochemistry: Environmental science and engineering applications.

Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 40, n. 22, p. 4681–4715, 2001.

87 THOMPSON, L. H.; DORAISWAMY, L. K. Sonochemistry: Science and engineering. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 4, p. 1215–1249, 1999.

88 WU, T. Y.; GUO, N.; TEH, C. Y.; HAY, J. X. W. Theory and Fundamentals of Ultrasound. In: **Advances in Ultrasound Technology for Environmental Remediation**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. p. 5–12.

89 GARBELLINI, G. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L. A. Effects of Ultrasound on the Degradation of Pentachlorophenol by Boron-Doped Diamond Electrodes. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 28, n. 6, p. 405–415, 2010.

90 KIM, K.; CHO, E.; THOKCHOM, B.; CUI, M.; JANG, M.; KHIM, J. Synergistic sonoelectrochemical removal of substituted phenols: Implications of ultrasonic parameters and physicochemical properties. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 24, p. 172–177, 2015.

91 GARBELLINI, G. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L. A. Aplicação do ultra-som em sistemas eletroquímicos: considerações teóricas e experimentais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 123–133, 2008.

92 GAGOL, M.; PRZYJAZNY, A.; BOCZKAJ, G. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation - A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 338, p. 599–627, 2018.

93 LIFKA, J.; ONDRUSCHKA, B.; HOFMANN, J. The Use of Ultrasound for the Degradation of Pollutants in Water: Aquasonolysis - A Review. **Engineering in Life Sciences**, v. 3, n. 6, p. 253–262, 2003.

94 RODRIGO, M. A.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. Electrochemically Assisted Remediation of Pesticides in Soils and Water: A Review. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 17, p. 8720–8745, 2014.

95 DE VIDALES, M. J. M.; SÁEZ, C.; PÉREZ, J. F.; COTILLAS, S.; LLANOS, J.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Irradiation-assisted electrochemical processes for the removal of persistent organic pollutants from wastewater. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 45, n. 7, p. 799–808, 2015.

96 JURADO, E.; FERNANDEZ-SERRANO, M.; NUNEZ-OLEA, J.; LUZON, G.; LECHUGA, M. Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants: Applications to the study of primary biodegradation in aerobic screening tests. **Chemosphere**, v. 65, n. 2, p. 278–285, 2006.

97 CANIZARES, P.; GARCIA-GOMEZ, J.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Modeling of wastewater electro-oxidation processes part I. General description and application to inactive electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 9, p. 1915–1922, 2004.

98 CANIZARES, P.; GARCIA-GOMEZ, J.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Modeling of wastewater electro-oxidation processes part II. Application to active electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 9, p. 1923–1931, 2004.

99 AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A.; ROCHA, R. C.; SAEZ, C.; CANIZARES, P.; RODRIGO, M. A. High efficiencies in the electrochemical oxidation of an anthraquinonic dye with conductive-diamond anodes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8442–8450, 2014.

100 POLCARO, A. M.; PALMAS, S.; RENOLDI, F.; MASCIA, M. On the performance of Ti/SnO2and Ti/PbO2anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, n. 2, p. 147–151, 1999.

101 COMNINELLIS, C.; NERINI, A. ANODIC-OXIDATION OF PHENOL IN THE PRESENCE OF NACL FOR WASTE-WATER TREATMENT. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, n. 1, p. 23–28, 1995.

102 GRAY, S. R.; BECKER, N. S. C. Contaminant flows in urban residential water systems. **Urban Water**, v. 4, n. 4, p. 331–346, 2002.

103 THIAM, A.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Treatment of a mixture of food color additives (E122, E124 and E129) in different water matrices by UVA and solar photoelectro-Fenton. **Water Research**, v. 81, p. 178–187, 2015.

104 CANIZARES, P.; PAZ, R.; SAEZ, C.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of alcohols and carboxylic acids with diamond anodes - A comparison with other advanced oxidation processes. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2144–2153, 2008.

105 OTURAN, M. A.; PIMENTEL, M.; OTURAN, N.; SIRÉS, I. Reaction sequence for the

mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 2, p. 173–182, 2008.

106 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Infrared spectrometry. In: **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New Jersey, United Stated of America: John Wiley & Sons, Inc., 2006. p. 71–143.

107 GARCÉS, P.; LAPUENTE, R.; ANDIÓN, L. G.; CASES, F.; MORALLÓN, E.; VÁZQUEZ, J. L. Electropolymerization of Phenol on Carbon Steel and Stainless Steel Electrodes in Carbonate Aqueous Medium. **Polymer Journal**, v. 32, p. 623, 2000.

108 SAMET, Y.; KRAIEM, D.; ABDELHÉDI, R. Electropolymerization of phenol, o-nitrophenol and o-methoxyphenol on gold and carbon steel materials and their corrosion protection effects. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, n. 4, p. 335–343, 2010.

109 YOUNG, C. L. Chlorine Solubilities. In: **Sulfur Dioxide, Chlorine, Fluorine and Chlorine Oxides**. [s.l.] Pergamon, 1983. p. 333–447.

110 RAJKUMAR, D.; KIM, J. G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 2, p. 203–212, 2006.

111 STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; DIONÍSIO, D.; LANZA, M. R. V. V; MOTHEO, A. J. Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode. **Electrochimica Acta**, v. 117, p. 127–133, 2014.

112 DEBORDE, M.; VON GUNTEN, U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. **Water Research**, v. 42, n. 1–2, p. 13–51, 2008.

113 MAGNUSON, M. L.; KELTY, C. A.; SHARPLESS, C. M.; LINDEN, K. G.; FROMME, W.; METZ, D. H.; KASHINKUNTI, R. Effect of UV irradiation on organic matter extracted from treated Ohio River water studied through the use of electrospray mass spectrometry. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 23, p. 5252–5260, 2002.

114 WANG, W.-L.; ZHANG, X.; WU, Q.-Y.; DU, Y.; HU, H.-Y. Degradation of natural organic matter by UV/chlorine oxidation: Molecular decomposition, formation of oxidation byproducts and cytotoxicity. **Water Research**, v. 124, p. 251–258, 2017.

115 MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MORTARI, D. A.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration. **Water Research**, v. 41, n. 13, p. 2969–2977, 2007.

116 FANG, J.; FU, Y.; SHANG, C. The Roles of Reactive Species in Micropollutant Degradation in the UV/Free Chlorine System. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 3, p. 1859–1868, 2014.

117 STEINER, E. C.; PELLETIER, R. R.; TRUCKS, R. O. A Study of the Polymerization of Propylene Oxide Catalyzed by Anhydrous Potassium Hydroxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 21, p. 4678–4686, 1964.

118 GAGNON, S. D. Propylene Oxide and Higher 1,2-Epoxide Polymers. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

119 HERZBERGER, J.; NIEDERER, K.; POHLIT, H.; SEIWERT, J.; WORM, M.; WURM, F. R.; FREY, H. Polymerization of Ethylene Oxide, Propylene Oxide, and Other Alkylene Oxides: Synthesis, Novel Polymer Architectures, and Bioconjugation. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 4, p. 2170–2243, 2016.

120 CUCCINIELLO, R.; PIRONTI, C.; CAPACCHIONE, C.; PROTO, A.; DI SERIO, M. Efficient and selective conversion of glycidol to 1,2-propanediol over Pd/C catalyst. **Catalysis Communications**, v. 77, p. 98–102, 2016.

121 LU, Y.; WANG, R.; ZHANG, J.; JIN, Q.; LUO, G. Evaluation of an improved epichlorohydrin synthesis from dichloropropanol using a microchemical system. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 7, p. 1123–1130, 2015.

122 BELL, B. M.; BRIGGS, J. R.; CAMPBELL, R. M.; CHAMBERS, S. M.; GAARENSTROOM, P. D.; HIPPLER, J. G.; HOOK, B. D.; KEARNS, K.; KENNEY, J. M.; KRUPER, W. J.; JAMES SCHRECK, D.; THERIAULT, C. N.; WOLFE, C. P. Glycerin as a renewable feedstock for epichlorohydrin production. The GTE process. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 36, n. 8, p. 657–661, 2008.

123 LUTZE, H. V; KERLIN, N.; SCHMIDT, T. C. Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride: Formation of chlorate, inter-conversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate. **Water Research**, v. 72, p. 349–360, 2015.

124 DIONISIO, D.; MOTHEO, A. J.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Effect of the electrolyte on the electrolysis and photoelectrolysis of synthetic methyl paraben polluted wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 208, n. January 2018, p. 201–207, 2018.

125 CANIZARES, P.; DIAZ, M.; DOMINGUEZ, J. A.; GARCIA-GOMEZ, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes on synthetic diamond thin-film electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 17, p. 4187–4194, 2002.

126 FERKOUS, H.; MEROUANI, S.; HAMDAOUI, O.; PÉTRIER, C. Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Evidence of sulfate radical formation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 580–587, 2017.

127 BARRERA-DIAZ, C.; CANIZARES, P.; FERNANDEZ, F. J.; NATIVIDAD, R.; RODRIGO, M. A. Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 58, n. 3, p. 256–275, 2014.

128 LUTZE, H. **Sulfate radical based oxidation in water treatment**. [s.l.] Universität Duisburg-Essen, 2013.

129 YANG, Y.; JIANG, J.; LU, X. L.; MA, J.; LIU, Y. Z. Production of Sulfate Radical and Hydroxyl Radical by Reaction of Ozone with Peroxymonosulfate: A Novel Advanced Oxidation Process. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 12, p. 7330–7339, 2015.

130 MASCIA, M.; VACCA, A.; PALMAS, S. Fixed bed reactors with three dimensional electrodes for electrochemical treatment of waters for disinfection. **Chemical Engineering Journal**, v. 211, p. 479–487, 2012.

131 P. CAÑIZARES; J. GARCÍA-GÓMEZ; J. LOBATO; RODRIGO, M. A. Electrochemical Oxidation of Aqueous Carboxylic Acid Wastes Using Diamond Thin-Film Electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 956–962, 2003.

132 DIONISIO, D.; MOTHEO, A. J.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Competitive Anodic Oxidation of Methyl Paraben and Propylene Glycol: Keys to Understand the Process. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 3, p. 771–778, 2019.

133 CANIZARES, P.; PAZ, R.; SAEZ, C.; RODRIGOZ, M. A. Electrochemical oxidation of wastewaters polluted with aromatics and heterocyclic compounds. **Journal of the**

Electrochemical Society, v. 154, n. 11, p. E165–E171, 2007.

134 MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017.

135 AZIZI, O.; HUBLER, D.; SCHRADER, G.; FARRELL, J.; CHAPLIN, B. P. Mechanism of Perchlorate Formation on Boron-Doped Diamond Film Anodes. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 24, p. 10582–10590, 2011.

136 RODRIGO, M. A.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. Electrochemically Assisted Remediation of Pesticides in Soils and Water: A Review. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 17, p. 8720–8745, 2014.

137 PELEGRINI, R.; REYES, J.; DURAN, N.; ZAMORA, P. P.; DE ANDRADE, A. R. Photoelectrochemical degradation of lignin. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 8, p. 953–958, 2000.

138 DIONISIO, D.; MOTHEO, A. J.; SÁEZ, C.; CANIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Coupling Ultrasound to the Electro-Oxidation of Methyl Paraben Synthetic Wastewater: Effect of Frequency and Supporting Electrolyte. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 4, p. 1199–1205, 2019.

139 ZHAO, D.; LIAO, X. Y.; YAN, X. L.; HULING, S. G.; CHAI, T. Y.; TAO, H. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 254, p. 228–235, 2013.

140 PANKAJ. Aqueous Inorganic Sonochemistry. In: **Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. p. 213–271.

141 ALEGRE, M. L.; GERONÉS, M.; ROSSO, J. A.; BERTOLOTTI, S. G.; BRAUN, A. M.; MÁRTIRE, D. O.; GONZALEZ, M. C. Kinetic study of the reactions of chlorine atoms and Cl 2 •- radical anions in aqueous solutions. 1. Reaction with benzene. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 14, p. 3117–3125, 2000.

142 CHOWDHURY, P.; VIRARAGHAVAN, T. Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes - A review. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2474–2492, 2009.

143 DE VISSCHER, A.; VAN EENOO, P.; DRIJVERS, D.; VAN LANGENHOVE, H. Kinetic model for the sonochemical degradation of monocyclic aromatic compounds is aqueous solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 28, p. 11636–11642, 1996.

144 CAPOCELLI, M.; JOYCE, E.; LANCIA, A.; MASON, T. J.; MUSMARRA, D.; PRISCIANDARO, M. Sonochemical degradation of estradiols: Incidence of ultrasonic frequency. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 9–17, 2012.

145 KANG, J. W.; HUNG, H. M.; LIN, A.; HOFFMANN, M. R. Sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation: The role of O-3, H2O2, frequency, and power density. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 18, p. 3199–3205, 1999.

146 YANG, Y.; GUO, H. G.; ZHANG, Y. L.; DENG, Q. Z.; ZHANG, J. Degradation of Bisphenol A Using Ozone/Persulfate Process: Kinetics and Mechanism. **Water Air and Soil Pollution**, v. 227, n. 2, 2016.

147 WEI, Z. S.; VILLAMENA, F. A.; WEAVERS, L. K. Kinetics and Mechanism of Ultrasonic Activation of Persulfate: An in Situ EPR Spin Trapping Study. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 6, p. 3410–3417, 2017.

148 WENG, C. H.; TSAI, K. L. Ultrasound and heat enhanced persulfate oxidation activated with Fe-0 aggregate for the decolorization of CI Direct Red 23. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 11–18, 2016.

149 CAI, C.; ZHANG, H.; ZHONG, X.; HOU, L. W. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a bimetallic Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 70–79, 2015.

150 HOU, L. W.; ZHANG, H.; XUE, X. F. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. **Separation and Purification Technology**, v. 84, p. 147–152, 2012.

151 ABDESSAMAD, N. E. H.; AKROUT, H.; BOUSSELMI, L. Comparative anodic oxidation on boron-doped diamond electrode of two different dyes: separately and mixed. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 7–9, p. 1735–1744, 2014.

152 VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, A.; VON ROHR, P. R. The mean oxidation number of carbon (MOC) – a useful concept for describing oxidation processes. **Water Research**, v. 34,

n. 10, p. 2689–2702, 2000.

153 SHEN, W. H.; WANG, Y. J.; ZHAN, J. H.; WANG, B.; HUANG, J.; DENG, S. B.; YU, G. Kinetics and operational parameters for 1,4-dioxane degradation by the photoelectro-peroxone process. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 249–258, 2017.

154 GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. **Water Research**, v. 45, n. 9, p. 2975–2984, 2011.

155 TORBINA, V. V; IVANCHIKOVA, I. D.; KHOLDEEVA, O. A.; SKOBELEV, I. Y.; VODYANKINA, O. V. Propylene glycol oxidation with tert-butyl hydroperoxide over Cr-containing metal-organic frameworks MIL-101 and MIL-100. **Catalysis Today**, v. 278, p. 97–103, 2016.

156 DIONISIO, D.; MOTHEO, A. J.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Effects of ultrasound irradiation on the electrochemical treatment of wastes containing micelles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 248, p. 108–114, 2019.

157 OH, W. D.; DONG, Z. L.; LIM, T. T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 194, p. 169–201, 2016.

158 ALMAZAN-SANCHEZ, P. T.; COTILLAS, S.; SAEZ, C.; SOLACHE-RIOS, M. J.; MARTINEZ-MIRANDA, V.; CANIZARES, P.; LINARES-HERNANDEZ, I.; RODRIGO, M. A. Removal of pendimethalin from soil washing effluents using electrolytic and electro-irradiated technologies based on diamond anodes. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 213, p. 190–197, 2017.

159 MUÑOZ-MORALES, M.; BRAOJOS, M.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Remediation of soils polluted with lindane using surfactant-aided soil washing and electrochemical oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 339, p. 232–238, 2017.

160 ALEGRIA, A. E.; LION, Y.; KONDO, T.; RIESZ, P. SONOLYSIS OF AQUEOUS SURFACTANT SOLUTIONS - PROBING THE INTERFACIAL REGION OF CAVITATION BUBBLES BY SPIN TRAPPING. **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 12, p. 4908–4913, 1989.

161 DOS SANTOS, E. V; SAEZ, C.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; CANIZARES, P.; RODRIGO, M. A. The role of particle size on the conductive diamond electrochemical oxidation of soil-washing effluent polluted with atrazine. **Electrochemistry Communications**, v. 55, p. 26–29, 2015.

162 KELLEY, E. G.; MURPHY, R. P.; SEPPALA, J. E.; SMART, T. P.; HANN, S. D.; SULLIVAN, M. O.; EPPS, T. H. Size evolution of highly amphiphilic macromolecular solution assemblies via a distinct bimodal pathway. **Nature Communications**, v. 5, 2014.

163 LOKUPITIYA, H. N.; STEFIK, M. Cavitation-enabled rapid and tunable evolution of high-χN micelles as templates for ordered mesoporous oxides. **Nanoscale**, v. 9, n. 4, p. 1393–1397, 2017.

164 DOS SANTOS, E. V.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; DA SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A. Treatment of ex-situ soil-washing fluids polluted with petroleum by anodic oxidation, photolysis, sonolysis and combined approaches. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 581–588, 2017.

165 LEE, Y.; PARK, J.; CUI, M.; KHIM, J. Ultrasonic aggregation for removal of fine particles from mine drainage treatment process. In: SYMPOSIUM ON ULTRASONIC ELECTRONICS, 34, 2013. **Anais** [s.l.], 2013, p. 383–384.

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