



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA



**DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE SISTEMAS MICELARES CONTENDO
METILPARABENO**

Autor: **Livia Rocha da Silva**; N° USP: 10348104

Orientador: Prof. Dr Artur de Jesus Motheo

São Carlos
2023

LIVIA ROCHA DA SILVA

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE SISTEMAS MICELARES CONTENDO
METILPARABENO

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São
Paulo como requisito parcial para
obtenção do grau de Bacharel em
Química

São Carlos
2023

Agradecimentos

Primeiramente a Deus por me permitir chegar até aqui, este momento tão especial. Sem Ele não conseguiria passar por tantos desafios, tantos momentos difíceis e tantas vitórias! É tudo para honra e glória do nome Dele.

Ao meu esposo, a pessoa que está mais presente nessa caminhada, sendo meu companheiro, meu melhor amigo, meu conselheiro e apoio a todo momento. Ter você nessa caminhada foi fundamental!

Aos meus pais que tanto me incentivaram e se sacrificaram para possibilitar aos seus filhos oportunidades que eles não tiveram, mesmo com nossas condições econômicas muitas vezes limitadas.

Aos meus amigos que tanto me incentivaram, torceram e oraram por mim, por compartilharem comigo tantos momentos durante a graduação. Tudo seria mais pesado sem vocês.

Aos meus professores, pelo ensino e apoio que sempre nos ofereceram. Em especial ao professor Artur Motheo por tantos ensinamentos e orientações desde o meu primeiro semestre de graduação, pela compreensão e empatia ímpar. Admiro o profissional que o senhor é! Muitíssimo obrigada!

Ao CNPq e a FAPESP por todo apoio financeiro durante as pesquisas que nos possibilitaram fazer ciência com mais qualidade e tecnologia.

A toda equipe profissional que possibilitou tratamentos e atendimentos que me fez conseguir chegar a conclusão de minhas atividades, ser uma pessoa melhor e lidar com todas as situações da vida de forma emocionalmente mais saudável. A ajuda de todos vocês foi e é imprescindível.

Por fim, a todas as pessoas que de alguma forma marcaram minha trajetória e contribuíram para que este momento chegasse, o meu muito obrigada!

Sumário

Resumo	5
Abstract	6
1. Introdução	8
1.2 Desreguladores endócrinos	11
1.3 Parabenos	14
1.4 Tensoativos e formação de micelas	16
1.5 Eletrólise aplicada ao tratamento de efluentes	20
2. Objetivos	23
3. Experimental	23
3.1 Simulação do efluente	23
3.2 Determinação da concentração micelar crítica (CMC) dos tensoativos	24
3.3 Degradação dos sistemas micelares	24
3.4 Análise de eficiência de mineralização do sistema	25
4. Resultados e discussão	25
4.1 Determinação da concentração micelar crítica (CMC)	25
4.1.1 Determinação da concentração micelar crítica – SDS e CTAB em H ₂ O	26
4.2 Cinética de degradação e análise de MeP.	32
5. Conclusão	39
Referências	40

Resumo

Este trabalho aborda a oxidação eletroquímica do contaminante-alvo metilparabeno (MeP) na presença de surfactantes, empregando ânodo de diamante dopado com boro (DDB) sob densidades de corrente previamente estabelecidas na concentração do CMC do sistema. Selecionou-se para análise um tensoativo catiônico, CTAB, e outro aniônico, SDS, variando as densidades de corrente, com concentração no CMC, a fim de verificar a cinética das reações de remoção e os seus efeitos, bem como o percentual de eliminação do poluente e conseqüentemente, o valor de carbono orgânico total (COT). A determinação da concentração micelar crítica (CMC), foi realizada através da técnica de condutimetria, por meio da variação da condutância em função da concentração do tensoativo em solução, de modo que foram observados os efeitos da incorporação de íons no meio, vindos tanto do eletrólito suporte quanto do MeP. Quanto à degradação, a mineralização completa do sistema MeP+surfactantes foi alcançada em 2h, ao aplicar 45 mA.cm^{-2} , decorrente do aumento da carga orgânica no sistema e a geração de radicais persulfato em densidades superiores a 15 mA.cm^{-2} . No entanto, destaca-se que o tensoativo catiônico apresentou valores melhores na cinética e na remoção de MeP, em comparação ao SDS. Nota-se que o CTAB interagiu mais com a forma iônica do poluente, em comparação ao outro surfactante.

Palavras-chave: surfactante, metilparabeno, CMC, oxidação, remoção, DDB

Abstract

This work addresses the electrochemical oxidation of the target contaminant methylparaben (MeP) in the presence of surfactants, using boron-doped diamond anode (DDB) under previously established current densities at the CMC concentration of the system. A cationic surfactant, CTAB, and an anionic one, SDS, were selected for analysis, varying the current densities, with concentration in the CMC, in order to verify the kinetics of the removal reactions and their effects, as well as the percentage of elimination of the pollutant and, consequently, the total organic carbon (TOC) value. The determination of the critical micellar concentration (CMC) was carried out using the conductimetry technique, through the variation of the conductance as a function of the concentration of the surfactant in solution, so that the effects of the incorporation of ions in the medium, coming both from the supporting electrolyte and MeP. As for degradation, the complete mineralization of the MeP+surfactant system was achieved in 2h, when applying 45 mA.cm^{-2} , due to the increase in the organic load in the system and the generation of persulfate radicals at densities greater than 15 mA.cm^{-2} . However, it is noteworthy that the cationic surfactant showed better values in kinetics and removal of MeP, compared to SDS. It is noted that CTAB interacted more with the ionic form of the pollutant, compared to the other surfactant.

Keywords: surfactant, methylparaben, CMC, oxidation, removal, DDB

Lista de figuras

Figura 1: Espuma cobrindo as águas do rio Tietê em Salto, SP, em 10/07/2022.	11
Figura 2: Representação geográfica da localização de contaminantes emergentes presentes em esgotos, águas superficiais e subterrâneas e águas tratadas.	13
Figura 3: Fórmula estrutural do metilparabeno.....	15
Figura 4: Constatação da presença de parabenos em produtos de maquiagem.	16
Figura 5: Representação da estrutura micelar.....	18
Figura 6: Imagem da montagem experimental utilizada nos experimentos de degradação eletroquímica, com um reator utilizando ânodos de DDB.....	26
Figura 7: Determinação da CMC do SDS em meio aquoso. CMC experimental equivalente a 8,8 mmol L ⁻¹	28
Figura 8: Determinação da CMC do SDS em meio aquoso. CMC experimental equivalente a 8,8 mmol L ⁻¹	28
Figura 9: Determinação do CMC do sistema na presença do eletrólito NaHCO ₃ (500 ppm). CMC experimental equivalente a 1,59 mmol L ⁻¹	30
Figura 10: Determinação do CMC do sistema na presença do eletrólito NaHCO ₃ (500 ppm). CMC experimental equivalente a 0,96 mmol L ⁻¹	30
Figura 11: Determinação do CMC na presença de NaHCO ₃ e do poluente MeP (200 ppm) e SDS. CMC experimental equivalente a 1,45 mmol L ⁻¹	31
Figura 12: Determinação do CMC na presença de NaHCO ₃ e do poluente MeP (200 ppm) e CTAB. CMC experimental equivalente a 0,907 mmol L ⁻¹	31
Figura 13: Cinética da reação de degradação no CMC do SDS nas três densidades de corrente estudadas (15,30 e 45 mA.cm ⁻²).	33
Figura 14: Cinética de degradação do tensoativo catiônico (CTAB), a 45 mA.cm ⁻² , sendo $k = 5,41 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, na concentração do CMC.	34
Figura 15: Eliminação do COT dos sistemas contendo MeP + SDS e MeP + CTAB.	37
Figura 16: Espectros de absorvância durante a eletrólise de SDS: comparação ao final de 2h com densidade de corrente de 45 mA cm ⁻²	38
Figura 17: Espectros de absorvância durante a eletrólise de SDS: comparação ao final de 2h com densidade de corrente de 45 mA cm ⁻²	38

1. Introdução

A água é a substância em maior quantidade no planeta dividida em três estados físicos diferentes, sólido, líquido e gasoso, em diversos locais como ar, subsolo, lagos, rios, oceanos e geleiras. No entanto, os oceanos contêm cerca de 96% do total disponível no planeta, o que ao ser considerado juntamente com águas subterrâneas salgadas resulta em 98% de água indisponível para ser diretamente utilizada. O restante é constituído por água doce, porém cerca de 70% estão concentrados em geleiras e na atmosfera, de modo que apenas 30% desse total está acessível para consumo. Desta maneira, observa-se que é desta água que há o uso e retirada para outras atividades, como agricultura e na indústria de forma geral, além de ser a mais propícia a sofrer com o desperdício e a poluição [1].

Sabe-se que a água é o solvente universal do planeta, devido a sua elevada eficiência uma vez que esta possui características que permitem sua interação com diversos compostos, incluindo aqueles que podem provocar contaminação em seus corpos hídricos. É importante ressaltar que, ao considerar que a vida foi originada na água, há uma dependência e associação direta de organismos terrestres com a água, uma vez que o estabelecimento de civilizações comumente originava-se ao redor de recursos hídricos. Além disso, nota-se que o peso corporal humano é composto por cerca de 70% desta substância, visto que permeia reações como a manutenção de atividades vitais e regulação da temperatura do corpo, reposição de perda de fluidos como saliva, sudorese, entre outros, por isso a necessidade de ingestão de uma quantidade considerável de água ao dia, já nas plantas pode atingir até 90% e em alguns organismos aquáticos atinge 98% [1].

A poluição pode ser definida como uma modificação que é passível de degradar um ecossistema através de compostos resultantes de atividades humanas, os quais são inseridos ou removidos, de forma direta ou indireta, ocasionando efeitos deletérios aos organismos vivos e riscos à vida humana. Pode-se classificar a poluição do meio ambiente como sendo aquela que apresenta mistura complexas, o que promove efeitos tóxicos diversos daqueles já apontados para as substâncias isoladas, esse fenômeno é denominado como “efeito combinado”, uma vez que provém da interação de moléculas de ações diferentes ou até mesma ação, culminando em respostas aditivas, antagonistas ou sinérgicas. É importante ressaltar que a poluição interfere nas características físico-químicas dos corpos hídricos, assim como devasta a comunidade

aquática presente, o que compromete a cadeia alimentar, bem como a falta de monitoramento e tratamento adequados são fatores agravantes à essa questão ambiental [2].

Salienta-se que a interação da água dos corpos d'água com os poluentes propicia o seu carreamento para o interior de seus leitos, o que demonstra o possível efeito maléfico aos recursos hídricos para o consumo humano, conforme ocorre as associações entre os compostos químicos. É importante destacar a maior proporção populacional está ligada com um maior volume de substâncias tóxicas no decorrer do curso. Além disso, destaca-se que o período de estiagem agrava a poluição dos rios, visto que a diminuição da quantidade de água também implica na diminuição da diluição dos rios, bem como se as margens do rio se encontram poluídas, com agrotóxicos, lixos, entre outros agentes, estas substâncias podem ser arrastadas para o interior deste quando houver chuva, elevando o nível de contaminação nos recursos hídricos.

Há diferentes tipos de poluição que representam uma ameaça real à qualidade da água, da saúde humana e do meio ambiente de modo geral. Dentre os tipos de contaminação há a de produtos químicos tóxicos, tais como metais pesados, nitratos, pesticidas, produtos orgânicos, os quais contaminam o lençol freático, além de serem ligados ao desenvolvimento de diversas doenças, são empregados em indústrias e despejados diversas vezes sem o devido tratamento diretamente nos rios. Esses poluentes podem se concentrar nos tecidos de peixes e crustáceos e conseqüentemente, podem ser ingeridos por humanos, já que fazem parte da cadeia alimentar e/ou podem depositar-se no fundo do rio. É importante salientar que a poluição química possui elevado grau de dificuldade em sua descontaminação, visto que o processo apresenta um custo elevado, pode ser feito de forma demorada e com uma porcentagem moderada de remoção apenas, dependendo do contaminante em questão e como ele está presente no meio aquoso [2].

Além disso, há poluição térmica, a qual é originada pela água empregada em processos de refrigeração de diversos locais como usinas de energia, ao passo que também provoca a diminuição da sustentabilidade dos corpos hídricos, pois torna o gás oxigênio menos solúvel na água, aumenta a velocidade de reações de outros poluentes, bem como afeta a reprodução de determinadas espécies.

A poluição biológica das águas consiste na presença de organismos patogênicos, vírus, vermes, bactérias e protozoários, assim como detritos orgânicos, advindos de

esgotos domésticos e industriais, podendo atingir águas de poços, nascentes e infiltrar-se no solo, o que ocasiona a transmissão de doenças aos humanos e animais, além de promover um processo de eutrofização na água.

Já a poluição sedimentar é decorrente do acúmulo de partículas em suspensão provenientes de detritos que possuem contaminantes químicos e biológicos, o que promove o impedimento da entrada de luminosidade nos corpos d'água e consequentemente, interfere no processo de fotossíntese de alguns organismos e a visualização da comida pelos animais presentes no meio. E por fim, a poluição do tipo radioativa acontece devido aos resíduos radioativos lançados no ar e no solo gerados por processos nucleares advindos de usinas nucleares e hospitais.

É inegável que a contaminação do solo é um fator muito importante a ser considerado no que tange ao meio ambiente, visto que seu impacto pode abranger e comprometer a biota, corpos d'água e águas subterrâneas, o que torna estas impróprias para o consumo. Deste modo, para realizar a remoção dos contaminantes são necessárias diferentes técnicas eficazes e assim evitar o espalhamento dos poluentes. Há diversos tipos de poluentes químicos lançados no meio ambiente, tais como substâncias organocloradas, herbicidas, parabenos, entre outros [3].

A lavagem de solo é um dos processos empregados no tratamento de contaminantes químicos, de modo que consiste na utilização de extratores presentes em soluções aquosas, como tensoativos, ácidos, compostos orgânicos, etc., com a finalidade de retirar os agentes poluentes do solo. Desta maneira, este é misturado com a água que possui as substâncias removedoras em um processo de extração agitada, a fim de que as partículas do solo sejam assentadas e a solução possa ser separada para um destino ou descarte correto [4–6].

Observa-se que a contaminação de sistemas aquáticos e do solo por diferentes compostos orgânicos é uma questão prioritária de saúde pública, visto que o tratamento comumente empregado para a remoção dessas substâncias não é suficiente para conter a contaminação dos corpos d'água. Deste modo, nota-se que essa ineficácia está associada à baixa taxa de degradação dos contaminantes, o que permite sua permanência no meio, bem como, gerar efeitos adversos à biota que está inserida na mesma área. Diante disso, a degradação dos mananciais, decorrentes tanto por efluentes industriais quanto pelo deflúvio superficial agrícola, é uma questão altamente relevante [4].

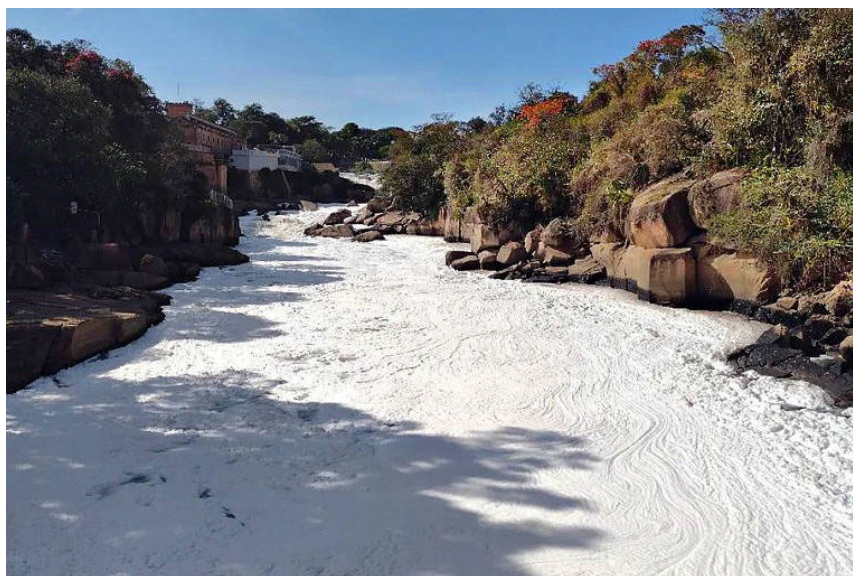


Figura 1: Espuma cobrindo as águas do rio Tietê em Salto, SP, em 10/07/2022.

Nota-se que os efluentes domésticos e industriais são constituídos de diferentes espécies de desreguladores endócrinos, oriundos de diversos produtos utilizados no cotidiano da população, tais como solventes, defensivos agrícolas, fármacos, cosméticos, tintas, etc. Dentre os compostos orgânicos com ação desreguladora endócrina destaca-se substâncias classificadas como defensivos agrícolas, por exemplo atrazina e alaclor, e componentes de produtos cosméticos, dentre os quais salienta-se os parabenos [7-8].

Ambos os grupos de substâncias mencionadas são decorrentes tanto de matérias-primas quanto dos processos industriais propriamente ditos, de modo que a atividade interferente no meio está atrelada tanto à concentração quanto ao volume de resíduos descartados. É importante evidenciar que as principais substâncias utilizadas comercialmente são de natureza orgânica sintética com elevada atividade biológica, de modo que algumas destas apresentam toxicidade e podem atuar como agentes mutagênicos e/ou carcinogênicos, como é o caso dos defensivos agrícolas [7]. Na **Fig. 1** há um exemplo de contaminação por espuma, portanto, por significativa concentração de tensoativos no meio.

1.2 Desreguladores endócrinos

Os desreguladores endócrinos (EDCs) são substâncias capazes de interferir nos processos controlados por hormônios em seres vivos. Há, de modo geral, duas maneiras de atuação de um desregulador endócrino: por meio de ação direta em um complexo de proteínas receptoras de hormônios ou através da interferência em uma proteína

específica que controla o transporte de hormônios. Como consequência a estes compostos, efeitos adversos, tais como, problemas de fertilidade, diminuição na eclosão de ovos, deformidades no nascimento, anomalias metabólicas e/ou comportamentais, entre outros, podem ser observados na fauna em geral. No caso dos seres humanos, os quais encontram-se no topo da cadeia alimentar, os impactos são observados na infertilidade masculina, bem como aumento de câncer de mama, de próstata e de testículos, além de endometriose também [9].

Salienta-se que diversos compostos desreguladores são descartados regularmente no esgoto e não sofrem remoção integral nas estações de tratamento. Deste modo, os sistemas aquáticos que também recebem essas substâncias continuamente podem ser usados como suprimento de água potável, o que coloca em risco a saúde de milhares de pessoas, visto que os processos convencionais de tratamento de água não promovem a remoção destes poluentes. Deste modo, ao considerar a ampla utilização de substâncias que geram disfunções hormonais, esforços cada vez maiores devem ser feitos para o desenvolvimento de tecnologias alternativas e efetivas no processo de remoção destes compostos do meio ambiente, ao passo que é imprescindível que haja a conscientização da sociedade em diminuir o uso de produtos que contém EDCs [9].

Na **Fig. 2**, é possível observar a identificação da distribuição de pelo menos um contaminante emergente que pode alterar as funções endócrinas do organismo, conforme relatado por *Montagner C. C.* Deste modo, pode-se perceber que diferentes classes de compostos em determinadas matrizes ambientais estiveram presentes em pelo menos 11 dos 26 estados brasileiros, assim como no Distrito Federal também. É possível salientar que foi averiguado que a região sudeste demonstrou produzir o maior número de estudos relacionados com as matrizes em questão, (62%), seguido do Sul (16%) e Centro-Oeste (13%), sendo que as áreas mais urbanizadas e/ou demasiadamente industrializadas foram o foco das pesquisas em questão, o que demonstra o impacto da ação antrópica por meio dos compostos contaminantes. Destaca-se que o Centro-oeste foi responsável por reportar o maior número de estudos englobando pesticidas em águas subterrâneas, o que expõe a dispersão dos interferentes endócrinos e a elucidação dos cenários mais alarmantes, pois estas substâncias abrangem milhares de tipos de moléculas, as quais requerem priorização e

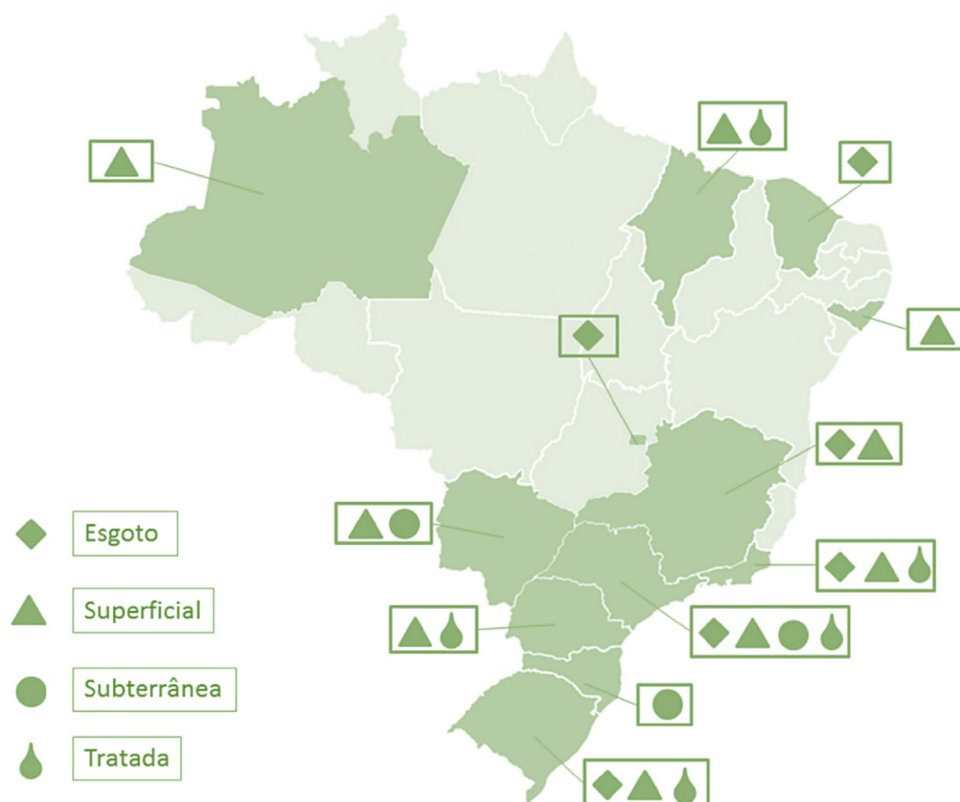


Figura 2: Representação geográfica da localização de contaminantes emergentes presentes em esgotos, águas superficiais e subterrâneas e águas tratadas [9].

pesquisa adequada. Dentre os compostos encontrados nesses locais pode-se citar: bisfenol A, fármacos, estrógenos, alquifenóis, pesticidas, parabenos [9].

Pode ser observado que os processos convencionais de tratamento dos compostos, tanto em estações de tratamento de esgoto (ETE) quanto de água (ETA), não apresentam eficácia na eliminação de diversos contaminantes orgânicos. Isso se deve a necessidade de tratamentos mais específicos decorrentes na natureza de cada contaminante. Nota-se que a adsorção ao material particulado em suspensão é beneficiada pelo caráter hidrofóbico, portanto, técnicas como sedimentação e floculação podem promover sua remoção. Contudo, foi observado que diversos outros componentes tóxicos persistem e são lançados nos efluentes finais, o que indiretamente acaba atingindo a população que consome água parcialmente tratada de mananciais já contaminados.

Foi evidenciado que estes métodos convencionais propiciam cerca de 25% da remoção da quantidade da maior parte dos interferentes endócrinos e embora haja uma etapa de cloração em muitos tratamentos, há o risco de que ocorra reação entre os

compostos presentes no meio hídrico e formar diversos subprodutos que possuem um potencial mais tóxico que as próprias moléculas originais [9].

Nota-se que a principal fonte de contaminação das substâncias citadas anteriormente são os oriundos de uso industrial. Deste modo, há uma regulamentação que padroniza a quantidade máxima de emissão de poluentes nos efluentes (CONAMA 430/2011), contudo, esta é específica apenas para valores máximos permitidos para determinados solventes orgânicos, metais e óleos, bem como parâmetros físico-químicos, ao passo que dá abertura para outros compostos tóxicos sejam lançados de forma discriminada. Desta maneira, o único modo de atenuação é a diluição, o que não necessariamente diminui os potenciais impactos de diversos contaminantes, ou seja, estes podem ainda ser detectados nos corpos d'água em quantidades suficientes para promover efeitos negativos nos organismos que entrem em contato com ele [9].

1.3 Parabenos

A água, por ser um transportador de poluentes, constitui um meio de contaminação de todo o tipo de solos, nos quais os parabenos estão presentes em maior ou menor concentração. Deste modo, a disseminação de metilparabeno, encontra-se principalmente possibilitada pela ação antrópica, porém o ambiente também constitui um meio de dispersão destas moléculas. Devido a esta persistência no contexto ambiental, é necessário que haja sua degradação, a fim de que a substância não seja tão facilmente propagada afetando os corpos aquáticos e a sociedade de forma direta e/ou indireta [10].

Nota-se que alguns compostos podem ser degradados por meio de fotólise, ação de microrganismos ou por vias químicas. Contudo, moléculas com baixa taxa de degradação podem não sofrer este processo, o que ocasiona sua permanência no meio. Deste modo, se faz imperativo uma nova concepção em tratamentos de poluentes mais específica e eficaz para os compostos em questão. Dentre essas moléculas contaminantes pode-se citar o metilparabeno, as quais necessitam de uma degradação que gere menos danos ao meio aquático e terrestre, e que seja efetiva sua reprodutibilidade.

O metilparabeno é encontrado tanto na água quanto no solo. É pertencente à família de ésteres do ácido p-hidroxibenzóico, os quais distinguem-se entre si pelo comprimento e ramificação da cadeia lateral alquílica e ocorrem a partir da esterificação deste ácido na presença de álcool em um meio acidificado. Possui função conservante,

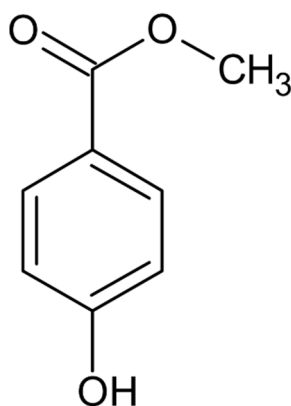


Figura 3: Fórmula estrutural do metilparabeno.

ação antimicrobiana contra fungos e bactérias, bem como é amplamente empregado em indústrias farmacêuticas, de cosméticos e de alimentos. No entanto, muitos estudos fizeram relatos sobre a capacidade de alteração endócrina dos parabenos. Além disso, essa molécula poluente contribui para a contaminação da biosfera, visto que incorporada em cadeias tróficas devido à bioacumulação, sendo ambientalmente persistente e bioativa. Sua estrutura molecular pode ser demonstrada na **Fig. 3** [10].

Nota-se que dentre os parabenos existentes o metilparabeno é o que mais apresenta pontos positivos para um conservante eficiente, visto que exibe um vasto espectro de ação antimicrobiana, além de não apresentar coloração ou odor e possuir estabilidade em uma grande faixa de pH, bem como apresenta resistência em água quente ou fria. Observa-se que atualmente este composto está presente em milhares de formulações entre produtos empregados no cabelo, pele, couro cabeludo, mucosas e lábios, produtos alimentícios, entre outros. A **Fig. 4** exemplifica uma marca de cosméticos de beleza que emprega os parabenos em sua composição. Contudo, é importante ressaltar que dentre os parabenos, o metilparabeno é o que mais apresenta penetração na pele, conforme relatos de estudos [11].

Com o passar dos anos os parabenos foram considerados poluentes emergentes, repetidamente detectados em esgotos, efluentes das estações de tratamento e águas superficiais. No entanto, salienta-se que, diversos estudos relataram a observação destas substâncias em tecidos tumorais e com atividade estrogênica em algum grau. Diante disso, o Japão em 2008 decretou que a concentração máxima em produtos cosméticos estivesse dentro de 1%, ao passo que a União Europeia em 2009 determinou o emprego dos parabenos em até 0,8% ao total e de forma individual até 0,4%.

#BemBasiquinha - PALETA DE SOMBRAS - 6 g
De textura especialmente aveludada, o sexteto #BemBasiquinha foi desenvolvido com partículas ultrafinas e pigmentos micronizados, que promovem excelente fixação e intensidade de cor.

Modo de usar: aplicar com um pincel sobre as pálpebras. Uso externo.

Contém: Talc, Paraffinum Liquidum, Zinc Stearate, Polymethyl Methacrylate, Phenoxyethanol, Butylparaben, Methylparaben, Propylparaben, Ethylparaben, Isobutylparaben, Parfum, Amyl Cinnamal, Limonene, Hexyl Cinnamal, Linalool. Pode conter: Magnesium Carbonate, Mica (CI77019), CI77891, CI77266, CI77491, CI77492, CI77499, CI15850.

Advertência: não aplicar sobre a pele irritada ou com lesões. Em caso de sensibilização, suspender o uso e procurar orientação médica.

Contraindicação: alergia ou sensibilidade aos componentes da fórmula.
Manter a embalagem bem fechada, em lugar seco, ao abrigo da luz solar direta e longe do calor excessivo. Produto frágil, evite quedas.
Manter fora do alcance de crianças.
PRODUTO NÃO TESTADO EM ANIMAIS.

Fabricado por Garnet Ind. Com. de Perf. e Cosméticos Ltda.
Rua Novo México, 16 - São Paulo - SP - CEP 04340-030
CNPJ. 68.133.016/0001-06 - Indústria Brasileira
AFE/MS: 2.02044-2 - Processo ANVISA nº 25351.722595/2018-36
Ref.: 71701
sac@payot.com.br - SAC (0800) 16-4711 - www.payot.com.br




Figura 4: Constatação da presença de parabenos em produtos de maquiagem.

Estudos demonstram que os parabenos exibem um elevado potencial de formação de compostos oxidantes na pele, cabelo etc., além de também produzirem hidroquinonas e 1,4-benzoquinonas, as quais produzem glutatonas, conjugados de hidroquinonas, e as glutatonas tri-substituídas e geração de peróxidos de hidrogênio. Isso decorre de alguns fatores, tais como a presença de luminosidade e existência de oxigênio singlete no sistema. Foram feitos estudos sobre a produção de compostos com elevado potencial oxidante ocasionado pela presença de luz, oxigênio singlete, água e parabenos, de modo que o $^1\text{O}_2$ pode ser originado na pele e juntamente com a água presente nos fios de cabelo, luminosidade proveniente do ambiente e adsorção do parabeno pelos fios de cabelo através do xampu empregado há condições propícias para a produção do oxidante, o qual podem danificar a estrutura capilar [11]. Além disso, estudos feitos com orelhas de porco, demonstraram que houve uma determinada absorção de parabenos pela pele humana, bem como estas substâncias eram passíveis de sofrer hidrólise durante esse processo. Outros estudos publicados expuseram que, ao comparar o metil, etil, propil e butilparabeno, o composto que mais adentrava o tecido cutâneo foi o metilparabeno [12].

1.4 Tensoativos e formação de micelas

Os tensoativos são moléculas anfifílicas caracterizadas por possuírem ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica, as quais dinamicamente associam-se de modo espontâneo em solução aquosa a partir de uma determinada concentração,

denominada, portanto, de concentração micelar crítica (CMC) [13]. Salienta-se que abaixo da CMC, o surfactante encontra-se predominantemente na forma de monômeros e essa propriedade está relacionada com o tamanho da cadeia do hidrocarboneto tensoativo, bem como das condições do meio (temperatura, concentração iônica, contra-íons, etc.), ao passo que acima dessa quantidade, formam-se grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, com cerca de 60 a 100 moléculas do tensoativo, os quais são denominados de micelas. Esses sistemas são gerados a partir de monômeros envolvendo um equilíbrio dinâmico que é governado pelo balanço entre os grupos hidrofílicos. Além disso, salienta-se que as micelas são dinamicamente estáveis em seu sistema de agregação, uma vez que sua energia livre de formação é negativa, bem como também se destaca que há estabilidade termodinâmica e facilidade de reprodução destas [13].

A quantidade mínima de trabalho para gerar a interface é denominada energia interfacial livre quando a tensão superficial entre as duas fases é estabelecida. Os surfactantes, moléculas orgânicas, possuem a capacidade de adsorver moléculas tensoativas em interfaces (limite entre duas fases imiscíveis), as quais provocam uma redução da energia livre do sistema. No entanto, em solução quando as interfaces estão saturadas a diminuição da energia tende a continuar através de outro processo: produção de micelas, ocorrendo um rearranjo conformacional e a, conseqüente, geração de agregados, os quais adotam a forma esférica [13].

Comumente, em solução aquosa, as esferas estão com suas caudas hidrofóbicas voltadas para o seu interior ou com seus grupos hidrofílicos nesta conformação, ou ainda assim, de forma carregadas, com estes voltados para fora. Deste modo, determinar a concentração a partir da qual inicia a formação de agregados coloidais é primordial, uma vez que as micelas podem ser empregadas como catalisadores ou inibidores no estudo cinético de reações químicas, em operações industriais e em estudos de interações termodinâmicas. Salienta-se que, cada agregado micelar é constituído por determinado número de moléculas de tensoativo, denominado como número de agregação, que define comumente o tamanho e a geometria do sistema de micelas. Estas podem participar de numerosas reações nas quais a solubilização de ou mais reagentes pouco solúveis na micela acarreta uma considerável mudança na cinética reacional. Salienta-se que a quantidade de soluto solubilizada é diretamente proporcional à concentração do tensoativo, desde que a concentração deste seja igual

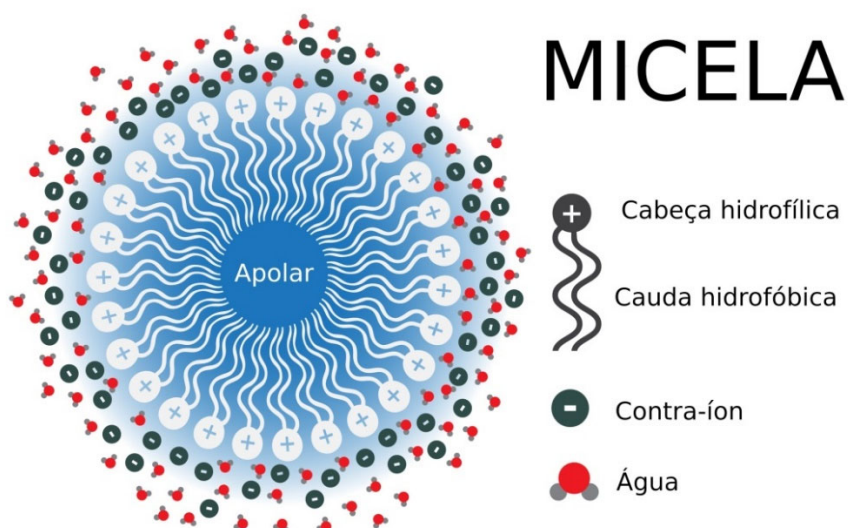


Figura 5: Representação da estrutura micelar.[14]

ou superior à CMC (concentração micelar crítica). A conformação micelar gerada possui o grupo da região hidrofílica direcionado para o contato com a solução aquosa, originando uma superfície polar, ao passo que a cadeia linear (cauda) está em sentido oposto ao da água, formando um núcleo central apolar, como é evidenciado na **Fig. 5** [15].

É observado que a formação de micelas está associada a mudanças distintas em diferentes propriedades físicas, como viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica, capacidade de solubilização de solutos e espalhamento de luz. Da perspectiva analítica, essas estruturas organizadas apresentam uma propriedade muito relevante para os estudos, visto que possuem a capacidade de solubilizar solutos com diferentes características. Estes compostos podem interagir eletrostática e hidrofobicamente, bem como pela combinação de ambos os efeitos [15].

Os surfactantes são classificados como aniônicos, catiônicos, zwitteriônico (ou anfóteros) e não-iônicos, sendo os três primeiros pertencentes à subclasse dos tensoativos iônicos, visto que são caracterizados em função da carga elétrica da parte hidrofílica. Tensoativos aniônicos possuem carga negativa em determinada região da molécula. Já os catiônicos possuem uma carga positiva em uma parte da estrutura molecular, os anfóteros contêm tanto a carga negativa quanto a positiva e os não iônicos não apresentam cargas na molécula.[16]

Tabela 1: Exemplos de tensoativos e suas classificações

Surfactante	Fórmula	Classificação
Brometo de Hexadeciltrimetilamônio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Br}^-$	Catiônico
Dodecilsulfato de sódio	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	Aniônico
Proprianato de N-alquil-N, N-Dimetil- -amônio	$\text{CH}_3^-(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$	Zwitteriônico
N-alquilfenol-m-polioxietileno	$\text{CH}_3^-(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_4^-$ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	Não-iônico

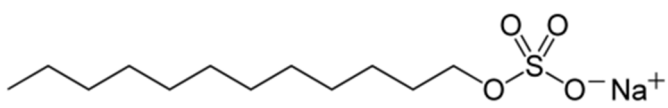
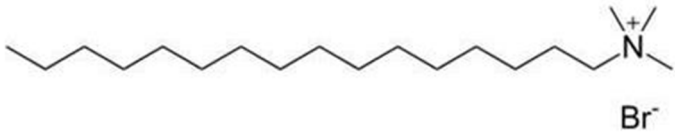
Na Tabela 1 estão contidos alguns exemplos de surfactantes mais comumente utilizados. Os tensoativos escolhidos para a análise neste trabalho são: o aniônico SDS (dodecilsulfato de sulfato de sódio), o catiônico CTAB (brometo de hexadeciltrimetilamônio).

O dodecilsulfato de sódio (Tabela 2), cujo nome oficial é monododecilsulfato de sódio, de fórmula: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}(\text{SO}_3)^- \text{Na}^+$, tem a forma de pequenos cristais brancos ou amarelados com leve odor característico. Além disso, nota-se que é solúvel em água, parcialmente solúvel em álcool e quase insolúvel em clorofórmio e em éter. O SDS possui uma cadeia alquílica longa, ligada covalentemente a um grupo iônico, além disso, o seu cmc equivale a $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Esse composto é usado como tensoativo nos produtos de limpeza, cosméticos, produtos para a higiene, entre outros.

O surfactante catiônico CTAB é empregado em diversas indústrias, como produtos de limpeza, gerando grandes problemas nas estações de tratamento de efluentes. Além disso, o CMC teórico encontrado na literatura é $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Sua estrutura pode ser visualizada na Tabela 2.

Destaca-se que em 2018, a fabricação mundial de surfactantes foi de aproximadamente 17 milhões de toneladas e com crescimento estimado para os próximos cinco anos em 2,6% e salienta-se que a pandemia da Covid-2019 elevou o mercado de tensoativos, visto que houve mais cuidados com a limpeza.

Tabela 2: Estrutura química de surfactantes estudados neste trabalho.

Surfactante	Estrutura
monododecilsulfato de sódio (SDS).	
brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB)	

No entanto, em relação à perspectiva ambiental, é perceptível um efeito negativo nos ecossistemas, destacando os corpos hídricos. Observa-se que a legislação que estabelece e restringe os limites de compostos tensoativos é referente aqueles que reagem com azul de metileno, na Resolução CONAMA nº 357, porém é notório que não é explicitado a definição da quantidade máxima de tensoativos de caráter aniônico em efluentes, assim como é possível verificar a ausência dessa informação na Resolução CONAMA nº 430 [9].

Desta forma, a utilização de altas concentrações de surfactantes para solubilizar contaminantes culmina na formação de efluentes de maior complexidade e com maior dificuldade de tratamento, em comparação aos próprios poluentes, visto que a sua presença reduz a tensão superficial da água, o que faz decrescer a evaporação desta, além de aumentar a solubilidade de compostos orgânicos nos ambientes aquáticos. Em relação a processos de remediação de solos, a quantidade de tensoativos deve ser um fator analisado cuidadosamente, pois embora seja capaz de solubilizar poluentes, uma concentração elevada destes compostos pode ocasionar prejuízos irreversíveis aos corpos d'água, caso seu descarte e tratamento sejam feitos de forma incorreta [17].

1.5 Eletrólise aplicada ao tratamento de efluentes

Diante da necessidade de mitigar os impactos ocasionados pelos diversos poluentes orgânicos, há um elevado interesse no desenvolvimento de métodos eficientes para a degradação de diferentes classes de substâncias. Esses métodos visam a redução da complexidade química das moléculas, bem como os níveis de resíduos gerados [18].

O tratamento de efluentes do modo convencional, compreende, geralmente, as seguintes etapas: processos físico-químicos, biológicos de oxidação e uma terceira etapa que pode envolver diferentes procedimentos, a depender da natureza do efluente. No entanto, embora esses tratamentos sejam amplamente empregados, removem parcialmente os poluentes [19,20].

Como alternativa a estas complicações, os processos oxidativos avançados (POA), representam uma tecnologia que tem se mostrado eficaz no tratamento de águas provenientes de diferentes fontes, tais como, águas naturais e efluentes. Estes processos são muito eficientes na degradação de compostos orgânicos que podem predominar em baixa concentração no meio. Além disso, é notório que os POA são considerados sistemas abrangentes e que podem promover a degradação de diversos compostos mesmo na presença de outros, bem como são métodos que são empregados a temperatura ambiente, os quais usam energia para formar intermediários com elevada reatividade e com grande potencial de oxidação ou redução, de modo a atacar e destruir os compostos-alvo. Destaca-se que a maioria dos POA envolve a geração de quantidades significativas de radicais livres hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), os quais são agentes oxidantes muito eficientes e versáteis, utilizado com o objetivo de promover a completa oxidação da matéria orgânica, de modo a convertê-la em compostos biodegradáveis (20). Desta maneira, visa-se a eletrólise como tratamento alternativo de efluente, com o intuito de alcançar índices de degradação orgânica consideráveis e mais elevados que o tratamento usual, a fim de que ocorra a diminuição do caráter poluente e das micelas formadas por meio dos tensoativos com o poluente de interesse, de modo a verificar a aplicabilidade para as condições do efluente.

Baseado neste conceito, diversas tecnologias vêm sendo estudadas, podendo ser destacada a fotólise associada com peróxido ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) e com ozônio (IUV/O_3), a reação de Fenton e Foto-Fenton, métodos eletroquímicos, eletroquímico foto-assistido, sono-eletroquímica, entre outros [19–21]. Pode-se inferir que o processo eletroquímico é uma das técnicas mais promissoras para a oxidação de contaminantes orgânicos, visto que apresenta vantagens como versatilidade, compatibilidade ambiental e facilidade de automação. Além disso, estes métodos eletroquímicos dispensam a adição de quaisquer oxidantes à solução a ser tratada, desde que os mesmos sejam produzidos a partir da oxidação da água ou do eletrólito suporte. O processo é baseado na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir os substratos de interesse. A concentração

dos eletrólitos, sua composição química, e o número de oxidação de seus íons são responsáveis pela sua condutividade específica, que é diretamente proporcional à facilidade da passagem da corrente ou condutância da solução eletrolítica. Estes conceitos permitem avaliar o desgaste dos eletrodos em função do consumo de energia elétrica, bem como quantificar as massas das substâncias produzidas e consumidas no sistema durante o tempo de ocorrência da eletrólise [20].

No caso da oxidação, quando o processo ocorre por troca de elétrons entre a superfície anódica e a substância orgânica é denominado de oxidação direta, ao passo que ao ocorrer a formação de espécies eletroativas capazes de oxidar o substrato é, então, chamado de oxidação indireta [22].

Diversos ânodos têm sido aplicados em estudos de degradação, tais como, ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), $\text{SnO}_2\text{-Sb}$, $\beta\text{-PbO}_2$ e diamante dopado com boro (DDB). As propriedades eletroquímicas do DDB são significativamente diferentes daquelas apresentadas pelos outros alótropos do carbono como o grafite pirolítico e carbono vítreo, demonstrando ter alta estabilidade, resistência em meio agressivos e a eletrogeração de radicais hidroxilas (forte agente oxidante). Essas características tornam esse material notadamente apropriado para aplicação em estudos sobre a oxidação de compostos orgânicos aromáticos. Os eletrodos de DDB apresentam alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio, o que caracteriza uma fraca adsorção entre o material eletródico e radicais hidroxila. Dessa forma, a oxidação das espécies orgânicas ocorre, preferencialmente, via espécies $\text{HO}\bullet$ adsorvidas na superfície do eletrodo (oxidação direta) [22-23]. Alguns estudos reportam, também, a produção de oxidantes como peroxodifosfato ($\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$), peroxodissulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e percarbonato ($\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$), quando utilizados íons fosfato sulfato e carbonato como eletrólito suporte. Neste caso, essas espécies podem promover a oxidação indireta das espécies orgânicas elevando a eficiência da remoção de poluentes [22]. Diversos estudos que empregaram o DDB como ânodo no tratamento de poluentes, relataram uma elevada obtenção de eficiência de remoção, como ocorre com fenóis orgânicos, corantes, conservantes, entre outros. Destaca-se que a oxidação anódica com corrente relativamente baixa foi o método escolhido por este trabalho [24–26].

Os ADE são compostos por misturas de óxidos metálicos de Ti, Ru, Ir, Sn e/ou Sb. Tais sistemas têm por característica predominantes a interação entre o óxido e os radicais hidroxila formados, o que justifica um mau desempenho para oxidação direta

de substâncias orgânicas. Em contrapartida, eletrodos ADE são bons materiais para a reação de desprendimento de cloro quando estão em meio de íons cloreto, de forma que podem ser aplicados para a oxidação indireta de contaminantes orgânicos através da geração de espécies cloro ativas (Cl_2 , HClO , ClO^-), que são produtos do desproporcionamento de gás cloro em meio aquoso. As reações a seguir representam o processo reacional.



Apesar da oxidação de substâncias orgânicas via cloro ativo ter se mostrado um processo eficiente para a remoção de DQO (demanda química de oxigênio), TOC (teor de carga orgânica) e cor do sistema, a utilização de íons cloreto pode propiciar a formação de espécies organocloradas quando a mineralização completa não ocorre, o que pode culminar na geração de substâncias prejudiciais ao meio ambiente. No entanto, deve ser considerado que as mesmas podem ser degradadas no decorrer da própria eletrólise, o que torna o processo viável ao considerar que os íons cloreto encontram-se presentes no meio ambiente.

2. Objetivos

Determinação experimental e análise do CMC dos surfactantes por meio da técnica de condutimetria. Além disso, são propostas degradações eletroquímicas dos sistemas micelares contendo MeP na presença de eletrólito suporte, de modo a variar a densidade de corrente, pH e a concentração do tensoativo, acima e abaixo do CMC. A partir das informações obtidas, serão realizadas análises comparativas entre as espécies estudadas.

3. Experimental

3.1 Simulação do efluente

Para simular as condições de um efluente adicionou-se 0,3 L de água ultrapura (Milli-QTM Millipore; resistividade $>18 \text{ M}$), 200 mg L^{-1} de metilparabeno (CAS: 99-76-3 / Sigma-Aldrich), 500 mg L^{-1} NaHCO_3 (CAS: 144-55-8 / Synth) e cada um dos tensoativos separadamente.

Os tensoativos empregados no sistema foram: dodecil sulfato de sódio - SDS (CAS: 151-21-3) e brometo de hexadeciltrimetilamônio - CTAB (CAS: 57-09-0), bem como consta-se que estes foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Todos os surfactantes foram utilizados em diferentes concentrações, de modo que se considerou as respectivas concentrações micelares críticas (CMC).

3.2 Determinação da concentração micelar crítica (CMC) dos tensoativos

A fim de determinar os valores de CMC para os dois surfactantes selecionados foi empregado o eletrólito bicarbonato de sódio, NaHCO_3 , na presença de MeP. Os valores de CMC foram estabelecidos por técnicas condutimétricas, empregou-se o condutivímetro modelo Tec-4M.

A concentração micelar o SDS em meio aquoso esteve de acordo com os valores presentes na literatura, ao passo que ao adicionar o eletrólito NaHCO_3 e o poluente MeP houve o decréscimo da CMC, ou seja, foi de 8,8 para $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ apenas com o eletrólito e $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com o NaHCO_3 e MeP. Além disso, para o valor de CMC do CTAB em meio de bicarbonato e metilparabeno não ocorreram alterações significativas, como será melhor abordado na seção de “Resultados e discussões”, de modo que a sua concentração micelar foi de $0,96 \text{ mmol L}^{-1}$.

3.3 Degradação dos sistemas micelares

Para as degradações foi empregado um reator com anodos de DDB comercial obtidos na CONDIAS GmbH, o reator contém cinco células conectadas em série e ligadas eletricamente em paralelo. Cada célula contém um ânodo de DDB (área geométrica de $4,1 \text{ cm}^2$) suportado em nióbio e dois catodos de aço inoxidável 316. O reator está conectado a: um reservatório de vidro ($V_{\text{MAX}} = 0,5 \text{ L}$), a uma bomba peristáltica, com fluxo de 9 mL s^{-1} , e uma fonte de alimentação.

A fim de realizar comparações entre as espécies envolvidas e conhecer melhor o sistema comercial, foram avaliadas diferentes condições de eletrólise: densidade de corrente ($15, 30 \text{ e } 45 \text{ mA cm}^{-2}$), o tempo de degradação foi determinado em 2 horas, pH inicial fixo em 8, bem como na presença de cada surfactante (surfactante aniônico e catiônico).

Houve o acoplamento adequado do sistema de recirculação ao reator eletroquímico (DDB) e ao reservatório, bem como os parâmetros inseridos no galvanostato para execução da eletrólise. Conectou-se ao sistema um multímetro com

a finalidade de acompanhar a corrente e a tensão aplicadas ao longo do processo. A solução foi adicionada ao reservatório, porém, antes do início do processo de degradação foram coletadas alíquotas para a análise de TOC, análise da presença do poluente e do surfactante por meio de espectroscopia UV-vis no tempo zero. Ao ligar o sistema, coletou-se amostras em períodos (0, 3, 7, 10, 20, 30, 40, 60, 80 e 120 min). Anotou-se o potencial aplicado no instante da retirada de todas as alíquotas. A representação do sistema está exposta na Fig. 6.

3.4 Análise de eficiência de mineralização do sistema

Essa análise foi realizada através da técnica de carbono orgânico total (COT) por meio do analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-VCPH. Além disso, determinou-se a demanda química de oxigênio (DQO) das amostras de SDS empregando um reator DRB200-HACH, bem como a medição de DQO realizada utilizando um colorímetro DR890-HACH.

4. Resultados e discussão

4.1 Determinação da concentração micelar crítica (CMC)

Os valores de CMC foram determinados para ambos os tensoativos trabalhados, SDS e CTAB, com os valores variando de acordo com as condições impostas ao sistema. Pode ser observado que a CMC, está associada com interação hidrofóbica entre as partes hidrocarbonadas das moléculas dos surfactantes, e assim é equilibrada pela hidratação e efeitos repulsivos eletrostáticos dos grupos de cabeça hidrofílicos. Deste modo, pode-se inferir que as forças hidrofóbicas determinam a formação de micelas, ao passo que as eletrostáticas limitam o tamanho máximo, ou seja, o número de agregação, que o sistema micelar pode alcançar em certas condições [28].

Deste modo, salienta-se que a presença das moléculas de tensoativos na superfície altera a energia coesiva desta, o que promove a diminuição da tensão superficial e a formação dos agregados moleculares (micelas), o que propicia a diminuição da condutância molar de compostos tensoativos. Portanto, estabelecer a CMC dos compostos é de suma importância, visto que o efeito destas substâncias se apresenta de forma mais acentuada quando há uma quantidade substancial de micelas no sistema.

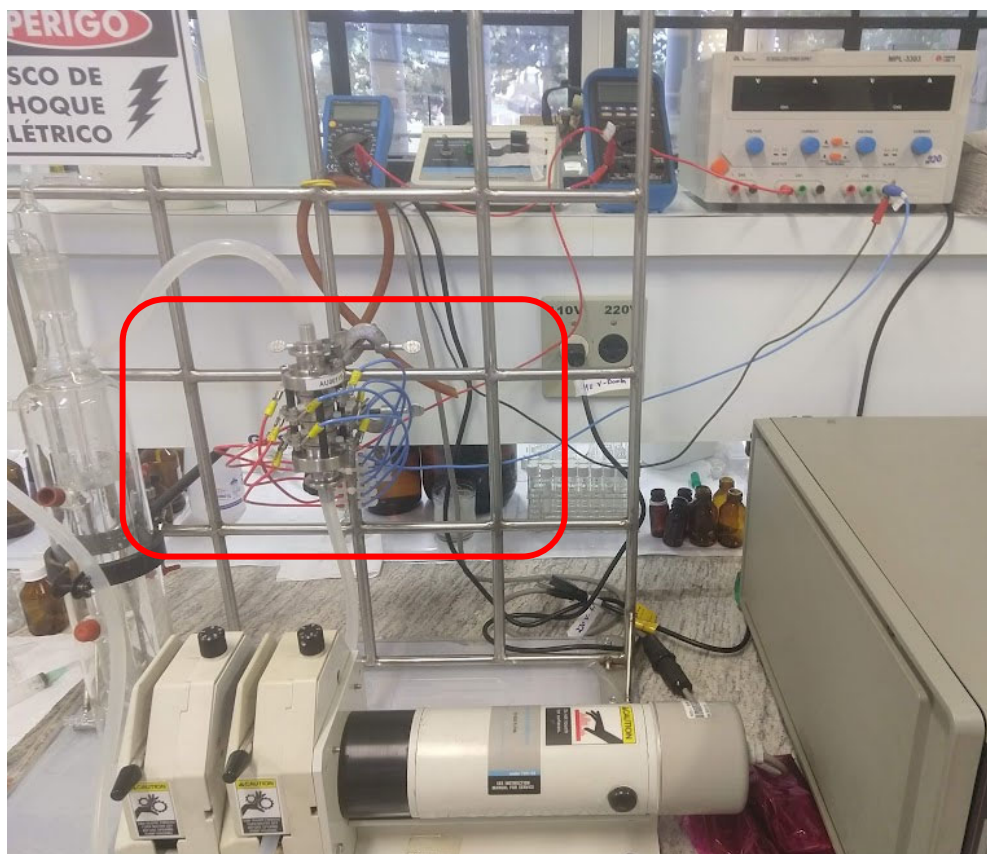


Figura 6: Imagem da montagem experimental utilizada nos experimentos de degradação eletroquímica, com um reator utilizando ânodos de DDB.

Além disso, é importante destacar que diversos fatores são modificadores do valor de CMC em água pura, como eletrólitos, temperatura, força iônica da solução aquosa e/ou a presença de aditivos, etc. A seguir serão analisados os efeitos da presença de um eletrólito suporte, bem como a adição de um poluente na concentração micelar.

Desta maneira, inicialmente, com o auxílio do condutivímetro, mediu-se a concentração micelar crítica do surfactante em solução apenas contendo água, a fim de verificar se há conformidade com o dado informado na literatura. Para isto, construiu-se um gráfico em que a CMC foi resultante do encontro de duas retas do gráfico de condutividade em função da concentração de surfactante em questão.

4.1.1 Determinação da concentração micelar crítica – SDS e CTAB em H₂O

A Tabela 3 sintetiza as informações dos gráficos que determinam o CMC de cada tipo de sistema, a fim de que posteriormente os gráficos que geraram esses valores sejam explicados mais detalhadamente.

Tabela 3: Valores de CMC dos surfactantes SDS e CTAB em diferentes meios.

MÉDIO (10^{-3}M)	SDS (10^{-3}M)	CTAB (10^{-3}M)
Teórico	8,0	0,9
H ₂ O	8,8	1,1
NaHCO ₃	1,6	0,96
MeP + NaHCO ₃	1,4	0,91

Nota-se que o gráfico presente na Fig. 7 foi construído com os valores de corrente elétrica obtidos para diferentes concentrações de SDS, a 25°C. De acordo com o esperado, os pontos experimentais adequam-se em duas retas, de diferentes inclinações. Deste modo, é observado no gráfico que a variação e inclinação ocorre na concentração de SDS de 8,8 mmol L⁻¹. Essa modificação é ocasionada pela mudança de condutividade provocada pela formação da micela, sendo a concentração apontada na intersecção das duas retas como o valor do CMC. Diante disso, foi possível notar que os dados experimentais estiveram bem próximos ao valor teórico encontrado na literatura, o qual equivale a 8 mmol L⁻¹.

Deste modo, a incorporação do surfactante propicia que a condutividade específica aumente de forma linear conforme ocorre a elevação da concentração. Quando a CMC é alcançada, as moléculas dessa substância agregam-se em micelas, as quais demonstram ter mobilidade, e conseqüentemente, condutividade, menor do que as moléculas de tensoativos livres em solução. Salienta-se que os contra-íons deste composto também começam a interagir e associar com as micelas produzidas, o que influencia na diminuição da condutividade. Portanto, a condutividade específica da solução que está acima do valor da concentração micelar, eleva-se linearmente conforme o aumento da concentração, porém em uma proporção menor.

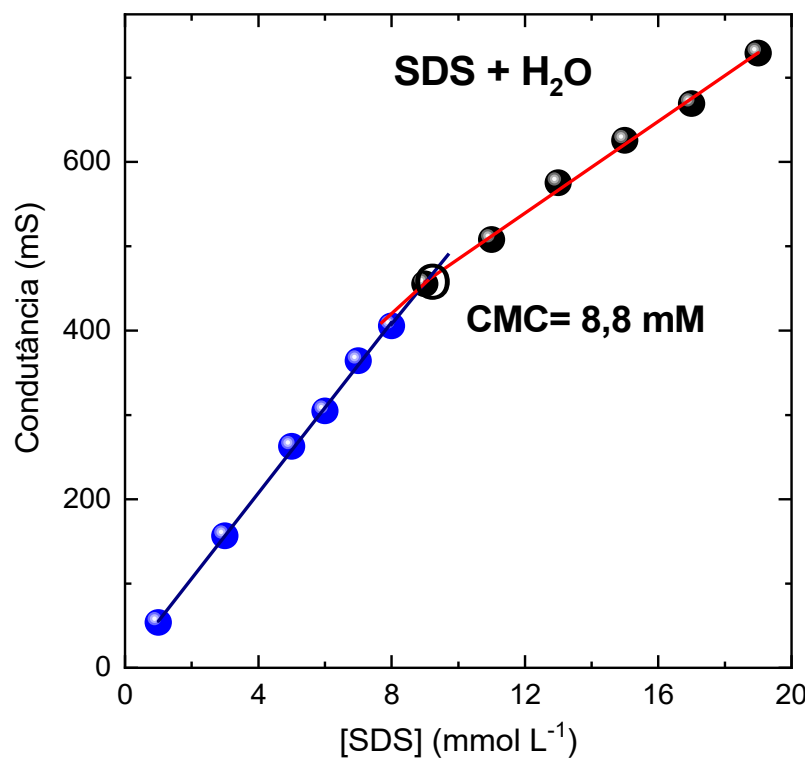


Figura 7: Determinação da CMC do SDS em meio aquoso. CMC experimental equivalente a 8,8 mmol L⁻¹.

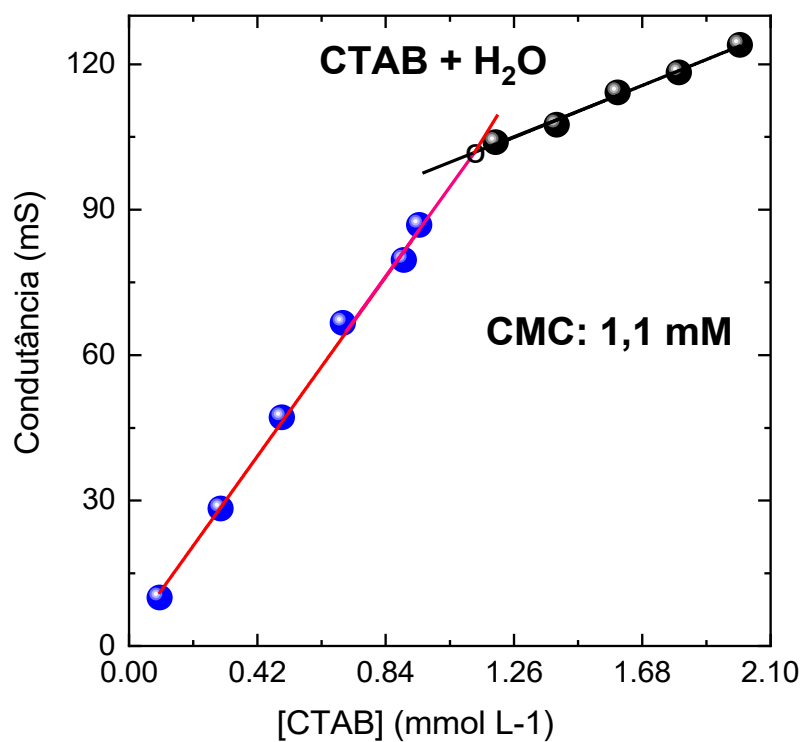


Figura 8: Determinação da CMC do SDS em meio aquoso. CMC experimental equivalente a 8,8 mmol L⁻¹.

Quanto ao surfactante CTAB, realizou-se uma representação similar ao tensoativo aniônico, também a 24°C, apresentada na Fig. 8. É possível observar que o ponto de intersecção das duas linhas retas gerou o valor de 1,1 mmol L⁻¹ de CMC, o qual é próximo à concentração encontrada na literatura, 0,92 mmol L⁻¹. A discrepância dos valores pode estar associada a diferença de temperatura em que ocorreu os experimentos, bem como algumas variações na solução que possam ter íons que interfiram na leitura, ou seja a técnica de condutividade elétrica é sensível à diversificação do sistema iônico da solução associada de modificações estruturais. Além disso, é importante ressaltar que as concentrações desse surfactante eram muito baixas, variando de 0,1 até 2 mmol L⁻¹.

Como dito anteriormente, esta primeira etapa do experimento foi realizada adicionando um eletrólito suporte (NaHCO₃) com concentração de 500 ppm para ambas soluções dos surfactantes. Desta forma, nota-se que o eletrólito tem o potencial de neutralizar a carga na superfície da micela, visto que reduz a espessura da camada iônica ao redor das cabeças iônicas do surfactante e, conseqüentemente, as repulsões eletrostáticas existentes entre elas, o que auxilia o processo de micelização em uma concentração mais baixa [27]. De modo geral, o CMC decresce decorrente do efeito de blindagem eletrostática, em decorrência de íons positivos e negativos no sistema, favorecendo a formação de micelas. Esse processo pode ser ocasionado devido ao fato de que os íons vindos do sal, além de estarem também em solução, estão sendo constituintes das micelas e assim auxiliando na estabilização elétrica desta, uma vez que há uma substituição parcial dos contra-íons do surfactante presente (para o SDS seria o Na⁺ e para o CTAB seria o Br⁻), pelo íons do NaHCO₃, o que provoca a modificação da carga líquida do sistema micelar [28].

Diante das análises realizadas por meio da condutometria, notou-se que para o surfactante aniônico, a concentração micelar abaixou para 1,59 mmol L⁻¹, como é perceptível no gráfico da Fig. 9, ao passo que para o surfactante catiônico o CMC esteve em 0,96 mmol L⁻¹, notou-se a diminuição em comparação com o tensoativo apenas em água, como está presente na Fig. 10. Foi evidente a discrepância o quanto o SDS teve seu valor abaixado mais em relação do CTAB, o que pode ser decorrente da carga positiva do surfactante que ao sofrer atração com íons aquosos, interferem no processo de micelização.

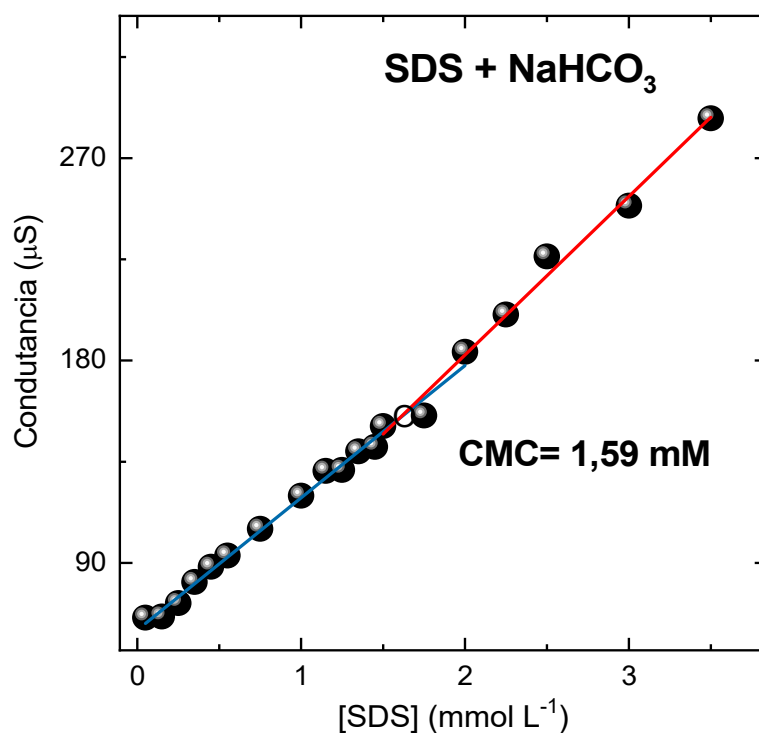


Figura 9: Determinação do CMC do sistema na presença do eletrólito NaHCO₃ (500 ppm). CMC experimental equivalente a 1,59 mmol L⁻¹.

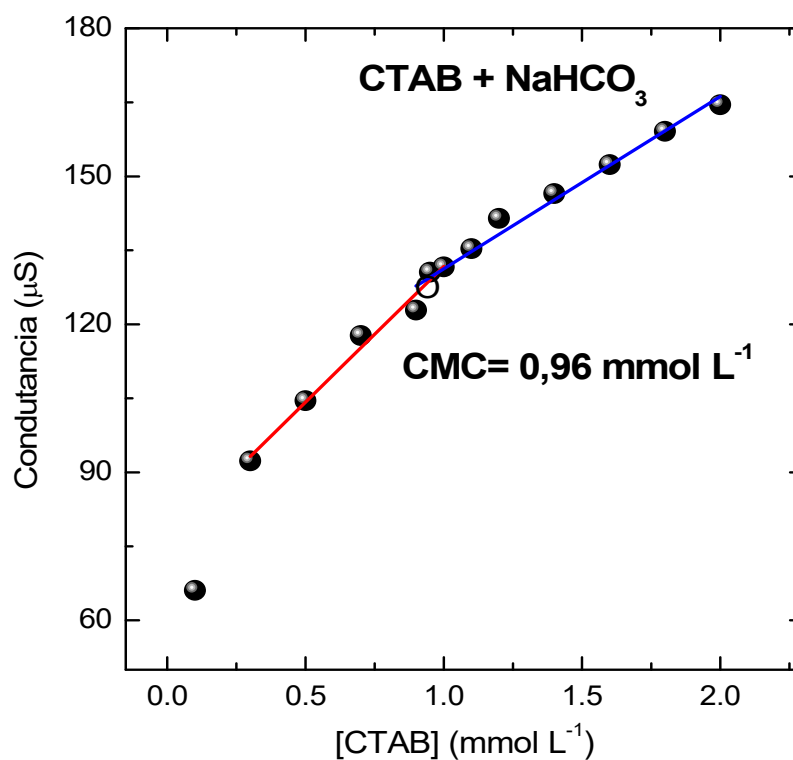


Figura 10: Determinação do CMC do sistema na presença do eletrólito NaHCO₃ (500 ppm). CMC experimental equivalente a 0,96 mmol L⁻¹.

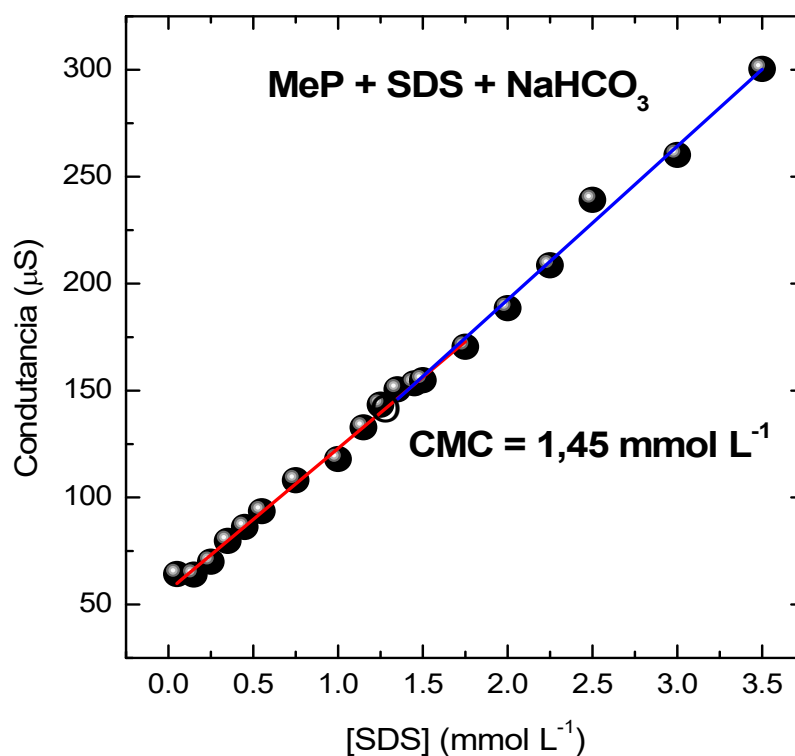


Figura 11: Determinação do CMC na presença de NaHCO₃ e do poluente MeP (200 ppm) e SDS. CMC experimental equivalente a 1,45 mmol L⁻¹.

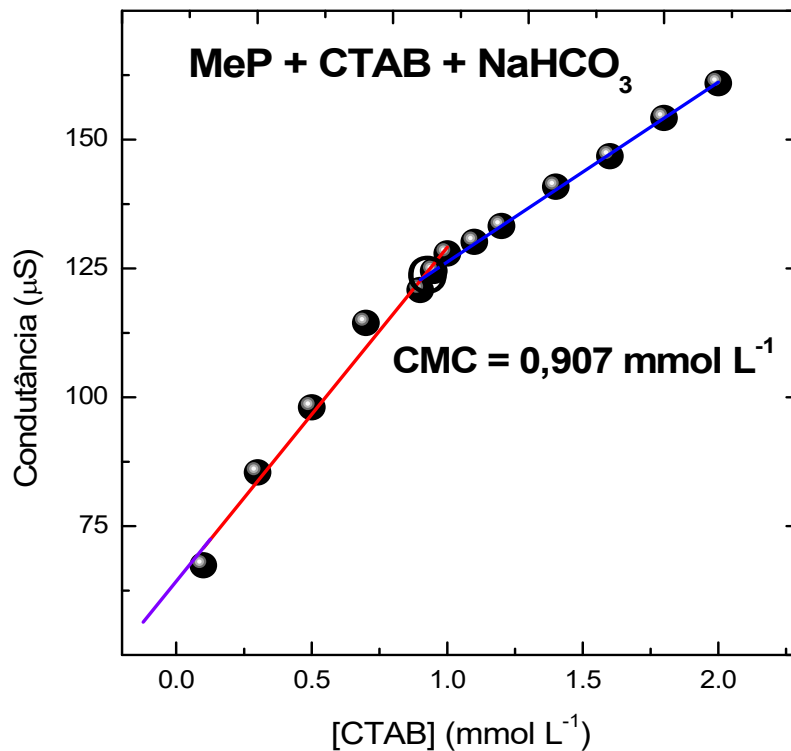


Figura 12: Determinação do CMC na presença de NaHCO₃ e do poluente MeP (200 ppm) e CTAB. CMC experimental equivalente a 0,907 mmol L⁻¹.

Além disso, foram realizadas outras análises que englobaram também o composto-alvo MeP, tanto para o surfactante aniônico, quanto para o catiônico. Foi perceptível que ao adicionar mais uma substância no meio, o CMC decresceu novamente, assumindo os valores para o SDS e CTAB iguais a 1,4 mmol L⁻¹ e 0,91 mmol L⁻¹, respectivamente. Novamente, observou-se o efeito de mais íons presentes em solução, cujo influencia no processo de formação das micelas no sistema. Ambos os compostos estão contidos nas Figs. 11 e 12.

4.2 Cinética de degradação e análise de MeP.

A remoção do MeP com o eletrodo de diamante dopado com boro, DDB, foi estudada com três valores de densidade de corrente aplicada, bem como empregou-se NaHCO₃ como eletrólito suporte. Deste modo, a corrente mais baixa a ser abordada neste trabalho é a de 15 mA.cm⁻², a intermediária 30 mA.cm⁻² a mais alta estava em 45 mA.cm⁻². A partir disso, pode-se observar a relação existente entre a remoção do poluente com a corrente empregada ao sistema.

A Tabela 3 demonstra as três densidades de corrente aplicada nas soluções contendo MeP, SDS e NaHCO₃, de modo que são expostos os valores da constante de velocidade das reações de degradação de cada sistema. Todas essas degradações foram realizadas em pH 8. Os experimentos discutidos nessa seção foram executados conforme descrito em “Experimental”.

Observa-se o gráfico da Fig. 13, o qual expõe a remoção do MeP com SDS em função das densidades de correntes presentes na tabela, considerando a carga aplicada, a qual foi calculada pela Equação 2 e o tempo de degradação. Salienta-se os valores exposto no gráfico mencionado, são apenas uma das medidas experimentais que ocorreram eficientemente, uma vez que não seria possível colocar todas as imagens referentes à cinética de degradação do contaminante. E assim, pode-se averiguar a proximidade desses valores com a média dos resultados obtidos e visualizados na Tabela 3.

$$Q = \frac{i(A) \times t}{V(L)} \quad (3)$$

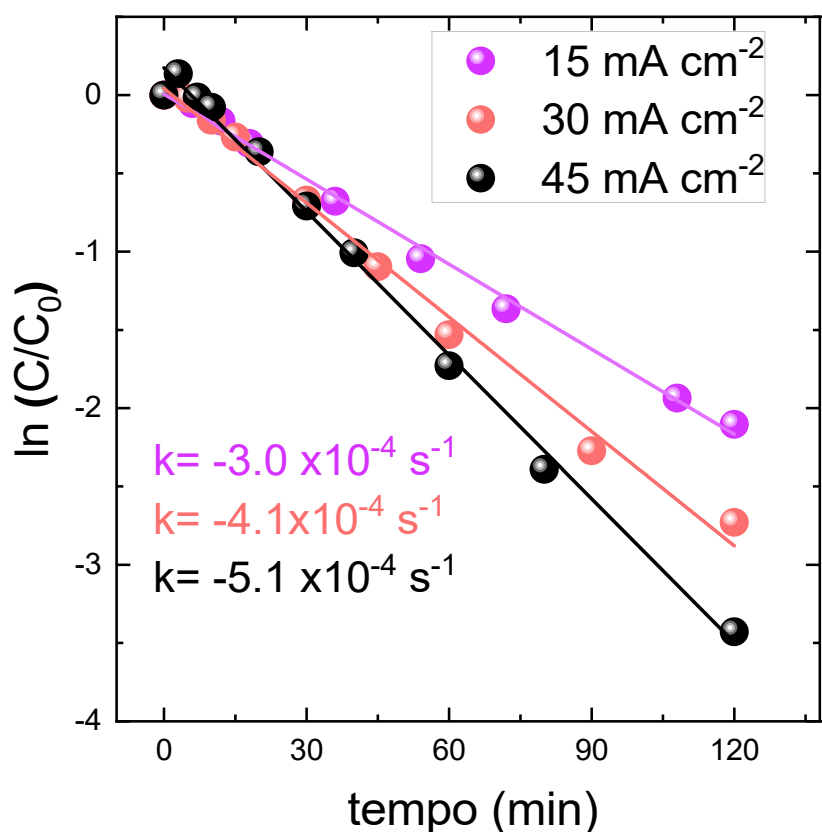


Figura 13: Cinética da reação de degradação no CMC do SDS nas três densidades de corrente estudadas (15, 30 e 45 mA.cm⁻²).

Tabela 3: Valores experimentais para o SDS no CMC experimental de 1,4 mmol L⁻¹

j (mA.cm ⁻²)	Carga Aplicada (10 ³ C L ⁻¹)	k(10 ⁻⁴ s ⁻¹)	Remoção de MeP (%)
15	7,56	- 2,48	88,74
30	9,07	- 4,06	93,48
45	22,68	- 5,20	96,75

Como foi possível visualizar na Fig. 13, a maior constante de velocidade estava relacionada com a densidade de 45 mA.cm⁻². Esse resultado esteve dentro do esperado, visto que apesar do efeito interferente do surfactante e das micelas, há uma maior taxa de oxidação da matéria orgânica. O mesmo ocorreu para o surfactante catiônico, cujo gráfico está contido na Fig. 14, portanto, foi este o resultado escolhido para representar a cinética linear da degradação ao aplicar logaritmo nos resultados, a fim de obter a inclinação da reta.

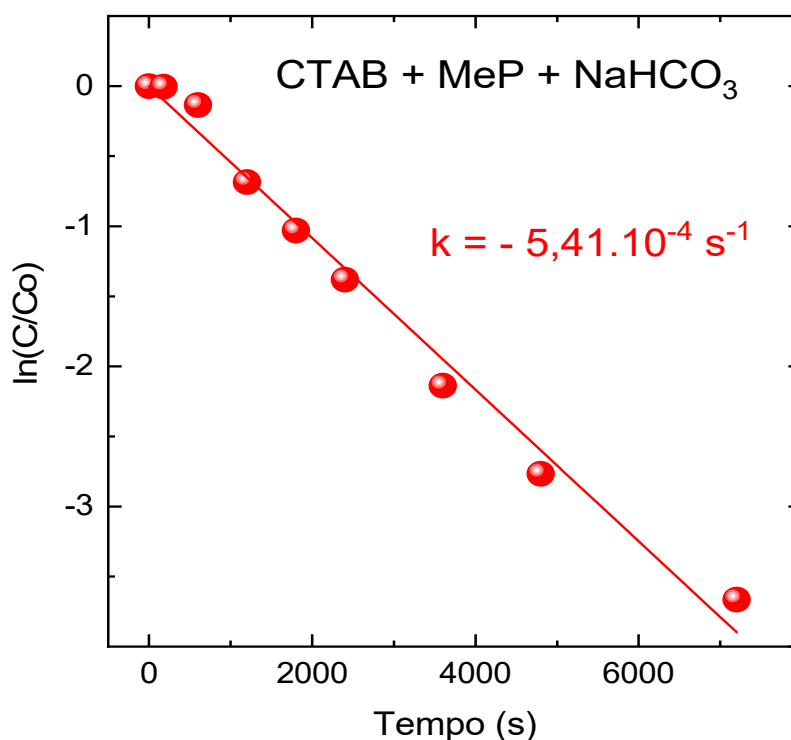


Figura 14: Cinética de degradação do tensoativo catiônico (CTAB), a $45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, sendo $k = -5,41 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, na concentração do CMC.

Tabela 4: Valores experimentais para o CTAB no CMC experimental de $0,91 \text{ mmol L}^{-1}$

$j_{\text{media}} (\text{mA cm}^{-2})$	Carga Aplicada Média (10^3 C L^{-1})	K médio (10^{-4} s^{-1})	Eliminação média de MeP (%)
15	7,56	-1,82	71,81
30	9,07	-4,13	94,37
45	22,68	-5,43	97,05

A partir disso, pode-se observar a relação existente entre a remoção do poluente com a corrente empregada ao sistema, no meio contendo o CTAB. Nota-se então que para as j_{app} de $45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a taxa de remoção média foi de $-5,43 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ em 120 minutos, ao passo que para densidade de corrente, 15 e $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, obteve-se $-1,82 \text{ s}^{-1}$ e $-4,13 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, ao final de 2h. Deste modo, pode-se salientar que esses

resultados são esperados, uma vez que em relação a degradações eletroquímicas, usualmente o aumento da corrente ocasiona em uma taxa mais elevada de oxidação. Além disso, com a corrente menor não resultou na completa remoção ao final de 2h, sendo preciso cerca de 3h para igualar com a remoção das demais correntes.

Nota-se que o eletrodo DDB possui uma eficiente atividade de formação de radicais hidroxila a partir do processo de eletrólise da água, os quais estão em fisissorção em relação à superfície do eletrodo, e, portanto, assim apresentam maior disponibilidade para interação com outras espécies [28-29].

A escolha do eletrólito suporte sendo o composto NaHCO_3 , está atrelada com a importância de evitar-se a formação de produtos e/ou subprodutos organoclorados, uma vez que estes podem apresentar mais efeitos prejudiciais ao ambiente do que o próprio poluente.

Sendo os gráficos construídos pela associação do logaritmo da divisão das cargas pela carga inicial em função do tempo, obtém-se uma reta, a qual apresenta uma inclinação que equivale à constante da cinética da reação (k) expressa de forma negativa. Essa relação está exposta na Eq. 4. Nota-se que A é referente ao reagente que não está em excesso na reação, sendo o MeP no sistema estudado.

$$\ln [A] = \ln A_0 - kt \quad (3)$$

Nota-se que com o meio contendo os tensoativos foi possível notar mudanças na cinética de degradação, e consequentemente de remoção do MeP, o que expõe a interferência dos surfactantes na reação e retirada do poluente da solução. Contudo, ainda com os surfactantes, pode-se considerar que a cinética de reação também está classificada com pseudo-primeira ordem.

No entanto, destaca-se que ao elevar a densidade de corrente, houve a diminuição do efeito interferente, bem como também aumentou a quantidade de mineralização dos sistemas com SDS e CTAB. O aumento da corrente empregada foi mais eficaz no sistema contendo MeP + CTAB, com remoção de 97,05%, em média.

Porém, é importante ressaltar que ao aplicar elevadas densidades de corrente no sistema, em consequência, terá uma utilização de consideráveis cargas elétricas para a remoção dos compostos-alvo em um período de 2h, o que implica em uma parcela de energia significativas envolvidas no processo.

A aplicação da maior densidade de corrente no sistema demonstrou um pequeno aumento na degradação do surfactante SDS, visto que foi produzida uma significativa gama de espécies oxidantes, radicais hidroxila, bem como persulfato, todos gerados pelo ânodo.

No entanto, os efeitos interferentes provocados pelos surfactantes podem ter sido decorrentes do aumento da carga orgânica, conforme ocorreu a elevação da concentração do tensoativo, de modo a promover a formação de micelas entre o poluente e o surfactante, o que pode prejudicar a eliminação do MeP e COT, isso pode ser desencadeado pela afinidade que houve entre as moléculas do sistema em sua forma iônica e, portanto, ligações mais fortes sendo formadas durante o processo, no pH 8. Deste modo, o interferente influencia também na eficiência mineralização enquanto ocorria a oxidação anódica sob utilização do ânodo DDB. Destaca-se que a maior dificuldade foi em relação ao composto catiônico, uma vez que possui carga oposta à molécula do poluente e, portanto, há atração entre os compostos, o que influencia de forma negativa na cinética da reação [28].

Ao empregar a quantidade de densidade de corrente, obteve-se uma taxa de remoção de carga orgânica (COT) através de uma amostra retirada ao final da eletrólise. Ao comparar as taxas de remoção das densidades de corrente, nota-se que não houve variações significativas com o aumento da densidade de corrente, no caso do SDS, em relação ao CTAB (vide Fig. 15).

A partir da porcentagem de remoção do contaminante em cada uma das condições determinadas, foi possível determinar a porcentagem de COT (Carbono Orgânico Total) restante na amostra retirada ao final das eletrólises com o auxílio de um analisador de carbono orgânico Total. Deste modo, observou-se que a quantidade de carga orgânica eliminada e que se transformou em CO₂ e H₂O foi significativa, especialmente na densidade de corrente equivalente a 45 mA.cm⁻² em ambos os tensoativos. Para o cálculo da remoção da carga orgânica, empregou-se a seguinte equação.

$$\text{Remoção de COT (\%)} = \left(1 - \frac{TOC}{TOC_0}\right) \times 100\% \quad (4)$$

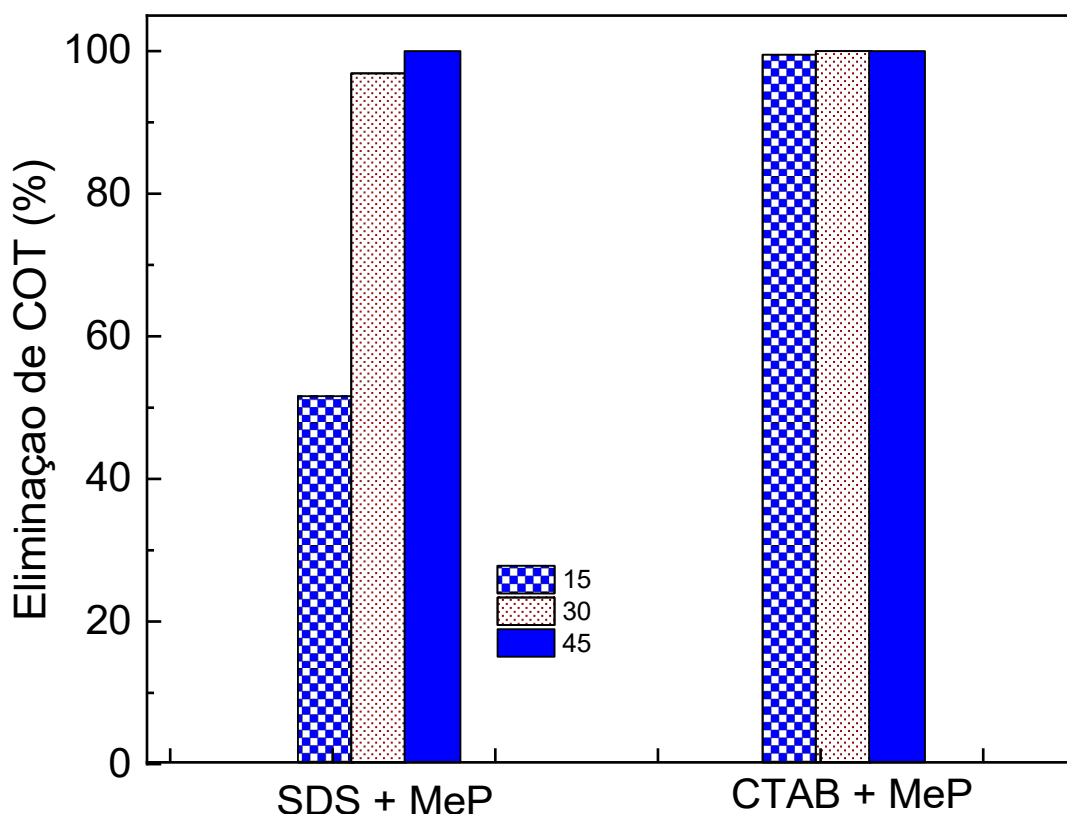


Figura 15: Eliminação do COT dos sistemas contendo MeP + SDS e MeP + CTAB.

Na Fig. 16 é exposto o espectro do reacional do sistema contendo SDS e MeP, em 2h de eletrólise. Nessa imagem é apontado o pico de 255 nm referente ao poluente. Deste modo, é possível observar na imagem a diminuição da altura dos picos de absorvância conforme o tempo passa, o que corrobora a afirmação de que o contaminante é oxidado ao longo do tempo mesmo com o sistema micelar englobando-o. Já na Fig. 17 é possível visualizar o espectro relacionado ao CTAB, o qual assim como o composto anterior, também possui um aspecto decrescente a cada alíquota retirada e analisada conforme o tempo estipulado, além de apresentar o pico característico do MeP em 255 nm. Em ambas as imagens, o sistema estava submetido a 45 mA cm^{-2} , visto que foi a densidade de corrente que apresentou maior remoção entre as analisadas.

Diante do que foi explanado anteriormente, evidencia-se que os processos oxidativos avançados consistem na geração de radicais hidroxila, o que apresentam um elevado potencial de oxidação, bem como são capazes de reagir com diversos compostos orgânicos, ou seja, não apresentam especificidades e nesse caso, a extensão da oxidação foi suficiente para gerar gás carbônico e água. É importante destacar que na oxidação anódica, o contaminante é eliminado pelos radicais gerados

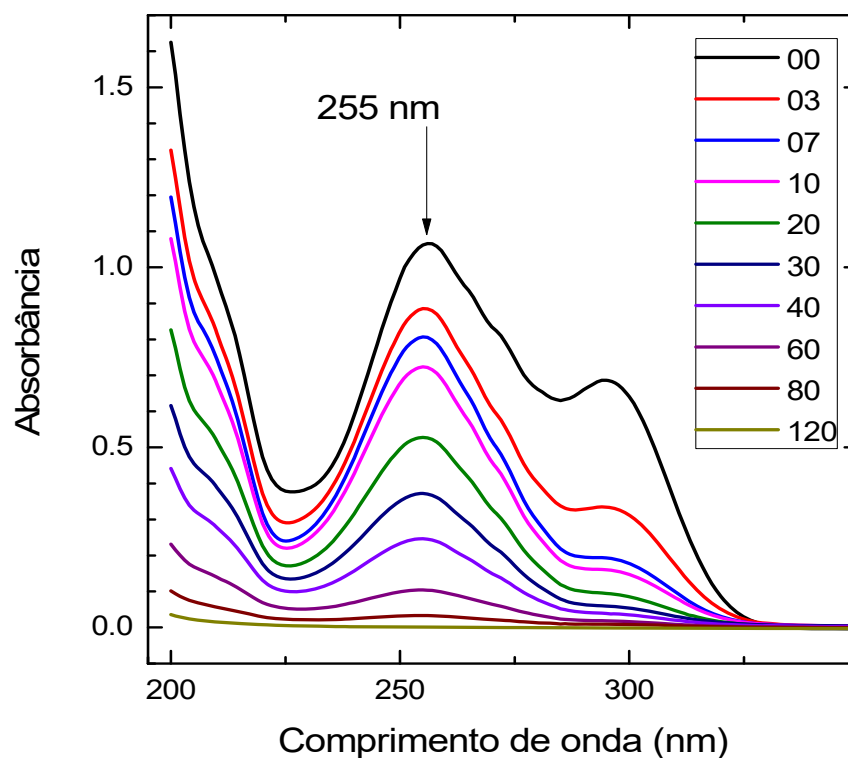


Figura 16: Espectros de absorbância durante a eletrólise de SDS: comparação ao final de 2h com densidade de corrente de 45 mA cm^{-2} .

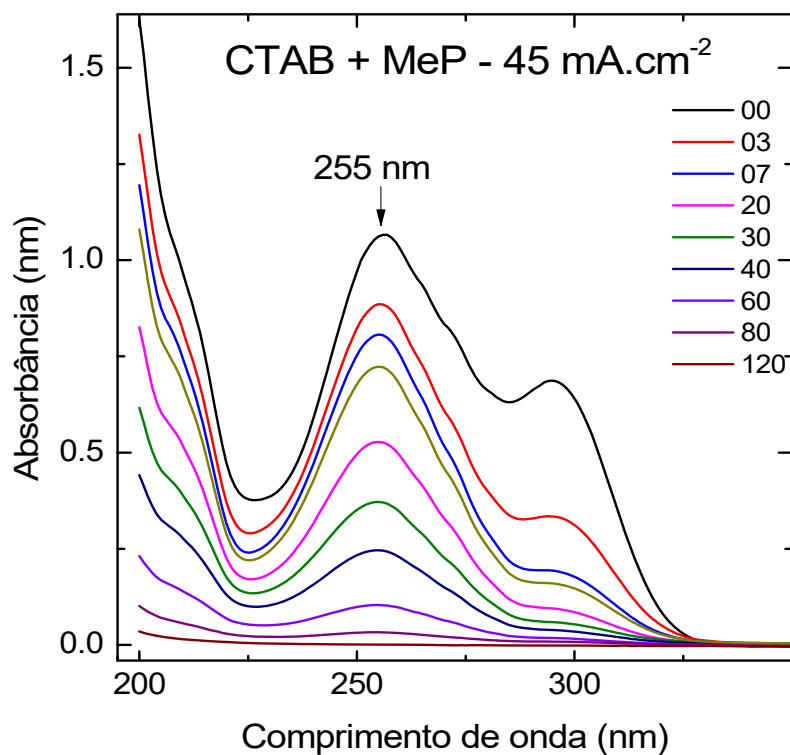


Figura 17: Espectros de absorbância durante a eletrólise de SDS: comparação ao final de 2h com densidade de corrente de 45 mA cm^{-2} .

como intermediários da reação de oxidação da água na superfície dos ânodos, como é exemplificado pelas Eqs. 5 e 6, a fim de mineralizar os compostos. No entanto, é importante ressaltar que a aplicação de grande quantidade de densidade de corrente, implica no emprego de elevadas cargas elétricas no sistema, com a finalidade de degradar o poluente, de modo que, conseqüentemente haja uma maior perda da parcela de energia por meio de reações secundárias, como as Eqs. 7-9 [28].



5. Conclusão

Pelo exposto, pode-concluir que o ânodo de diamante dopado com boro (DDB) apresentou eficácia no processo oxidativo e geração de radicais de hidroxila, como é possível verificar com a remoção do contaminante eficientemente. Ademais, o CMC foi obtido através da técnica de condutometria, de modo a estar bem próximo ao relatado na literatura em meio aquoso e observou-se o efeito da presença de íons na solução, visto que estes promoveram a diminuição da concentração micelar crítica de ambos os tensoativos estudados.

Diante disso, o melhor resultado observado foi do sistema contendo o surfactante CTAB, na densidade de corrente de 45 mA cm⁻², com remoção média de 97,05% do MeP, ao passo que o meio com SDS (aniônico) obteve eliminação média de 96,75% do contaminante. Deste modo, implica-se que em um sistema real, poderá ocorrer a remoção dos resíduos de tensoativos e poluentes de corpos hídricos de forma quase completa em 2h ou integralmente em um tempo mais longo de degradação, uma vez que os surfactantes são empregados para auxiliar na solubilidade do contaminante e então permanecem na água. Além disso, também pode-se observar os surfactantes, apresentaram uma ligeira interferência na eletrólise, devido a interação molecular entre os tensoativos e o composto-alvo, o que propicia a geração de micelas com ligações mais fortes e, portanto, mais difíceis de romper.

Referências

- [1] Reis RA, Sanches MC, Maldonado ACD. ÁGUA, FONTE DA VIDA/ WATER, SOURCE OF LIFE. Brazilian Journal of Development. 2021;7(3):28287–96.
- [2] Fabriz Sodré F. Fontes Difusas de Poluição da Água: Características e métodos de controle. 2012.
- [3] Couto HJB, Massarani G, Biscaia Jr. EC, Sant'Anna Jr. GL. Remediation of sandy soils using surfactant solutions and foams. J Hazard Mater. 2009 May 30;164(2–3):1325–34.
- [4] Morillo E, Villaverde J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. Science of The Total Environment. 2017 May;586:576–97.
- [5] de F. Araújo KC, de P. Barreto JP, Cardozo JC, dos Santos EV, de Araújo DM, Martínez-Huitle CA. Sulfate pollution: evidence for electrochemical production of persulfate by oxidizing sulfate released by the surfactant sodium dodecyl sulfate. Environ Chem Lett. 2018 Jun 13;16(2):647–52.
- [6] dos Santos EV, Sáez C, Martínez-Huitle CA, Cañizares P, Rodrigo MA. Combined soil washing and CDEO for the removal of atrazine from soils. J Hazard Mater. 2015 Dec;300:129–34.
- [7] Argemi F, Cianni N, Porta A. Disrupción endocrina: perspectivas ambientales y salud pública. Acta bioquímica clínica latinoamericana. 2005;39(3):291–300.
- [8] Sichel C, Garcia C, Andre K. Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants. Water Res. 2011 Dec;45(19):6371–80.
- [9] Montagner CC, Vidal C, Acayaba R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. Quim Nova. 2017 Jul 11;
- [10] Diamanti-Kandarakis E, Bourguignon JP, Giudice LC, Hauser R, Prins GS, Soto AM, et al. Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. Endocr Rev. 2009 Jun 1;30(4):293–342.

- [11] SAKO AVF et al. Determinação simultânea de metil, etil, propil e butilparabeno adsorvido em cabelo por cze-uv mediante stacking por polaridade reversa automática. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2015.
- [12] Jewell C, Prusakiewicz JJ, Ackermann C, Payne NA, Fate G, Voorman R, et al. Hydrolysis of a series of parabens by skin microsomes and cytosol from human and minipigs and in whole skin in short-term culture. *Toxicol Appl Pharmacol*. 2007 Dec 1;225(2):221–8.
- [13]. Silva IR da, Barreto PLM, Bellettini IC. Estudo das dispersões aquosas de nanotubos de carbono utilizando diferentes surfactantes. *Quim Nova*. 2013; 36(1):5–9.
- [14] Maniasso N. Ambientes micelares em química analítica. *Quim Nova*. 2001; 24(1):87–93.
- [15] Moraes SL de, Rezende MOO. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia. *Quim Nova*. 2004; 27(5):701–5.
- [16] Modolon S de M, Dal Bó AG, Felipe AC, Minatti E, Zanette D. Auto-associação do dodecilsulfato de sódio (SDS) com o polímero hidrofobicamente modificado etil(hidroxietil) celulose (EHEC). *Quim Nova*. 2009;32(8):2046–50.
- [17] Lorena de Oliveira F, Sandra de Cássia D. Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens. *Química Nova na Escola*. 2017;39(3).
- [18]. Batista EC, Oliveira RTS de, Ferreira R de Q, Miwa D, Santos MC dos. Degradação eletroquímica da vinhaça usando eletrodo de diamante dopado com boro. *Quim Nova*. 2011;34(9):1517–20.
- [19] RAJESHWAR K; IJG. *Environmental Electrochemistry – Fundamentals and Application in Pollution Abatement*. Elsevier; 1997. 362 p.
- [20] Sirés I, Brillas E, Oturan MA, Rodrigo MA, Panizza M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2014 Jul 2;21(14):8336–67.

- [21] Särkkä H, Vepsäläinen M, Sillanpää M. Natural organic matter (NOM) removal by electrochemical methods — A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2015 Oct;755:100–8.
- [22] Barrera-Díaz C, Cañizares P, Fernández FJ, Natividad R, Rodrigo MA. Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents. *J Mex Chem Soc*. 2017 Oct 12;58(3).
- [23] Kapałka A, Fóti G, Comninellis C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *J Appl Electrochem*. 2007 Nov 30;38(1):7–16.
- [24] Gherardini L, Michaud PA, Panizza M, Comninellis Ch, Vatistas N. Electrochemical Oxidation of 4-Chlorophenol for Wastewater Treatment: Definition of Normalized Current Efficiency (φ). *J Electrochem Soc*. 2001;148(6):D78
- [25] Steter JR, Rocha RS, Dionísio D, Lanza MRV, Motheo AJ. Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode. *Electrochim Acta*. 2014 Jan;117:127–33.
- [26] Li X, Li H, Li M, Li C, Sun D, Lei Y, et al. Preparation of a porous boron-doped diamond/Ta electrode for the electrocatalytic degradation of organic pollutants. *Carbon N Y*. 2018 Apr;129:543–51.
- [27] Bahri MA, Hoebeke M, Grammenos A, Delanaye L, Vandewalle N, Seret A. Investigation of SDS, DTAB and CTAB micelle microviscosities by electron spin resonance. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 2006 Nov;290(1–3):206–12.
- [28] Silva LM, Silva LR, Motheo AJ. Using niobium/BDD anode-based multi-cell flow reactor for the electrochemical oxidation of methyl paraben in the presence of surfactants. *Journal of Water Process Engineering*. 2021 Dec;44:102439.
- [29] Dionísio D. Efeito interferente de compostos orgânicos no tratamento de efluentes sintéticos, contendo metil parabeno por processos eletroquímicos. Universidade de São Paulo; 2019.