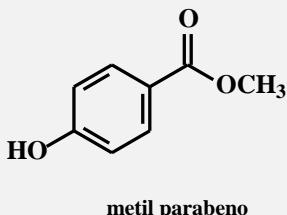


Processo Sonoelétrico Em Meio De $O_{2(g)}$ Utilizado Na Degradação Do Composto Metil Parabeno

J. R. Steter¹, M. P. Borges¹, E. F. Pimenta¹, M. V. Lanza¹, A. J. Motheo¹. (1) Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos - IQSC, Avenida Trabalhador Saocarlense, 400, centro, cep 13560-970, São Carlos – SP, Brasil, jsteter@usp.br



Methyl paraben (MP) is an organic compound largely used in food industries, pharmaceutical and especially health and personal care products. It can be found as potential pollutant in aquatic environments and it has been classified as endocrine disruptor (ED). This study deals with the MP degradation under ultrasonic cavitations conditions coupled to an electrochemical system using BDD anode, defined as sonoelétricochemical process. The degradation of methyl paraben (100 mg L⁻¹ in 0.05 mol L⁻¹ K₂SO₄ aqueous solution, pH 5.7) was investigated using a frequency of 20 KHz and 523 W of electrical power under $O_{2(g)}$ atmosphere at 30°C. Electrolyses of 120 minutes were performed using current densities in the range of 5.44; 10.8 and 21.6 mA cm⁻². Accumulation of hydrogen peroxide from •OH and •OOH radical recombination was also observed. The kinetic analysis for MP concentration decay with electrolysis time show that the reactions obey a *pseudo* first order kinetics, with k_{app} of 10⁻³/min⁻¹.

Introdução

Substâncias poluentes de águas residuais e de consumo são suspeitas de interferir na atividade hormonal de diversas espécies. Devido a esta característica, elas podem causar efeitos, tais como, feminilização de peixes e câncer em seres humanos, e, por esse motivo, são classificadas como desreguladores endócrinos (DE) [1,2]. Dentre as substâncias DE, que podem ser de origem natural ou sintética, destacam-se: compostos fenólicos, agrotóxicos, farmacos, ftalatos, parabenos, entre outros [3]. Os parabenos são uma classe de conservantes muito utilizada na indústria de produtos de higiene pessoal e cosméticos; e ao seu uso pode estar associado o aparecimento câncer de pele e de mama [4].

Assim, há necessidade de pesquisar e desenvolver processos que sejam eficazes para remoção ou oxidação dessas substâncias para emprego, principalmente, em estações de tratamento de águas e esgoto. Dentre os processos oxidativos avançados (POA) destaca-se como técnica promissora o processo eletroquímico [5], o qual pode ter sua eficiência potencializada quando acoplado ao processo sonoquímico. Neste trabalho é descrito a oxidação sonoelétrica em meio de $O_{2(g)}$ do composto metil parabeno com o uso de um anodo de diamante dopado com boro (BDD).

Materiais e Métodos

As oxidações do MP foram realizadas em um reator de vidro com um compartimento único, com temperatura controlada em 30±1 °C. Como anodo foi utilizado um eletrodo de BDD com área geométrica aparente de 9,68 cm². Uma rede de platina, com mesma área geométrica, foi utilizada como contra-eletrodo (cátodo) e um eletrodo de calomelanos saturado (ECS) como referência. As densidades de corrente estudadas (5,44; 10,8 e 21,6 mA cm⁻²) foram aplicadas com o uso de um

galvanostato Autolab (modelo PGSTAT30N). Foram utilizados volumes de 400 mL de solução de eletrólito suporte de K₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹. A reator foi acoplada uma fonte ultrassônica (XL-2020 Sonicator® Programmable Ultrasonic Liquid Processor), no qual as ondas de ultrassom foram produzidas por meio de uma ponteira de titânio (11 mm), operando a frequência de 20 KHz e máximo de potência de 550 W. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de $O_{2(g)}$ a pressão de 0,2 Kgf cm⁻².

Resultados e Discussão

As curvas de decaimento da concentração do MP em função do tempo de eletrólise, para os diferentes valores de densidade de corrente estudadas (Fig.1) evidenciam que as reações de degradação obedecem a uma cinética de *pseudo* primeira ordem, com constantes de velocidade aparente (k_{app}) da ordem de 10⁻³ min⁻¹.

A Figura 2 mostra a variação da concentração de H₂O₂ residual formado de acordo com as reações de combinação de radicais •OH (provenientes tanto do BDD quanto da sonólise da H₂O) ou pela

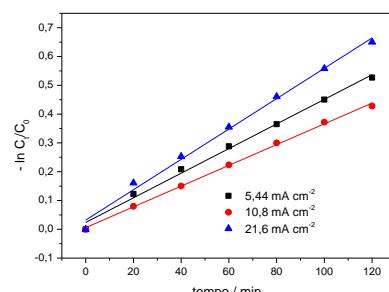


Figura 1. Decaimento da concentração normalizada do MP em função do tempo de eletrólise para o processo sonoelétrico.

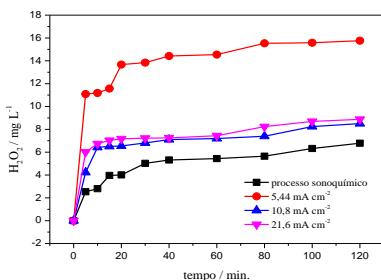


Figura 2. Variação da concentração de H_2O_2 gerado pelo processo de cavitação em função do tempo de eletrólise.

dissociação do O_2 molecular. Para a densidade de corrente de $5,44 \text{ mA cm}^{-2}$ a concentração de H_2O_2 detectada foi de aproximadamente 15 mg L^{-1} . Assim, a formação desta espécie oxidante secundária auxilia ao processo de degradação do

MP. Como podemos observar, os resultados de decaimento de concentração (Fig.1) foram mais relevantes para a densidade de corrente de $5,44$ quando comparada aos resultados obtidos para $10,8 \text{ mA cm}^{-2}$. Deve ser ressaltado que as degradações sonoelétricoquímicas realizadas nestas densidades de corrente ocorrem na região próxima à corrente limite do sistema, onde prevalece o regime de transferência de carga.

Já para o valor de densidade de corrente de $21,6 \text{ mA cm}^{-2}$, reações paralelas como desprendimento de O_2 são favorecidas e a ação da espécie oxidante H_2O_2 não contribui de forma significativa para a oxidação do contaminante.

A Tabela 1 mostra os parâmetros cinéticos k_{app} bem como dados de consumo energético e remoção de teor de carbono orgânico total para as degradações sonoelétricoquímicas do MP.

Tabela 1. Parâmetros associados à oxidação sonoelétricoquímica do MP (100 mg L^{-1}) utilizando-se anodo de BDD

j_{app} (mA cm^{-2})	k_{app} (10^{-3} min^{-1})	CE (KW h m^{-3})	TOC (%)
5,44	4,27	1,16	36,8
10,8	3,61	2,89	39,76
21,6	5,29	7,59	51,08

Conclusões

O efeito sinérgico do processo sonoelétricoquímico pode ser explicado considerando-se que a contribuição do processo sonoquímico facilita o transporte de massa do composto orgânico e dos intermediários formados até à superfície do eletrodo de BDD, bem como a formação de espécies ativas como $\cdot\text{OH}$ e H_2O_2 que podem ser gerados no seio da solução, sob condições de altas pressões e temperaturas, resultantes do processo de cavitação, que também auxiliam a degradação do poluente.

Os resultados demonstram que a remoção sonoelétricoquímica do metil parabeno é mais eficiente quando densidades de corrente com valores acima da corrente limite, porém para densidades de corrente na região da corrente limite, a presença de H_2O_2 formado potencializa o processo de degradação. Como esperado, o consumo energético e remoção do teor de carbono total (TOC) aumentam de acordo com o aumento da corrente aplicada.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento CNPq, CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro concedido a esta pesquisa.

Referências

- [1] Tyler, C. R.; Jobling, S. R.; Sumpter, J. P. *Crit. Rev. Toxicol.* (1998), 28, 319-361.
- [2] Sumpter, J. P.; Johnson, A.C. *Environ. Sci. Technol.* (2005), 39, 4321-4332.
- [3] Diamanti-Kandarakis, E.; Bourguignon, J. P.; Giudice, L. C.; Hauser, R.; Prins, G. S.; Soto, A. M.; Zoeller, R. T.; Gore, A. C. *Endocr. Rev.* (2009), 30, 293-342.
- [4] Soni, M. G.; Carabin, I. G.; Burdock, G. A. *Food Chem. Toxicol.* (2005), 43, 985-1015.
- [5] Louhichi, B.; Ahmadi, M.; Bensalah, N.; Gadri, A.; Rodrigo, M. A. *J. Hazard. Mater.* (2008), 158, 430-437.