Renan Nakamura de Jesus

**ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CONSERVANTE
COMERCIAL PARA COSMÉTICOS PHENONIP™**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

*São Carlos
2019*

Agradecimentos

A minha família por todo o apoio, carinho, incentivo e por sempre acreditarem em mim;

Ao Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo, pela orientação e amizade durante o mestrado;

Aos meus colegas de laboratório pela ajuda e discussões científicas;

Agradeço também ao Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo e ao Prof. Dr. Marcos Lanza pela disponibilização de infraestrutura para análises de carbono orgânico;

Ao Dr. Murilo Fernando Gromboni pelo apoio com os experimentos no laboratório, pela amizade, pelas dicas e orientação durante o mestrado;

Um agradecimento aos meus amigos Rodrigo, Bruno, Marília, Vitor e Maxsuelen, pelas discussões científicas, amizade e companheirismo ao longo desses anos.

Ao nosso técnico de laboratório Douglas Miwa por toda ajuda no laboratório;

À equipe técnica da CAQI (IQSC-USP) pela ajuda;

À equipe da Secretaria da Pós-Graduação (IQSC-USP) pelas instruções;

Ao Instituto de Química de São Carlos e a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Tendo em vista os problemas ambientais causados pelo mau uso dos recursos hídricos, em relação à disposição dos efluentes e aos atuais sistemas de tratamento de efluentes que não eliminam totalmente estes contaminantes, neste trabalho avaliou aplicação do processo eletroquímico e eletroquímico foto assistido para degradação do PhenonipTM, produto utilizado como conservante industrial que apresenta em sua formulação uma mistura de parabenos e fenoxietanol. Os parabenos, mesmo em pequenas concentrações, podem causar diversos problemas para os humanos, animais e meio ambiente. Nos processos empregados neste trabalho foram usados dois tipos de eletrodo: eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) e um eletrodo de mistura de óxidos metálicos (MOM) comercial de composição nominal Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂. A eficiência dos processos foi avaliada em função da densidade de corrente aplicada. Os parâmetros monitorados durante ambos os processos foram: teor de carbono orgânico total, concentração dos contaminantes por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), pH e consumo energético. O tempo necessário para a remoção total de todos os contaminantes da amostra diminuiu de 480 min para 270 com o aumento da densidade de corrente (50 – 100mA cm⁻²). No entanto, com o aumento da densidade de corrente houve um aumento no consumo energético, de 134,4 para 163,8 kWh m⁻³. No caso do sistema eletroquímico foto-assistido, o consumo energético diminuiu com o aumento da densidade de corrente, de 117,6 kWh m⁻³ j_{app} = 50 mA cm⁻² para 109,2 kWh m⁻³ j_{app} = 75 e 100 mA cm⁻², e o tempo de remoção total dos contaminantes diminuiu em até 33% quando comparado com o processo eletroquímico, mostrando melhoras no processo de remoção com a irradiação UV. O comportamento cinético em todos os casos se alterou quando atingido 80% de remoção dos parabenos. A eletrólise utilizando eletrodos de diamante dopado com boro obteve-se a remoção total dos parabenos em até 240 min com uma densidade de corrente de 30 mA cm⁻² e sua total mineralização em 420 min. Os resultados obtidos neste trabalho mostram as melhorias obtidas quando a irradiação de luz ultravioleta é acoplada ao sistema eletroquímico. Os anodos de diamante dopado com boro apresentaram uma ótima performance na remoção dos componentes da mistura obtendo a completa mineralização na carga de 14,6 A h dm⁻³.

Palavras-chave: PhenonipTM; Parabenos; Fenoxietanol; Tratamento Eletroquímico; MOM; DDB.

Abstract

Considering the environmental problems caused by the misuse of water resources, about the disposal of effluents and the current effluent treatment systems that do not eliminate these contaminants, this work evaluated the application of the photo-assisted electrochemical and electrochemical process for Phenonip™ degradation, a product used as an industrial preservative that has in its formulation a mixture of parabens and phenoxyethanol. Parabens, even in small concentrations, can cause many problems for humans, animals, and the environment. In the processes employed in this work two types of the electrode were used: boron-doped diamond electrode (BDD) and a commercial type with metallic oxide mixture (MOM) electrode of nominal composition $\text{Ti} / \text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. The efficiency of the processes was evaluated as a function of the applied current density. The parameters monitored during both processes were: total organic carbon content, contaminant concentration by high-performance liquid chromatography (HPLC), pH and energy consumption. The time required for the total removal of all contaminants from the sample decreased from 480 min to 270 with increasing current density ($50 - 100 \text{ mA cm}^{-2}$). However, as current density increased, energy consumption increased from 134,4 to 163,8 kWh m^{-3} . In the case of the photo-assisted electrochemical system, energy consumption decreased with increasing current density from 117,6 kWh m^{-3} $j_{\text{app}} = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ to 109,2 kWh m^{-3} $j_{\text{app}} = 75$ and 100 mA cm^{-2} , and total contaminant removal time decreased by up to 33% compared to the electrochemical process, showing improvements in the removal process with UV irradiation. The kinetic behavior in all cases changed when 80% of parabens removal was achieved. Electrolysis using boron-doped diamond electrodes resulted in total paraben removal within 240 min with a current density of 30 mA cm^{-2} and total mineralization within 420 min. The results obtained in this work show the improvements obtained when the ultraviolet light irradiation is coupled to the electrochemical system. The boron-doped diamond anodes performed very well in removing the components of the mixture, achieving complete mineralization at a load of 14.6 A h dm^{-3} .

Keywords: Phenonip™; Parabens; Phenoxyethanol; Electrochemical Treatment; dimensionally stable anode; MOM.

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura dos parabenos e do ácido 4-hidroxibenzóico.	6
Figura 2 Esquema de célula eletroquímica de fluxo utilizando eletrodo MOM:	20
Figura 3: Célula eletroquímica com eletrodos de diamante dopado com boro da empresa DIACHEM®.	21
Figura 4: Imagens de MEV da superfície de um eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. (A) 5.000x e (B) 2.000x de ampliação.	23
Figura 5: Mapeamento da superfície de um eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. Ampliação de 5.000x.	24
Figura 6: Espectro EDX de um eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ na ampliação de 5.000x.	24
Figura 7: Voltamograma cíclico de um eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em solução 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ . $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.	25
Figura 8: Cromatogramas de padrões, da direita para esquerda: fenoxietanol, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno e butilparabeno.	26
Figura 9: Curva analítica dos analitos.	27
Figura 10: Remoção dos componentes do Phenonip em função da carga aplicada: para o processo eletroquímico	29
Figura 11: Equilíbrio entre HOCl e OCl ⁻ em função do pH	31
Figura 12: Curvas analítica obtidas no processo eletroquímico	32
Figura 13: Valores obtidos de: consumo energético (CE), eficiência de corrente (EC) e remoção de COT.	35
Figura 14: Remoção dos componentes do Phenonip em função da carga aplicada para o processo eletroquímico foto assistido	37
Figura 15: Curvas analíticas obtidas no processo eletroquímico foto assistido.	40
Figura 16: Valores obtidos de: consumo energético (CE), eficiência de corrente (EC) e remoção de COT.	42
Figura 17: Comparativo dos cromatograma dos parabenos e fenoxietanol para os processos eletro e eletroquímico fotoassistido.	42

Figura 18: Comparativo da remoção dos parabenos e fenoxietanol entre os processos eletro e eletroquímico fotoassistido.	43
Figura 19: Comparativo dos comportamentos cinéticos entre os processos eletro e eletroquímico fotoassistido.	44
Figura 20: Comparativo do TOC entre os processos eletro e eletroquímico fotoassistido.	45
Figura 21: Remoção dos contaminantes com eletrodo ddb com $j_{aap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e variação na força iônica:	46
Figura 22: TOC obtido nas degradações utilizando DDB com variação da força iônica	48
Figura 23: : Processo eletroquímico com eletrodo de diamante $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de força iônica com variação da densidade de corrente:	49
Figura 24: Comportamento do processo ao atingir 80% de remoção dos parabenos.	50
Figura 25: Mineralização dos contaminantes com variação da força iônica, densidade de corrente e tempo, respectivamente da esquerda para direita.	51

Lista de Tabelas

Tabela 1: Estimativa Global de Distribuição de Água.	3
Tabela 2: Determinação de parabenos em matrizes ambientais.	8
Tabela 3: Condições cromatográficas utilizadas na detecção dos analitos.	11
Tabela 4: Resultados obtidos no cálculo da linearidade do método analítico.	27
Tabela 5: Remoção dos compostos no processo eletroquímico.	30
Tabela 6: Constantes de velocidade (k) de cada substância presente na solução	34
Tabela 7: Remoção dos compostos no processo eletroquímico foto assistido.	38
Tabela 8: Constantes de velocidade (k) de cada substância presente na solução.	41

Lista de Abreviaturas

ADE - Anodo dimensionalmente estável

BrP - Butilparabeno

CE - Consumo energético

CI - Carbono inorgânico

CLAE - Cromatografia líquida de alta eficiência

COT - Carbono orgânico total

CT - Carbono total

DDB - Diamante dopado com boro

EC - Eficiência de corrente

ECS - Eletrodo de calomelano saturado

EDX - Espectroscopia de raios X

EQ - Eletroquímico

EQF - Eletroquímico foto-assistido

EtP - Etilparabeno

FEt – Fenoxietanol

LEQI – Laboratório de eletroquímica interfacial

MeP - Metilparabeno

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MOM - Mistura de óxidos metálicos

POA - Processos oxidativos avançados

PrP - Propilparabeno

RDO - Reação de Desprendimento de Oxigênio

UV - Ultravioleta

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 ÁGUA: DISPONIBILIDADE E CONTAMINAÇÃO	2
1.2 PHENONIP™	5
1.2.1 PARABENOS	5
1.3 TRATAMENTO ALTERNATIVO DE EFLUENTES	8
1.3.1 TRATAMENTO ELETROQUÍMICO	9
1.3.2 ELETRODOS DE MISTURA DE ÓXIDOS METÁLICOS	10
1.3.2.1 FOTOCATÁLISE	11
1.3.3 ANODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO	13
1.4 OBJETIVOS E METAS	14
CAPÍTULO 2 - EXPERIMENTAL	15
2.1 SOLUÇÃO DE TRABALHO	15
2.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRABALHO	16
2.2.1 DETERMINAÇÃO DO PH	16
2.2.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS PARABENOS	16
2.2.3 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)	16
2.2.4 CONSUMO ENERGÉTICO (CE)	18
2.2.5 EFICIÊNCIA DE CORRENTE (EC)	18
2.3 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO MOM	18
2.3.1 CARACTERIZAÇÃO <i>EX-SITU</i> DO ELETRODO MOM	18
2.3.2 CARACTERIZAÇÃO <i>IN-SITU</i> DO ELETRODO MOM	19
2.3.3 REATOR ELETROQUÍMICO DO ELETRODO MOM	19
2.4 REATOR ELETROQUÍMICO FOTO-ASSISTIDO	19
2.5 REATOR ELETROQUÍMICO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO	20
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO MOM	22
3.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	24
3.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	25
3.3.1 DETERMINAÇÃO DA LINEARIDADE DOS PADRÕES	26
3.4 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO PHENONIP COM MOM	28
3.5 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA FOTO-ASSISTIDA DO PHENONIP COM MOM	36
3.6 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO PHENONIP COM DDB	44
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES	52
PERSPECTIVAS FUTURAS	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
ANEXOS	64

Capítulo 1

Introdução

Na natureza existe um equilíbrio entre os seres vivos e o ambiente que foi alcançado de uma forma gradual e lenta em um longo processo evolutivo. Entretanto, essa visão de uma natureza tolerante e resistente a tudo não existe mais. É necessário um bom senso, juntamente com pensamento crítico, de que a natureza possui seus limites quanto às mudanças impostas pelas atividades humanas no planeta.¹

O crescimento da população e o crescimento da atividade industrial têm aumentado constantemente a demanda por água em uma proporção que excede sua disponibilidade. Consequentemente, o crescimento industrial sem planejamento ambiental traz, como consequência, a contaminação dos recursos hídricos disponíveis na natureza.

A contaminação das fontes naturais de água é um assunto que vem sendo extensivamente discutido, uma vez que a água necessária para a grande maioria das atividades humanas, mas sobretudo, indispensável e essencial para a manutenção dos seres vivos e do meio ambiente. Diante desses aspectos, assuntos como reutilização, minimização e tratamento requerem cada vez mais espaço no cenário de pesquisas.²

A contaminação dos recursos hídricos por compostos orgânicos recalcitrantes, tais como fármacos, agrotóxicos e produtos de cuidados pessoais, necessita de atenção especial, pois podem comprometer o equilíbrio de ecossistemas e representam alto risco à saúde humana.²

Os processos convencionais de tratamento de efluente e esgoto, não são eficientes na remoção completa de fármacos e de substâncias provenientes produtos de cuidado pessoal, tais como: hormônios, analgésicos, antibióticos, antidepressivos, conservantes, anti-inflamatórios, cremes faciais, entre outros produtos, os quais são detectados em matrizes aquosas ambientais, em distintas partes do mundo, em concentrações de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ a 10 mg L^{-1} .^{2,3}

Por esta razão existe a necessidade de novas tecnologias, mais econômicas e eficientes para de fármacos e substâncias utilizadas em cuidados pessoais. Assim, os processos eletroquímicos, com ou sem foto assistência, são uma das alternativas para o aumento da eficiência e economia considerando-se o ciclo de vida do processo.

1.1 ÁGUA: DISPONIBILIDADE E CONTAMINAÇÃO

Apesar da abundância da água em nosso planeta, somente uma pequena parte dela (Tabela 1) constitui fonte disponível para consumo humano^{4,5}. O quadro que está se estabelecendo devido à ação antrópica leva ao prognóstico de problemas com dimensões catastróficas e preocupantes, resultantes de alterações na qualidade do ar, do solo e da água.^{6,7}

A contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas das questões ambientais, uma vez que as indústrias se utilizam de água em seus processos, modificando totalmente sua composição química. Assim, a maioria dos resíduos industriais se encontra na fase aquosa, e quando o destino final é o encaminhamento a um corpo hídrico, pode ocorrer a modificação de suas características e prejudicando o ecossistema.⁸

Além dos esgotos industriais, ainda existem os descartes de resíduos nos centros urbanos contendo compostos orgânicos tóxicos, como por exemplo, fármacos, produtos de higiene pessoal, pesticidas, cosméticos, e muitos outros produtos químicos, proporcionando a contaminação de córregos, rios e águas subterrâneas.⁹⁻¹⁰

Tabela 1: Estimativa global de distribuição de água.⁵

Distribuição das Águas	Volume (1000 km³)	Percentual Total de Água	Percentual de Água Potável
Oceanos, mares e baías	1.338.000	96,5	-
Calotas, Geleira e neve permanente	24.064	1,74	68,7
Águas Subterrâneas	23,4	1,7	-
Potável	(10,53)	(0,76)	30,1
Salina	(12,87)	(0,94)	-
Umidade do Solo	16,5	0,001	0,05
Gelo do solo e subsolo	300	0,022	0,86
Lagos	176,4	0,013	-
Potável	(91,0)	(0,007)	0,26
Salina	(85,4)	(0,006)	-
Atmosfera	12,9	0,001	0,04
Pântanos e Brejos	11,47	0,0008	0,03
Rios	2,12	0,0002	0,006
Água Biológica	1,12	0,0001	0,003
Total	1.385.984	100,0	100,0

Devido ao aparecimento de substâncias recalcitrantes e de difícil degradação em águas naturais e em estações de tratamento de esgoto, têm sido estabelecidos critérios mais rígidos de monitoramento no meio ambiente. Parte desses contaminantes é inserida na matriz aquosa devido ao aumento da utilização de fármacos, associada ao mecanismo de excreção de seres humanos e animais, produtos de cuidados pessoais e cosméticos. Ou seja, os tratamentos convencionais aplicados não são eficientes para a remoção efetiva dessas substâncias, permanecendo na água tratada em baixas concentrações (mg L⁻¹ e ng L⁻¹).¹¹

Outra forma de inserção de contaminantes é por meio dos resíduos sólidos, os quais são dispostos em aterros sanitários acarretando eventual contaminação das águas do subsolo e das proximidades do aterro. A incineração de resíduos sólidos, realizada de forma não adequada, pode gerar poluentes perigosos, tais como, gases ácidos (óxido de enxofre, ácido clorídrico e óxidos de nitrogênio), dioxinas e furanos.¹²

Muitos grupos de substâncias são considerados poluentes emergentes (poluentes que não são monitorados com frequência): fármacos, produtos de higiene pessoal, novos agrotóxicos, estrogênio, subprodutos de estações de tratamento, compostos perfluorados, siloxanos, percloratos, líquidos iônicos, nanomateriais, entre outros produtos.¹³

Devido às chances de contaminação, em qualquer parte do mundo, existem regulamentos para o descarte de novos poluentes. A *U.S Food and Drug Administration* (Agência de Regulamentação de Drogas e Alimentos dos EUA), estipula ensaios de avaliação de fármacos quando a concentração ambiental for acima de $1 \mu\text{g L}^{-1}$.¹⁴

No Brasil, o serviço precário de saneamento e a fragilidade das políticas públicas, somados ao crescimento populacional descontrolado nas grandes cidades têm sido os principais problemas relacionados à diminuição da qualidade dos recursos hídricos¹⁵. Um planejamento urbano que não leva em consideração critérios toxicológicos e ambientais, acabam levando a um quadro no qual o lançamento de esgoto doméstico não tratado, juntamente com os efluentes industriais, vem causando sérios problemas às águas superficiais.¹⁶

A preocupação com a presença de contaminantes na água vem trazendo uma série de debates e discussões incluindo, associações, pesquisadores e órgãos do governo, resultando em propostas para inclusão de novos contaminantes não regulamentados.¹⁷

A Portaria 2914/2011 dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Sendo a quinta versão da norma Brasileira de qualidade da água para consumo criada na década de 1970, a atual edição traz atualizações e incorporações de novos conhecimentos em termos de tratamento, controle e vigilância da qualidade da água e de avaliação de risco à saúde. Atualmente, a lista de substâncias/características da água na referida Portaria, tem 87 itens. Entretanto, deixa de considerar várias outras substâncias que são interferentes endócrinos.¹⁷

1.2 PHENONIP™

As indústrias de cosméticos, produtos de cuidados pessoais e farmacêuticos merecem destaque especial devido às características de seus resíduos, os quais, quando não tratados corretamente, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. O efluente gerado pode apresentar concentrações residuais dos compostos sintetizados, produtos intermediários e solventes, acarretando na maioria das vezes um efluente de alta toxicidade e baixa biodegradabilidade.¹⁸

O Phenonip™ é agente conservante destinado à preservação de cosméticos, produtos de cuidado pessoal e formulações farmacêuticas, atuando contra microorganismos. De fácil aplicação industrial, compatível com a maioria dos compostos químicos, utilizado muitas vezes para contornar o limite da concentração de parabenos em uma formulação química, possuindo em sua formulação: fenoxietanol, (solvente orgânico), metil-, etil-, propil- e butilparabeno.¹⁹

1.2.1 PARABENOS

Os parabenos são ésteres derivados do ácido 4-hidroxibenzoico. Sua atividade antimicrobiana é um atrativo para utilização em produtos farmacêuticos, alimentares e cosméticos. São compostos que, quando utilizados como conservantes, não descolorem e nem endurecem o produto. São inodoros, incolores e podem ser utilizados em uma ampla faixa de pH e temperatura, e possuem baixo custo de produção.¹⁸

Dentro do grupo dos parabenos, os mais utilizados e conhecidos são: metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno e butilparabeno, os quais diferem pela solubilidade, atividade antimicrobiana e o tamanho do seu grupo alquila, (Figura 1). A atividade antimicrobiana aumenta conforme o tamanho do seu grupo alquílico porém, quanto maior a cadeia do grupo alquílico, menor será sua solubilidade em água e maior será sua atividade estrogênica.²⁰⁻²¹

Figura 1: Fórmulas químicas estruturais de parabenos. *Fonte:* Imagem produzida pelo ACD/ChemSketch 2017.2.1.

Diversos estudos mostram os principais efeitos causados pelos interferentes endócrinos em animais e humanos^{18,21}. Nos animais os principais efeitos são: diminuição na eclosão de ovos de peixes, tartarugas e pássaros, metamorfose de sapos e rãs, aparecimento de bactérias mais resistentes, alteração no sistema imunológico de mamíferos²⁰. Os parabenos podem prejudicar o desenvolvimento e reprodução de organismos aquáticos (problemas no sistema reprodutivo)¹⁷.

Já em humanos, os efeitos estão relacionados a casos de aborto espontâneo, puberdade acelerada, alteração neurológica e comportamental¹⁸. Estudos mostram que mesmo em pequenas concentrações, os parabenos conseguem induzir à proliferação de células mamárias cancerosas e de células epiteliais mamárias não transformadas²¹.

No Brasil, a Resolução - RDC29/2012 estipula limites para o uso dos sais e ésteres do ácido 4-hidroxibenzóico, sendo 0,4% (expresso como ácido) para o uso individual e 0,8% (expresso como ácido) para mistura de sais ou ésteres.²²

O grande uso desses compostos em diversos produtos de consumo humano torna seu lançamento ao meio ambiente um processo contínuo, contaminando rios e lagos²³. Diversos estudos relatam a contaminação matrizes ambientais por parabenos, sendo que na Tabela 2 são destacados alguns trabalhos que determinam esses contaminantes em rios e esgotos.²⁴⁻²⁵

Convém salientar que as maiores concentrações encontradas no Rio Glatt (Tabela 2) foram obtidas após ocorrer a contaminação. Devido ao descarte ilegal concentrações altas de parabenos foram encontradas no esgoto de Tokushima.²³

A maior preocupação em relação aos contaminantes é a persistência química, efeitos sinérgicos e exposição crônica de diversos organismos a esses compostos e seus metabólitos, os quais ocasionam implicações toxicológicas. Com a presença dos parabenos em fontes de águas potáveis e estações de tratamento de água/esgoto, demonstra-se a necessidade de uma avaliação dos processos de tratamento convencionais e de uma busca por novas tecnologias, as quais sejam mais eficazes na remoção desses compostos.²⁶

Tabela 2: Ocorrências de parabenos em matrizes ambientais ([MeP]: metilparabeno, [EtP]: etilparabeno, [BrP]: butilparabeno e [PrP]: propilparabeno.

Referência	Matriz ambiental	Faixa de concentração encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Jonkers <i>et al.</i> 2009	Rio Glatt – Suíça	[MeP] = 65,0 - 9880,0
		[EtP] = 2,2 - 709,0
		[PrP] = 43,0 - 1540,0
		[BrP] = 9,7 - 864,0
Galinaro <i>et al.</i> 2015	Rio Mogi Guaçu - Brasil	[MeP] = 8,0
		[EtP] = 5,8
		[PrP] = 13,1
		[BrP] = 15,1
Ramaswamy <i>et al.</i> 2010	Rio Kaveri – Índia	[MeP] = 22,8
		[EtP] = 142,0
	Rio Tamiraparani - Índia	[PrP] = 57,0
		[MeP] = 14,8
		[EtP] = 147,0
		[PrP] = 38,6
Yamamoto <i>et al.</i> 2011	Esgoto de Tokushima - Japão	[MeP] = 670
		[PrP] = 207
		[BrP] = 163

1.3 TRATAMENTO ALTERNATIVO DE EFLUENTES

Os tratamentos convencionais são muito utilizados e bem consolidados, porém não removem eficientemente diversas classes de poluentes orgânicos^{27,28}. Um dos processos encontrados nas estações de tratamento é a adsorção com o carvão ativado para a remoção de contaminantes, porém muitas vezes possui uma baixa adsorção²⁷. Alguns estudos mostram que métodos como processo de recuperação ou incineração não são capazes de levar à completa mineralização dos compostos orgânicos e muitas vezes ocorrem formações de subprodutos mais tóxicos que os poluentes iniciais²⁹. Os tratamentos biológicos são os mais encontrados em estações de tratamento de efluentes. No entanto, não são eficientes caso os contaminantes sejam pouco biodegradáveis, tornando inadequado para diversos efluentes industriais. Mesmo quando utilizados, necessitam de uma grande área para sua implantação³⁰

Neste cenário os processos oxidativos avançados (POAs) vem apresentado bons resultados para a completa remoção dos contaminantes orgânicos. Os POAs são baseados na geração de radicais, os quais possuem um alto poder oxidante e baixa seletividade.^{30,31}

Diversos estudos têm sido publicados nos últimos anos em relação à remoção dos parabenos de diferentes matrizes aquosas, utilizando-se as tecnologias: fotocatalise^{32,33}, acoplamentos como fotobioquímico³⁴, oxidação por persulfato ativado³⁵. Eles possuem alta eficiência, com remoções próximas de 100%. Porém a completa remoção da matéria orgânica acaba se tornando muito mais difícil de ser alcançada, obtendo-se remoções de até 70% do carbono orgânico total. Essa dificuldade está relacionada com a composição do meio, sendo que quanto mais complexa a matriz menor será a eficiência do processo.

Neste contexto, surgem os processos eletroquímicos de oxidação avançada, baseados na produção de oxidantes a partir da eletrólise da água, possuem como vantagem a geração de espécies oxidantes, além dos radicais hidroxila, apresentando ótimos valores de eficiência para o tratamento de diversos tipos de matrizes.^{30,36}

1.3.1 TRATAMENTO ELETROQUÍMICO

Com a necessidade de alternativas com propostas melhores de tratamento de efluentes, os métodos eletroquímicos surgem como uma alternativa tecnológica promissora. Podem ser utilizados para a degradação dos contaminantes e a purificação do efluente, contaminado com compostos orgânicos, proporcionando versatilidade, segurança e principalmente facilidade de automação para o processo.³⁷

Considerados versáteis devido à sua fácil adaptação de processos, ou seja, não necessitam de adaptações radicais ou variações independentes do efluente que se deseja realizar o tratamento. De fácil automação, precisando apenas de adaptação de seus parâmetros, corrente e potencial. Pode aparentar ser caro, pois possui dependência de energia elétrica, porém possui operações e equipamentos simples, e em diversos estudos possui a maior eficiência na degradação e purificação de compostos orgânicos presentes no efluente.³⁸

No processo eletroquímico podem ocorrer duas formas de oxidação: por via direta na superfície do eletrodo envolvendo a transferência de elétrons pela ação dos radicais adsorvidos na superfície do eletrodo, sendo necessário um elevado potencial para reação de desprendimento do oxigênio ou indireta no seio do líquido envolvendo espécies eletrogeradas no meio, as quais podem oxidar os poluentes. As duas formas de oxidação do poluente podem ocorrer simultaneamente, porém a oxidação direta depende da natureza do eletrodo.^{39,40}

1.3.2 ELETRODOS DE MISTURA DE ÓXIDOS METÁLICOS

Constituídos de uma camada de mistura de óxidos de metais de transição (Ir, Sn, Ti e Ru), depositados em uma base metálica resistente, essa mistura de óxidos metálicos (MOM) é utilizada para diminuir o custo do eletrodo. Entretanto, esses óxidos possuem estruturas diferentes, ocorrendo então diferentes interações com as espécies presentes na solução e diferentes efeitos catalítico diferente com cada um deles.^{41,42}

Um dos eletrodos mais conhecidos é o de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. Neste eletrodo o rutênio atua como eletrocatalisador para as reações de desprendimento de cloro e oxigênio e o titânio fornece a estabilidade mecânica do filme e diminui o custo do eletrodo.⁴²

Comminellis⁴³ propôs o mecanismo de oxidação das espécies orgânicas nos eletrodos de MOM, a partir da eletrólise da água:

1º Etapa: Ocorre a oxidação das moléculas d'água sobre a superfície do eletrodo (MO_x).

2º Etapa: Adsorção do radical hidroxila, ocasionando a interação com o oxigênio presente no ânodo oxidado, com formação de óxidos superiores.

A partir desta etapa podem existir dois tipos de oxigênio na superfície do eletrodo: os fisicamente adsorvidos (que podem oxidar completamente a matéria orgânica) e os quimicamente adsorvidos (que formam os óxidos superiores que podem oxidar a matéria orgânica a outros compostos).

No caso dos eletrodos ativos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ há a formação de óxidos superiores e de radicais $\cdot\text{OH}$ quimicamente adsorvidos, representados na etapa 3.

3º Etapa: O óxido superior formado atua como mediador da oxidação seletiva nos ânodos ativos (oxidando os compostos orgânicos R).

Nos eletrodos não ativos são obtidos os radicais OH fisicamente adsorvidos, representados pela equação 4.

Entretanto, ambos os mecanismos podem competir com a reação de desprendimento de oxigênio quando não estão na presença de um composto orgânico oxidável (equações 5 e 6).

Os eletrólitos mais utilizados são: cloreto de sódio (NaCl) e ácido clorídrico (HCl), uma vez que tendem à formação de gás cloro (Cl_2) e, consequentemente, das espécies ClO e/ou HClO.⁴⁴

Estudos mostram que os eletrodos de MOM, em meios contendo íons cloreto, são mais eficientes devido à geração de espécies de cloro ativo (alto poder oxidante). Essas espécies de cloro ativo dependem do pH da solução em: pH abaixo de 5, predomina a presença de HClO; em pH acima de 10 predomina a espécie OCl.⁴⁵

1.3.2.1 FOTOCATÁLISE

Tendo como principal atrativo sua aplicação para a degradação de poluentes. Seu princípio tem como base a geração de radicais altamente oxidantes por meio de um semicondutor ativado por radiação eletromagnética.⁴⁶

Um material semicondutor, como por exemplo o TiO_2 que possui a fase anatásio e é ativado por luz UV, é constituído de bandas de valência e de condução, sendo que na presença de radiação com energia suficiente, elétrons são promovidos da banda de valência para banda de condução gerando uma lacuna na banda de valência (h_{VB}^+ – Eq. 7). A lacuna h_{VB}^+ pode oxidar a molécula de H_2O produzindo o cátion H^+ e o radical hidroxila (Eq. 8). Essa mesma lacuna pode oxidar o ânion hidroxila em radical (Eq. 9). Esse elétron da banda de condução (e_{CB}^-), ao entrar em contato com o oxigênio adsorvido na superfície do TiO_2 ou dissolvido em H_2O , o reduzirá a ânion radical superóxido $\text{O}_2^{\cdot -}$ (Eq. 10), que ao reagir com o cátion H^+ formará o radical hidroperoxila $\text{HO}_2^{\cdot}$ (Eq. 11). Reagindo novamente o radical superóxido com o radical hidroperoxila formar-se-á O_2 e H_2O_2 (Eq. 12). Os radicais formados são responsáveis pela oxidação dos compostos contaminantes.^{47,48}

Parâmetros como pH, concentração do poluente, natureza do eletrólito, entre outros fatores podem influenciar na eficiência de um sistema foto-assistido.^{49,50} A combinação do processo eletroquímico com radiação ultravioleta (UV) pode aumentar sua eficiência. Esta combinação é denominada como processo Eletroquímico foto-assistido. Ele consiste basicamente na passagem da solução a ser tratada por um reator eletrolítico em que o ânodo e a solução ficam sob incidência de radiação UV. Esta junção de técnicas permite uma separação mais efetiva das cargas fotogeradas. Isso ocorre devido ao material semicondutor funcionar como eletrodo de trabalho. Ao ser aplicado um potencial adequado ocorre uma maior separação entre os elétrons da banda de condução e as lacunas da banda de valência.⁵¹

O processo eletroquímico foto-assistido é um método promissor para a degradação de compostos orgânicos e assim eliminando a toxicidade dos efluentes contaminados por esses compostos. No contexto apresentado, o trabalho se justifica pela necessidade de tratamentos eficientes para a degradação de substâncias que não são eliminadas completamente com os tratamentos convencionais. Sendo assim, optou-se pela utilização do tratamento eletroquímico foto-assistido para degradação dos parabenos (metil-, etil-, propil-, e butil- parabeno) e fenoxietanol.

1.3.3 ANODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO

Os anodos de diamante dopado com boro (DDB) são materiais amplamente utilizados na degradação de compostos orgânicos devido à sua alta eficiência na mineralização de efluentes orgânicos. O diamante é conhecido por ser um material de elevada resistência, inércia, baixa fricção, elevada resistência à corrosão química, extrema dureza, transparência óptica e grande compatibilidade biológica. Além destas características, o diamante é um isolante elétrico, que ao ser dopado com boro, nitrogênio ou flúor, pode se converter em um condutor elétrico, obtendo-se características de um material semicondutor, em função da concentração do material utilizado na dopagem em sua síntese. Além disso, esse tipo de eletrodo possui:

- ❖ Uma ampla janela de potencial, uma característica muito importante, possibilitando alcançar rendimentos elétricos muito elevados, realizando processos que em comparação com outros eletrodos seriam mascarados pela oxidação da água;
- ❖ Superfície inerte com baixas propriedades de adsorção, possuindo boa estabilidade em meios agressivos;
- ❖ Elevada condutividade térmica, facilitando os processos de liberação de calor gerado nos tratamentos eletroquímicos, protegendo o eletrodo contra mudanças estruturais.

Esta tecnologia é capaz de remover praticamente todos os poluentes orgânicos, obtendo-se uma eficiência de corrente de 100% no tratamento de efluentes contendo poluentes em concentrações menores que $1\text{-}2\text{ g dm}^{-3}$. Assim como os eletrodos de MOM, os eletrodos de DDB são comercializados em escala laboratorial e industrial. Possuem alto sobrepotencial para a reação de

desprendimento de oxigênio, possuindo uma fraca adsorção dos radicais hidroxila, tornando-os eletrodos não ativo. Assim, a oxidação das espécies orgânicas é promovida pelos radicais hidroxila fisicamente adsorvidos na superfície do eletrodo. Na ausência de um composto orgânico oxidável também ocorre a competição com a reação de desprendimento de oxigênio.^{36,52}

Os eletrodos do tipo DDB são capazes de produzir espécies oxidantes conforme o eletrólito utilizado. Espécies como persulfato ($S_2O_8^{2-}$) e o percarbonato ($C_2O_6^{2-}$) podem ser gerados a partir de íons sulfato e carbonato. Mesmo possuindo um poder oxidante menor que os radicais hidroxila, essas espécies podem ser transportadas ao seio da solução, onde são responsáveis pelas oxidações indiretas das espécies orgânicas do meio, aumentando o transporte de massa e consequentemente melhorando a eficiência do processo.^{36,53}

Eles também possuem uma boa capacidade de integração com outras técnicas, visto que a tecnologia de oxidação eletroquímica em diamante pode ser facilmente acoplada com outras técnicas de tratamento, tais como: eletro-Fenton; sonoeletroquímico e fotoeletroquímico.

1.4 OBJETIVOS E METAS

Considerando todo o contexto apresentado, o objetivo deste trabalho foi investigar o comportamento da degradação eletroquímica sobre dois tipos diferentes de materiais anódicos de um conservante industrial PhenonipTM. O qual é composto por: fenoxietanol, metil-, etil- propil- e butil-parabeno. Além disso, buscou-se o aumento de eficiência do processo eletroquímico através do acoplamento de uma fonte de radiação ultravioleta. Diversos parâmetros que interferem na eficiência do processo foram analisados, como por exemplo: densidade de corrente, concentração do eletrólito e tempo de eletrólise. As amostras foram analisadas por diferentes técnicas analíticas a fim de se analisar a eficácia do tratamento eletroquímico.

Capítulo 2

Experimental

2.1 SOLUÇÃO DE TRABALHO

A solução de trabalho foi feita com o conservante industrial Phenonip™, da empresa Mapric, contendo em sua composição parabenos (metil-, etil-, propil, e butil- parabenos) e Fenoxietanol. Como eletrólito foi utilizado NaCl nas concentrações de 0,01, 0,05 e 0,1 mol L⁻¹ para o eletrodo de MOM, e com o eletrodo do tipo DDB foi utilizado Na₂SO₄ nas concentrações de 0,0015; 0,01; 0,1 e 1 mol L⁻¹. A proporção utilizada do Phenonip™ foi de 1 mL L⁻¹, uma vez que na área de cosméticos e fármacos possuem limitações do seu uso. Para as degradações utilizando o eletrodo de MOM foram feitas soluções de trabalho de 500mL, já para as degradações utilizando o eletrodo DDB foram feitas soluções de 300mL. A concentração utilizada na solução de trabalho dos conservantes foi de: fenoxietanol 740 mg L⁻¹, metilparabeno 176 mg L⁻¹, etilparabeno 44 mg L⁻¹, propilparabeno 20 mg L⁻¹ e butilparabeno 64 mg L⁻¹.

2.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRABALHO

2.2.1 DETERMINAÇÃO DO PH

O pH foi monitorado com pHmetro de bancada no início e fim de cada degradação. Todas as soluções iniciaram no pH 3. Para as soluções com o eletrodo do tipo MOM foi utilizado HCl já as soluções do eletrodo DDB foi utilizado H_2SO_4 .

2.2.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS PARABENOS

As análises dos parabenos e fenoxietanol foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência com o cromatógrafo líquido da Shimadzu modelo LC-10AD, equipado com um detector Ultravioleta (SHIMADZU, modelo SPD-10A). As condições cromatográficas se encontram na tabela 3.

2.2.3 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

Os ensaios de determinação de carbono orgânico total (COT) foram realizados utilizando-se um analisador de carbono modelo TOC-VCPN acoplado a um amostrador automático modelo ASI-V, ambos produzidos pela Shimadzu® e controlados pelo programa TOC Control-V. Nitrogênio (N_2) grau 5.0 analítico foi utilizado como o gás de arraste.

As amostras foram acidificadas com HCl, para pH próximo a 2. Durante o procedimento foram injetados 50 μL da amostra a partir de um injetor automático, para uma câmara de reação a 680°C a qual apresenta catalisador de oxidação. Posteriormente a amostra é vaporizada e o carbono (orgânico e inorgânico) é convertido a CO_2 , sendo assim, é determinado o carbono total (CT). A determinação de carbono inorgânico (CI) é feita em condições ácidas, onde a amostra (800 μL) segue para outra câmara de reação, contendo ácido fosfórico, convertendo o CI em CO_2 . Por diferença entre CT e o CI é determinado o COT.

A calibração do equipamento foi realizada a partir da construção de duas curvas analíticas, uma para a determinação de carbono orgânico e outra para o carbono inorgânico. A primeira foi feita com solução padrão de hidrogenoftalato de potássio e a segunda com padrão misto de bicarbonato de sódio e carbonato de sódio. A determinação de CO_2 é feita por espectroscopia com detecto na região do infravermelho. Para cada análise realizada são feitas 3 determinações

Tabela 3: Condições cromatográficas utilizadas na detecção dos analitos

Condições Cromatográficas		
Coluna	ZORBAX SB-C	
	4,6 mm x 250 mm, 5 µm	
Fase Móvel	Solvente A: Água	
	Solvente B: Acetonitrila	
	Tempo	% CH ₃ CN
	0	30
	5	35
Gradiente	10	70
	15	70
	20	90
Vazão	0,8 mL/min	
Temperatura	40°C	
Detector	254 nm	
Volume de amostra	20 µL	

de COT, sendo o resultado final a média simples entre estas. Caso exista uma diferença maior que 5% entre as determinações o programa descartará o resultado discrepante, fazendo então a média simples entre os outros dois resultados.

A calibração do equipamento foi realizada a partir da construção de duas curvas analíticas, uma para a determinação de carbono orgânico e outra para o carbono inorgânico. A primeira foi feita com solução padrão de hidrogenoftalato de potássio e a segunda com padrão misto de hidrogenocarbonato de sódio e carbonato de sódio. A determinação de CO₂ é feita por espectroscopia na região do infravermelho. Para cada análise realizada são feitas 3 determinações de COT, sendo o resultado final a média simples entre estas. Caso exista uma diferença maior que 5% entre as determinações o programa descartará o

resultado discrepante, fazendo-se então a média simples entre os outros dois resultados.

2.2.4 CONSUMO ENERGÉTICO (CE)

O consumo energético foi calculado de acordo com a equação 13.

$$CE = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \quad \text{Eq.13}$$

Na qual **CE** é o consumo energético (kWh m⁻³), **U** é o potencial aplicado (V), **I** é a corrente aplicada (A), **t** é o tempo (h) e **V** é o volume da solução (m³).

2.2.5 EFICIÊNCIA DE CORRENTE (EC)

A eficiência de corrente é determinada pela aplicação da equação 14.

$$EC (\%) = 2,67 \frac{(COT_i - COT_f) \cdot F \cdot V}{8 \cdot i \cdot t} \cdot 100 \quad \text{Eq.14}$$

Na qual **COT_i** e **COT_f** referem-se às concentrações de carbono orgânico inicial e final (g dm⁻³), respectivamente, **F** é a constante de Faraday (96.485 C), **V** é o volume (dm⁻³), **2,67** é a razão entre as massas molares do O₂ e do carbono, **i** é a densidade de corrente aplicada (A), **t** é o tempo (s).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO MOM

2.3.1 CARACTERIZAÇÃO *EX-SITU* DO ELETRODO MOM

A caracterização morfológica foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise de espectroscopia de raios X (EDX) para determinação da composição química da amostra.

2.3.2 CARACTERIZAÇÃO *IN-SITU* DO ELETRODO MOM

Voltametrias cíclica foram realizadas com potenciostato/galvanostato, PGSTAT 20 acoplado com o amplificador de corrente BSTR10A. Como eletrodo de trabalho foi utilizado um eletrodo de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ da marca De Nora do Brasil e um contra-eletrodo utilizado de titânio 99%. Os dois eletrodos foram posicionados paralelamente e entre eles foi inserido o eletrodo de referência, nesse trabalho foi utilizado um eletrodo de calomelano (referência). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de potencial de 0,1 a 1,2 V, em uma taxa de varredura de 50 mV s^{-1} .

2.3.3 REATOR ELETROQUÍMICO DO ELETRODO MOM

O eletrodo de MOM utilizado no reator possui área geométrica exposta para solução de 14 cm^2 , o reator utilizado era do tipo célula filtro-prensa, conforme ilustrado na Figura 2. Como contra-eletrodo foi utilizado uma malha de titânio. A célula foi montada posicionando-se os eletrodos entre os isoladores de Viton® e os espaçadores de Teflon®, conectando-os com um reservatório de solução por uma bomba peristáltica. O volume total da célula é de 11 mL.

Inicialmente sempre era feita a ativação do eletrodo MOM com H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e aplicando-se densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} por um período de 20 min antes e depois de cada experimento o mesmo procedimento foi realizado para a limpeza do eletrodo. Após a ativação realizou-se a limpeza com a passagem de água deionizada em todo o sistema.

Foram utilizados diferentes valores de densidade de corrente anódica: 50, 75 e 100 mA cm^{-2} . Com uma vazão de $5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Os experimentos foram realizados até a remoção total dos conservantes, a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, controlado por banho termostático.

2.4 REATOR ELETROQUÍMICO FOTO-ASSISTIDO

Para os ensaios do processo eletroquímico fotoassistido o sistema utilizado, as condições de trabalho e o eletrodo foram os mesmos do processo eletroquímico, não alterando qualquer parâmetro de operação e apenas adicionado uma fonte de radiação UV (Ultravioleta), assegurada por uma

Figura 2 Célula eletroquímica de fluxo: a) célula eletroquímica fechada e b) visão expandida, onde (1) placa de aço inoxidável, (2) placa de Teflon®, (3) espaçador de Viton®, (4) placa de quartzo, (5) contra-eletrodo de titânio, (6) eletrodo de trabalho (7) suporte de aço inoxidável.⁵⁴

lâmpada de mercúrio de 250 W de potência. O reator e a lâmpada ficaram dispostos dentro de uma caixa de madeira adaptada com ventilação apropriada para o sistema. Para a vedação e passagem da radiação ultravioleta foi utilizado uma chapa de quartzo.

2.5 REATOR ELETROQUÍMICO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO

O eletrodo de diamante dopado com boro possui uma área geométrica de exposição de 21 cm^2 , área relativa aos 5 eletrodos de diamante que o reator contém ligado em série, o reator também possui 10 contra-eletrodos de aço inox (Figura 3). A célula possui um volume total de 23 mL, operada em uma vazão de $9 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Foram utilizadas diferentes densidades de corrente, 20, 30 e 45 mA cm^{-2} . Sua limpeza é feita após a eletrolise circulando-se pelo sistema água deionizada por 20 min e em seguida uma solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por 20 min.

Figura 3: Célula eletroquímica com os eletrodos de diamante dopado com boro da empresa DIACHEM®.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO MOM

As caracterizações por MEV e EDX permitiram verificar a morfologia da superfície do eletrodo de MOM, formada por óxidos de titânio e rutênio. Após as às eletrólises novas caracterizações foram realizadas. A Figura 4 mostra em duas ampliações diferentes as micrografias da superfície do eletrodo antes das eletrólises. A superfície do eletrodo apresenta a morfologia do tipo “barro rachado”, típico de materiais produzidos por decomposição térmica, provocados por choque térmico e tensões mecânicas na camada interna de óxidos metálicos obtidos por tal método⁵⁴. Essa morfologia, com rachaduras e fendas, possui algumas vantagens: maior área eletroquimicamente ativa, melhor contato com a solução e maior facilidade de acesso à parte mais interna do eletrodo⁵⁴. Diversos trabalhos podem ser encontrados nos quais eletrodos de MOM de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ foram utilizados devido à sua estabilidade mecânica e atividade catalítica. Dentre eles, fizeram uma comparação entre o eletrodo comercial e um anodo dimensionalmente estável (ADE) de mesma composição produzido artesanalmente.⁵⁵

Figura 4: Micrografias de MEV do eletrodo MOM de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ com ampliação de (A) 5000 x e (B) 2000 x.

Para a análise da distribuição dos óxidos metálicos na superfície do eletrodo, foram realizados mapeamentos, cujas imagens são apresentadas pela Figura 5. É possível notar que o eletrodo possui uma distribuição uniforme de Ru em sua camada, porém em outros trabalhos eletrodos comerciais de MOM apresentam uma predominância desse material nas bordas e trincas. O óxido de rutênio é o composto catalítico dos eletrodos, sendo assim, a quantidade desses óxidos e sua distribuição na superfície do eletrodo influencia diretamente em sua atividade.⁵⁶

As análises de EDX foram realizadas para avaliação da composição do eletrodo (Figura 6). Gomes⁵⁷ constatou que após as eletrólises do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R, utilizando-se o eletrodo de MOM de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, não houve variações significativas na composição do eletrodo, variando de 64,91% de Ti e 35,09% de Ru para 65,01% de Ti e 34,99% de Ru.

A composição atômica obtida foi de 25,25% de Ru e 74,25% de Ti, próxima dos valores da composição fornecida pelo fabricante, 30 e 70% respectivamente. O ferro encontrado na Figura 6 é proveniente do sistema de corte que foi utilizado no corte do eletrodo.

Figura 5: Mapeamento da superfície do eletrodo MOM na aproximação de 5000 x.

Figura 6: Espectro EDX do eletrodo MOM na ampliação de 5000 x.

3.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A caracterização *in-situ* foi realizada por voltametria cíclica, sendo verificado o comportamento eletroquímico do eletrodo de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. Após a ativação do eletrodo o voltamograma cíclico foi obtido com uma taxa de varredura de 50mV s^{-1} em H_2SO_4 ($0,5\text{ mol L}^{-1}$) no intervalo de 0,1 a 1,2 V vs ECS (eletrodo de calomelano saturado). O perfil voltamétrico está representado na Figura 7.

A ativação do eletrodo sob intensa RDO (Reação de Desprendimento de Oxigênio) é atribuída à hidratação de sítios ativos de difícil alcance como poros

Figura 7: Voltamograma cíclico do eletrodo MOM $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

e pequenas fissuras. Assim, a ativação precisa ser realizada para evitar mudanças na área superficial do eletrodo durante a eletrólise servindo também como um método de limpeza ou regeneração, pois os sítios do eletrodo podem ficar bloqueados por matéria orgânica adsorvida.⁵⁸

No eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ encontra-se duas regiões características relacionadas às transições do Ru(III) para Ru(IV) e do Ru(IV) para Ru(V).⁵⁹ A Figura 7 apresenta a primeira transição (entre 0,6-0,8 V) característica do Ru(III)/Ru(IV), entretanto a segunda transição Ru(IV)/Ru(V) esta sobreposta pela primeira, devido ao fato de que no potencial 1,2 V inicia-se a evolução de oxigênio, ocasionando a sobreposição das transições no voltamograma. Assim, comparando com os resultados da literatura, é verificado que o eletrodo de MOM de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ se encontra em perfeitas condições de trabalho.⁵⁸

3.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A Figura 8 apresenta o cromatograma da solução dos padrões dos compostos contendo fenoxietanol, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno e butilparabeno, obtido por CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência).

O cromatograma dos padrões ficou semelhante com o da literatura⁶⁰. Pode-se observar, a partir do cromatogramas, que o tempo de análise total dos conservantes foi de 20 min, com boa separação e resolução dos picos cromatográficos.

Figura 8: Cromatograma da solução padrão. Na imagem, da direita para esquerda, estão representados: fenoxietanol, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno e butilparabeno, respectivamente.

3.3.1 DETERMINAÇÃO DA LINEARIDADE DOS PADRÕES

Para a obtenção da linearidade foram preparadas soluções com concentrações conhecidas contendo o eletrólito utilizado no processo e com o pH ajustado de acordo com a solução de trabalho, obtendo-se a área de cada componente e relacionando com a concentração seguindo-se a equação $y = a + bx$ com 7 concentrações. As equações obtidas por regressão linear, o coeficiente de correlação (r) das curvas e a faixa de trabalho estão apresentadas na tabela 4. A Figura 9 apresenta as curvas analíticas individuais de cada composto.

Observando-se os dados fornecidos pela Tabela 4, os coeficientes de determinação foram superiores a 0,99, o que indica um ajuste ideal dos dados para a equação de regressão linear. A faixa de trabalho do fenoxietanol foi a maior devido à sua maior concentração na solução de trabalho.

Tabela 4: Faixa de concentração utilizada para os componentes da mistura e seus respectivos coeficientes de correlação.

Composto	Faixa de trabalho (mg L ⁻¹)	Equação de regressão linear	Coefficiente de determinação
Fenoxietanol	1 - 2000	$y = 47736,08 + (4103,30) x$	0,9997
Metilparabeno	0,2 - 100	$y = 14980 + (127039) x$	0,9999
Etilparabeno	0,2 - 100	$y = 31157 + (115263) x$	0,9998
Propilparabeno	0,2 - 100	$y = 49569 + (105965) x$	0,9995
Butilparabeno	0,2 - 100	$y = 63116 + (97078) x$	0,9988

Figura 9: Curvas analíticas obtida através dos cromatogramas dos componentes que constituem o Phenonip™.

3.4 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO PHENONIP COM MOM

As eletrólises foram realizadas em 0,1 mol L⁻¹ NaCl, com PhenonipTM 0,1% do volume da solução: 740 mg L⁻¹ de fenoxietanol, 176 mg L⁻¹ de metilparabeno, 44 mg L⁻¹ de etilparabeno, 20 mg L⁻¹ de propilparabeno e 64 mg L⁻¹ de butilparabeno, em três densidades de corrente, 50; 75 e 100 mA cm⁻² sendo que as soluções tiveram o pH inicial ajustado em 3,0. As variáveis de trabalho do procedimento foram baseadas em experimentos já realizados no laboratório de eletroquímica interfacial (LEQI). A diminuição da concentração dos compostos foi acompanhada por CLAE (Anexo 1).

A remoção de: fenoxietanol (Fenox), metilparabeno (MeP), etilparabeno (EtP), propilparabeno (ProP) e butilparabeno (ButP), durante a eletrólise em diferentes densidades de corrente (50, 75 e 100 mA cm⁻²) são apresentadas na Figura 10. É possível se observar a dependência da remoção de todos os compostos com a densidade de corrente. Os valores de remoção total dos componentes da mistura estão representados na Tabela 5. Que quanto maior a densidade de corrente, maior a remoção dos compostos. Esta tendência é tipicamente esperada para degradações eletroquímicas, uma vez que aumentos da densidade de corrente implicaram em uma maior produção de radicais. Em todos os casos o fenoxietanol foi o primeiro composto a ser totalmente removido, devido sua maior concentração na solução.

Figura 10: Remoção dos contaminantes da mistura para o processo eletroquímico puro em função da carga (q – Coulomb dm^{-3}). (1) Fenox; (2) MeP; (3) EtP; (4) ProP; (5) ButP; variando a densidade de corrente: —■— 50 mA cm^{-2} ; —●— 75 mA cm^{-2} ; —▲— 100 mA cm^{-2} .

Tabela 5: Tempo de remoção total (min) dos componentes da mistura para o processo eletroquímico puro.

Composto	Densidade de Corrente (mA cm ⁻²)		
	50	75	100
	Tempo (min)		
Fenox	360	300	180
MeP	480	360	270
EtP	480	360	270
ProP	480	360	270
ButP	480	360	270

Nota: Fenox = Fenoxietanol; MeP = Metilparabeno; EtP = Etilparabeno; PropP = Propilparabeno; ButP = Butilparabeno.

Nos processos eletroquímicos, dos compostos orgânicos podem ser oxidados direta e indiretamente, simultaneamente. A taxa oxidação dos compostos orgânicos dependerá das características do composto, do eletrodo utilizado e das condições do meio. Utilizando-se eletrodos de MOM, o cloreto do eletrólito-suporte será oxidado à gás cloro (Eq. 15), o cloro formado reage com a água (Eq.16), formando o ácido hipocloroso que, por sua vez, se ioniza. Esse equilíbrio é dependente do pH do meio (Eq.17 – Figura 11).⁶¹

Figura 11: Equilíbrio entre HOCl e OCl⁻ em função do pH.⁴⁵

Utilizando-se o eletrodo de composição Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ são produzidas espécies de cloro ativo devido à alta produção de Cl₂. Essas espécies de cloro ativo são estáveis e podem ser transportadas para o seio da solução, permanecendo em todo o volume do meio. Os radicais hidroxila também estão presentes na oxidação dos compostos orgânicos, encontrados adsorvidos na superfície do ânodo, portanto a oxidação através dos radicais hidroxila irá depender do transporte dos compostos orgânicos até essa superfície, sendo um transporte mais difícil quando comparado ao transporte das espécies de cloro para o seio da solução. Porém, o cloreto em solução pode reagir com os radicais hidroxila formados no meio gerando os radicais cloro (Eq. 18). As espécies responsáveis pela oxidação indireta dos compostos do PhenonipTM são: Cl[•], HClO, Cl₂.⁶¹

Com o aumento da densidade de corrente nas eletrólises, houve um aumento tanto da oxidação direta dos compostos quanto da oxidação indireta (maior geração de espécies oxidantes), consequentemente obtendo-se mais produtos de degradação.

Para processos eletroquímicos ainda podem ser esperados dois regimes que podem controlar as reações: transporte de massa e transferência de carga. No transporte de massa ocorre uma limitação do sistema pela transferência de espécies do seio da solução até a superfície do eletrodo. Já na transferência de

carga a oxidação é limitada pela transferência de elétrons entre o anodo e a espécie na superfície do eletrodo de trabalho.

No sistema estudado é importante ressaltar que existem diferentes espécies oxidantes que podem ser formadas, assim como diferentes produtos de degradação podem ser produzidos, caracterizando-se como um sistema de degradação complexo.

Na Figura 12 estão ilustrados os comportamentos cinéticos dos compostos durante o processo de oxidação eletroquímica, esses podem ser descritos por cinética de pseudo-primeira ordem, uma reação é de pseudo-primeira ordem quando todos os reagentes menos um estão em concentrações (ou quantidades) tão maiores que a daquele um, que elas têm uma variação desprezível no tempo. Assim, a reação aparenta depender só de um reagente. É possível determinar duas regiões cinéticas para os parabenos na Figura 10, tendo k_1 e k_2 como constantes taxa.

Tal resultado pode ser explicado pelo fato de a oxidação indireta ser favorecida por menores concentrações dos compostos. Durante a remoção dos parabenos e do fenoxietanol foram observadas duas regiões cinéticas de *pseudo-primeira ordem*, em todos os casos estudados. A transição de regime ocorreu quando 85-90% dos compostos foram convertidos, confirmando-se assim a relação da concentração do composto com a mudança de regime cinético. Cada região apresenta uma constante cinética denominadas k_1 e k_2 , apresentadas na Tabela 6, onde pode ser observado que existe uma diferença entre seus valores de até aproximadamente 8 vezes.

Com o aumento da densidade de corrente houve um aumento nos valores da constante de taxa, como pode ser verificado na Tabela 6. Como o propilparabeno possui a menor concentração no PhenonipTM, a concentração dos outros analitos pode limitar sua degradação, consequentemente diminuindo sua constante de taxa. Já o fenoxietanol é removido totalmente antes de alcançar o tempo do segundo comportamento cinético. O melhor consumo energético obtido foi para a densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} , possuindo menos reações paralelas em relação as maiores densidades de corrente, proporcionando um menor consumo energético.

Figura 12: Comportamento cinético de cada compostos da mistura nas três densidades de corrente utilizadas no processo eletroquímico puro.

Tabela 6: Constantes de velocidade (k) dos compostos da mistura para o processo eletroquímico puro.

Composto	Densidade de Corrente (mA cm ⁻²)					
	50		75		100	
	k ₁	k ₂	k ₁	k ₂	k ₁	k ₂
Fenox	11 (0,997)	—	12 (0,996)	—	14 (0,996)	—
MeP	5,7 (0,995)	16 (0,998)	5,9 (0,997)	19 (0,999)	6,6 (0,997)	19 (0,996)
EtP	6,4 (0,994)	23 (0,991)	8,7 (0,993)	26 (0,998)	9,2 (0,988)	25 (1,00)
ProP	7,6 (0,992)	31 (0,999)	5,7 (0,997)	10 (0,998)	4,4 (0,991)	34 (1,00)
ButP	5,8 (0,988)	16 (0,998)	6,5 (0,989)	28 (0,999)	6,9 (0,987)	15 (0,992)

Nota: Fenox = Fenoxietanol; MeP = Metilparabeno; EtP = Etilparabeno; ProP = Propilparabeno; ButP = Butilparabeno.

No caso da densidade de corrente de 100 mA cm⁻², o consumo energético ficou igual ao de 75 mA cm⁻² (163,8 kW h m⁻³) devido à rápida remoção das substâncias iniciais. Entretanto, para 50 mA cm⁻² foi obtido o melhor consumo energético: 134,4 kW h m⁻³. Esses resultados eram esperados nas degradações eletroquímicas, uma vez que maiores taxas de oxidação estão atreladas a aumentos da corrente aplicada. A Figura 13 indica que, mineralização é praticamente a mesma para todas as densidades, decorrente no ponto de remoção total dos parabenos e fenoxietanol dos experimentos. Os valores de COT no final das eletrólises são praticamente os mesmos, isso pode ocorrer devido ao aumento na reação de evolução de oxigênio, uma vez, que essa reação tem uma maior importância em densidade de corrente alta, diminuindo a produção de radicais e implicando na diminuição da mineralização.

Figura 13: Resultados obtidos para o processo eletroquímico puro de: Consumo energético (CE), eficiência de corrente (EC) e Remoção de TOC.

*CE e EC calculado levando em consideração o tempo necessário para a remoção total de todas as substâncias iniciais.

TOC amostras retiradas no tempo de total remoção dos parabenos.

Portanto, a mineralização depende da oxidação de todos os compostos orgânicos da solução, porém muitos intermediários tendem a ser mais recalcitrantes que seus precursores. Quanto maior o estado de oxidação de uma molécula, maior será a dificuldade dela ser oxidada. Por isso, compostos organoclorados e ácidos carboxílicos de cadeia pequena são típicos produtos finais de degradações.⁶² No caso dos eletrodos de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, que facilitam as reações de desprendimento de cloro, não ocorreu a mineralização completa dos compostos. Portanto, os valores obtidos para COT já eram esperados, uma vez que há formação de produtos de degradação que acabam competindo com os compostos iniciais.

A eficiência de corrente também está relacionada com esses resultados. Altos valores de eficiência de corrente indicam que a carga aplicada é eficientemente utilizada na remoção dos parabenos, do fenoxietanol e de seus subprodutos. Baixos valores podem indicar que a carga aplicada ao sistema

pode estar sendo empregada em relação paralelas não ligadas à remoção desses compostos. Um exemplo típico é a reação de desprendimento de oxigênio a partir da água, fazendo que seja necessária uma maior energia para a total mineralização. No presente sistema eletroquímico, a maior eficiência de corrente foi observada com $j_{app} = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ obtendo-se 15,78% EC e 24,4% de remoção de COT, que diminuiu para $j_{app} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$, 12,17% EC, 26% COT e $j_{app} = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, 11,23% EC, 23,9% COT.

Como esperado, com o aumento da j_{app} , a eficiência de corrente diminuiu. Entretanto, mesmo com a melhor eficiência de corrente ($j_{app} = 50 \text{ mA cm}^{-2}$) a remoção total dos analitos só foi obtida com 8 horas de experimento. Industrialmente falando, muitas vezes o tempo de trabalho acaba sendo considerado mais relevante do que a própria eficiência do processo, ao se levar em conta os custos de mão de obra e o tempo limitado para o tratamento dos efluentes.

3.5 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA FOTO-ASSISTIDA DO PHENONIP COM MOM

Com o propósito de aumentar a eficiência do processo eletroquímico, em relação à remoção de matéria orgânica e à eficiência de corrente, uma lâmpada UV foi acoplada ao sistema, tendo como resultado a sinergia de dois processos.⁶³⁻⁶⁵

Tanto o eletrodo quanto uma parte da solução contida na célula do eletrodo foram irradiados. A irradiação de luz pode melhorar a eficiência do sistema (a) facilitando a remoção de intermediários fotossensíveis, (b) gerando radicais, como o hidroxila, (c) ativando oxidantes que geram espécies que podem ser ainda mais eficientes, como o $\text{Cl}^{\bullet}$ e (d) interagindo com um fotocatalisador, como o óxido de titânio na fase anatásio.

Foram utilizadas as mesmas condições do processo eletroquímico para o processo eletroquímico foto-assistido, sendo a única diferença o fornecimento de energia ultravioleta. O acompanhamento da diminuição das concentrações é apresentado na Figura 14 e no Anexo 2. O tempo de remoção total dos parabenos e do fenoxietanol se encontram na Tabela 7.

Figura 14: Remoção dos componentes da mistura para o processo eletroquímico foto-assistido em função da carga. (1) Fenox; (2) MeP; (3) EtP; (4) ProP; (5) ButP; variando-se a densidade de corrente: —■— 50 mA cm⁻²; —●— 75 mA cm⁻²; —▲— 100 mA cm⁻².

Tabela 7: Tempo para a total remoção (min) dos compostos da mistura no processo eletroquímico foto-assistido.

Composto	Densidade de Corrente (mA cm ⁻²)		
	50	75	100
Tempo (min)			
Fenox	300	180	160
MeP	420	240	180
EtP	420	240	180
ProP	420	240	180
ButP	420	240	180

Nota: Fenox = Fenoxietanol; MeP = Metilparabeno; EtP = Etilparabeno; PropP = Propilparabeno; ButP = Butilparabeno.

Os resultados obtidos no processo eletroquímico foto assistido mostram claramente a sinergia dos dois processos, obtendo-se a remoção total dos componentes do PhenonipTM de forma mais rápida nas três densidades de corrente (50, 75 e 100 mA cm⁻²).

Uma das preocupações em relação à utilização dos íons cloreto na eletro-oxidação de compostos orgânicos, conforme comentado anteriormente, é a chance de formação de compostos organoclorados, o que muitas vezes pode ser mais prejudicial do que o poluente orgânico inicial. Aquino Neto e Andrade⁶⁶ relataram que, na eletro-oxidação do herbicida glifosato utilizando-se um eletrodo do tipo MOM, a concentração de subprodutos organoclorados aumentou com a concentração do NaCl. Entretanto, Malpass⁶⁷ mostrou resultados negativos em ensaios de toxicidade de soluções tratadas por um processo eletroquímico foto assistido utilizando-se 20 mg L⁻¹ do herbicida atrazina, um eletrodo do tipo MOM e Na₂SO₄ (0,033 mol L⁻¹) ou NaCl (0,1 mol L⁻¹) como eletrólito. Karlsson e Oberg⁶⁸ relataram um decréscimo na concentração de compostos organoclorados após a irradiação de águas naturais com luz ultravioleta, sem a formação de compostos clorados voláteis.

Com a formação das espécies de cloro ativo (HClO, Cl[•] e Cl₂), que atuam também na oxidação dos parabenos, fenoxietanol e seus intermediários, estas espécies são ativadas pela irradiação UV promovendo a geração adicional de cloro e radicais hidroxilas.⁶⁹ Esses radicais promovem maior oxidação e consequentemente aumentam a remoção dos compostos orgânicos. Na

eletrólise dos parabenos e fenoxietanol são gerados produtos organoclorados, porém, a radiação UV aplicada favorece a clivagem das ligações C-Cl, favorecendo sua remoção. Conforme o aumento da densidade de corrente, ocorre maior formação de produtos de degradação, consequentemente o efeito da irradiação UV é mais pronunciado.⁷⁰

Na Figura 15 estão apresentados os comportamentos cinéticos dos analitos durante o processo de oxidação eletroquímica foto assistida. Assim como o processo eletroquímico puro, foram obtidos dois comportamentos para a cinética no caso dos parabenos e do fenoxietanol.

Com o aumento da densidade de corrente houve um aumento nos valores da constante de taxa como pode ser verificado na Tabela 8. No processo foto-assistido, o fenoxietanol possui um segundo comportamento para uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} , o qual pode ter sido influenciado pela concentração superior dos outros analitos.

O consumo energético com 75 e 100 mA cm^{-2} ficaram iguais e muito próximos ao da densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} , $109,2$ e $117,6 \text{ kW h m}^{-3}$ respectivamente. Esse menor consumo energético para maiores densidades de corrente ocorreu devido ao baixo tempo para a total remoção dos analitos. Comparando-se com o sistema eletroquímico puro, o sistema foto assistido mesmo com a irradiação de luz ultravioleta obtiveram-se valores de consumo energético menores, devido ao menor tempo de remoção dos analitos em todos os casos. A energia gasta com o fornecimento de luz UV para j_{app} de 50 , 75 e 100 mA cm^{-2} , foram $1,75$, $1,00$ e $0,75 \text{ kW h}$, respectivamente.

A Figura 16 mostra que no sistema eletroquímico foto-assistido a maior eficiência de corrente foi obtida com $j_{\text{app}} = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, obtendo-se $27,38\%$ EC e $36,61\%$ de remoção de COT, que diminuiu para $j_{\text{app}} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$, $18,47\%$ EC, $29,6\%$ COT e $j_{\text{app}} = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $26,7\%$ EC, $30,6\%$ COT. Esse aumento no valor de remoção de COT pode ser atribuído à irradiação de luz UV no sistema, que exerce maior efeito na remoção dos produtos de degradação. Mesmo com o gasto extra de energia com a lâmpada, há uma compensação nos resultados obtidos, conseguindo melhores resultados na remoção, no tempo de trabalho e consequentemente aumentando a eficiência do processo.

Figura 15: Comportamento cinético dos componentes da mistura nas três densidades de corrente utilizadas no processo eletroquímico foto assistido.

Tabela 8: Constantes de velocidade (k) dos compostos da mistura para o processo eletroquímico foto-assistido.

Composto	Densidade de Corrente (mA cm^{-2})					
	50		75		100	
	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2
Fenox	12 (0,986)	—	13 (0,993)	—	15 (0,999)	53 (1,00)
MeP	11 (0,987)	—	8,4 (0,994)	19 (0,994)	12 (0,997)	19 (0,996)
EtP	7,7 (0,997)	35 (0,997)	5,0 (0,999)	23 (0,994)	7,3 (0,996)	21 (0,997)
ProP	11 (0,996)	—	5,7 (0,997)	10 (0,998)	4,4 (0,991)	34 (1,00)
ButP	9,7 (0,986)	35 (0,995)	7,9 (0,997)	17 (0,996)	13 (0,995)	—

Nota: Fenox = Fenoxietanol; MeP = Metilparabeno; EtP = Etilparabeno; PropP = Propilparabeno; ButP = Butilparabeno.

Na Figura 17 estão apresentados os comparativos entre os cromatogramas obtidos nos dois processos, eletroquímico e eletroquímico foto assistido. O pico do metilparabeno está representado no maior pico no tempo de retenção próximo de 10 min, para o fenoxietanol o pico encontra-se ao lado esquerdo do pico do metilparabeno próximo ao tempo de retenção de 10 min, os picos do etil, propil e butilparabeno se encontram respectivamente próximos ao tempo de retenção de 13, 15 e 16 min. É possível observar o efeito da radiação UV sobre os produtos de degradação. Com a maior carga, quase não se tem mais a presença de picos relacionados aos parabenos, fenoxietanol e dos produtos de degradação. Por outro lado, no sistema eletroquímico puro mesmo na maior carga ainda existem esses picos.

Figura 16: Resultados obtidos para o processo eletroquímico foto-assistido de: Consumo energético (CE) ■, eficiência de corrente (EC) ■ e Remoção de COT ■. *CE e EC calculados levando-se em consideração o tempo necessário para a remoção total de todas as substâncias iniciais. COT medido nas amostras retiradas no tempo de total de remoção dos parabenos. As energias gastas (lâmpada UV) nas densidades de corrente 50, 75 e 100 mA cm^{-2} , foram de: 1,75, 1,00 e 0,75 kW h , respectivamente.

Figura 17: Acompanhamento da variação da concentração dos componentes da mistura durante o processo de eletrólise em 3 cargas diferentes, no processo eletroquímico puro e eletroquímico foto-assistido.

Figura 18: Comparativo da remoção dos componentes da mistura entre os processos eletroquímico e eletroquímico foto-assistido.

Em relação ao percentual de remoção, o processo eletroquímico foto-assistido removeu compostos mais rapidamente em todos os casos (Figura 18), uma vez que possuem mais agentes oxidantes presentes na solução favorecendo a degradação dos compostos. E assim como foi visto anteriormente, em todos os casos o fenoxietanol, mesmo em maior concentração foi o primeiro composto a ser totalmente removido.

O comportamento cinético em ambos os casos se manteve de pseudo-primeira ordem, possuindo dois perfis (Figura 19). Os valores das constantes cinéticas para o sistema eletroquímico foto-assistido em relação ao processo eletroquímico, em todos os casos, estão aproximadamente duas vezes maiores, devido à influência da radiação UV fornecida no sistema.

Conforme comentado anteriormente, no processo eletroquímico existe a formação de produtos de degradação que são mais recalcitrantes que seus precursores, dificultando sua mineralização e fornecendo baixo resultado na remoção do carbono orgânico. Entretanto, quando acoplado um sistema de radiação UV, é possível se observar a sinergia dos processos aumentando a remoção do carbono orgânico (Figura 20).

Figura 19: Comparativo dos comportamentos cinéticos dos componentes da mistura para os processos eletro e eletroquímico foto-assistido.

3.6 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO PHENONIP COM DDB

Conhecidos por sua eficiência na mineralização de compostos orgânicos, os anodos de diamante foram utilizados na degradação do conservantes industrial Phenonip®.

Na remoção eletroquímica dos parabenos e fenoxietanol com eletrodo de tipo DDB, com base em resultados prévios do laboratório LEQI, foram estudados: efeito da força iônica do eletrólito Na_2SO_4 (0,001, 0,01, 0,1 e 1 mol L^{-1}) e a melhor j_{app} (20, 30 e 45 mA cm^{-2}).

Figura 20: Comparativo da concentração de COT dos processos eletroquímico foto assistido (EqF) e eletroquímico puro (Eq) nos tempos de remoção total dos componentes da mistura.

Em diversos trabalhos, eletrodos de diamante são utilizados na presença de íons sulfato, com o intuito de evitar a formação de produtos que possam ser mais prejudiciais que os contaminantes iniciais. A Figura 21 mostra a remoção dos parabenos e do fenoxietanol nas forças iônicas estudadas. É possível se observar que a maior concentração do eletrólito não favoreceu a remoção dos compostos; entretanto, a menor concentração não foi a melhor. Em todos os casos ocorreu a remoção de 100% dos contaminantes, porém em tempos diferentes. As maiores taxas de remoção foram obtidas com a concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Dependendo da força iônica podem ocorrer reações parasitas que competem pela superfície eletroativa do eletrodo, consequentemente diminuindo a eficiência do sistema. Os eletrodos do tipo DDB apresentam atividade para formação de radicais hidroxila a partir da hidrólise da água (Equação 18).

Figura 21: Remoção dos componentes da mistura (1) fenoxietanol; (2) metilparabeno; (3) etilparabeno; (4) propilparabeno; (5) butilparabeno. Densidade de corrente fixa (30mA) e variação da força iônica: —■— 0,001, —●— 0,01, —▲— 0,1, —▼— 1 mol $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$.

Eles encontram-se fisicamente adsorvidos na superfície do eletrodo e muito mais disponíveis para reações com outras espécies, em comparação com os eletrodos do tipo MOM. Anodos de diamante ainda possuem a capacidade de transformar o sulfato em persulfato (Equação 19). Essas espécies podem também reagir com outros oxidantes formados no meio, aumentando a produção de espécies oxidantes.^{71,72}

Radicais sulfato possuem potencial redox similar ao dos radicais hidroxila, sendo eles, portanto, ótimos oxidantes. Entretanto, o mecanismo de ação em relação a oxidação de compostos orgânicos é diferente, os radicais sulfatos reagem preferencialmente por transferência eletrônica, enquanto radicais hidroxila reagem predominantemente, por abstração de hidrogênio e adição eletrofílica.⁷³

A formação de compostos durante a eletrólise impede que a remoção de carbono não ocorra simultaneamente à remoção do poluente, portanto, a mineralização se torna mais lenta.⁷⁴

Na Figura 22 é possível se observar que em todos os casos ocorreu a total mineralização dos contaminantes em 7 h. Tornando apenas o tempo de remoção dos contaminantes o diferencial pela variação da concentração do eletrólito.

A Figura 23 mostra a remoção de cada composto em função da densidade de corrente e da carga aplicada. A melhor remoção dos compostos da mistura foi obtida com uma densidade de corrente de 45 mA cm⁻², sendo eles totalmente removidos em 120 min de eletrólise.

Figura 22: TOC obtido nas degradações utilizando DDB com Na_2SO_4 como eletrólito com variação da força iônica com tempo total de 420 min de eletrólise.

Com 20 e 30 mA cm^{-2} , eles foram totalmente removidos em 270 e 240 min, respectivamente, mostrando assim que quanto maior a densidade de corrente menor será o tempo necessário para a total remoção. Entretanto, quando as remoções são comparadas em função da carga elétrica aplicada, elas deixam de seguir esse sentido, uma vez que a remoção com a $j_{\text{app}} = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ foi mais rápida que com 30 mA cm^{-2} . Mesmo com uma maior produção de radicais hidroxila, eles podem estar participando de reações paralelas, com a consequente produção de espécies oxidantes fracas (O_2 e persulfato).

Como comentado em todos os casos foi obtida a total remoção dos compostos (parabenos e fenoxietanol). A variação da j_{app} influencia apenas na taxa de remoção.

Em processos eletroquímicos, a limitação ao transporte de massa é muito comum, de forma que a difusão de espécies entre o seio da solução e a região anódica é limitante para o processo. Entretanto, todos os experimentos foram feitos em fluxo contínuo, deixando de ser limitado pelo transporte de massa.

Figura 23: Processo eletroquímico com eletrodo de diamante dopado com boro 0,1 mol L⁻¹ de força iônica com variação da densidade de corrente: —■— 20 mA cm⁻², —▲— 30 mA cm⁻², —●— 45 mA cm⁻². Componentes da mistura (1) fenoxietanol, (2) metilparabeno, (3) etilparabeno, (4) propilparabeno e (5) butilparabeno.

Figura 24: Variação da concentração com a carga aplicada ao sistema referente às densidades de corrente de (■) 20, (●) 30 e (▲) 45 mA cm⁻², para os diferentes componentes da mistura: (a) fenoxyetanol, (b) metilparabeno, (c) etilparabeno, (d) propilparabeno e (e) butilparabeno. (f) Dependência da remoção de COT com a carga aplicada.

A cinética de remoção para os parabenos e fenoxyetanol se ajusta como o modelo de cinético de *pseudo*-primeira ordem. Em menores concentrações dos compostos, a oxidação indireta é favorecida, de forma que durante a eletrolise a taxa de remoção dos parabenos e fenoxyetanol mudam, assim como explicado no caso dos eletrodos do tipo MOM-Cl₂, sendo observadas brevemente 2 regiões de *pseudo*-primeira ordem para as três densidades de corrente (Figura 24). Entretanto na maioria dos casos não se conseguiu calcular k_2 devido à falta de pontos para se construir a reta. A transição de regimes ao atingir 80% de remoção dos parabenos pode ser vista claramente na figura 24.

A remoção de TOC (Figura 25) ocorreu de forma similar em todos os casos, após a conversão de 100% dos parabenos a remoção de TOC foi acelerada. A completa mineralização foi atingida em todas as j_{app} em uma carga de 14,6 A h dm⁻³. Acompanhando-se a mineralização em função do tempo, existe a mesma transição de regimes ao se atingir 80% de remoção dos parabenos.

Figura 25: Resultados obtidos para a mineralização dos componentes da mistura com: variação da força iônica em um tempo total de eletrólise de 420 min; variação da densidade de corrente de 20, 30 e 45 mA cm^{-2} com um tempo de eletrólise de 630, 420 e 280 min respectivamente; acompanhamento do tempo de eletrólise com uma densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} .

Capítulo 4

Conclusões

Os resultados apresentados e discutidos neste trabalho mostraram que as eletrólises foram eficientes na remoção dos parabenos e fenoxietanol, sendo que a eficiência do processo e o mecanismo de oxidação, variam com o eletrodo utilizado.

Utilizando anodos do tipo MOM ocorreu a mineralização dos parabenos e fenoxietanol, no entanto em uma proporção menor, quando comparado com os anodos de diamante dopado com boro, devido aos seus produtos de degradação gerados, que resultam em compostos que dificultam sua remoção. Assim sendo, pode ser concluído que os eletrodos do tipo MOM apresentam bom desempenho na eliminação dos componentes do PhenonipTM. Apesar da possível formação de compostos organoclorados ser uma desvantagem para este processo, a oxidação dos componentes ocorreu em paralelo a um alto grau de mineralização, o que talvez indique que, em menores concentrações, os compostos organoclorados formados podem ser degradados no próprio processo.

A irradiação de luz ultravioleta durante o processo de eletrólise aumentou sua eficiência utilizando-se o eletrodo do tipo MOM e seu consumo energético foi menor, devido ao menor tempo de eletrólise e ao efeito de ativação

das espécies oxidantes. A mineralização foi melhor quando comparada ao processo eletroquímico puro, mostrando o efeito de sinergia dos dois processos. A irradiação de luz ultravioleta pode exercer efeitos químicos e físicos sobre o sistema, onde vai depender do regime que se trabalha. A principal desvantagem do acoplamento deste processo poderia ser seu consumo de energia. Entretanto, o processo se torna muito mais eficiente ao diminuir o tempo de eletrólise e, conseqüentemente, diminuir seu consumo energético.

Processos acoplados são de grande interesse devido às limitações dos métodos quando aplicados individualmente, características do efluente, tempo, energia e processo operacional. Os resultados obtidos neste trabalho mostram as melhorias obtidas quando a irradiação de luz ultravioleta é acoplada ao sistema eletroquímico. No entanto, quando elevado sua escala deve ser considerado o custo operacional destes processos, com o intuito de se avaliar se o ganho obtido em eficiências é suficiente para que o acoplamento seja viável.

Os anodos de diamante dopado com boro apresentaram uma ótima performance na remoção dos componentes da mistura. Os resultados mostram que a completa remoção de todos os componentes ocorreu em todos os casos estudados. A eletrólise utilizando-se anodos de diamante dopados com boro também foram eficientes para a mineralização dos parabenos e fenoxietanol, obtendo-se uma mineralização de até 99,52% dos compostos orgânicos, no tempo total de eletrólise (420 min). Os resultados obtidos reforçam a ideia de que os anodos de diamante dopado com boro são a melhor opção em relação a efluentes contendo alta concentração de carbono orgânico.

As taxas de remoção de todos os processos foram bem descritas por um modelo cinético de *pseudo*- primeira ordem, porém com duas regiões cinéticas, devido à reatividade dos intermediários formados. Essas duas regiões cinéticas são encontradas com mais nitidez nos processos que utilizam o eletrodo do tipo MOM, devido às reações parasitas durante a eletrólise. No caso das eletrólises utilizando-se o eletrodo DDB quase não se observou esse comportamento. Entretanto, em ambos os casos a mudança na cinética quando 80% dos parabenos foram removidos. O mesmo acontece na remoção do carbono orgânico.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Visto que este conservante industrial pode trazer um grande impacto ambiental e à saúde quando mal utilizado ou removido do efluente, possuindo parabenos e fenoxietanol em sua composição, e tendo como base os resultados deste trabalho, assim como os relatados na literatura, é de extrema importância que essas investigações continuem estudando outros processos e acoplamentos para a eliminação de contaminantes pouco conhecidos.

Outros temas para investigações futuras seriam: a) Acoplamento de radiação ultravioleta ao processo eletroquímico utilizando eletrodo do tipo DDB; b) Acoplamento de ultrassom nos processos eletroquímicos utilizados, uma junção de processos muito estudada; c) Testes com concentrações menores na escala de $\mu\text{g L}^{-1}$, com o intuito de se avaliar a eficiência do processo com baixas concentrações de contaminantes; d) Desenvolvimento de um reator para testes piloto, com o intuito de se estudar o comportamento do processo com o aumento de escala, uma vez que pode existir um fator limitante como o transporte de massa; e) Estudo com efluentes reais de indústrias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAUJO, Selma Maria. **Introdução às Ciências do Ambiente para Engenharia – Ecosfera Tecnosfera**. Universidade Federal da Paraíba. Centro de Ciências e Tecnologia. Área de Engenharia Sanitária e Ambiental. Total de páginas 163. 1997.
2. ZHOU, J. L.; ZHANG, Z. L.; BANKS, E.; GROVER, D.; JIANG, J. Q. Pharmaceutical residues in wastewater treatment Works effluents and their impact on receiving river water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 655-661, 2009.
3. BALAKRISHNA, K.; RATH, A.; PRAVEENKUMARREDDY, Y.; GURUGE, K. S.; SUBEDI, S. A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 137, p. 113-120, 2017.
4. **The water Cycle** By Steve Graham, Claire Parkinson and Mous Chahine. Disponível em:
<https://earthobservatory.nasa.gov/Features/Water/page1.php>. Acessado em: 26/04/2018.
5. Gleick, P. H. Water resources. **Encyclopedia of Climate and Weather**. ed. by S. H. Schneider, Oxford University Press, New York, vol. 2, p.817-823, 1996
6. RIGOTTO, R. M.; ALIÓ, M. A. Indústria, Ambiente e Saúde: Licenciamento Ambiental na Europa e Brasil. **Revista de Geografia da UFC**. Ano 02, n. 4, p.77-86, 2003.
7. SOUSA, D. V. O conceito de impacto ambiental no quadro do conceito de sustentabilidade. **Caminhos de Geografia**. Uberlândia, v. 6, n. 19, p.126-129, 2006.
8. SODRÉ, F. F.; MONTAGNER, C. C.; LOCATELLI, M. A.; JARDIM, W. F. Ocorrência de interferentes endócrinos e farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.** v. 2, n. 2, p. 187-196, 2007.

9. KIM, S.; AGA, D.; Potential ecological and human health impacts of antibiotics and antibiotics-resistant bacteria from wastewater treatment plants. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B.** 10:8, p. 559-573, 2007.
10. SUI, Q.; CAO, X.; LU, S.; ZHAO, W.; QIU, Z.; YU, G. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: a Review. **Emerging Contaminants.** v. 1, p.14-24. 2015.
11. SANDERSON, H.; THOMSEN, M. Comparative analysis of pharmaceuticals versus industrial chemicals acute aquatic toxicity classification according to the United Nations classification system for chemicals. Assessment of the (Q)SAR predictability of pharmaceuticals acute aquatic toxicity and their predominant acute toxic mode-of-action. **Toxicology Letters.** v. 187, p. 84-93, 2009.
12. BALBINO, E. C.; BALBINO, M. L. C. Ambiental – O descarte de medicamentos no Brasil: Um olhar socioeconômico e ambiental do lixo farmacêutico. **Âmbito Jurídico.** Rio Grande, XIV, n. 86, mar 2011.
Disponível em:
http://www.ambitojuridico.com.br/site/index.php?artigo_id=9187&n_link=revista_artigos_leitura. Acessado em: 28/04/2018.
13. SCHALCH, V.; LEITE, W. C. A.; JÚNIOR, J. L. F.; CASTRO, M. C. A. **A. Gestão e Gerenciamento de Resíduos Sólidos.** Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento. 93 páginas, 2002.
14. U.S Food and Drug Administration. Environmental Impact Assessments (EIA's) for Veterinary Medicinal Products (VMP's) – Phase 1. **Guidance for Industry #89.** March 7, 2001.
15. Brasil. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. **Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos** – 2016. Brasília: SNSA/MCIDADES, p. 220, 2018.

16. Nova Portaria de Potabilidade de Água: Busca de consenso para viabilizar a melhoria da qualidade de água potável distribuída no Brasil. **Revista DAE – SABESP**. Nº 189, 2012.
17. KLAUS, K. Antibiotics in the aquatic environment – A Review – Part I. **Chemosphere**. n. 75, p. 417-434, 2009.
18. BŁEDZKA, D.; GROMADZINSKA, J.; WASOWICZ, W. Parabens. From environmental studies to human health, **Environ. Int.** v. 67, p. 27–42, 2014.
19. Mapric Green Tech Company. Catálogo de produtos: Phenonip + Parabenos. Disponível em:
<https://mapric.com.br/produtos.php?idioma=br&letra=p&listagem=nomebr&pagina=1>. Acesso em: 20/01/2019.
20. WROBÉL, A.; GREGORASZCZUK, E.Ĺ. Effects of single and repeated in vitro exposure of three forms of parabens, methyl-, butyl- and propylparabens on the proliferation and estradiol secretion in MCF-7 and MCF-10A cells. **Pharmacological Reports**, v. 65, n.2, p. 484-493, 2013.
21. GIULIVO, M.; ALDA, M. L.; CAPRI, E.; DAMIÀ, B. Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review. **Environmental Research**. v. 151, p. 251-264, 2016.
22. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução de Diretoria Colegiada – RDC Nº 29, de 1 de Junho de 2012. **Lista de Substâncias de Ação Conservante permitidas para Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes**. Disponível em:
http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/3285739/RDC_29_2012_.pdf/c74fbb1a-c98b-4899-81ae-7ad9e18d807e. Acesso em: 30/05/2018.
23. JONKERS, N.; KOHLER, H. P. E.; DAMMSHAUSER, A.; GIGER, W. Mass flows of endocrine in the Glatt River during varying weather conditions. **Environmental Pollutions**, v. 157, p. 714-723, 2009.
24. GALINARO, C. A.; PEREIRA, F. M.; VIEIRA, E. M. Determination of Parabens in Surface Water from Mogi Guaçu River (São Paulo, Brazil)

Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Low Density Solvent and LC-DAD. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, p. 2205-2213, 2015.

25. RAMASWAMY, B. R.; SHANMUGAM, G.; VELU, G.; RENGARAJAN, B.; LARSSON, D. G. J. GC-MS analysis and ecotoxicological risk assessment of triclosan, carbamazepine and parabens in India rivers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p.1586-1593, 2011.
26. YAMAMOTO, H.; TAMURA, I.; HIRATA, Y.; KATO, J.; KAGOTA, K.; KATSUKI, S.; YAMAMOTO, A.; KAGAMI, Y.; TATARAZAKO, N. Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach. **Science of the Environment**, v. 410-411, p. 102-111, 2011.
27. RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. **Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution and Abatement**. [s.1.] Elsevier Science, 1997.
28. 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.
29. SHIBAMOTO, T.; YASUHARA, A.; KATAMI, T. Dioxin Formation from Waste Incineration. In: [s.1.] Springer, New York, NY, 2007. P. 1-41.
30. 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.
31. QUIROZ, M. A.; BANDALA, E. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media. In: STOYTCHIEVA, M. (Ed.). **Pesticides – Formulations, Effects, Fate**. Rijeka: InTech, 2011. p. 808.
32. FENG, X. N.; CHEN, 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, 2004.

33. 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.
34. 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
35. 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.
36. MARTINEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRE, 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.
37. ONESIOS, K. M.; YU, J. T. Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review. **Biodegradation**. 20, p. 441-466, 2009
38. BROWN, N. W.; ROBERTS, E. P. L. Eletrochemical pre-treatment of effluents containing chlorinated compounds using na adsorbent. **J. Appl. Electrochem.** 37, p. 1329-1335, 2007.
39. MUTHURAMAN, G.; MOON, S. A review on na electrochemically assisted-scrubbing process for environmental harmful pollutant's destruction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 18, p. 1540-1550, 2012.
40. RODRIGUES, M. C. **Tratamento eletrolítico de lixiviado de aterro sanitário**. 2007, 123 f., Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
41. TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 2, p. 225-241, 1991.

42. ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry. **Advances on Colloid and Interface Science**, v. 64, p. 173-251, 1996.
43. COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**. 39, p. 1857-1862, 1994.
44. MALPASS, G. R. P.; NEVES, R. S.; MONTHEO, A. J. Na comparative study of comercial and laboratory-made $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ DSA[®] electrodes: "In situ" and "ex situ" surface characterisation and organic oxidation activity. **Electrochimica Acta**. 52, p. 936-944, 2006.
45. TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochemical Acta**, v. 45, n15-16, p. 2377-2385, 2000.
46. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; SANTOS, L. S.; VIEIRA, E. M.; MOTHEO, A. J. Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl. **Enviro Chem Lett**, v. 10, p. 177-182, 2012.
47. STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; DIONÍSIO, D.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J. Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode. **Electrochimica Acta**, v. 117, p. 127-133, 2014.
48. SRINIVASAN, C.; SOMASUNDARM, N. – Bactericidal and detoxification effects of irradiation semiconductor catalyst, TiO_2 . **Current Science**. v. 85, n.10, p.1431-1438, 2003.
49. AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 –based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 520-529, 2009.
50. MILLS, A.; LE HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.108, n.1, p. 1-35. 1997.

51. QIU, J.; ZHANG, S.; ZHAO, H. Nanostructured TiO₂ photocatalysts for the determination of organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211-212, p. 381-388, 2012.
52. PANIZZA, M. Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutant. In: **Electrochemistry for the Environment**. New York, NY: Springer New York, 2010, p. 25-54.
53. CANIZARES, P.; SAEZ, C.; SANCHEZ-CARRETERO, RODRIGO, M. A. Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 11, p. 2143-2149, 2009.
54. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D.W; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. SnO₂-based materials for pesticides degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 145-151, 2010.
55. FORT, J. C.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R.; Characterization of DSA®-type coatings with nominal composition Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7)Sn_xO₂ prepared via polymeric precursor. **Electrochimica Acta**. v. 47, n. 6, p. 913-920, 2001.
56. SANTOS, T. É. S. **Estudo da eficiência de ânodos dimensionalmente estáveis de Ti/RuO₂ preparados por diferentes métodos para a degradação do pesticida carbaril**. 2011, 101 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tiradentes, Aracajú, 2011.
57. GOMES, L. **Degradação do corante têxtil alaranjado remazol 3R utilizando diferentes eletrodos**. 2009, 128 f. Tese (Doutorado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2009.
58. ROSSI, A.; ALVES, V. A.; SILVA, L. A.; OLIVEIRA, M. A.; ASSIS, D. O. S.; SANTOS, F. A.; MIRANDA, R. R. S. Electrooxidation and inhibition of the antibacterial activity of oxytetracycline hydrochloride using a RuO₂ electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 39, n. 3, p. 329-337, 2009.
59. CESTAROLLI, D. T. **Novos materiais para eletrooxidação de substratos orgânicos: investigação da oxidação do isopulegol em eletrodos de óxidos binários de rutênio e titânio ti/Ru_xTi_(1-x)O₂**. 1999. 101 f.

Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 1999.

60. BORREMANS, M.; VAN LOCO, J.; ROOS, L.; GOEYENS, L. Validation of HPLC Analysis of 2-phenoxyethanol, 1-phenoxypropan-2-ol, methyl, ethyl, propyl, butyl and benzyl 4-hydroxybenzoate (Parabens) in cosmetic products, with emphasis on decision limit and detection capability. **Chromatographia**. v. 59, n. 1/2, p. 47-2004.
61. 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.
62. OTURAN, M. A.; PIMENTEL, M.; OTURAN, N.; SIRÉS, I. Reaction sequence for the mineralization of the shorts-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 2, p. 173-182, 2008.
63. MIWA, D. W.; MALPASS, G. R. P.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes. **Water Research**. v. 40, n. 17, p. 3281-3289, 2006
64. 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.
65. AQUINO, J. M.; MIWA, D. W.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Treatment of actual effluents produced in the manufacturing of antrazine by a photo-electrolytic process. **Chemosphere**, v.172, p. 185-192, 2017.
66. AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at diferente DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2039-2045, 2009.
67. 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, 2011.
68. KARLSSON, S. A.; OBERG, G. UV-light induced mineralization of organic matter bound chlorine in Lake Bjan, Sweden – a laboratory study. **Chemosphere**, v. 53, n. 2, p. 463-469, 2003.
69. JIN, J.; EL-DIN, N. 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.
70. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.
71. CANIZARES, P.; DIAS, 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.
72. FERKOUS, H.; HEROUANI, S.; HAMDAR, 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.
73. YANG, Y.; JIAN, 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.
74. 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.

ANEXOS

Anexo 1: Cromatogramas obtidos para os processos eletroquímicos na degradação do Phenonip™, nas velocidades de varredura de 50; 75 e 100 mA cm^{-2} . Onde t_R é o tempo de remoção e t_e tempo de eletrólise.

Anexo 2: Cromatogramas obtidos para os processos eletroquímicos na degradação do Phenonip™, nas velocidades de varredura de 50; 75 e 100 mA cm^{-2} . Onde t_R é o tempo de remoção e t_e tempo de eletrólise.