



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

JOÃO PAULO TENÓRIO DA SILVA SANTOS

ESTUDO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE POLUENTES SOBRE
ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS COMERCIAIS
(ADE[®]) MODIFICADOS COM PLATINA

Maceió

2021

JOÃO PAULO TENÓRIO DA SILVA SANTOS

**ESTUDO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE POLUENTES SOBRE
ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS COMERCIAIS
(ADE®) MODIFICADOS COM PLATINA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Ciências, área de concentração: Físico-Química, linha de pesquisa: Eletroquímica e Interfaces.

Orientadora: Profa. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta

Coorientador: Prof. Dr. Vinicius Del Colle

Maceió

2021

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S237e Santos, João Paulo Tenório da Silva.
Estudo da eletrooxidação de poluentes sobre ânodos dimensionalmente estáveis comerciais (ADE®) modificados com platina / João Paulo Tenório da Silva Santos. – 2021.
139 f. : il., grafs., tabs. color.

Orientadora: Cármem Lúcia da Silva Paiva e Silva Zanta.
Co-orientador: Vinicius Del Colle.
Tese (doutorado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 123-139.

1. Platina - galvanoplastia. 2. Antibacterianos - Eletro-oxidação. 3. Anti-inflamatórios - Eletro-oxidação. 4. ADE® modificado. 5. Eletrodo de ADE®/Pt.
I. Título.

CDU: 544.6.076.324.2



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese do Doutorando **JOÃO PAULO TENÓRIO DA SILVA SANTOS** intitulada: “**ESTUDO DA ELETROOXIDAÇÃO DE POLUENTES SOBRE ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS COMERCIAIS (ADE[®]) MODIFICADOS COM PLATINA**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 15 de setembro de 2021, às 8h30, por meio de videoconferência.

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta
Orientadora (PPGQB/IQB/UFAL)

Documento assinado digitalmente
gov.br Vinicius Del Colle
Data: 15/09/2021 16:22:30-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Vinicius Del Colle
Coorientador (PPGQB/IQB/UFAL)

Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro
(PPGQB/IQB/UFAL)

Profa. Dra. Fabiane Caxico de Abreu Galdino
(PPGQB/IQB/UFAL)

Profa. Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade
(FFCLRP/USP)

Documento assinado digitalmente
gov.br Jose Leandro da Silva Duarte
Data: 15/09/2021 17:45:13-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte
(PPGEQ/UFAL)

DEDICATÓRIA

Às minhas avós Ildeia e Iolanda, aos meus pais, Magda e Lindomar, meus irmãos, João Victor e João Pedro.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta, pela amizade, todo o profissionalismo, orientação e por ter acreditado em meu potencial ao longo do processo de desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Josealdo Tonholo pelas contribuições científicas de grande valia e por sempre estar disposto a ajudar no desenvolvimento do meu trabalho.

À Profa. Adalgisa Rodrigues de Andrade da USP – Ribeirão Preto por ter me acolhido em seu laboratório para o desenvolvimento de uma parte de grande importância desta tese. À técnica Mercia Virginia Carlos e ao técnico Rodrigo Ferreira Silva.

Ao Prof. Dr. Vinicius Del Colle por toda parceria ao longo desses 10 anos de vida acadêmica e por ter cedido também seu laboratório no NCEX da UFAL – Campus de Arapiraca.

Às amigas e amigos do LEAp pelo suporte e trocas científicas ao longo desses 4 anos. Cenira, Danilo, Marcela, Jel, Mariana, Gleybhsom, Jaceguai, Raphael, Thamires, Leandro, Alice, Ivis, Karol, Ícaro.

Ao Pedro e à Tayná por terem trabalhado comigo no desenvolvimento de seus TCCs, pela amizade e por terem me ajudado não só na construção deste trabalho como em meu amadurecimento profissional.

À minha família, pois, sem uma rede de apoio familiar é impossível conseguir o crescimento profissional. Ao Dinho, por todo companheirismo e apoio incondicional ao longo desses anos.

Aos demais amigos e amigas que sempre estiveram torcendo e me apoiando, em especial, Allinne, Daniele, Rodrigo, Mariana e Luiza.

Ao grande Aldy, competente hialotecnista, uma pessoa excepcional e que esteve sempre disposto a me ajudar.

À Profa. Dra. Ana Maria Queijeiro Lopez, por ceder o espaço do seu laboratório para realização de alguns experimentos. Bem como à Profa. Dra. Amanda Lys e à Dra. Elane Lourenço pela troca científica e por terem me dado total suporte na parte de tratamento biológico.

Ao pessoal da terceirizada, em especial, Nilda e dona Geruza.

RESUMO

Atualmente, há uma grande preocupação com diferentes compostos com grande potencial em poluir o meio ambiente, dentre eles se destacam os fármacos e os corantes. Esses poluentes possuem diferentes fontes de origem, tanto de efluentes industriais como domésticos. Para muitos efluentes, o tratamento ainda é realizado por métodos convencionais, que demonstraram ser ineficazes e dispendiosos para a eliminação desses poluentes. Os Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOAs), que consistem em um conjunto de técnicas capazes de oxidar diferentes poluentes, tem se mostrado como uma alternativa eficiente para esse fim. Além disso, essa classe de métodos pode ser combinada com outras técnicas a fim de se aumentar a eficiência do processo de degradação. Portanto, esse trabalho visa avaliar a aplicabilidade da eletro-oxidação no tratamento de efluentes simulados contendo fármacos (tetraciclina e diclofenaco) e o corante Amarelo Reativo 145 (AR-145). O primeiro poluente a ser avaliado foi o cloridrato de tetraciclina (TC) em meio ácido utilizando ADE[®] comercial (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) e ADE[®] comercial modificado por eletrodeposição de platina (ADE[®]/Pt) como ânodos. Os ADE[®] foram modificados por eletrodeposição de platina com potencial constante em diferentes tempos (1.200, 2.400 e 4.800 s) e a caracterização eletroquímica e morfológica mostrou que, com o aumento do tempo de eletrodeposição, há um aumento da área eletroquímica ativa. Para a eletro-oxidação do TC, as maiores densidades de corrente e maiores quantidades de platina nos eletrodos mostraram que são mais eficientes na remoção do TC, atingindo 100% de degradação. No entanto, os materiais apresentaram eficiência lenta na mineralização do TC (redução de COT <15%). Os eletrodos ADE[®]/Pt apresentaram maior estabilidade e eficiência à oxidação do TC, indicando ser um material promissor para a oxidação de poluentes orgânicos. O estudo fotoeletroquímico sugere que a eficiência de degradação é maior para o ânodo de ADE[®]/Pt com 68,9% de degradação da concentração inicial do poluente, com 27,75% de abatimento da DQO. O uso da foto-eletroquímica combinada com o persulfato de sódio como espécie mediadora demonstrou ser mais eficiente quando o ânodo de ADE[®] foi utilizado, onde alcançou 69,39% de diminuição da concentração inicial e 31,62% do abatimento da DQO. Os resultados obtidos com o tratamento eletroquímico combinado com o tratamento biológico sugerem que há a formação de intermediários que são biodegradáveis. No estudo da eletro-oxidação de diclofenaco de sódio (DCF), utilizando os ânodos de ADE[®] comercial e modificado (ADE[®]/Pt), para ambos os eletrodos, o aumento da densidade de corrente aplicada ($j = 25, 50$ e 100 mA cm^{-2}) diminui a concentração de DCF, entretanto, a eficiência do eletrodo de ADE[®] foi superior com remoção de 82,15%, 95,40% e 90,46%, respectivamente, após 60 minutos de eletro-oxidação. A mineralização do poluente foi avaliada pela redução de DQO, que atingiu 75,09%, 82,83% e 80,15%, para $j = 25, 50$ e 100 mA cm^{-2} , respectivamente. A menor eficiência em 100 mA cm^{-2} que em 50 mA cm^{-2} , está associada a reações paralelas como reação de evolução de oxigênio (RDO) que consome parte da energia aplicada. Com cinética da reação de pseudo-primeira ordem, a Eficiência Total da Corrente (ETC) foi de 59,75% e o Consumo Energético Específico (CE_{DQO}) de $0,0056 \text{ kWh(g DQO)}^{-1}$ para o ADE[®]. Levando em consideração todos os parâmetros estudados, a melhor densidade de corrente foi a de 25 mA cm^{-2} porque apresentou redução de DCF e DQO próximo às demais densidades de corrente utilizadas, mas alcançou os melhores valores de ETC e CE_{DQO}. No estudo da eletro-oxidação do corante AR-145 com ADE[®] comercial e ADE[®]/Pt,

a determinação da taxa de degradação do poluente foi realizada em função de diferentes composições de eletrólitos, sendo a composição Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaCl $6,25 \text{ mmol L}^{-1}$, com uma densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} , a que apresentou melhor resultado de 100% de redução da concentração de AR-145, 60,8% de redução da DQO e consumo energético $0,568 \text{ kWh(g COD)}^{-1}$, para o eletrodo de ADE[®] não modificado. Para as mesmas condições o eletrodo de ADE[®]/Pt apresentou 100% de redução da concentração do corante, 75,1% de abatimento da DQO, $0,232 \text{ kWh(g COD)}^{-1}$, isto é, o eletrodo modificado apresentou eficiência superior ao não-modificado, indicando um possível efeito sinérgico ou de mudança das propriedades eletrônicas do ADE[®] comercial. Na segunda parte do trabalho de eletro-oxidação do AR-145 foi estudada com menor concentração de cloreto no meio (Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) com o ânodo de ADE[®] e nessa composição os resultados para os parâmetros avaliados foram superiores, isto é, 100% de redução da concentração do AR-145, 88,94% de redução da DQO e consumo energético $0,227 \text{ kWh(g COD)}^{-1}$ com a densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} .

Palavras-chave: Eletrodeposição de Platina, eletro-oxidação de antibiótico, eletro-oxidação de anti-inflamatório, eletro-oxidação de corante, ADE[®] modificado, eletrodo de ADE[®]/Pt.

ABSTRACT

Currently, there is a great concern with different compounds with great potential to pollute the environment, among them drugs and dyes stand out. These pollutants have different sources of origin, both industrial and domestic effluents. For many effluents, treatment is still carried out by conventional methods, which have proven to be ineffective and costly to eliminate these pollutants. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs), which consist of a set of techniques capable of oxidizing different pollutants, have been shown to be an efficient alternative for this purpose. Furthermore, this class of methods can be combined with other techniques in order to increase the efficiency of the degradation process. Therefore, this work aims to evaluate the applicability of electrooxidation in the treatment of simulated effluents containing drugs (tetracycline and diclofenac) and the dye Reactive Yellow 145 (AR-145). The first pollutant to be evaluated was tetracycline hydrochloride (TC) in acidic medium using commercial DSA[®] (Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂) and commercial DSA[®] modified by platinum electrodeposition (DSA[®]/Pt) as anodes. The DSA[®] were modified by platinum electrodeposition with constant potential at different times (1,200, 2,400 and 4,800 s) and the electrochemical and morphological characterization showed that, with increasing electrodeposition time, there is an increase in the active electrochemical area. For TC electrooxidation, higher current densities and higher amounts of platinum in the electrodes showed that they are more efficient in TC removal, reaching 100% degradation. However, the materials showed slow efficiency in TC mineralization (TOC reduction <15%). The DSA[®]/Pt electrodes showed greater stability and efficiency to TC oxidation, indicating that they are a promising material for the oxidation of organic pollutants. The photoelectrochemical study suggests that the degradation efficiency is higher for the DSA[®]/Pt anode with 68.9% degradation of the initial concentration of the pollutant, with 27.75% of COD abatement. The use of photoelectrochemistry combined with sodium persulfate as a mediator species proved to be more efficient when the DSA[®] anode was used, where we achieved a 69.39% decrease in the initial concentration and 31.62% in the reduction of the COD. The results obtained with the electrochemical treatment combined with the biological treatment suggest that there is the formation of intermediates that are biodegradable. In the study of diclofenac sodium (DCF) electrooxidation, using commercial and modified DSA[®] anodes (DSA[®]/Pt), for both electrodes, the increased applied current density ($j = 25, 50$ and 100 mA cm^{-2}) decreases the DCF concentration, however, the efficiency of the DSA[®] electrode was higher with removal of 82.15%, 95.40% and 90.46%, respectively, after 60 minutes of electrooxidation. Pollutant mineralization was evaluated by reducing COD, which reached 75.09%, 82.83% and 80.15%, for $j = 25, 50$ and 100 mA cm^{-2} , respectively. The lower efficiency at 100 mA cm^{-2} than at 50 mA cm^{-2} is associated with parallel reactions such as oxygen evolution reaction (OER) that consumes part of the applied energy. With pseudo-first order reaction kinetics, the Total Current Efficiency (TCE) was 59.75% and the Specific Energy Consumption (EC_{DQO}) was $0.0056 \text{ kWh(g COD)}^{-1}$ for the DSA[®]. Taking into account all the studied parameters, the best current density was 25 mA cm^{-2} because it presented a reduction in DCF and COD close to the other current densities used, but reached the best values of TCE and EC_{DQO} . In the study of the electrooxidation of the dye AR-145 with commercial DSA[®] and DSA[®]/Pt, the determination of the pollutant degradation rate was performed as a function of different electrolyte compositions, with the composition $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.1 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaCl } 6.25 \text{ mmol L}^{-1}$, with a current density of 25 mA

cm⁻², which presented the best result of 100% reduction in the concentration of AR-145, 60.8% reduction in COD and energy consumption 0.568 kWh (g COD)⁻¹, for the unmodified DSA[®] electrode. For the same conditions, the DSA[®]/Pt electrode showed 100% reduction in dye concentration, 75.1% reduction in COD, 0.232 kWh(g COD)⁻¹, that is, the modified electrode showed greater efficiency than not modified, indicating a possible synergistic or changing effect of the electronic properties of the commercial DSA[®]. In the second part of the work of electrooxidation of AR-145 was studied with a lower concentration of chloride in the medium (Na₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹ + NaCl 0.05 mol L⁻¹) with the DSA[®] anode and in this composition the results for the parameters evaluated were superior, that is, 100% reduction in the concentration of AR-145, 88.94% reduction in COD and energy consumption 0.227 kWh(g COD)⁻¹ with a current density of 25 mA cm⁻².

Key-words: Platinum electrodeposition, antibiotic electrooxidation, anti-inflammatory electro-oxidation, Dye electro-oxidation, modified DSA[®], DSA[®]/Pt electrode.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – Diferentes Processos Oxidativos Avançados para geração do radical hidroxila.....36
- Figura 2.2 – Mecanismo simplificado de degradação de um poluente por meio de um POA.....36
- Figura 2.3 – Ciclo proposto por Comninellis e De Battisti para os caminhos de reação de ânodos ativos e não-ativos.....39
- Figura 4.1 – Representação do sistema eletroquímico utilizado na caracterização dos substratos de ADE® e eletrodeposição de Pt.52
- Figura 4.2 – Representação do sistema eletroquímico utilizado na eletro-oxidação.....53
- Figura 4.3 – Sistema fotoeletroquímico para a degradação utilizando uma lâmpada de mercúrio com potência de 6 W.54
- Figura 4.4 – Sistema fotoeletroquímico para a degradação utilizando uma lâmpada de mercúrio com potência de 125 W.....55
- Figura 4.5 – Sistema utilizado para o tratamento biológico da solução eletrolisada de tetraciclina.....56
- Figura 5.1 – Caracterização do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ por voltametria cíclica. H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$58
- Figura 5.2 – Comparativo dos eletrodos modificados com Pt ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}$) em diferentes tempos de eletrodeposição. (–) 0 s; (–) 1200 s; (–) 2400 s; (–) 4800 s.....59
- Figura 5.3 – Voltamograma cíclico de (a) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}$; (b) Ti/Pt . H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$. Varredura de ida (→); varredura de volta (--->).....60
- Figura 5.4 – Cargas anódica ($Q_{\text{anódica}}$ – ■) e de hidrogênio (Q_{H} – ▲) no intervalo de 50 a 1500 mV.....65

Figura 5.5 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos diferentes eletrodos: (a) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂; (b) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₁₂₀₀; (c) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₂₄₀₀; (d) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₄₈₀₀. Magnificação: 10.000 x.....67

Figura 5.6 – Imagens por MEV dos diferentes eletrodos modificadas com maior magnificação (30.000 x). (a) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₁₂₀₀; (b) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₂₄₀₀; (c) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₄₈₀₀.68

Figura 5.7 – Espectro de absorção UV-Vis de uma solução de tetraciclina 0,45 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. *Insert*: estrutura molecular da TC.70

Figura 5.8 – Taxa de redução da concentração de tetraciclina [TC] em função do tempo em diferentes densidades de corrente aplicada. $\lambda_{leitura} = 358 \text{ nm}$. (a) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂; (b) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₁₂₀₀; (c) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₂₄₀₀; (d) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₄₈₀₀; Eletrólito suporte: H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. (■) 25 mA cm⁻²; (●) 50 mA cm⁻²; (▲) 100 mA cm⁻². *Inset*: curvas de cinética de primeira ordem para a reação eletro-oxidação de TC.....71

Figura 5.9 – Variação do COT da solução em função do tempo de eletrólise para diferentes composições. [TC]₀ = 0.45 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. (■) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, (●) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₁₂₀₀, (▲) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₂₄₀₀, (▼) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₄₈₀₀.....74

Figura 5.10 – Voltamograma cíclico do Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₄₈₀₀. (—) Antes; (---) Após 17 horas de eletrólise. H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹; $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$75

Figura 5.11 – Comparativo das diferentes abordagens utilizando o eletrodo de ADE®76

Figura 5.12 – Comparativo para o eletrodo de Pt/ADE.77

Figura 5.13 – Comparativo da eficiência eletroquímica e foto-eletroquímica para os eletrodos de ADE® e ADE®/Pt.....78

Figura 5.14 – Comparativo dos experimentos fotoeletroquímicos com lâmpadas de potências diferentes para os eletrodos de ADE® e ADE®/Pt.79

Figura 5.15 – Degradação da tetraciclina com [PS] = 50 mmol L⁻¹. Eletrodo de ADE®80

Figura 5.16 – Degradação da tetraciclina com [PS] = 50 mmol L ⁻¹ . Eletrodo de ADE [®] /Pt.....	81
Figura 5.17 – Comparativo para as diferentes abordagens utilizando persulfato.....	82
Figura 5.18 – Teste utilizando tert-butanol como scavenger do •OH.	84
Figura 5.19 – Degradação eletroquímica TC 200 mg L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0.1 mol L ⁻¹ , t = 3 h...	85
Figura 5.20 – Cinética de degradação do TC 200 mg L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0.1 mol L ⁻¹ t = 3 h..	85
Figura 5.21 – Degradação dos intermediários de reação formados na degradação eletroquímica do TC combinado com tratamento biológico. t = 11 dias.....	86
Figura 5.22 – Degradação dos intermediários de reação formados na degradação eletroquímica do TC combinado com tratamento biológico. t = 11 dias.....	87
Figura 5.23 – Comparativo da degradação eletroquímica combinada com a degradação biológica do TC 200 mg L ⁻¹ t = 11 dias.....	88
Figura 5.24 – Comparativo da demanda química de oxigênio para o tratamento combinado e não-combinado.....	88
Figura 5.25 – Variação do pH durante o tratamento combinado e não-combinado.....	89
Figura 6.1 – Voltamogramas Cíclicos do ADE [®] (—) e ADE [®] /Pt (—). H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , ν = 200 mV s ⁻¹	94
Figura 6.2 – Voltamogramas cíclicos obtidos em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , com ν = 20 mV s ⁻¹ , em função da composição dos eletrodos na ausência (- - -) e presença de DCF 0,68 mmol L ⁻¹ (—). (a) Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ ; (b) Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ /Pt.....	95
Figura 6.3 – Espectro de absorção UV-vis da solução de DCF, com concentração inicial de 0,68mmol L ⁻¹ , em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ . <i>Insert</i> : Estrutura molecular do diclofenaco.....	96

Figura 6.4 – Diminuição da concentração do diclofenaco sódico em função do tempo de reação em diferentes densidades de corrente. (a) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, and (b) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt. [DCF]₀ = 0,68 mmol L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. (■) 25 mA cm⁻², (●) 50 mA cm⁻², (▲) 100 mA cm⁻².....97

Figura 6.5 – Parâmetros cinéticos da eletro-oxidação de DCF utilizando Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ assumindo (a) reação de pseudo-primeira ordem, (b) reação de pseudo-segunda ordem; e utilizando o eletrodo Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt, (c) reação de pseudo-primeira ordem; (d) reação de pseudo-segunda ordem. [DCF]₀ = 0,68 mmol L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. (■) 25 mA cm⁻², (●) 50 mA cm⁻², (▲) 100 mA cm⁻².....99

Figura 6.6 – Voltamogramas cíclicos do ânodo de ADE[®] (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, $\nu = 200$ mV s⁻¹. (—) Resposta inicial do eletrodo; após as degradações (—).....103

Figura 6.7 – Voltamogramas cíclicos do ânodo de ADE[®]/Pt (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt) em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, $\nu = 200$ mV s⁻¹. (—) Resposta inicial do eletrodo; após as degradações (—).....103

Figura 7.1 – VCs dos eletrodos ADE (—) e ADE / Pt (—). H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, $\nu = 200$ mV s⁻¹.....107

Figura 7.2 – Espectro de absorção UV-vis da solução de corante AR-145, com concentração inicial de 500 mg L⁻¹, em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. *Insert*: Estrutura molecular do AR-145.....108

Figura 7.3 – Curvas de degradação do AR-145 (500 mg L⁻¹) em diferentes meios no eletrodo ADE: (■) 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄, (●) Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, (▲) NaCl 0,1 mol L⁻¹, (▼) Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + NaCl 6,25 mmol L⁻¹. *Insert*: curvas cinéticas de primeira ordem....109

Figura 7.4 – Curvas de degradação do AR-145 (500 mg L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + NaCl 6,25 mmol L⁻¹, em diferentes eletrodos: (■) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂; (●) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt. *Insert*: curvas cinéticas de primeira ordem.....111

Figura 7.5 – Comparativo do desempenho das diferentes concentrações de cloreto utilizada. (■) Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + NaCl 6,25 mmol L⁻¹; (●) Na₂SO₄ 0,1 mmol L⁻¹ + NaCl 0,05 mol L⁻¹. (▲) NaCl 0,1 mol L⁻¹.....114

Figura 7.6 – Decaimento da concentração do corante AR-145 em função do tempo.
(■) $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$; (●) $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; (▲) $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, *insert*: curvas cinéticas de primeira ordem.....116

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Poder de oxidação de diferentes materiais de eletrodo para espécies orgânicas em meio ácido.....	38
Tabela 5.1 – Massa de Pt eletrodepositada e a carga de hidrogênio.	63
Tabela 5.2 – Cargas de desorção de hidrogênio corrigidas ($Q_{H\text{corrigida}}$) (entre 50 e 400 mV), áreas eletroquimicamente ativas (E_{EA}) calculadas a partir da Equação 5.1, bem como a carga anódica ($Q_{anódica}$) calculada no intervalo de 50 a 1500 mV.	64
Tabela 5.3 – Constantes cinéticas e porcentagem de remoção de TC após 180 minutos de reação em função da composição do eletrodo e da densidade de corrente aplicada...72	72
Tabela 5.4 – Porcentagens de abatimento da concentração do poluente e da demanda química de oxigênio. Eletrodo de ADE.....	78
Tabela 5.5 – Abatimento da concentração de tetraciclina e da DQO utilizando as diferentes abordagens e composições de eletrodo.....	83
Tabela 6.1 – Percentuais de abatimento da DQO da solução tratada com os diferentes eletrodos.....	98
Tabela 6.2 – Valores das constantes cinéticas e dos coeficientes de determinação (R^2).....	100
Tabela 6.3 – Parâmetros energéticos obtidos para os eletrodos $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ e $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2/Pt$ em diferentes densidades de corrente.....	101
Tabela 7.1 – Redução da concentração da corante ($[AR-145]_{Red.}$) e constantes cinéticas dos diferentes eletrólitos (k).....	112
Tabela 7.2 – Dados de redução de DQO ($DQO_{Red.}$) e consumo energético específico (EC_{COD}).....	113

Tabela 7.3 – Comparativo dos parâmetros avaliados na degradação do AR-145 para as diferentes concentrações de cloreto.115

Tabela 7.4 – Abatimento da concentração do AR-145, abatimento da demanda química de oxigênio e constantes cinéticas para cada densidade de corrente aplicada.....117

Tabela 7.5 – Valores de consumo energético para cada densidade de corrente utilizada.118

LISTA DE ABREVIATURAS

ADE – Ânodo Dimensionalmente Estável

VC – Voltametria Cíclica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva

POAs – Processos Oxidativos Avançados

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

COT – Carbono Orgânico Total

NORMAN – Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances

PPE – Poluentes de Preocupação Emergente

PEOA – Processo Eletroquímico Oxidativo Avançado

ADE – Dimensionally Stable Anode

EA – Eletroquímica Ambiental

ERH – Eletrodo Reversível de Hidrogênio

k – Constante cinética de degradação

C_t – Concentração em função do tempo

C_0 – Concentração inicial

CE_{DQO} – Consumo Energético por Massa de DQO

ETC_{DQO} – Eficiência Total da Corrente

A_{EA} – Área Eletroquimicamente Ativa

m_{Pt} – Massa de Pt eletrodepositada

j - Densidade de Corrente

TC – Cloridrato de tetraciclina

poly(diallyldimethylammonium) chloride (PDDA)

poly(sodium-p-styrenesulfonate) (PSS)

Indium Tin Oxide (ITO)

DDB – Eletrodo de Diamante Dopado com Boro

SUMÁRIO

1	Introdução	21
2	Revisão bibliográfica	27
2.1	Efluentes	27
2.2	Poluentes	28
2.3	Fármacos como poluentes	30
2.4	Corantes como poluentes.....	33
2.5	Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	34
2.6	Processo Eletroquímico Oxidativo Avançado (PEOA)	37
2.7	Remoção/Degradação da Tetraciclina	42
2.8	Remoção/Degradação de Diclofenaco.....	45
2.9	Remoção/Degradação do Amarelo Reativo 145	47
3	Objetivos.....	50
3.1	Geral:.....	50
3.2	Específicos:	50
4	Estudo da degradação eletroquímica de cloridrato de tetraciclina utilizando ânodos de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ e $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2/Pt$.....	51
4.1	Metodologia.....	51
4.1.1	Eletrodeposição e Caracterização eletroquímica	51
4.1.2	Caracterização morfológica	52
4.1.3	Tratamento Eletroquímico.....	52
4.1.4	Tratamento Fotoeletroquímico	53
4.1.5	Tratamento Eletroquímico combinado com Tratamento Biológico.....	55
4.1.6	O poluente modelo.....	57
4.2	Resultados e Discussões	58
4.2.1	Preparo e caracterização eletroquímica dos eletrodos	58

4.2.2	Caracterização morfológica	67
4.2.3	Eletro-oxidação do cloridrato de tetraciclina	69
4.2.4	Foto-eletro-oxidação do cloridrato de tetraciclina	76
4.2.5	Tratamento eletroquímico combinado com tratamento biológico.....	84
4.3	Conclusões.....	90
5	Estudo da degradação eletroquímica de diclofenaco sódico utilizando ânodos de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ E Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt.	92
5.1	Metodologia.....	92
5.1.1	O poluente modelo.....	92
5.1.2	Eletrodeposição e caracterização voltamétrica.....	92
5.1.3	Caracterização morfológica	93
5.1.4	Eletrólise	93
5.2	Resultados e Discussões	94
5.2.1	Caracterização dos eletrodos	94
5.2.2	Eletro-oxidação de Diclofenaco Sódico.....	95
5.2.3	Cinética da eletro-oxidação do diclofenaco.....	99
5.2.4	Eficiência energética do sistema.....	101
5.2.5	Caracterização voltamétrica dos eletrodos após as eletrólises.....	102
5.3	Conclusões.....	105
6	Estudo da degradação eletroquímica de amarelo reativo (145) com	106
6.1	Metodologia.....	106
6.1.1	Obtenção e caracterização dos eletrodos.....	106
6.1.2	Degradação do poluente.....	106
6.1.3	Demanda Química de Oxigênio	106
6.2	Resultados e discussão.....	107

6.2.1	Caracterização eletroquímica dos eletrodos	107
6.2.2	Eletro-oxidação do AR-145	108
6.2.3	Estudo da variação da densidade de corrente na degradação eletroquímica do Amarelo Reativo 145.....	115
6.3	Conclusões.....	119
7	Conclusões gerais	121
8	Perspectivas.....	122
8.1	Cloridrato de Tetraciclina.....	122
8.2	Diclofenaco Sódico.....	122
8.3	Amarelo Reativo (145).....	122
9	Referências.....	123

1 Introdução

É indiscutível o avanço da indústria química no último século. Diversas substâncias químicas, para diferentes finalidades, nos ajudaram a avançar nos mais variados setores da indústria, como, por exemplo, na farmacêutica, têxtil e alimentícia. Todas essas substâncias produzidas são consumidas diariamente ao redor do mundo. Inevitavelmente, atrelado ao consumo desses diferentes compostos está o descarte inadequado (desrespeitando muitas vezes a legislação vigente) e o uso demasiado que ocasionam a poluição de diferentes compartimentos ambientais por conta da natureza persistente desses produtos que agora chamamos de poluentes [1].

Uma classe importante de poluentes e que tem chamado a atenção da comunidade científica são os chamados poluentes de preocupação emergentes (PPE), que são contaminantes que ainda não são totalmente regulamentados e que tem se mostrado com grande potencial para causar problemas ambientais e de saúde [2, 3].

O termo poluente de preocupação emergente (PPE) não necessariamente se refere a algum composto químico novo, que tenha sido inserido no mercado há pouco tempo, também se refere a compostos que anteriormente acreditava-se não serem nocivos ao meio ambiente ou a cadeia alimentar, sendo inclusos compostos de ocorrência natural [2].

Os PPEs são substâncias químicas e biológicas que chegam ao meio ambiente a partir de resíduos de medicamentos, aditivos industriais, dentre outros. Esses compostos possuem características peculiares e a sua presença no meio ambiente pode causar sérios problemas ambientais, pois, não são biodegradáveis [4, 5, 6, 7]. Diversos compostos possuem características que os incluem nesta classe de poluentes, dentre eles estão os produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PFCP).

Embora os produtos farmacêuticos tragam benefícios à saúde, o aumento do seu consumo ao longo dos anos [8] tem feito a comunidade científica estar em alerta em relação aos efeitos desses produtos ao meio ambiente. Dados da Organização Mundial da Saúde (OMS) apontam que a indústria farmacêutica é responsável por 25% da poluição que afeta o meio ambiente, principalmente, por meio dos processos de fabricação [9]. A presença de PFCPs no meio ambiente é preocupante porque eles

podem ser considerados como poluentes devido as suas habilidades inerentes em causar efeitos fisiológicos em animais mesmo em baixas concentrações [10].

Diversos fármacos já foram identificados em diferentes tipos de compartimentos ambientais (águas superficiais, subterrâneas, lençóis freáticos, efluentes domésticos, efluentes de plantas de tratamento municipais e efluentes industriais), graças às técnicas analíticas cada vez mais sensíveis [8].

Uma classe de fármacos que é alvo de diversos estudos são os antibióticos. Esses compostos são amplamente utilizados no tratamento de doenças em seres humanos bem como na pecuária para o controle e prevenção de infecções [11]. Embora traga benefícios, o uso indiscriminado desses compostos pode causar graves problemas ambientais (descarte inadequado de resíduos) e à saúde humana (resistência bacteriana) uma vez que podem estar presentes em produtos de origem animal (indicando que não foram adotadas práticas veterinárias adequadas), em solos que foram adubados com esterco de animais que fizeram uso dessas substâncias e em diversas amostras de águas residuais devido ao descarte incorreto desses compostos [12, 13].

Dentre estes compostos, está o grupo das tetraciclina que é amplamente utilizado. Essa classe de compostos foi descoberta em 1940 e apresentou-se como uma importante classe de antibióticos com um amplo espectro para o tratamento de diversos tipos de infecções causadas por bactérias. Essa classe de compostos também é utilizada como aditivos em produtos de origem animal e na agricultura como inibidor do crescimento de fungos em árvores frutíferas [14]. Dentro desse contexto se faz necessário um controle mais rígido sobre a manipulação e o uso de antibióticos. Devido ao caráter recalcitrante desses compostos, é difícil a remoção desses poluentes via tratamento convencional dos efluentes [15]. Portanto, é preciso investir em tecnologias que possam ser utilizadas na sua eliminação [16, 17].

O grupo dos fármacos anti-inflamatórios não-esteroidais também tem sido alvo de estudos como, por exemplo, o diclofenaco sódico (DCF) que tem seu uso relatado para o tratamento de doenças em seres humanos e animais desde os anos 70 [18, 19]. Esse fármaco está incluso na lista de observação 2015/495 da União Europeia (UE), que estabelece o máximo permitido desse e de outros compostos em águas superficiais [20].

Esse fármaco foi detectado na natureza por volta dos anos 90, quando houve uma alta taxa de mortalidade da espécie *Gyps bengalensis*, o abutre-indiano-de-dorso-branco. A alta taxa foi relacionada com a presença de diclofenaco na cadeia alimentar desses animais [21]. O diclofenaco também é responsável pela mortalidade de outras espécies de aves, como pombos e galinhas, onde uma dose de 0,25 e 2,5 mg/kg de peso corpóreo, respectivamente, é mortal para estas espécies [22, 23].

Estima-se que cerca de 75% do diclofenaco utilizado retorna para o meio ambiente, atingindo diferentes compartimentos, como a água e o solo [24]. Devido à sua estabilidade e natureza hidrofílica, este composto é altamente persistente em corpos hídricos, isto é, é muito provável que aconteça a sua bioacumulação [25, 26].

A indústria têxtil também tem causado preocupação, pois, o efluente gerado a partir do tingimento dos tecidos podem vir causar sérios danos ao meio ambiente. O Brasil figura entre os dez maiores produtores têxteis do mundo, contando com 27,5 mil fábricas desse importante setor econômico [27].

A preocupação com efluentes advindos da indústria têxtil sido um importante ponto para a comunidade científica, devido sua complexidade bem como volume gerado. A composição desses efluentes é diversa, dentre eles estão as corantes que, apesar de não serem PPE, são uma classe de compostos com grande potencial de prejudicar a vida e os organismos aquáticos, mesmo em pequenas quantidades. Além do problema estético, a presença de corantes pode levar à intensificação do processo de eutrofização de rios e lagos devido ao impedimento da penetração da luz solar [28, 29].

Além de serem utilizados na indústria têxtil, os corantes também fazem parte da indústria alimentícia, de impressão, em fábricas de celulose, cosméticos, entre outras [30]. Esses compostos são classificados de acordo com sua estrutura, isto é, são chamados de corantes aniônicas (ácidas e reativas), corantes catiônicas (básicas) e não-iônicas [31, 32]. Devido sua toxicidade e baixa biodegradabilidade, as corantes merecem atenção e são classificadas como perigosas ao meio ambiente e devem receber tratamento adequado antes de serem descartadas [31].

O Amarelo Reativo 145 (AR-145) é um dos corantes mais utilizados no tingimento de algodão [31]. Apesar de seu largo uso (estima-se que a Índia consuma 680 toneladas ao ano), esse composto tem efeitos mutagênicos e carcinogênicos em seres humanos e

para a vida aquática [29]. Devido ao caráter recalcitrante desses compostos, os tratamentos convencionais são incapazes de removê-los dos efluentes [33].

Sendo assim, outros métodos têm sido estudados como alternativa para a remoção/degradação desses poluentes como a osmose direta [34], osmose reversa [35], fotodegradação e sorção [36, 37, 38, 39] e eletro-oxidação [32, 40, 41, 42, 43].

Uma classe promissora na eliminação desses compostos é a dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), como a reação de Fenton, reação de Fenton foto-assistida, fotocátalise, eletroquímica, entre outros. Esses processos vêm sendo empregados para a descontaminação de águas residuais, pois, têm se mostrado eficientes na degradação dos PPEs. Os POAs consistem na oxidação e/ou redução química dos poluentes por meio da ação de agentes fortemente oxidantes gerados no meio reacional [44].

Dentre os POAs podemos destacar os chamados Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOAs), que tem se mostrado uma abordagem altamente promissora para a eliminação de PPEs. Sua compatibilidade ambiental é inerente devido ao seu principal reagente, o elétron. As vantagens apresentadas por essa classe de métodos como, por exemplo, condições brandas de pressão e temperatura, transformação química do contaminante, possibilidade de total mineralização do contaminante, versatilidade no tratamento de diversos tipos de efluentes/águas residuais, pode tratar de microlitros a milhões de litros de amostras contaminadas a torna muito atrativa [44]. No entanto, é preciso ter cuidado com as condições operacionais, pois a eficiência dos PEOAs depende das características das águas/efluentes e dos poluentes-alvo a serem removidos porque a depender do poluente, durante o processo de eletro-oxidação, poderá haver a formação de subprodutos que são mais tóxicos que o poluente de origem. Apesar disso, no geral, os subprodutos formados via PEOAs têm mostrado uma toxicidade menor [45].

Essa abordagem faz uso de várias metodologias para eletrogeração de espécies com alta capacidade de oxidação (por exemplo, radicais $\bullet\text{OH}$, cloro ativo, ozônio, entre outros) para oxidação de compostos orgânicos em uma célula eletroquímica [46]. Esse processo pode ocorrer por: (i) eletro-oxidação direta ou transferência eletrônica direta no ânodo, que possui uma baixa eficiência de descontaminação; ou (ii) eletrogeração de

espécies químicas na superfície do eletrodo, por exemplo, formação de radicais $\bullet\text{OH}$, a partir das moléculas de água presentes no meio, que, devido ao seu alto potencial padrão de redução ($E^0 = 2,80 \text{ V vs. ERH}$), oxidam completamente os compostos orgânicos a CO_2 e H_2O [47]. Para que os radicais $\bullet\text{OH}$ sejam formados é preciso utilizar materiais que possuam um alto sobrepotencial para evolução de oxigênio. As técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas como alternativas para os tratamentos convencionais ou estarem acopladas a outros processos [48].

Uma importante variável para o sucesso dos PEOAs é o material que compõe o eletrodo a ser utilizado. Diversos materiais de eletrodo têm sido investigados no tratamento de águas residuais como eletrodos de grafite, platina, IrO_2 , RuO_2 , SnO_2 , entre outros materiais [44, 48]. Uma importante classe de materiais de eletrodo são os feitos de óxidos metálicos mistos, pois possuem habilidades eletrocatalíticas de destaque e tem recebido grande atenção nos últimos 50 anos devido ao seu emprego na indústria de produção de cloro-soda. A partir dos anos 90, esses eletrodos também passaram a ser empregados na área da Eletroquímica Ambiental (EA) [49].

O sucesso dessa aplicação na EA se deve a capacidade dos metais presentes, como o rutênio do RuO_2 , em oxidar-se a estados de oxidação elevados (Ru(IV) a Ru(VI)), e a incorporação de espécies oxigenadas à esses óxidos superiores formadas. São eletrodos que apresentam uma área eletroquimicamente ativa devido a sua estrutura superficial, o que promove a presença de uma gama de sítios eletroativos. Além disso, são eletrodos disponíveis comercialmente, com diferentes tamanhos e geometrias, tornando-os economicamente atrativos [49].

Apesar de todas essas vantagens, essa classe de eletrodos, denominadas de eletrodos ativos, isto é, eletrodos que possuem um baixo sobrepotencial para a evolução de O_2 em sua superfície, impedem que grandes quantidades de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) sejam formados, fazendo com que haja apenas a oxidação parcial do poluente [50].

Dentro desse contexto, o desenvolvimento de materiais de eletrodo para a eletro-oxidação de poluentes emergentes é de grande importância para a eletroquímica ambiental. Portanto, o objetivo deste estudo foi realizar a eletrodegradação de diferentes poluentes com ânodos dimensionalmente estáveis comerciais modificados por meio da eletrodeposição de Pt.

O trabalho está organizado, contando com a Introdução, em 7 capítulos. A Revisão Bibliográfica (Capítulo 2) foi realizada de forma a embasar os estudos desenvolvidos nos Capítulos 4, 5 e 6. O Capítulo 3 traz os objetivos de todos os trabalhos desenvolvidos. Os estudos realizados foram pensados e desenvolvidos de forma independente, isto é, em algum ponto esses trabalhos apresentam alguma diferença na forma como foram conduzidos, portanto, para cada estudo é apresentada a metodologia aplicada.

No Capítulo 4 está o estudo da eletrodegradação do cloridrato de tetraciclina, onde foi avaliada a influência tanto da densidade de corrente como a composição do eletrodo (ADE° e ADE°/Pt). O Capítulo 5 versa sobre o estudo da eletrodegradação do diclofenaco sódico utilizando ânodos dimensionalmente estáveis sem (ADE°) e com Pt (ADE°/Pt). No Capítulo 6 é apresentado o estudo da eletrodegradação do Amarelo Reativo (145) utilizando também ânodos não-modificados e modificados com Pt.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Efluentes

Segundo a Resolução nº 430/2011, do Ministério do Meio Ambiente brasileiro, efluente é o termo utilizado para designar os despejos líquidos que sejam provenientes de diferentes atividades ou processos. Segundo essa mesma resolução, é necessário que esses efluentes recebam tratamentos adequados antes que sejam dispostos no meio ambiente, isto é, uma série de parâmetros físico-químicos, definidos em Lei, devem ser respeitados para que sejam lançados. Efluentes podem ser classificados, basicamente, em duas classes: o doméstico e o industrial [51].

O efluente doméstico é composto por água e carga orgânica de origem biológica, além disso, é possível encontrar compostos utilizados no dia a dia, como fármacos, protetores solares, produtos de beleza, entre outros. Já o efluente industrial possui uma composição que depende do que se é fabricado pela indústria [52, 53].

No Sistema IBGE de Recuperação Automática (SIDRA) são disponibilizados dados sobre os Indicadores de Desenvolvimento Sustentável (IDS) que tem o objetivo de acompanhar a sustentabilidade do padrão de desenvolvimento brasileiro. Os IDS seguem o marco ordenador, que foi definido pela Organização das Nações Unidas (ONU) em 2007, que os organiza em dimensões (Ambiental, Social, Econômica e Institucional) e temas. Aqui destaca-se a dimensão Ambiental, que trata da conservação do meio ambiente [54].

A dimensão Ambiental é definida como aquela que se refere à pressão exercida por atividades antrópicas ao meio ambiente e está relacionada com preservação e conservação do meio ambiente. Esta dimensão envolve temas que concernem à atmosfera, terra, água doce, oceanos, mares e regiões costeiras, biodiversidade e saneamento [54]. Dá-se destaque ao saneamento, tema direcionado diretamente ao objeto de estudo desta tese.

A água, por sua essência e dinâmica, é um recurso natural que precisa ser tratado de forma integrada. Diversos estudos indicam que o modo de exploração deste recurso natural, de forma irracional há décadas, tem causado graves efeitos a ecossistemas,

esgotando-os ou em via de esgotamento [55]. O uso indevido deste recurso é preocupante porque a água é elemento essencial para a manutenção da vida na Terra.

Segundo os dados publicados pelo Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), somente 52,36% dos brasileiros tem acesso à coleta de esgoto, o que significa que aproximadamente 100 milhões de brasileiros não tem acesso a este serviço. Segundo os dados coletados no último censo demográfico e publicados em 2017, aproximadamente 46% dos esgotos do país são tratados. Segundo dados disponibilizados pelo Instituto Trata Brasil em 2019, no Brasil, considerando os 100 maiores municípios, somente 21 tratam mais de 80% de seus esgotos [54]. Portanto, a situação no Brasil é grave e o tratamento de esgotos é algo que deve ser encarado de frente.

2.2 Poluentes

O termo poluição designa a acumulação de contaminantes ou poluentes que causam efeitos adversos à saúde humana ou seu bem-estar, bem como ao meio ambiente. Os poluentes podem ser de origem antropogênica (por exemplo, descarte de efluente doméstico), ou natural (por exemplo, a formação de ácidos húmicos e fúlvicos a partir da degradação de matéria orgânica [56] [57]).

A água é um recurso natural diretamente afetado por atividades antropogênicas, pois, os mais diversos produtos utilizados no dia a dia, em diferentes atividades humanas, são lançados no meio ambiente por meio de efluentes doméstico e industrial [4]. Hoje esses poluentes lançados no meio ambiente por meio de efluentes constituem uma nova classe de poluentes, denominados de poluentes de preocupação emergente ou micropoluentes.

Guzmán et. al. publicou um estudo de revisão acerca dos contaminantes identificados em diversos países da América Latina nos últimos dez anos. São diversos produtos identificados, como: fármacos, produtos de higiene pessoal, protetores solares, disruptores endócrinos, drogas ilícitas, metabólitos, retardantes de incêndio e pesticidas [4]. Todos esses poluentes foram encontrados em pequenas quantidades no meio ambiente. Esse estudo traz dados da Rede de Laboratórios de Referência, Centros de

Pesquisa e organizações correlatas para monitoração de substâncias emergentes no meio ambiente (NORMAN, do inglês).

A rede NORMAN, criada em 2005, consiste numa plataforma onde são disponibilizadas informações sobre esses novos poluentes. A última atualização realizada da lista de compostos é de 2016. Essa lista é composta, atualmente, por mais de mil compostos de diferentes classes. O principal objetivo dessa plataforma é reunir o máximo de informações, a partir da colaboração de centros de pesquisas de diferentes países, a fim de informar sobre os efeitos dessas substâncias bem como métodos de identificação desses compostos [58].

Segundo a NORMAN, os poluentes emergentes são definidos como aqueles que ainda não estão incluídos pela legislação europeia e que são candidatos a serem incluídos em legislações futuras. Para isso, são necessárias pesquisas da sua ecotoxicidade, efeitos à saúde e sua ocorrência em diferentes ambientes [58].

Uma vez no meio ambiente, os PPEs podem causar prejuízos não somente a qualidade dos recursos naturais como também podem afetar a saúde humana. Não necessariamente são substâncias que estejam sendo inseridas no mercado atualmente, ou seja, são substâncias que estejam sendo lançadas há bastante tempo e que somente agora tenha-se identificado sua presença em diferentes localidades do globo com diferentes consequências [4].

O aprimoramento de técnicas analíticas tem permitido alcançar baixos limites de detecção desses poluentes em diversos tipos de amostra, como solo, atmosfera e corpos hídricos. Diversas técnicas têm sido utilizadas na detecção de diferentes substâncias, uma vez que todos esses poluentes podem ser encontrados na rede de esgoto doméstico. Esses compostos podem sofrer diversos processos no meio ambiente, como: serem adsorvidos, absorvidos, diluídos, hidrolisados, fotolisados, biodegradados, volatilizados, oxidados ou complexados. Esses fenômenos podem levar à degradação, transformação ou persistência desses compostos no meio ambiente [1].

Estudos indicam grande problemas que estão ligados aos PPEs, como a feminilização de uma vasta gama de peixes devido à presença de hormônios [59], tais compostos são considerados como disruptores endócrinos e estão relacionados com acometimento de câncer de próstata, mama, ovário e problemas reprodutivos [60],

imposex ou masculinização de fêmeas da espécie de caracol marinho *Nassarius nitidus* [61] e de gastrópodes [62]. Além disso, há compostos que estão relacionados com desenvolvimento de doenças do coração, diabetes do tipo 2 e obesidade por crianças devido à presença de diferentes compostos, como organoclorados, pesticidas, derivados do difenilmetano (como o bisfenol A) [63].

Portanto, o tratamento de efluentes que possibilite a remoção desses poluentes é de grande importância para que se diminua o impacto causado quando o efluente tratado for lançado em corpos hídricos.

2.3 Fármacos como poluentes

Há uma estimativa de que aproximadamente 4000 compostos utilizados como fármacos por seres humanos e animais são passíveis de atingir os corpos hídricos. Estudos sobre a identificação de diferentes compostos em diversas formas são datadas desde a década de 90. O aumento de estudos referentes à identificação de fármacos em amostras de água é por conta do aprimoramento de técnicas analíticas que conseguem detectar esses poluentes em faixas muito pequenas de concentração, desde nanograma a micrograma por litro (ng L^{-1} , $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) [64].

Fármacos são compostos biologicamente ativos, desenvolvidos para atingir o máximo de biodisponibilidade, maior tempo de ação nos organismos-alvo e que são prescritos para o tratamento de doenças em seres humanos ou animais [65]. Atualmente, é sabido muito pouco sobre o comportamento desses compostos no meio ambiente.

Esses compostos impactam diretamente o ecossistema e saúde humana porque entram continuamente no ambiente aquático por conta que grande parte do que é administrado não é metabolizado, isto é, o fármaco é excretado na sua estrutura original e chega ao esgoto doméstico, além do uso e descarte inadequado. As mais diversas classes (antidepressivos, anti-inflamatórios, antibióticos, entre outros) de fármacos já foram detectadas em águas residuais e superficiais [4].

Diversos fármacos foram identificados em amostras de efluentes e de águas superficiais no Egito [43]. Neste trabalho, Abdallah e coautores identificaram 30 fármacos de diferentes classes utilizando a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

(CLAE), tendo destaque o acetaminofeno, o ibuprofeno e a glibenclamida, encontrados em maior concentração (144–16000 ng L⁻¹, 26–6700 ng L⁻¹, 253–4150 ng L⁻¹, respectivamente) nas amostras analisadas [65].

Becker *et. al.* realizaram um estudo de detecção de metabólitos e fármacos em amostra de efluente hospitalar bruto. Neste trabalho, os autores identificaram, por meio da triagem de amplo alcance com base em cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa de alta resolução, 43 fármacos e 31 metabólitos, desses a parte majoritária foram antibióticos [66].

Guruge e colaboradores identificaram diferentes produtos farmacêuticos em amostras de água do Sri Lanka. Os autores consideraram setenta e dois compostos-alvo, destes, quarenta e um foram identificados. Os anti-inflamatórios não-esteroidais, diclofenaco, ácido mefenâmico e ibuprofeno, foram identificados em maiores quantidades. Antibióticos como sulfametoxazol, trimetoprim, eritromicina e claritromicina foram identificados também, indicando amplo uso desses fármacos [67].

Outro estudo, publicado por brasileiros, identificou anti-inflamatórios não-esteroidais, e outros compostos de higiene pessoal, em amostras de água de um reservatório em uma cidade de São Paulo. Os autores identificaram quatro anti-inflamatórios (paracetamol, diclofenaco, naproxeno e ibuprofeno). Esses poluentes foram quantificados na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ [68].

Foram identificados, na cidade de Lagos, na Nigéria, trinta e sete fármacos, de diferentes classes, em amostras de efluentes advindas de plantas de tratamento de efluentes e de águas superficiais. Na lama de depuração industrial, doméstica e hospitalar, foram identificados nove fármacos, dentre eles o diclofenaco que foi encontrado em concentração quase duas vezes maior que em amostras de lama em outras partes do mundo [69].

Archer *et. al.* publicaram um estudo de revisão sobre a identificação de produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal como disruptores endócrinos em águas superficiais na África do Sul. Os autores revisitaram a literatura a fim de reunir os poluentes detectados no território sul-africano, e foram identificadas nove classes de fármacos. Este trabalho aponta que a região necessita de mais estudos que acompanhem e quantifiquem esses compostos em água, além disso, que sirvam de base

para que políticas e legislações para o tratamento de efluentes e águas de consumo humano e animal sejam feitas e fortalecidas [70].

O uso expressivo de antibióticos tem gerado grande preocupação a comunidade científica porque humanos e animais degradam apenas parte do composto inicial, isto é, o que não for metabolizado irá para os efluentes. As bactérias possuem dois mecanismos de resistir aos antibióticos, por meio da resistência ou pela chamada transferência horizontal de genes. Portanto, águas residuais advindas de sistemas de esgoto doméstico e industrial podem ser consideradas como um importante caminho na distribuição da resistência microbiana [71, 72].

A larga produção e uso de antibióticos faz com que cada vez mais sejam encontrados compostos desta classe de fármacos em diversos compartimentos ambientais [15]. Já foram identificadas a presença de antibióticos em água de rios [73], lençóis freáticos [74], águas superficiais [75], solo [76], sedimentos [77] e água potável [78].

Diante do aprimoramento de técnicas analíticas, cada vez mais tem-se visto crescer o número de estudos em que antibióticos são detectados, o que emite um estado de alerta, uma vez que eles passam pelo efeito de bioacumulação, que leva a graves consequências ambientais e ao homem.

Diversos autores buscam eliminar esses poluentes por meio de tratamentos convencionais, como o processo de adsorção utilizando biocarvão (do inglês, *biochar*) para a remoção de antibióticos. No entanto, um dos impasses que a fonte que deu origem ao biocarvão influenciará na eficiência de remoção do poluente [79].

Gao e colaboradores realizaram o estudo da adsorção da tetraciclina sobre óxido de grafeno. Os autores buscaram entender o mecanismo envolvido no processo para remover eficientemente o poluente. Além da tetraciclina, também foi feita a investigação sobre a adsorção de oxitetraciclina e doxicilicina [80].

Zhang *et. al.* demonstram a adsorção de tetraciclina sobre um biocarvão preparado a partir do esterco de vacas. Neste trabalho, a adsorção do poluente foi realizada de forma eficiente sobre o biocarvão [81].

Apesar dos trabalhos que falam sobre o processo de adsorção como uma via de bom custo-benefício, de fácil performance e de alta eficiência, o processo de adsorção

transfere o poluente de fase, isto é, o poluente sairá da fase líquida para a fase sólida, por exemplo, gerando um material secundário que deverá receber algum outro tratamento antes de ser colocado no meio ambiente.

Além desse há relatos de outros métodos de remoção de antibióticos como coagulação, separação por membranas e biodegradação, no entanto, não possuem aplicação prática devido sua baixa eficiência na degradação desses poluentes e custos operacionais relativamente altos [15].

2.4 Corantes como poluentes

A indústria têxtil faz uso de grandes quantidades de água e, devido ao baixo aproveitamento de seus insumos (por exemplo, as corantes), produz grandes volumes de efluentes com altas taxas de demanda química de oxigênio e forte coloração [82, 83].

Esse setor industrial enfrenta sérios problemas em relação à perda das corantes usadas no tingimento de seus produtos. É estimado que há uma perda de 20% do total de corantes utilizadas na manufatura. Quando não recebe o tratamento adequado, o efluente pode causar sérias modificações no compartimento aquático em que venha a ser lançado, isto é, a sua coloração impede a entrada da radiação solar, importante em processos de fotossintéticos e no regime da solubilidade de gases na água [83].

Alguns autores consideram que o maior problema relacionado às corantes é a possível ação mutagênica e carcinogênica delas e de seus metabólitos [83, 84, 85, 86, 87]. Os corantes comerciais possuem estruturas químicas que conferem alta estabilidade e resistência à degradação pela luz, temperatura e por ataque microbiano [86].

A legislação brasileira, por meio do CONAMA, ainda é muito branda e inespecífica em relação ao descarte de efluentes contendo corantes, isto é, ainda não há tanta especificação em relação às corantes como poluente. Há somente a ressalva de que não se pode fazer o descarte de efluentes sem o devido tratamento e que esse efluente não pode conferir cor ao corpo d'água receptor [51]. Como a maioria das empresas têxteis são de pequeno e médio porte, a fiscalização é ineficiente e o ocorre descarte inadequado [88].

Assim como para outros poluentes, os tratamentos convencionais, que fazem uso de processos físicos, químicos e biológicos, são ineficientes na remoção das corantes [88, 89].

Shaul e co-autores realizaram o estudo da remoção por meio de lodo ativado de 18 corantes do tipo azo. Desse total, 11 compostos passaram intactos pelo tratamento, 4 ficaram adsorvidos no lodo gerado e apenas 3 foram biodegradados.

Umbuzeiro et. al. realizaram a análise de águas em um rio no estado de São Paulo, Brasil. Os autores realizaram uma caracterização química do efluente tratado, da água bruta e tratada, e do lodo produzido em uma estação de tratamento de água localizada a cerca de 6 km do local de descarte do efluente. Os autores concluíram que o tratamento aplicado pela fábrica não foi eficiente na remoção de corantes e compostos mutagênicos. Já o tratamento aplicado pela planta de tratamento de água parece ter sido eficiente na remoção de corantes e compostos fluorescentes, entretanto não foi capaz de retirar compostos nitrados que possuem atividade mutagênica [90].

Desta forma, faz-se necessária a busca por tratamentos que sejam eficientes na eliminação desses poluentes. A seguir discutiremos sobre a classe dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), que tem se mostrado como técnicas promissoras para a degradação de poluentes emergentes.

2.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

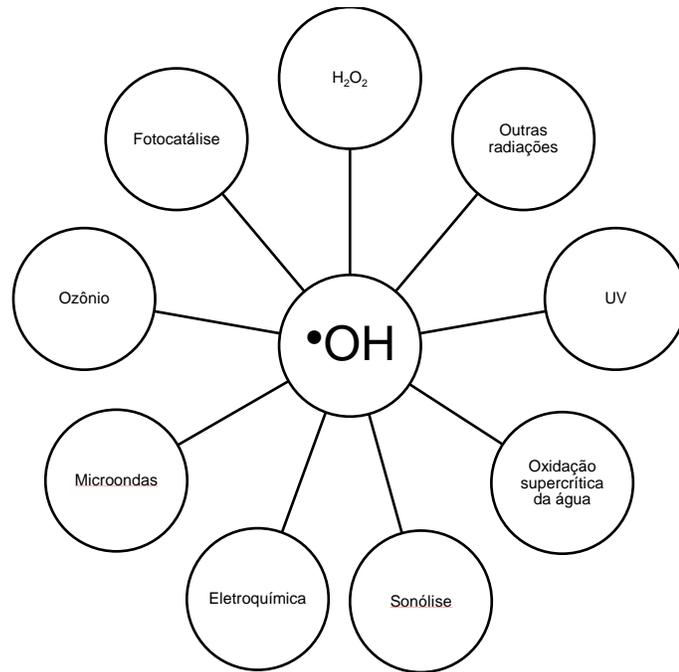
O termo POAs foi introduzido por Glaze *et. al.* em 1987 em um trabalho de revisão sobre o uso de ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta na purificação de águas. Neste trabalho, os autores demonstraram as similaridades mecânicas desses tratamentos e suas diferenças para aplicação, já que, a depender do objetivo do tratamento e a qualidade da água, um ou outro será mais adequado [91].

Os POAs constituem uma classe de tratamento de efluentes baseados na geração de espécies com poder altamente oxidante. A espécie de maior destaque é o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) porque possui um alto potencial de redução ($E^0 = 2,8 \text{ V}$), que o elege como ótimo agente oxidante [92]. Na Figura 2.1 estão representadas algumas tecnologias que são utilizadas para geração do $\bullet\text{OH}$.

Os POAs são processos que são essencialmente eficazes na degradação de uma gama de poluentes, como pesticidas, corantes, toxinas naturais e diversos outros que sejam prejudiciais ao meio ambiente e à saúde. Podem ser utilizados no tratamento de efluentes industriais, hospitalares, ou plantas de tratamento de esgoto. Alguns exemplos são: UV/O₃, UV/H₂O₂, Fenton, foto-Fenton, fotocatalise, entre outros [93].

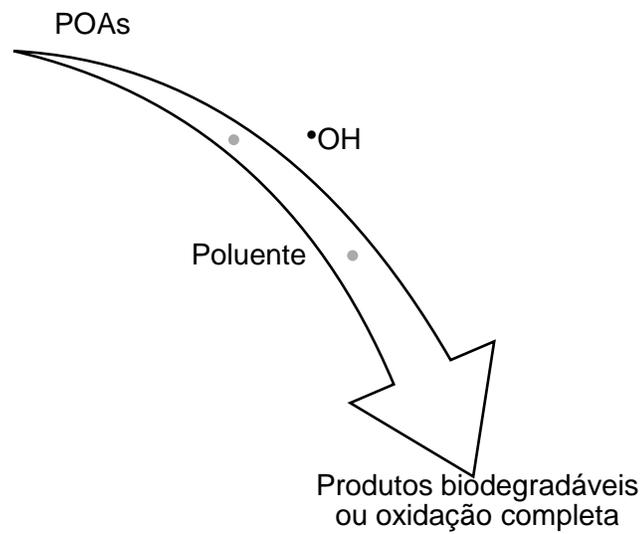
Basicamente, os POAs consistem na geração da espécie oxidante, que entrará em contato com o poluente e o degradará em compostos biodegradáveis ou levará a sua completa mineralização com a formação de CO₂, H₂O e sais inorgânicos [93]. A Figura 2.2 resume o que pode acontecer com o poluente quando se utiliza um POA.

Figura 2.1 – Diferentes Processos Oxidativos Avançados para geração do radical hidroxila.



Fonte: Adaptado da Referência [93].

Figura 2.2 – Mecanismo simplificado de degradação de um poluente por meio de um POA.



Fonte: Adaptado da Referência [93].

A principal vantagem do uso dos POAs é que não há transferência de fase do poluente, isto é, o poluente será transformado em compostos com menor toxicidade do que o poluente inicial ou haverá sua completa mineralização, o que evita a geração de lodo [92].

Dentre os POAs, podemos destacar o Processo Eletroquímico Oxidativo Avançado (PEOA), tecnologia baseado na imposição de corrente elétrica para geração de espécies oxidantes para a degradação de poluentes.

2.6 Processo Eletroquímico Oxidativo Avançado (PEOA)

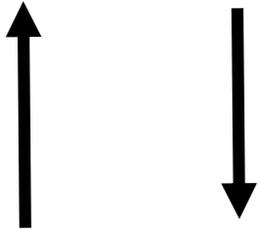
O Processo Eletroquímico Oxidativo Avançado (PEOA) é uma abordagem que se beneficia de vantagens como versatilidade, ambientalmente compatível e possibilidade de um bom custo-benefício [44, 94, 95, 96].

Martínez-Huitle e Ferro relatam que diversos estudos, com diferentes abordagens, utilizando o PEOA tem sido realizados desde a década de 70 até os dias atuais. Os estudos relatados neste trabalho relacionam a influência do material eletródico na mineralização anódica dos poluentes estudados bem como demonstrando que os melhores resultados são obtidos com materiais que possuem altos valores de sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO). É importante ressaltar que a degradação do poluente via eletroquímica pode acontecer de forma mais eficaz devido à formação *in situ* dos agentes oxidantes [44].

A oxidação eletroquímica pode ocorrer por duas vias, i) diretamente sobre a superfície do ânodo, por meio da geração de espécies de oxigênio ativas; ii) por meio de espécies reativas de oxigênio quimissorvidas, com a incorporação de oxigênio à estrutura cristalina do óxido que compõe a superfície eletródica. De acordo com a Tabela 1, os materiais que possuem menores valores de sobrepotencial para a reação de evolução de oxigênio (REO) são chamados de ânodos ativos; enquanto que aqueles que possuem maiores valores de sobrepotencial para a REO serão denominados de ânodos não-ativos. Os mecanismos envolvidos nessas duas vias são descritos na literatura [97].

As reações de radicais hidroxila eletrogerados com compostos orgânicos e a evolução de oxigênio estão diretamente ligadas porque, em geral, as primeiras ocorrem em intervalos de potencial em que há a segunda. Pode-se generalizar que, de acordo com a Tabela 2.1, quanto menor for a interação dos radicais formados com a superfície eletródica, menor será a capacidade de acontecer a evolução de oxigênio e, conseqüentemente, melhor será o desempenho na eletro-oxidação de compostos orgânicos [98].

Tabela 2.1 – Poder de oxidação de diferentes materiais de eletrodo para espécies orgânicas em meio ácido.

Eletrodo	Potencial de Oxidação (V)	Sobrepotencial de evolução de O ₂ (V)	Entalpia de adsorção M-OH	Poder de oxidação do ânodo
RuO ₂ -TiO ₂ (ADE-Cl ₂)	1,4-1,7	0,18	Quimissorção do radical OH	
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (ADE-O ₂)	1,5-1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7-1,9	0,3		
Ti/PbO ₂	1,8-2,0	0,5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9-2,2	0,7		
p-Si/BDD	2,2-2,6	1,3	Fissorção do radical OH	

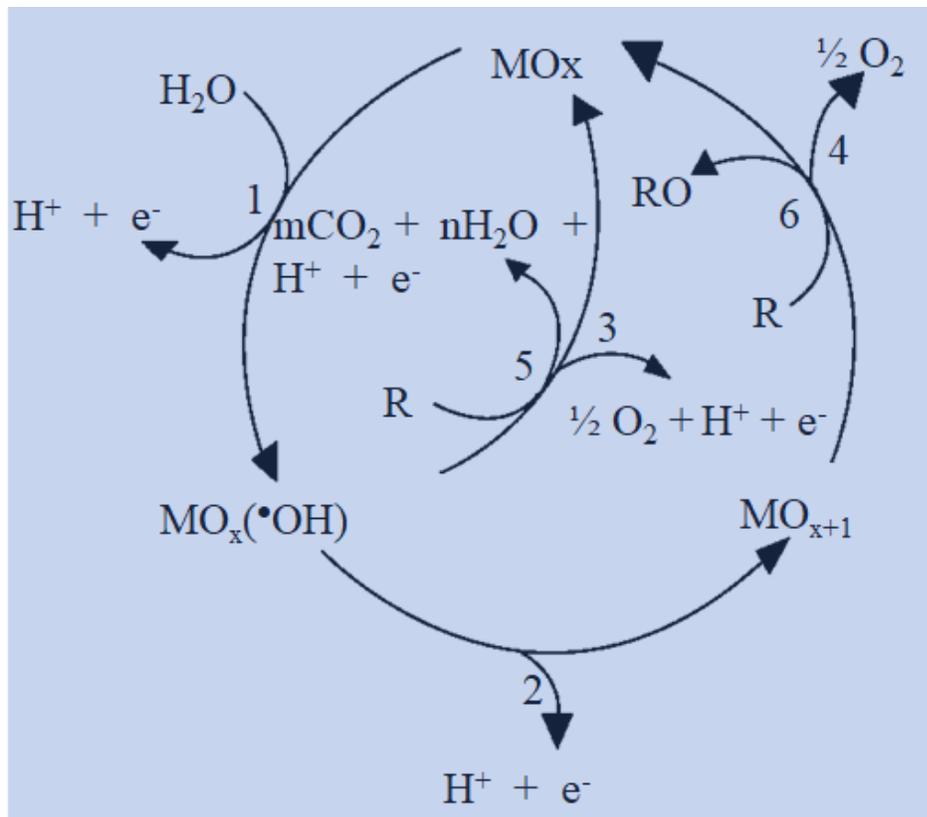
Uma classe de eletrodos muito atrativa é a dos ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), do inglês *Dimensionally Stable Anodes* (ADE). Esses ânodos são constituídos, em geral, de um suporte metálico, sendo o titânio (Ti) o mais comum. Sobre esse substrato metálico é depositada, por decomposição térmica, uma fina camada constituída por uma mistura de óxidos [99].

O ânodo de ADE[®], (patenteado e produzido pela Diamond Shamrock Technologies S.A. em Genebra – Suíça) é produzido por meio da deposição de dióxido de rutênio (RuO₂) sobre o substrato de titânio. Como esse material é obtido por meio do processo

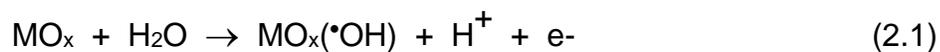
de decomposição térmica, haverá a formação de dióxido de titânio (TiO_2) a partir do Ti metálico que confere boa resistência mecânica e maior adesão do RuO_2 à superfície. A composição mais comum é de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ que é largamente utilizado na indústria de cloro-soda [99].

Estudos indicam que as propriedades dos óxidos influenciam no mecanismo de oxidação [100, 101]. A Figura 2.3 traz o mecanismo proposto por Comninellis e De Battisti [100].

Figura 2.3 – Ciclo proposto por Comninellis e De Battisti [92] para os caminhos de reação de ânodos ativos e não-ativos.

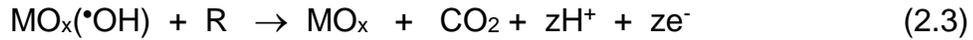
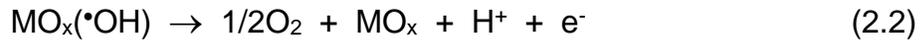


No mecanismo proposto por Comninellis e De Battisti, nos eletrodos de óxidos, em uma primeira etapa (reação 1), a água em meio ácido ou meio básico é oxidada na superfície dos eletrodos formando o radical hidroxila adsorvido.



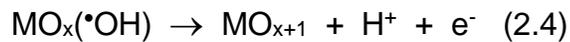
A etapa seguinte do mecanismo depende da natureza do óxido. Para óxidos que não apresentam estados de oxidação elevados (p. ex. SnO_2 e PbO_2) o sítio $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$ é

a espécie catalítica tanto para a RDO quanto para a oxidação de substratos orgânicos, podendo as reações serem representadas nas reações 2 e 3.

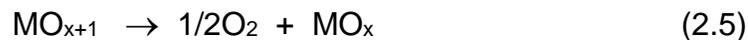


onde a reação (2) descreve a RDO e a reação (3) a oxidação do substrato orgânico (representado por R).

Quando o óxido possui estados de oxidação elevados (p. ex. RuO_2 e IrO_2) a etapa é seguida pela seguinte reação 4:



A espécie MO_{x+1} é quem intermedia a RDO e a oxidação de substratos orgânicos. As reações correspondentes são representadas, genericamente pelas reações 2.5 e 2.6 respectivamente.



ou



Ainda de acordo com Comninellis e De Battisti (1996) o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) tem maior poder de oxidação que o óxido em alto estado de oxidação (MO_{x+1}). Deste modo, quando a oxidação de substratos orgânicos é executada em eletrodos de SnO_2 ou PbO_2 observa-se a degradação total do substrato à CO_2 (reação 3) tornando-se este tipo de óxido de interesse no tratamento e purificação de águas residuais. Por outro lado, quando a oxidação do substrato é executada em eletrodos de RuO_2 e IrO_2 (ambos capazes de atingir estados de oxidação elevados) observa-se a oxidação parcial do substrato (reação 6), tornando estes óxidos de interessante do ponto de vista eletrossintético [100].

A eletro-oxidação de poluentes orgânicos persistentes está dentro da classe dos POAs e possui alta eficiência no tratamento de compostos orgânicos persistentes. Essa abordagem faz uso de várias metodologias para eletrogeração de espécies com alta capacidade de oxidação (por exemplo, radicais $\bullet\text{OH}$, cloro ativo, ozônio, entre outros) para oxidação de compostos orgânicos em uma célula eletroquímica [102].

Esse processo pode ocorrer por: (i) eletro-oxidação direta ou transferência eletrônica direta no ânodo, que possui uma baixa eficiência de descontaminação; ou (ii) eletrogeração de espécies químicas na superfície do eletrodo, por exemplo, formação de radicais $\bullet\text{OH}$, a partir das moléculas de água presentes no meio, que, devido ao seu alto potencial padrão de redução ($E^0 = 2,80 \text{ V vs. ERH}$), podem oxidar completamente os compostos orgânicos a CO_2 [103].

Para que os radicais $\bullet\text{OH}$ sejam formados é preciso utilizar materiais que possuam um alto sobrepotencial para evolução de oxigênio. As técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas como alternativas para os tratamentos convencionais ou estarem acopladas a outros processos [48].

Assim sendo, diversos materiais de eletrodo têm sido investigados no tratamento de águas residuais como eletrodos de grafite, platina, IrO_2 , RuO_2 , SnO_2 , entre outros materiais, bem como técnicas mais eficientes e processos aplicando eletroquímica [44, 48].

Dentro desse contexto, o desenvolvimento de materiais de eletrodo para a eletro-oxidação de poluentes orgânicos persistentes é de grande importância para a eletroquímica ambiental.

Nos pautando na relevância de que processos oxidativos avançados, mais especificamente métodos eletroquímicos, alcançaram mundialmente. Os métodos eletroquímicos têm sido amplamente utilizados para o tratamento de amostras reais e sintéticas de águas residuais (o estudo dessas serve de modelo para as amostras reais) [16].

Por diversas vezes, esses processos têm se mostrado não só mais baratos como também mais eficientes no tratamento de águas residuais quando comparados a outros métodos tradicionais, que exigem o uso de grandes quantidades de reagentes, aparatos experimentais mais complexos e condições mais agressivas de tratamento [44].

Nesse estudo utilizou-se ânodos dimensionalmente estáveis (ADE[®]) comerciais não modificados e modificados, por meio do processo de eletrodeposição de platina (Pt). A platina é um metal de vasto uso no estudo da eletro-oxidação de diversos sistemas por sua alta capacidade eletrocatalítica para diversos sistemas. Além disso, adição de metais à estrutura superficial de um eletrodo pode aumentar sua atividade eletrocatalítica, seja por meio do mecanismo bifuncional ou por meio da modificação da estrutura eletrônica do eletrodo [104].

2.7 Remoção/Degradação da Tetraciclina

A família das Tetraciclina consiste num grupo de antibióticos de amplo espectro de ação, que possuem baixa toxicidade, relativo baixo custo e que podem ser administrados via oral. Devido a essa facilidade e baixo custo, essa classe de compostos passou a ser utilizada de forma indiscriminada, causando, assim, resistência em um grupo variado de bactérias [105, 106].

A tetraciclina é um antibiótico do tipo bacteriostático, isto é, ele faz com que a bactéria cresça. O fármaco se liga à subunidade 30 S do ribossomo da bactéria, impedindo o aminoacilo tRNA ter acesso ao sítio acceptor no complexo do ribossomo-mRNA. Esse fármaco é considerado de amplo espectro, pois, tem atividade tanto contra bactérias de Gram-positivo como de Gram-negativo [107].

Dentre as tetraciclina, Cloridrato de Tetraciclina (TC) é a mais utilizada [108]. Cerca de 80 a 90% da tetraciclina que é administrada é excretada em sua forma inicial por meio das fezes e urina [109], podendo contaminar o meio ambiente por meio tanto do lodo gerado nos lugares destinados a criação de animais como por meio do estrume [110]. A contaminação por antibióticos dos mais diferentes compartimentos ambientais acontece por meio de efluentes advindos da rede doméstica e industrial, lama e estrume da criação de animais [111, 112, 113, 114, 115, 116].

Na Europa, os antibióticos que fazem parte do grupo das tetraciclina representaram cerca de 33,4% das vendas desse tipo de fármaco, isto é, foram os mais vendidos [117]. Esse é grupo de antibióticos de amplo espectro de ação, possuem baixo custo, além de alta atividade antimicrobiana. Todas essas características fazem com que

esses fármacos sejam amplamente utilizados na prevenção, combate e controle de infecções [118].

O problema relacionado à resistência bacteriana é que cada vez mais fica difícil de tratar infecções com os antibióticos disponíveis no mercado, isto é, a presença desses compostos causa danos imensuráveis ao meio ambiente e à saúde. Diversos métodos são relatados na literatura para se conseguir degradar esses fármacos.

Quando se pensa em POAs a reação de Fenton é a primeira classe a ser lembrada. Basicamente, essa reação é baseada na formação de radicais hidroxila a partir da reação de degradação de peróxido de hidrogênio catalisada por íons ferrosos [119].

Apesar da reação de Fenton degradar eficientemente poluentes emergentes, essa abordagem possui desvantagens que inviabilizam a sua implementação, a primeira é que a reação só se efetiva em um pH em torno de 3, valor que não se assemelha com aquele encontrado em efluentes reais, o que significa que é preciso fazer ajuste do pH; a segunda é a baixa taxa de degradação do H_2O_2 , que causa também uma baixa degradação. Outra grande desvantagem é a formação de lodo, devido as espécies de ferro utilizadas como catalisador, que precisa receber tratamento. Todas essas desvantagens implicarão em questões de custos para o tratamento [15].

Alternativas à reação de Fenton homogênea, as chamadas reações de Fenton-*like*, estão sendo exploradas a fim de superar essas desvantagens, como o uso de catalisadores heterogêneos [120, 121, 122, 123], uso de radiação, chamada de Foto-Fenton [124, 125, 126], o estudo do efeito sinérgico de corrente elétrica, chamado de Eletro-Fenton [127, 128], entre outros.

A abordagem utilizando luz radiação ultravioleta, que consiste na degradação do poluente utilizando esse tipo de radiação. Essa abordagem está intimamente ligada com a quantidade de radicais hidroxila gerados via ionização fotoquímica de moléculas de água.

Yao *et. al.* estudaram a influência da radiação ultravioleta no vácuo (UV/VUV) e apenas a radiação ultravioleta (UV) na presença e ausência de espécies de ferro (Fe(II) e Fe(III)) para a degradação de tetraciclina. A radiação UV/VUV apresentou uma constante de taxa de degradação quase dez vez maior que a radiação UV sozinha. Além disso, os resultados demonstraram que sistema VUV/UV (+Fe(II)) foi aquele que

apresentou maior eficiência na degradação da tetraciclina e com o melhor custo-benefício [129].

Tiwari e colaboradores utilizaram radiação UV-A na degradação de tetraciclina. O processo de degradação foi realizado por fotólise e fotocatalise. No trabalho, foram sintetizados fotocatalisadores de Au/TiO₂ que foram empregados na degradação. Segundo os autores, o poluente foi mineralizado por meio dos radicais hidroxila formados nas bandas de condução e valência do semicondutor. Foi feito um paralelo do tratamento fotocatalítico e o tratamento por fotólise, o primeiro apresentou melhor desempenho que o segundo porque o material que possui os finos filmes de nanopartículas de ouro ajuda na melhora da degradação [130].

Xiuwei *et. al.* utilizaram uma fonte de radiação UV de média pressão (UVMP) para a geração de espécies oxidantes de sulfato para a degradação de tetraciclina em meio aquoso. Os autores testaram o uso da fotólise com UVMP sozinha, o uso do sal peroximonosulfato (PMS) como agente precursor de espécies oxidantes e a junção de ambas as abordagens (UVMP/PMS). Ambos os tratamentos quando utilizados independentemente não apresentaram bons resultados, onde a UVMP abateu apenas 14% e a PMS 17% da concentração inicial da tetraciclina, já quando foi utilizado UVMP/PMS o abatimento saltou para 82% de degradação da tetraciclina. Apesar dos bons resultados, os autores chamam atenção para os produtos de transformação e sua ecotoxicidade e mutagenicidade [131].

Entretanto, a absorvidade molar do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é muito baixa na região do ultravioleta, conseqüentemente, a geração dos radicais hidroxila terá um custo elevado, parâmetro de grande importância para implementação dessa abordagem [132].

Devido as vantagens já relatadas, a abordagem eletroquímica tem sido vastamente investigada. Lopes e colaboradores utilizaram ânodos diamante dopado com boro (DDB) para investigar a degradação do cloridrato de tetraciclina em um reator de fluxo ascendente. Os autores investigaram a influência da concentração inicial do poluente bem como o fluxo do reator. Com uma densidade de corrente de 300 A m⁻², fluxo de 100 L h⁻¹, concentração do poluente de 150 mg L⁻¹ e quatro horas de reação

houve abatimento de 93% da DQO, 87% do COT e 99% da absorvância em 276,5 nm e 100% para a banda com máximo em 360 nm [40].

Chen *et. al*/ também investigaram a eficiência de eletrodos de DDB na degradação eletroquímica de tetraciclina. Foi avaliada a influência da densidade de corrente, temperatura, concentração do poluente e a matriz em que esse poluente se encontra. O ânodo de DDB se mostrou superior ao de PbO_2 e Pt. A melhor densidade de corrente foi de $0,1 \text{ A/cm}^2$ na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e com cinética de degradação de pseudo-primeira ordem. O tipo da matriz em que se encontra o poluente influenciou mais no abatimento do carbono orgânico total do que na degradação do fármaco, uma vez que os valores das constantes cinéticas foram próximos, $1,26 \times 10^{-3}$ e $1,10 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e um efluente secundário advindo de uma planta de tratamento [133].

Zhang e colaboradores utilizaram o eletrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ na degradação eletroquímica de tetraciclina. Os resultados demonstraram que com esse material a cinética de pseudoprimeira ordem. A diminuição da concentração de tetraciclina no meio aumenta linearmente com o aumento da densidade de corrente [134].

2.8 Remoção/Degradação de Diclofenaco

Sadeghi *et. al.* desenvolveram um estudo que compara o uso da abordagem de eletro-Fenton com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) com outros processos eletrocatalíticos para a remoção de diclofenaco. Neste estudo foi atingida uma remoção de 97,8% da concentração inicial de diclofenaco e um abatimento da demanda química de oxigênio de 71,12% [135].

Em outro trabalho, diclofenaco também foi utilizado como poluente modelo para avaliar a eficiência da eletro-oxidação direta e indireta, bem como o papel do eletrólito suporte. Neste trabalho, Liu e colaboradores conseguiram uma remoção, por meio da oxidação direta, de 90% de diclofenaco sódico com eletrodo de grafite e um abatimento do carbono orgânico total (COT) de 85,9% em 60 minutos de reação. Em contraste, por meio da oxidação indireta, a eliminação do poluente aconteceu em 30 minutos de reação e houve um abatimento do COT de 92,6% [136].

Pourzamani et. al. utilizaram um ânodo de Ti/TiO₂-RuO₂ na presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) e nanopartículas de Fe₃O₄ para a degradação de diclofenaco. Nesse trabalho os autores fizeram uso de ferramentas quimiométricas para determinar as condições ótimas de degradação do poluente modelo. As condições ótimas encontradas para a remoção de 98,52% de diclofenaco foram: pH inicial de 5,56, concentração de diclofenaco de 6,71 mg/L, com uma densidade de corrente 19,74 mA cm⁻², concentração de MWCNTs-Fe₃O₄ 58,33 mg/L, tempo de eletrólise de 82,24 minutos [137].

Loss et. al. realizaram o estudo da degradação de diclofenaco em efluente sintético e em efluente real. Os autores conseguiram uma boa remoção do diclofenaco utilizando um eletrodo de diamante dopado com bora (DDB) em 180 minutos de eletrólise, no entanto, os autores relatam que para a remoção completa dos produtos de degradação do DCF é preciso um tempo de eletrólise de duas a três vezes maior que o utilizado [138].

García-Montoya e colaboradores realizaram um estudo comparativo entre o uso da eletro-oxidação com um ânodo de DDB e a abordagem eletro-Fenton com o mesmo ânodo. Nesse trabalho, os autores relatam que processo de eletro-Fenton foi mais eficiente na diminuição da concentração inicial do diclofenaco, com uma eficiência de mineralização 80% maior [139].

A combinação de POAs é bastante comum, uma vez que se pode aumentar a eficiência da degradação de poluentes. Finkbeiner e coautores fizeram uso da abordagem sonoeletroquímica para a degradação de diclofenaco. Nesse estudo, os autores utilizaram ânodos de DDB acoplado com ultrassom para a produção de radicais hidroxilas e a consequente degradação do poluente. Utilizando uma concentração inicial de 50 µg L⁻¹, essa abordagem conseguiu diminuir, dentro de 5 minutos de reação, em 90% essa concentração inicial [140].

Nos estudos acima apresentados, geralmente, utilizam-se materiais sintetizados em laboratório ou de alto custo, o que muitas vezes inviabiliza a aplicação da técnica eletroquímica em escala industrial. Neste estudo será utilizado ADE comercial, que é de fácil aquisição, para avaliar, além da eficiência reacional, o consumo energético do processo, indicando a viabilidade da técnica em aplicações práticas.

2.9 Remoção/Degradação do Amarelo Reativo 145

Os corantes, ou corantes, reativos são compostos que possuem um grupo de natureza eletrofílica (reativa) em sua estrutura química. Essas porções reativas da molécula conferem-na a propriedade de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas [141].

O Amarelo Reativo 145 (AR-145) é um corante hétero aniônica do tipo bifuncional contendo um grupo azo e amplamente empregado na indústria têxtil no tingimento, por exemplo, de fibras de algodão e seda artificial [29].

Patil *et. al.* realizaram a degradação dessa corante utilizando a abordagem convencional de degradação por ação de diferentes temperaturas e utilizando micro-ondas para a ativação de persulfato de potássio para a geração de radicais sulfato, que são espécies que alto poder de oxidação. A degradação do AR-145 feita com micro-ondas, para formação de radicais sulfato, foi muito mais rápida (4 minutos de reação) do que a realizada por meio do aquecimento convencional (60 minutos de reação). Além disso, o uso de persulfato apresentou o melhor abatimento da demanda química de oxigênio, aproximadamente 66,5%, enquanto que o abatimento por ação da temperatura foi de apenas 60% [29].

No entanto, o uso de persulfato ainda é economicamente inviável, pois, tem um custo bem maior (\$2,70/kg) que outros reagentes que geram espécies oxidantes, como o peróxido de hidrogênio e o permanganato de potássio. Além disso, esse reagente requer um processo de ativação, isto é, é necessário um catalisador na reação de geração dos radicais sulfato [142].

Outra grande desvantagem do uso de persulfato é que à medida que se aumenta a complexidade da matriz de água a ser tratada, há a diminuição da eficiência de degradação dessa abordagem. Efluentes que possuem em sua composição compostos que elevado peso molecular, salinidade elevada, muito material suspenso, não serão eficientemente tratadas por meio do uso de persulfato [143].

Benkaddour *et. al.* trataram sementes de melancia com hexano para obtenção de um bio-sorbente para a adsorção do AR-145. Com 1 g foi possível realizar a adsorção de

84,48% da concentração inicial da corante e que, de acordo com os dados cinéticos, a adsorção acontece por quimissorção. Os autores não apresentaram resultados em relação ao grau de regeneração do material, isto é, uma das principais vantagens não foi abordada [30].

Gharbani sintetizou nanopartículas de MnO_x-CeO_2 como adsorvente para a remoção do AR-145 em meio aquoso. Com o uso da metodologia de superfície de resposta, o autor identificou que o processo de adsorção da corante é dependente do pH, da concentração inicial do poluente, a dosagem de adsorvente e o tempo de contato. Foi conseguida uma taxa de 99,32% de adsorção da concentração inicial do poluente [31].

Apesar de todas as vantagens como alta performance, baixo custo, fácil operação, pode ser aplicado em uma ampla faixa de pH, o processo de adsorção possui sérias desvantagens para o tratamento de efluentes. É uma técnica que produz resíduos, isto é, gera lodo que deve receber tratamento adequado após o processo de desinfecção do efluente, possui baixa seletividade, ainda é carente de adsorventes que sejam viáveis comercialmente e que possuam alta capacidade de adsorção e a indisponibilidade de colunas em escala comercial [144].

Kanagaraj e Thiripuranthagan, obtiveram por heterojunção diferentes composições de catalisadores de $x\%$ $SrTiO_3-BiOBr$, onde $x = 5, 10, 30, 50$ e 70 de porcentagem de $SrTiO_3$. Os autores realizaram a degradação fotocatalítica de três corantes reativas (o azul reativo 198, o preto 5 e amarelo reativo 145), sob radiação visível e solar. A composição que apresentou a melhor taxa de degradação dos três poluentes foi a que continha 10% de $SrTiO_3$, sob radiação solar. Os autores indicam que, além da descoloração das soluções, também houve a oxidação dos compostos iniciais em acetato, formato, CO_2 , H_2O e sais minerais [145].

Embora não ofereçam dados experimentais, os autores afirmam no resumo do trabalho que houve a degradação dos poluentes estudados em produtos de reação supracitados, além disso, houve baixo abatimento da demanda química de oxigênio e do carbono orgânico total indicando que pode não ter havido a formação, por exemplo, de CO_2 .

As principais desvantagens em relação aos catalisadores de heterojunção é que eles apresentam alto custo de obtenção, baixa eficiência de absorção de luz e baixa

estabilidade [146]. Outra desvantagem das heterojunções do tipo semiconductor/semiconductor é que há uma menor capacidade redox dos pares elétron-buraco fotogerados [147].

Khandegar e Saroha realizaram um estudo envolvendo a degradação eletroquímica utilizando um coagulante, processo chamado de eletrocoagulação, de um efluente real contendo corantes reativas advindo de uma fábrica de tinturaria de pequeno porte. Segundo os autores, o efluente continha quatro corantes, o amarelo reativo 86, o azul indanthrene RS, o GR básico 4 e o amarelo reativo 145 [148].

O efluente passou por caracterização físico-química antes do processo de degradação. Para a eletrocoagulação foram utilizados eletrodos de alumínio com área geométrica de 16 cm². Para todas as corantes estudadas, o abatimento de cor foi mais que 97%, em um tempo de 90 minutos. Em comparação com a coagulação química a eletrocoagulação se mostrou superior para abatimento da cor do efluente, indicando que a abordagem eletroquímica pode ser usada para o tratamento desse tipo de efluente [148].

Existem outros trabalhos estudando a degradação eletroquímica de outras corantes reativas com grupo azo em sua estrutura. São diversos tipos de material dentre eles carbono [149], platina [150], grafite [151, 152].

3 Objetivos

3.1 Geral:

- Avaliar a eficiência do ânodo dimensionalmente estável comercial ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$) ADE[®], e do ADE[®] modificado por eletrodeposição de platina para a eletro-degradação de poluentes de diferentes poluentes, sendo os poluentes a tetraciclina, o diclofenaco e o amarelo reativo 145.

-

3.2 Específicos:

- Obter de eletrodepósitos de Pt sobre ADE[®] pela técnica de cronoamperometria e voltametria cíclica;
- Caracterizar os eletrodos por meio da técnica de Voltametria Cíclica e Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Realizar o estudo comparativo do desempenho do ânodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ e do ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}$ para a eletro-degradação dos diferentes poluentes;
- Eletrodegradar o antibiótico Cloridrato de Tetraciclina;
- Foeletrodegradar o antibiótico do Cloridrato de Tetraciclina sem e com mediadores;
- Combinar a eletrodegradação com degradação biológica do cloridrato de tetraciclina;
- Eletrodegradar o anti-inflamatório Diclofenaco Sódico;
- Eletrodegradar o corante Amarelo Reativo (145);
- Avaliar a influência da densidade de corrente utilizada na eficiência da degradação dos poluentes modelo;
- Estudar a cinética da degradação dos diferentes poluentes via espectroscopia de absorção molecular no UV/VIS;
- Verificar o abatimento da matéria orgânica via análise de Carbono Orgânico Total e Demanda Química de Oxigênio.

4 Estudo da degradação eletroquímica de cloridrato de tetraciclina utilizando ânodos de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ e Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt.

4.1 Metodologia

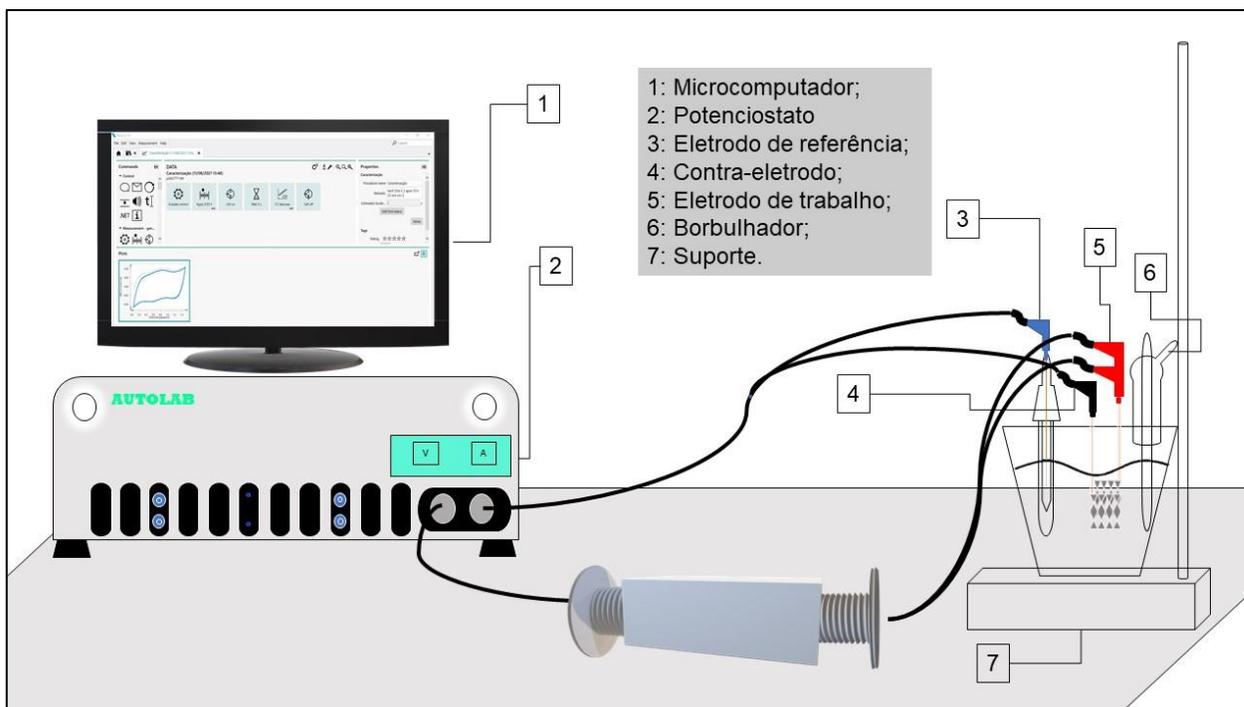
4.1.1 Eletrodeposição e Caracterização eletroquímica

Nos estudos eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos e um compartimento. Um eletrodo ADE®, de composição Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, (área geométrica = 8 cm²) foi utilizado como eletrodo de trabalho, dois eletrodos de ADE® (área geométrica = 8 cm²) como contraeletrodos e um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência.

O processo de eletrodeposição de platina foi realizado a potencial constante (-0,73 V vs. ERH), isto é, foi realizado pela técnica eletroquímica de cronoamperometria, onde o mesmo potencial foi aplicado em diferentes tempos de eletrodeposição (1200, 2400 e 4800 segundos). A solução de eletrodeposição foi composta por K₂PtCl₆ P.A. (Dinâmica) a 1 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ (Panreac) a 0,5 mol L⁻¹.

Todos os eletrodos foram caracterizados por voltametria cíclica (VC) em solução de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ no intervalo de potencial de 50 a 1500 mV vs. RHE em diferentes velocidades de varredura (20, 50, 100 e 200 mV s⁻¹). A VC foi utilizada para caracterização eletroquímica antes e após a eletrodeposição para verificar a estabilidade e a reprodutibilidade do material eletrodepositado. Os estudos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato PGSTAT302N da AUTOLAB. O sistema eletroquímico utilizada na caracterização e modificação dos eletrodos está ilustrado na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Representação do sistema eletroquímico utilizado na caracterização dos substratos de ADE[®] e eletrodeposição de Pt.



Fonte: O autor

4.1.2 Caracterização morfológica

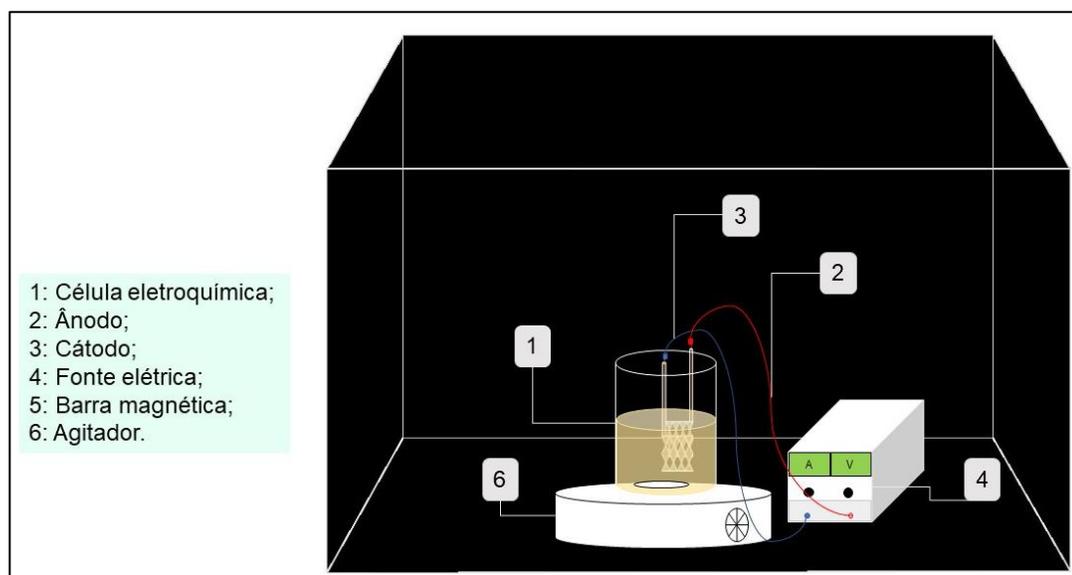
A caracterização morfológica foi realizada utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um modelo Zeiss EVO 50, a fim de observar as características morfológicas da eletrodeposição de Pt e a superfície do substrato ADE[®]. Além disso, a caracterização por Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS), no IXRF Systems 500 Digital Processing, também foi realizada para estimar a porcentagem de massa dos elementos nos diferentes eletrodos obtidos.

4.1.3 Tratamento Eletroquímico

O processo de eletro-oxidação do cloridrato de tetraciclina ($0,45 \text{ mmol L}^{-1}$) em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi realizado usando uma fonte elétrica FA-3005 da

Thermoinstrument. Nos processos de eletro-oxidação foram aplicadas diferentes densidades de corrente (25, 50 e 100 mA cm⁻²). No sistema de eletrólise foi utilizada uma célula de apenas um compartimento com três eletrodos, um ânodo modificado ou não (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ ou Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt (em diferentes tempos de eletrodeposição)) e dois cátodos (ADE[®] comercial) dispostos paralelamente, conforme representado na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Representação do sistema eletroquímico utilizado na eletro-oxidação.



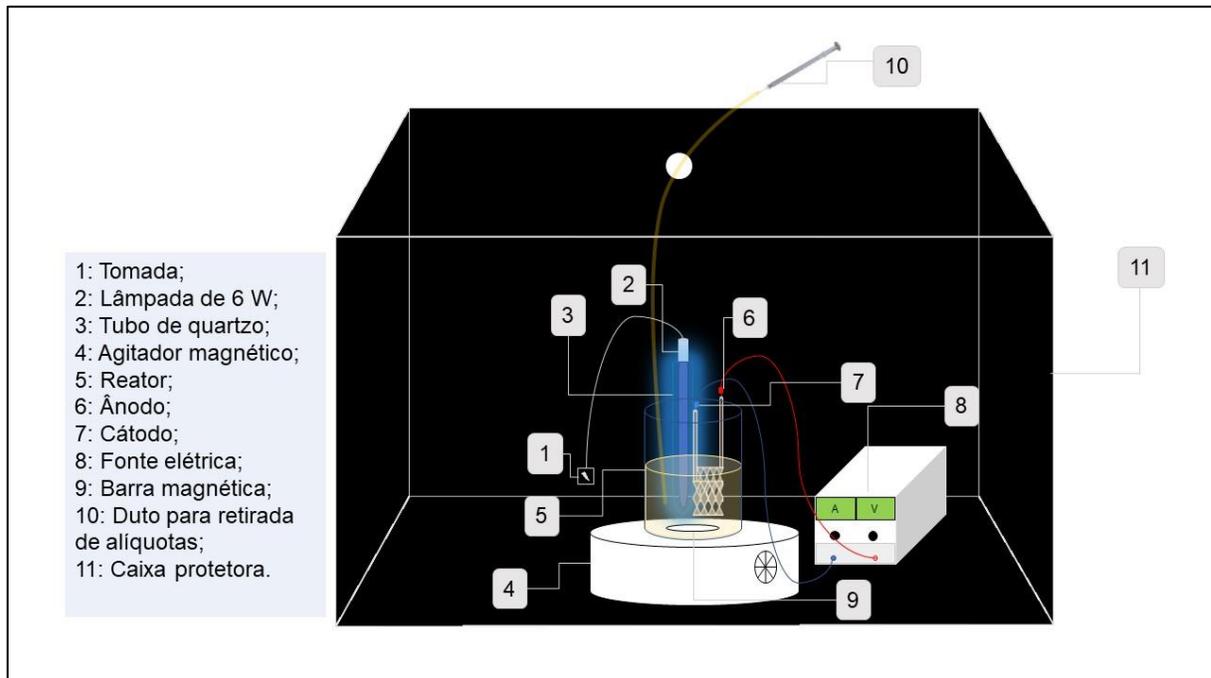
Fonte: O autor

4.1.4 Tratamento Fotoeletroquímico

Neste estudo, o cloridrato de tetraciclina (TC) (Ao Farmacêutico) foi utilizado como modelo poluente. A eficiência do processo foi avaliada pela redução da concentração de TC determinada por espectrofotometria de absorção molecular no visível e ultravioleta no modo varredura (faixa de 200 a 800 nm). As curvas de cinética de degradação foram feitas a partir da leitura no comprimento de onda de 358 nm. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro MultiSpec-1501 da Shimadzu. A mineralização do poluente foi avaliada pela redução da demanda química oxigênio (DQO).

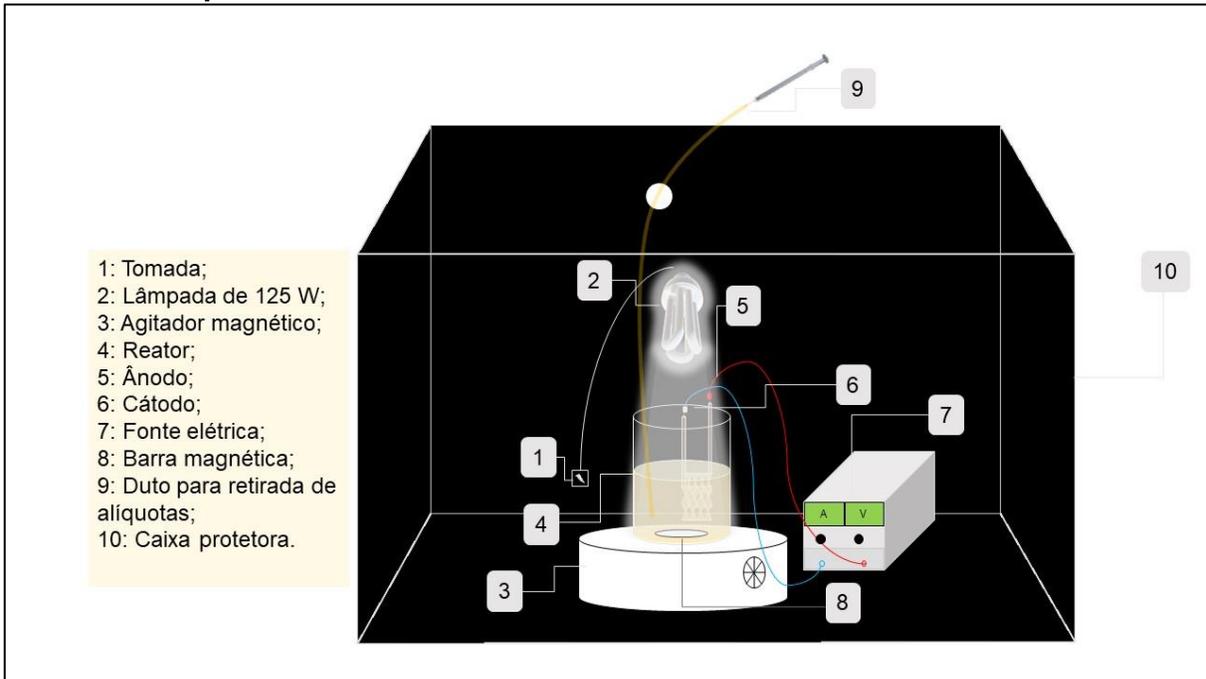
A degradação foto-eletroquímica foi realizada duas lâmpadas de mercúrio com potências diferentes, uma de 6 W e outra de 125 W. Os sistemas utilizados estão ilustrados nas Figura 12 e 13.

Figura 4.3 – Sistema fotoeletroquímico para a degradação utilizando uma lâmpada de mercúrio com potência de 6 W.



Fonte: O autor

Figura 4.4 – Sistema fotoeletroquímico para a degradação utilizando uma lâmpada de mercúrio com potência de 125 W.



Fonte: O autor

4.1.5 Tratamento Eletroquímico combinado com Tratamento Biológico

4.1.5.1 Eletro-oxidação

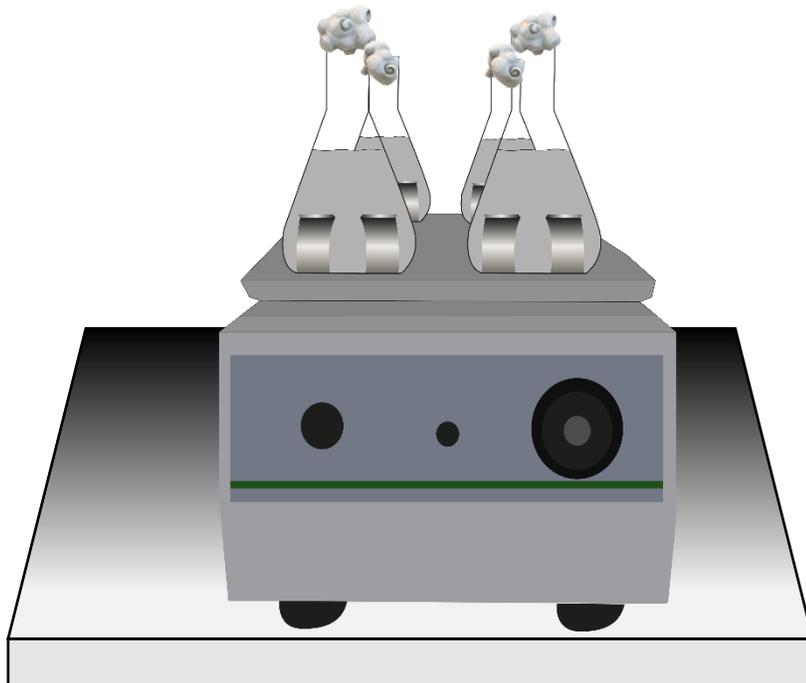
O primeiro estágio consistiu na eletro-oxidação do poluente. 1050 mL de uma solução de 200 mg L⁻¹ de cloridrato de tetraciclina em meio de H₂SO₄ foi eletrolisada durante 3 horas utilizando uma densidade de corrente de 25 mA cm⁻². Foram utilizados três eletrodos de ADE[®], sendo dois cátodos e um ânodo (posicionado entre os dois cátodos), cada eletrodo possuía uma área geométrica de 84 cm². A degradação foi acompanhada por espectroscopia de absorção UV-VIS, e análises da DQO inicial e final. O pH da solução foi verificado no início e no fim de cada reação.

4.1.5.2 Digestão Biológica Anaeróbica

O Segundo estágio de tratamento consistiu na degradação biológica anaeróbica da solução eletrolisada. O tratamento foi realizado num período de 12 dias, com medidas de absorbância no UV-VIS, DQO e pH a cada 2 dias.

Antes de submeter a solução eletrolisada de tetraciclina ao tratamento biológico, o pH foi ajustado a neutro, por meio da adição de pastilhas de hidróxido de sódio. Em seguida, 10 g L⁻¹ de lodo ativado – obtido da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da S.A. Usina Coruripe Açúcar e Álcool (Coruripe-AL) – e o meio mineral descrito por Belkheiri et al. (2015) foram adicionados à solução [153]. Como controle, foram utilizadas a solução de tetraciclina sem tratamento e água destilada estéril, sempre com volume final de 400 mL. O meio de cultura também continha 75 mg L⁻¹ de NH₄Cl como fonte de nitrogênio e 100 mg L⁻¹ de glicose como cosubstrato. As culturas foram colocadas em frascos do tipo erlenmeyer e mantidas a 30 ± 1°C e 150 rpm em incubadora (Shel Lab, modelo SSI3-2) como ilustrado na Figura 4.5. A cada 2 ou 3 dias, durante 12 dias, 10 mL de cada condição eram retirados para determinação de pH, dosagem de tetraciclina e concentração da demanda química de oxigênio (DQO). Adicionalmente, nas coletas 1 e 6, a população de microrganismos presentes foi representada pela inoculação de uma alíquota (100 µL) em ágar nutriente composto de (g L⁻¹): peptona, 5; extrato de carne, 3; NaCl, 1; ágar, 20. As placas foram observadas após 48 horas.

Figura 4.5 – Sistema utilizado para o tratamento biológico da solução eletrolisada de tetraciclina.



4.1.6 O poluente modelo

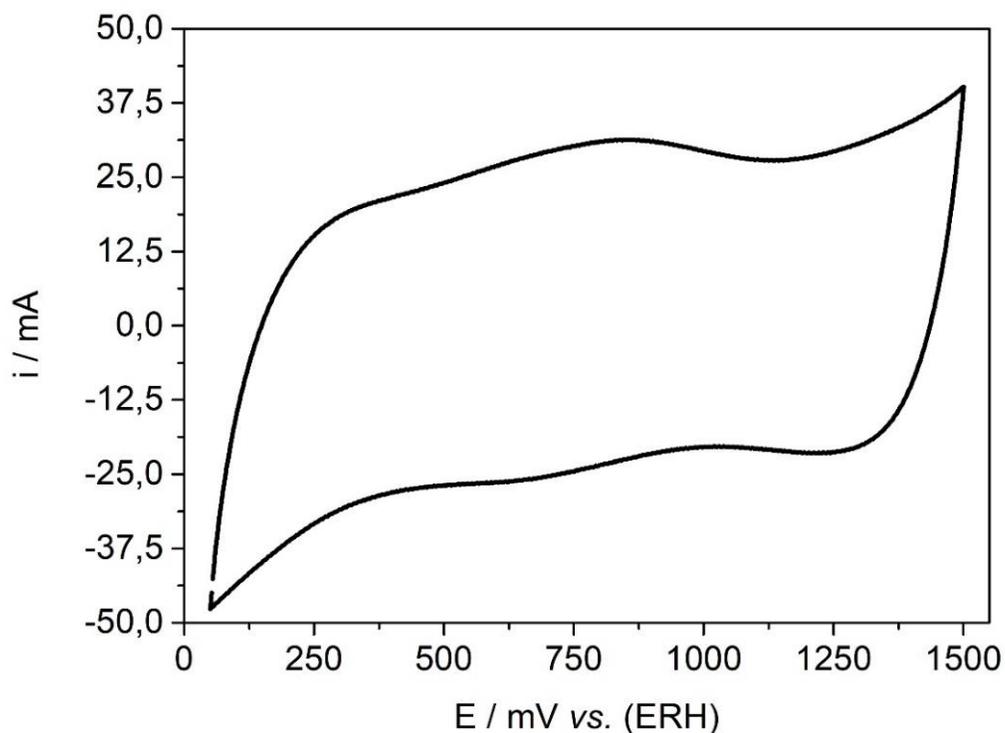
Neste estudo, o cloridrato de tetraciclina (TC) (Ao Farmacêutico) foi utilizado como modelo poluente. A eficiência do processo foi avaliada pela redução da concentração de TC determinada por espectrofotometria de absorção molecular no visível e ultravioleta no modo varredura (faixa de 200 a 800 nm). As curvas de cinética de degradação foram feitas a partir da leitura no comprimento de onda de 358 nm. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro MultiSpec-1501 da Shimadzu. A mineralização do poluente foi avaliada pela redução da concentração de carbono orgânico total (COT) da solução determinada por um TOC-V_{CPN} da Shimadzu.

4.2 Resultados e Discussões

4.2.1 Preparo e caracterização eletroquímica dos eletrodos

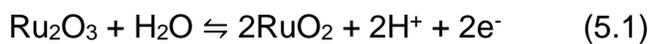
Inicialmente, todos os eletrodos foram caracterizados por voltametria cíclica (VC). A Figura 5.1 mostra o comportamento voltamétrico de um eletrodo ADE[®] comercial (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) em meio ácido.

Figura 5.1 – Caracterização do eletrodo Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ por voltametria cíclica. H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ ν = 200 mV s⁻¹.



Fonte: O autor

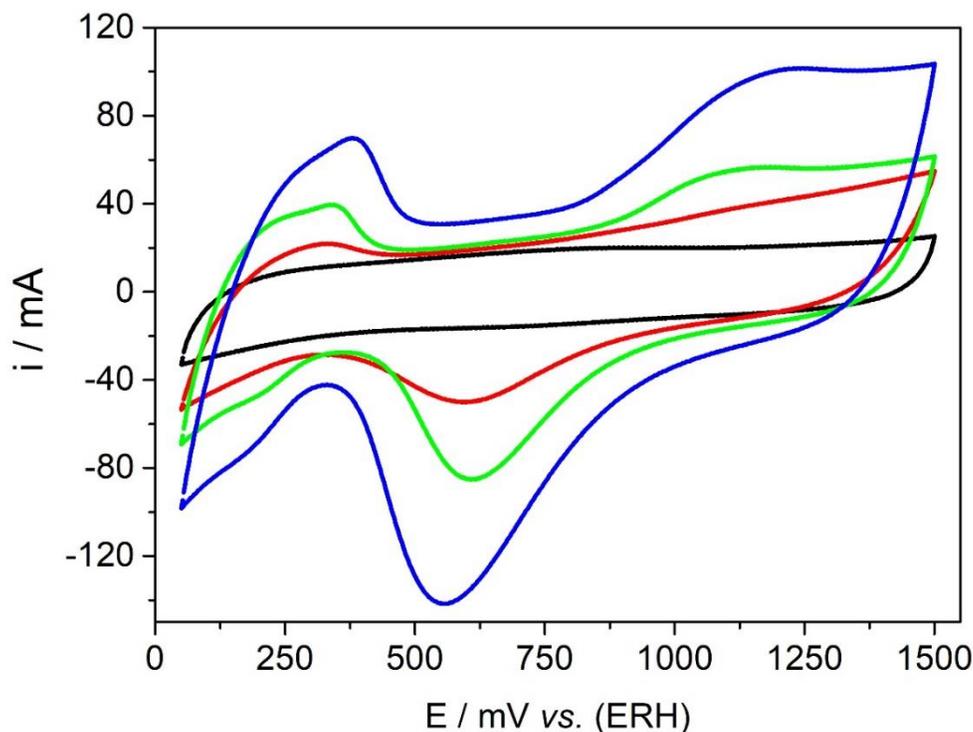
O voltamograma do ADE[®] apresenta características típicas de eletrodos contendo óxido de rutênio. No VC, um ombro é observado em aproximadamente 750 mV vs. (ERH), o que está relacionado ao processo de oxidação de Ru (III) a Ru (IV) (Reação 5.1).



Os eletrodos ADE[®] se comportam como capacitores de prótons na faixa de potencial entre a reação de desprendimento do hidrogênio (RDH) e oxigênio (RDO). No intervalo em que a caracterização foi realizada, a superfície do eletrodo é oxidada e reduzida reversivelmente por meio de um mecanismo que envolve a troca de prótons entre o eletrodo e a solução. A partir de 1250 mV vs. (ERH) se inicia o processo de oxidação dos estados superiores (Ru (IV) a Ru (V)) e a RDO [154, 155, 156, 157, 158].

A Figura 5.2 mostra os voltamogramas cíclicos do ADE[®] após a eletrodeposição de platina, Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt, em diferentes tempos. É possível observar que, com o aumento do tempo de eletrodeposição, ocorre um aumento no comportamento eletroquímico característico da platina, possivelmente devido à maior cobertura da superfície do ADE[®] pela platina.

Figura 5.2 – Comparativo dos eletrodos modificados com Pt (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt) em diferentes tempos de eletrodeposição. (—) 0 s; (—) 1200 s; (—) 2400 s; (—) 4800 s.

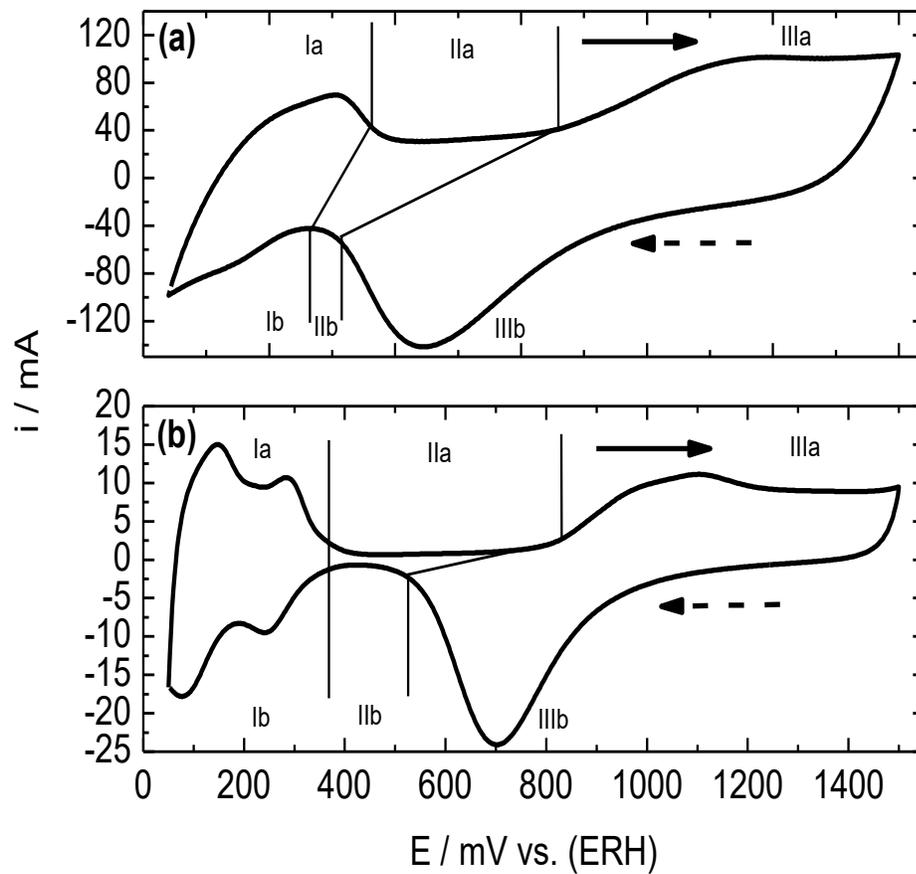


Fonte: O autor

O comportamento voltamétrico dos eletrodos modificados com Pt mostra que os eletrodepósitos têm uma resposta típica de Pt policristalina em meio ácido, conforme descrito na literatura [159, 160, 161, 162].

Na Figura 5.3 é mostrado o comparativo da resposta voltamétrica de um eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt com a de um eletrodo Ti/Pt, e podemos ver que a intensidade de corrente elétrica para os eletrodos de ADE® é, pelo menos, cinco vezes maior, possivelmente devido à grande área eletroquimicamente ativa do substrato de ADE®.

Figura 5.3 – Voltamograma cíclico de (a) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt; (b) Ti/Pt. H₂SO₄ 0,1 molL⁻¹, $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$. Varredura de ida (→); varredura de volta (--->).

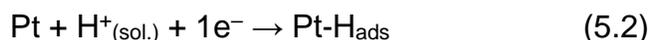


Fonte: O autor

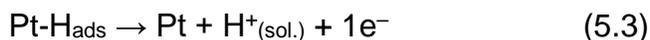
O voltamograma da Pt pode ser dividido em 3 regiões: I, II e III. Onde 'a' se refere à varredura positiva ou de ida e 'b' refere-se à varredura de volta ou negativa (Figura 5.3).

O intervalo de potencial entre 50 e 400 mV é associado a reações de adsorção/dessorção de hidrogênio (regiões Ib e Ia, respectivamente). As reações 5.2 e 5.3 representam esses processos de forma simplificada.

Varredura de ida:



Varredura de volta:

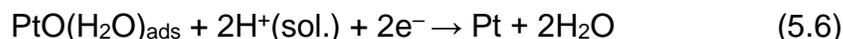


A reação 5.2 descreve o processo em que há a adsorção de hidrogênio na platina eletrodepositada (processo de redução), enquanto que a reação 5.3 representa o processo de dessorção do hidrogênio que foi adsorvido (processo de oxidação). Esses processos são considerados reversíveis porque ocorrem no mesmo intervalo de potencial e com os valores de corrente elétrica, tanto na varredura de ida como na varredura de volta, são equivalentes, assim como os valores de carga elétrica. Devido a essas características, a região do hidrogênio é usada para estimar a área eletroquimicamente ativa do eletrodo. Considera-se que exista uma razão de 1:1 entre átomos de hidrogênio adsorvidos e a primeira monocamada de átomos de platina [159, 163].

Os intervalos entre 400 mV e 750 mV (região IIa) e entre 400 mV e 600 mV (região IIb) são associados ao carregamento da dupla camada elétrica. Nesse intervalo, o eletrodo de trabalho atua como um capacitor, ou seja, nessa faixa de potencial, haverá apenas a acomodação de espécies carregadas na superfície do eletrodo e a resposta nessa região é capacitiva, não há reações eletroquímicas [159].

Na região de potenciais entre aproximadamente 750 e 1500 mV, na varredura para potenciais positivos (região IIIa), é observado um "ombro" atribuído à formação de espécies de oxigênio de Pt (PtOH, PtO_x). Na varredura negativa, um pico aparece em aproximadamente 750 mV vs. ERH, que é atribuído à redução das espécies de oxigênio

de Pt que se formaram na varredura de ida [163]. As reações 5.4-5.6 representam os processos relacionados anteriormente.



A reação 5.4 representa o processo que ocorre no primeiro estágio de oxidação da platina, momento em que ocorre a dissociação das moléculas de água e a consequente formação de espécies oxigenadas na superfície do eletrodo. As espécies oxigenadas formadas podem perder mais um elétron e, então, ocorre a formação de $\text{PtO}(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$ (reação 5.5). Em um eletrodo *bulk*, esse processo é considerado quase reversível, porque há o deslocamento do potencial e o máximo de correntes anódicas e catódicas. No entanto, as cargas de platina nos processos de redução e oxidação são idênticas. Finalmente, no pico acentuado em torno de 750 mV, a redução de espécies, representada na reação 5.6 [163].

Como observado na Figura 5.2, os VCs dos eletrodos de ADE[®] modificados com Pt apresentaram um comportamento misto das respostas do eletrodo não-modificado e da Pt. Além disso, na comparação mostrada na Figura 5.3, há um certo deslocamento de potencial dos VCs de um eletrodo $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}$ quando comparado ao VC de um eletrodo de Ti/Pt , bem como a falta de definição dos picos relacionados ao processo de dessorção/adsorção de hidrogênio. Portanto, considerando o deslocamento potencial e a falta de uma boa definição dos picos de hidrogênio, estimou-se o intervalo de 50 a 400 mV, na varredura direta, como o intervalo referente ao processo de dessorção de hidrogênio. Essa carga pode ser utilizada para estimar a área eletroquimicamente ativa de um eletrodo porque está relacionada ao número de sítios ativos do eletrodo. No caso de eletrodos contendo Pt, a região em que ocorre o processo de dessorção/adsorção de hidrogênio também pode ser usada para estimar a área eletroquimicamente ativa do eletrodo, por razões já relatadas acima em relação à razão entre átomos de hidrogênio adsorvidos e átomos de platina, bem como estimar a quantidade de platina presente no eletrodo.

Além de poder ser usada para estimar a área eletroquimicamente ativa, a densidade de carga (Q_H) calculada na região onde ocorre o processo de dessorção de hidrogênio (varredura no sentido de potenciais mais positivos, ou varredura no sentido direta) também pode ser utilizada na estimativa da massa de Pt presente na superfície de um eletrodo, já que se considera que há a adsorção de um ad-átomo de hidrogênio a cada sítio ativo da superfície de Pt. Neste processo, haverá uma densidade de carga teórica (Q^*) de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ [164] e a transferência de um único elétron (reação 5.2). Portanto, a estimativa da área eletroquimicamente ativa (A_{EA}) será dada pela Equação 5.1, que trata da razão entre a carga de hidrogênio calculada (Q_H) e o produto da carga teórica (Q^*) pelo recobrimento superficial da Pt por átomos de hidrogênio ($\theta_H = 0,77$) [165].

$$A_{EA} = \frac{Q_H}{Q^* \times \theta_H} \text{ (Equação 5.1)}$$

Considerando a proporção entre átomos de Pt e átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do eletrodo na faixa de potencial mencionada acima, podemos fazer uma estimativa da massa de Pt eletrodepositada por meio da Equação 5.2.

$$m_{Pt} = \frac{F e^-}{Q_H MM} \text{ (Equação 5.2)}$$

Onde m é a massa de Pt eletrodepositada, e^- é o número de elétrons envolvidos para reduzir os cátions Pt^{4+} , Q_H é a carga de hidrogênio calculada como mencionado acima, MM é a massa molecular de Pt. A massa de Pt calculada eletrodepositada, bem como as cargas de hidrogênio calculadas pela Equação 5.1, são mostradas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Massa de Pt eletrodepositada e a carga de hidrogênio.

Tempo de eletrodeposição (s)	Carga de hidrogênio Q_H (mC)	Massa de Pt eletrodepositada (μg)
1.200	55,15	27,876
2.400	85,75	43,343
4.800	125,9	63,638

Como esperado, com o aumento do tempo de eletrodeposição, ocorre um aumento na massa de Pt eletrodepositada, corroborando com os dados de voltametria cíclica, que mostram o aumento da corrente nos voltamogramas cíclicos (Figura 5.2).

Nos voltamogramas cíclicos dos eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}$, no intervalo de 50 a 400 mV, além de relacionarmos com o processo de dessorção de hidrogênio, também haverá, nesse mesmo intervalo de potencial, a protonação do óxido que compõe o substrato do ADE® [166], portanto, a carga de hidrogênio deverá ser corrigida pela Equação 5.3, a fim de descontar a contribuição do substrato aos valores de Q_H .

$$Q_{H\text{corrigida}} = Q_{\text{total}} - Q_{\text{DSA}^\circledast} \text{ (Equação 5.3)}$$

Onde, $Q_{H\text{corrigida}}$ é a carga de hidrogênio para os eletrodos modificados sem a contribuição do substrato, Q_{total} é o valor total da carga calculada a partir da integração das curvas dos voltamogramas cíclicos, e $Q_{\text{DSA}^\circledast}$ a carga referente associada ao substrato.

Descontando o valor referente à carga associada ao ADE® ($Q_{\text{DSA}^\circledast} = 19,71 \text{ mC}$), calculada considerando o intervalo de potencial supracitado, encontrou-se a estimativa do valor da carga relacionado ao processo de dessorção para o eletrodo modificado com platina, conseqüentemente, pode-se calcular os valores de Q_H que estão associadas às A_{EA} dos eletrodos modificados, calculadas a partir da Equação 5.1 e que são apresentadas na Tabela 5.2.

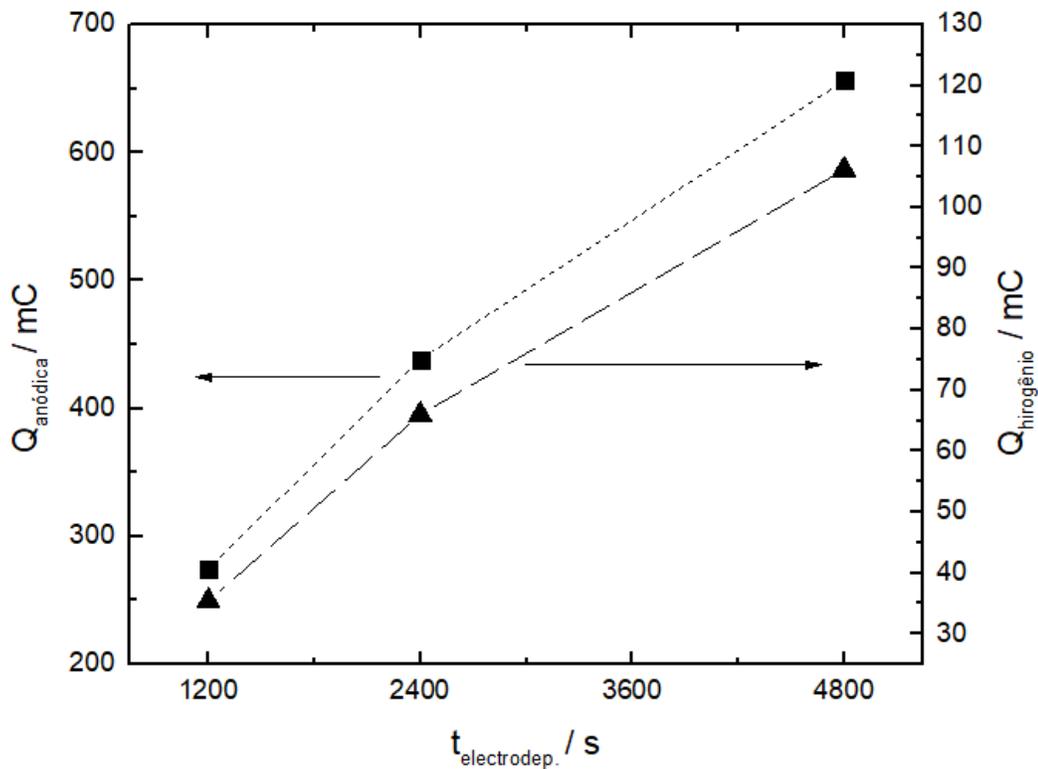
Tabela 5.2 – Cargas de dessorção de hidrogênio corrigidas ($Q_{H\text{corrigida}}$) (entre 50 e 400 mV), áreas eletroquimicamente ativas (E_{EA}) calculadas a partir da Equação 5.1, bem como a carga anódica ($Q_{\text{anódica}}$) calculada no intervalo de 50 a 1500 mV.

Tempo de eletrodeposição (s)	$Q_{H\text{corrigida}}$ (mC)	A_{EA} (cm ²)
1.200	35,39	218,86
2.400	65,99	408,10
4.800	106,19	656,71

Observa-se na Tabela 5.2 o aumento da A_{EA} à medida que o tempo de eletrodeposição é aumentado. Isso é indicativo de que os tempos de eletrodeposição utilizados não há saturação platina eletrodepositada no substrato. Provável que em tempos de eletrodeposição mais longos, as sobreposições de camada e proporcionalidade não seriam observadas e também não fosse interessante do ponto de vista econômico, uma vez que a Pt se trata de um metal caro. Fazendo a integração da região anódica dos voltamogramas cíclicos, isto é, no intervalo de potencial de 50 a 1500 mV ($Q_{anódica}$), podemos encontrar a relação da área eletroquímica total dos eletrodos, considerando a contribuição da Pt e dos sítios ativos do ADE®.

A Figura 5.4 demonstra a relação dos valores das cargas anódicas ($Q_{Anódica}$) e hidrogênio (Q_H) em função do tempo de eletrodeposição.

Figura 5.4 – Cargas anódica ($Q_{anódica}$ - ■) e de hidrogênio (Q_H - ▲) no intervalo de 50 a 1500 mV.



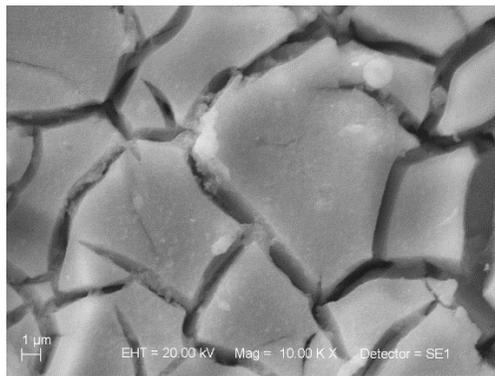
Fonte: O autor

Observa-se que a carga anódica total e a carga referente ao processo de dessorção de hidrogênio possuem a mesma tendência em relação ao aumento tempo de eletrodeposição. Considerando que todos os substratos utilizados possuem a mesma área de substrato, então, é válida a correlação do aumento das cargas anódicas com o aumento dos sítios de Pt eletroquimicamente ativos; portanto, o aumento da $Q_{H\text{corrigida}}$ e E_{EA} estão correlacionadas com a quantidade de Pt eletrodepositada nos substratos de ADE®.

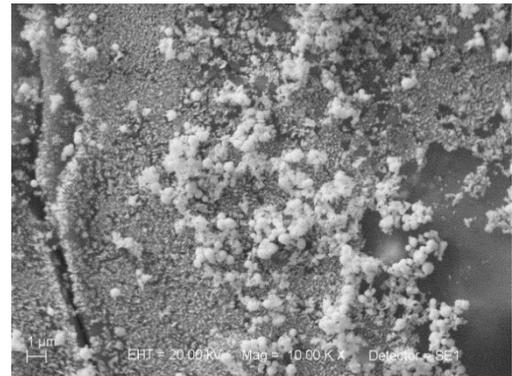
4.2.2 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada para os eletrodos e os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 5.5 e 5.6.

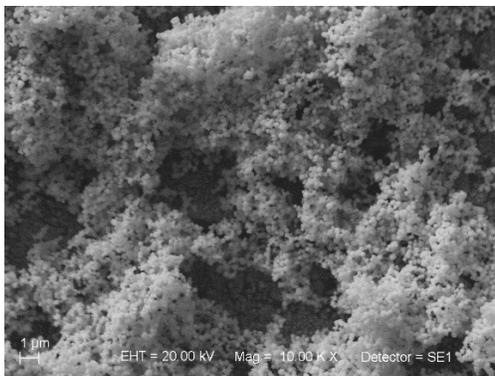
Figura 5.5 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos diferentes eletrodos: (a) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$; (b) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{1200}$; (c) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{2400}$; (d) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{4800}$. Magnificação: 10.000 x.



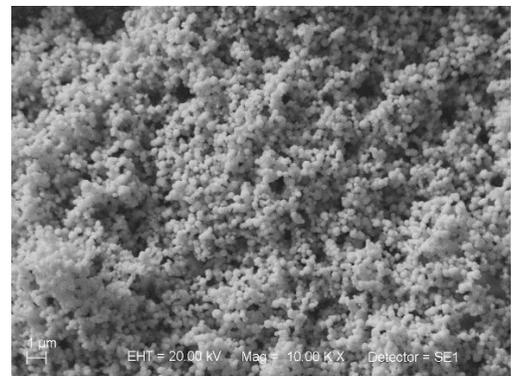
(a)



(b)



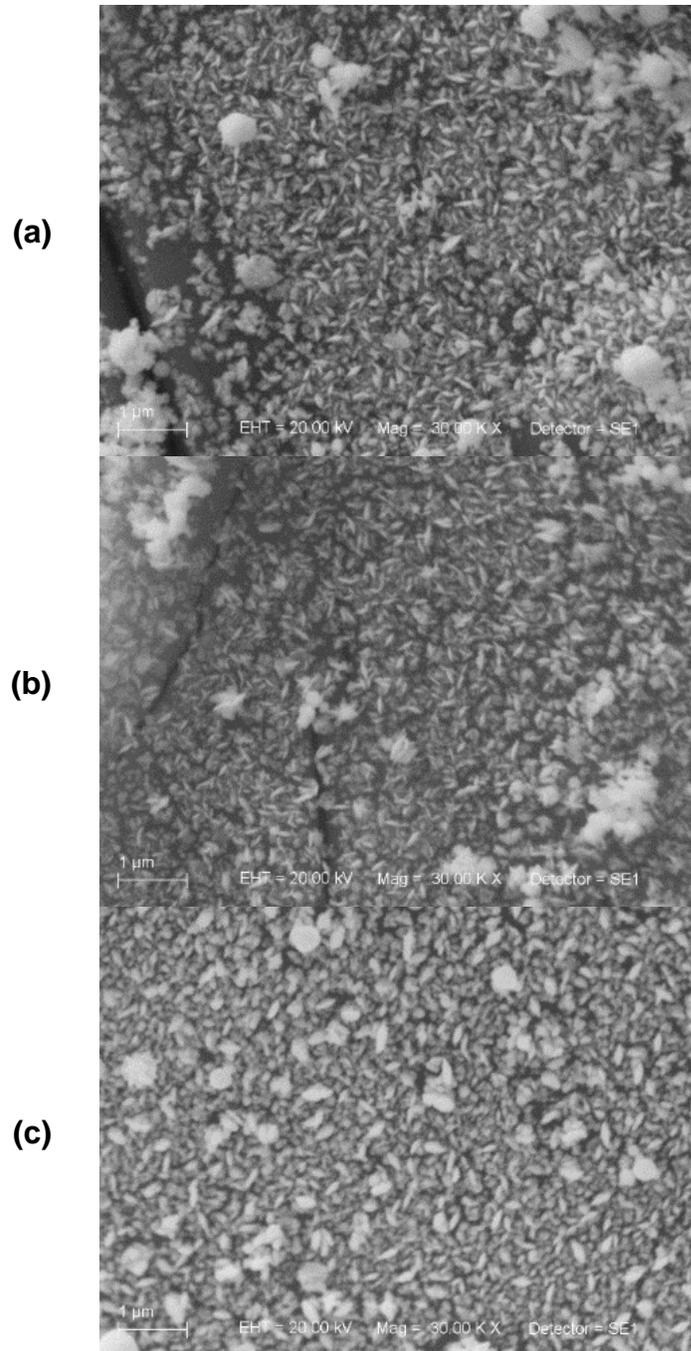
(c)



(d)

Fonte: O autor

Figura 5.6 – Imagens por MEV dos diferentes eletrodos modificadas com maior magnificação (30.000 x). (a) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{1200}$; (b) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{2400}$; (c) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{4800}$.



Fonte: O autor

A Figura 5.5 (a) mostra a estrutura do eletrodo do ADE[®] comercial comumente chamado de barro rachado [167, 168, 169, 170]. Na Figura 5.5 (b), com a Pt depositado

por 1200 segundos, ainda é possível observar a estrutura de barro rachado e a presença de aglomerados, que aumentam à medida que o tempo de eletrodeposição aumenta. Na Figura 5.5 (c) e (d), as superfícies mostram uma camada mais uniforme de aglomerados de Pt.

Com o aumento da ampliação das microscopias (Figura 5.6) são observados aglomerados que têm uma forma alongada semelhante à de um grão de arroz, chamado de *multipod* [171]. Em eletrodos com 1.200 e 2.400 segundos de eletrodeposição, para uma maior magnificação das imagens (Figura 5.6 (a) e (b)), ainda é possível observar a estrutura de barro rachado. Para eletrodos com 4.800 segundos (Figura 5.6 (c)), a superfície está completamente coberta pelos aglomerados, indicando a predominância de Pt na superfície do eletrodo.

Blanco e colaboradores realizaram a eletrodeposição de nanopartículas de Pt (NPPts) em poli(3,4-etilenodioxitiofeno), PEDOT, e a caracterização morfológica observada por eles foi diferente da observada neste trabalho, os eletrodepósitos de NPPts em PEDOT formaram pequenos aglomerados, com formato globular [172].

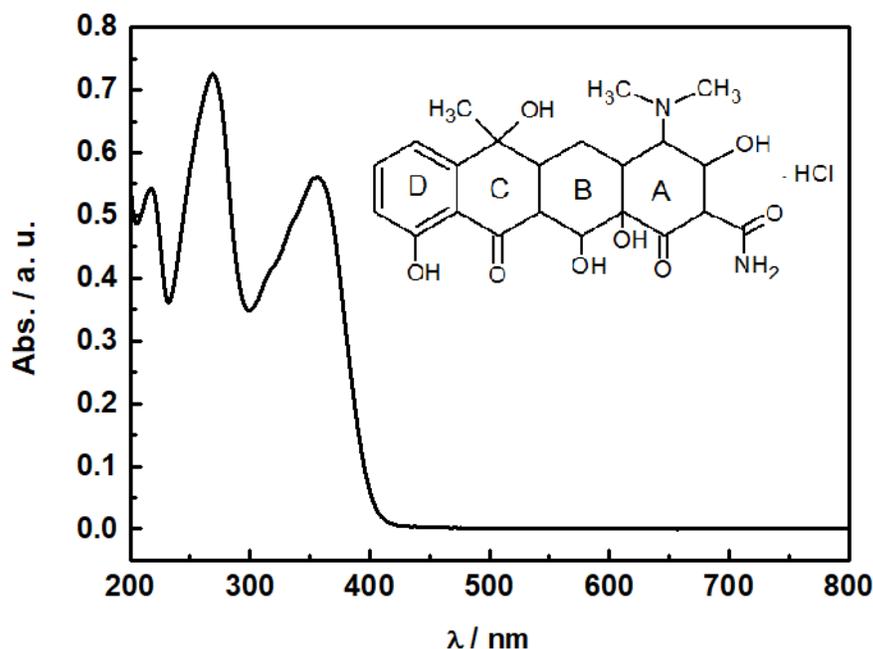
Em outro trabalho, Qian e colaboradores realizaram a eletrodeposição de Pt em diferentes substratos. Neste estudo, é relatada a formação de aglomerados com características diferentes, dependendo do substrato em que o Pt é depositado. Foram utilizados óxido de estanho-índio (ITO), poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDDA), poli(p-estirenosulfonato de sódio) (PSS) e poliamidoamina de quarta geração terminada com amina (G4-NH₂). Quando a Pt é depositada no ITO, o depósito tem uma superfície áspera. No PSS/PDDA/ITO o depósito é ondulado, no G4-NH₂/PSS/PDDA/ITO houve a formação de *nanoclusters* agregados com partículas de tamanhos diferentes [173].

4.2.3 Eletro-oxidação do cloridrato de tetraciclina

A eficiência dos eletrodos de ADE[®] não-modificado (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) e modificados (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt_x, onde x = 1.200, 2.400 e 4.800 segundos) na oxidação da tetraciclina (TC) foi avaliada variando a massa de Pt depositada e a densidade de corrente aplicada.

Na Figura 5.7 é apresentado um espectro referente ao cloridrato de tetraciclina em meio ácido e sua respectiva fórmula estrutural.

Figura 5.7 – Espectro de absorção UV-Vis de uma solução de tetraciclina 0,45 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. *Insert:* estrutura molecular da TC.



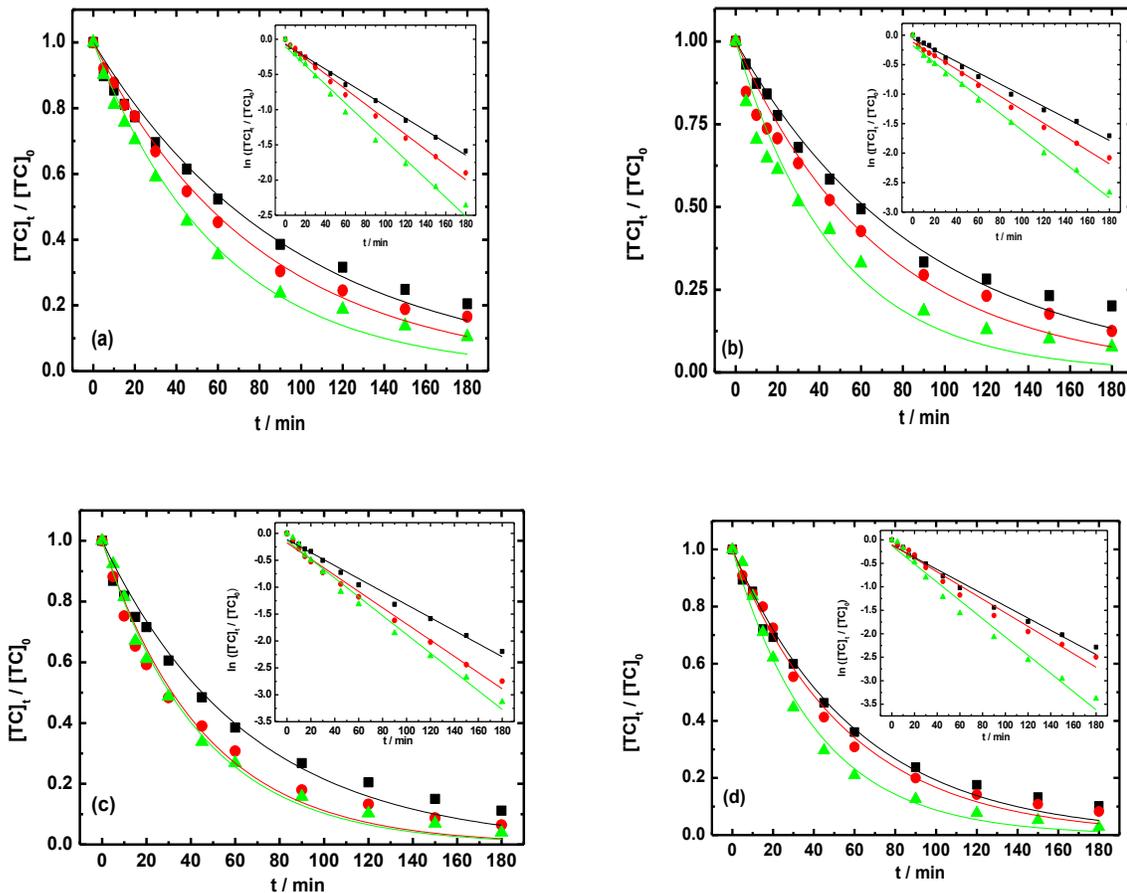
Fonte: O autor

A Figura 5.7 traz a fórmula estrutural da tetraciclina. Essa molécula apresenta uma estrutura com ligações duplas conjugadas, dois grupos carbonílicos, um grupo amina, um grupo amida e grupos enólicos [174]. De acordo com a literatura, o grupo cromóforo do anel A e o sistema BCD são os responsáveis pelas bandas que estão presentes no espectro de absorção da tetraciclina [174, 175, 96]. A tetraciclina apresenta dois máximos de absorção, em aproximadamente de 269 nm e 358 nm. O anel A é responsável por contribuir com o máximo observado em ~269 nm enquanto o sistema BCD contribui com ambas as bandas [96].

A eficiência dos eletrodos de ADE® e ADE®/Pt para a eletro-oxidação de TC foi avaliada por meio da variação da densidade de corrente aplicada em diferentes

composições do eletrodo. A redução da concentração de TC em função do tempo para os diferentes parâmetros é apresentada na Figura 5.8.

Figura 5.8 – Taxa de redução da concentração de tetraciclina [TC] em função do tempo em diferentes densidades de corrente aplicada. $\lambda_{leitura} = 358 \text{ nm}$. (a) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂; (b) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₁₂₀₀; (c) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₂₄₀₀; (d) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₄₈₀₀; Eletrólito suporte: H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. (■)25mAcm⁻²; (●)50mAcm⁻²; (▲) 100 mA cm⁻². Inset: curvas de cinética de primeira ordem para a reação eletro-oxidação de TC.

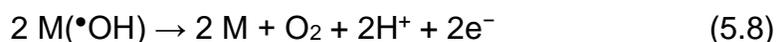


Fonte: O autor

Em geral, o aumento da densidade de corrente causa uma maior formação de espécies oxidantes e maior velocidade de transferência de elétrons, aumentando a eficiência do processo de oxidação. De fato, na Figura 5.8 pode ser visto que com o aumento da densidade de corrente, houve um aumento na taxa de redução da concentração de tetraciclina. Após 180 minutos de reação mais do que 80% de TC para todas as condições de eletrólise estudadas. O maior abatimento de TC foi obtido para o eletrodo com maior tempo de eletrodeposição de Pt e a maior densidade de corrente

aplicada, isto é, para o eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{4800}$ e uma densidade de corrente de $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, a diminuição da concentração de TC no meio reacional foi de 97.2% após 180 minuto de reação.

Esse comportamento deve estar associado a reações paralelas que ocorrem concomitantemente com a oxidação do poluente como: (i) a dimerização de $\text{M}(\bullet\text{OH})$ em H_2O_2 (reação 5.7); (ii) eletro-oxidação de $\text{M}(\bullet\text{OH})$ com evolução de oxigênio (RDO) (reação 5.8); ou (iii) dimerização de $(\bullet\text{OH})$ em H_2O_2 (reação 5.9) [182].



A RDO ocorre simultaneamente à oxidação do fármaco, embora consuma energia, é uma reação necessária, pois a liberação do gás impede a polimerização dos compostos orgânicos durante a oxidação do poluente, evitando a passivação da superfície dos eletrodos [97].

Para todos os eletrodos e densidades de corrente estudadas, a reação de eletro-oxidação da tetraciclina segue uma cinética de primeira ordem, corroborando com a literatura [176, 177]. Os *inserts* na Figura 5.8 mostram as curvas cinéticas de todas as composições de eletrodos e densidades de corrente utilizadas. Os valores das constantes cinéticas são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Constantes cinéticas e porcentagem de remoção de TC após 180 minutos de reação em função da composição do eletrodo e da densidade de corrente aplicada.

Eletrodo	25 mA cm ⁻²		50 mA cm ⁻²		100 mA cm ⁻²	
	k min ⁻¹	% TC _{rem.}	k min ⁻¹	% TC _{rem.}	k min ⁻¹	% TC _{rem.}
Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂	0,00872	79,53	0,01075	78,99	0,01338	89,59
Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₁₂₀₀	0,00956	79,92	0,01146	87,50	0,01433	92,32
Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₂₄₀₀	0,0121	88,85	0,01508	93,59	0,01744	96,05
Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₄₈₀₀	0,01293	89,82	0,01451	91,76	0,0194	97,22

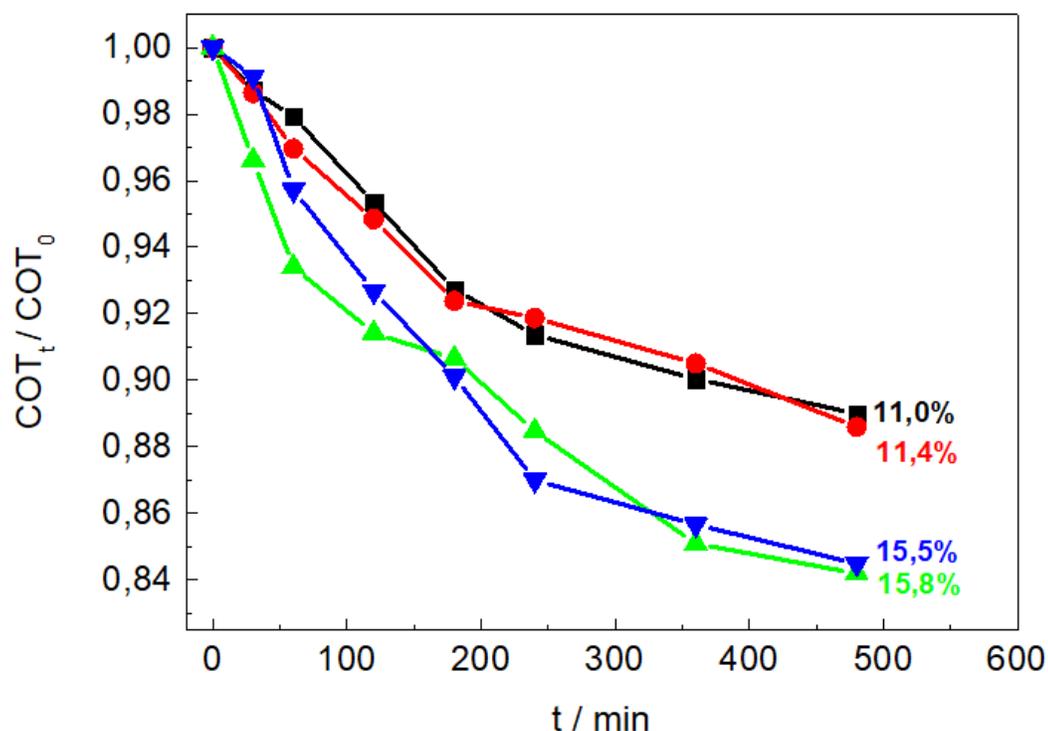
A relação entre a constante cinética e a porcentagem de remoção de TC (após 180 minutos), em função do tempo de eletrodeposição, demonstra um comportamento

semelhante, isto é, com o aumento do tempo de eletrodeposição, há um aumento na constante cinética da reação e na eficiência da remoção da TC (Tabela 5.3). Entretanto, existe uma tendência a atingir um platô para eletrodos com maiores tempo de eletrodeposição, principalmente para reações com 25 e 50 mA cm⁻². Possivelmente, isso se deve ao revestimento total da superfície do ADE[®] com tempos de eletrodeposição maiores, o que, em alguns casos, pode preencher a estrutura porosa do barro rachado com a consequente redução do número de sítios ativos.

O mesmo efeito pode ser observado em relação ao aumento da densidade de corrente, quanto maior a densidade de corrente, maior a constante cinética e a eficiência na remoção do TC, Parra e coautores relatam essa mesma tendência usando o ADE[®] comercial na degradação da TC em urina artificial com cloreto de sódio como eletrólito suporte [176]. Isso ocorre porque, quanto maior a densidade de corrente, mais espécies oxidantes são formadas, levando a uma remoção mais eficiente e rápida do poluente.

A eficiência dos eletrodos na degradação do TC foi avaliada pela redução da solução de TOC. Este ensaio foi realizado apenas para a densidade de corrente mais eficiente (50 mA cm⁻²). Os valores de COT em função do tempo de reação para todos os eletrodos são mostrados na Figura 5.9.

Figura 5.9 – Variação do COT da solução em função do tempo de eletrólise para diferentes composições. $[TC]_0 = 0.45 \text{ mmol L}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (■) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, (●) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{1200}$, (▲) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{2400}$, (▼) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{4800}$.



Fonte: O autor

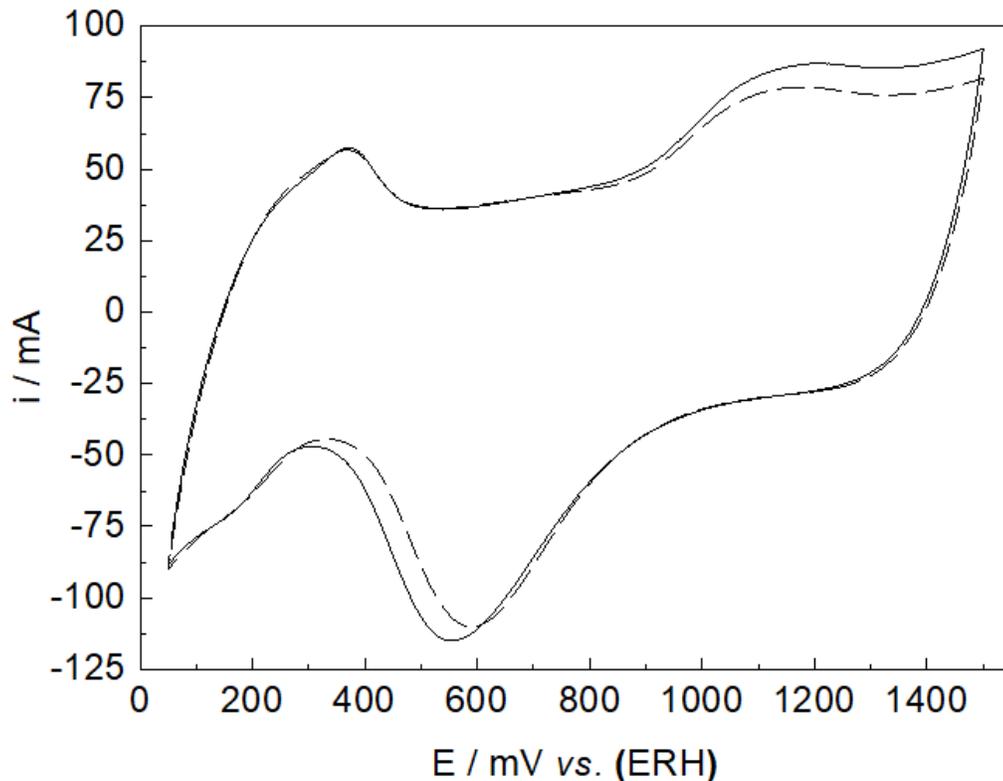
Como pode ser visto, o maior percentual de redução do COT alcançado foi de aproximadamente 15,8% para o eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{4800}$, após 8 horas de eletrólise, evidenciando a complexidade de degradar a molécula do cloridrato de tetraciclina.

A maior redução da concentração de TC e a baixa redução de COT indicam que a mineralização total do composto a CO_2 não foi alcançada e que permanece uma maior concentração de subprodutos. Esse comportamento foi observado por Dalmázio, neste trabalho a degradação foi feita pelo processo de ozonização e os autores não alcançaram a mineralização total da tetraciclina [13]. Miyata e coautores relataram que alcançaram quase 100% de redução em diferentes compostos pertencentes ao grupo da tetraciclina, no entanto, sem discutir ou mostrar dados sobre a mineralização de compostos [16].

Para avaliar a estabilidade dos materiais dos eletrodos após sucessivas eletrólises, os voltamogramas cíclicos foram registrados e comparados com os

voltamogramas do início dos estudos. Na Figura 5.10 é mostrado o comportamento, representativo, do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{4800}$.

Figura 5.10 – Voltamograma cíclico do $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{4800}$. (—) Antes; (---) Após 17 horas de eletrólise. H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} ; $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$.



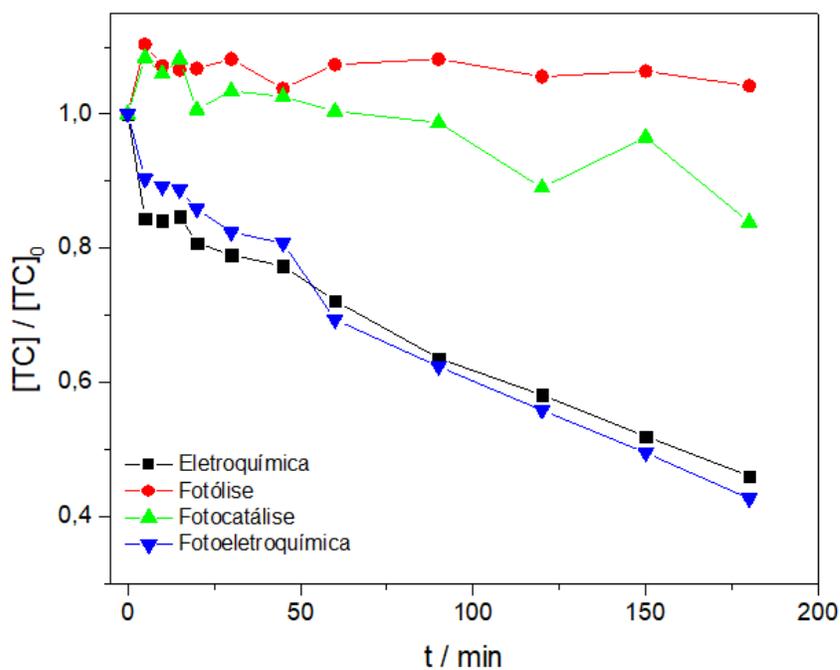
Fonte: O autor

Observa-se que os perfis voltamétricos dos eletrodos após 17 horas de eletrólise permanecem semelhantes à sua resposta inicial. Além disso, a perda da área eletroquimicamente ativa não demonstrou ser tão significativa. A perda para o eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ foi de $\sim 0,55\%$, para $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{1200}$ foi de $\sim 15\%$, para $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{2400}$ foi de $\sim 22\%$ e para $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{4800}$ a perda foi de $\sim 2\%$. Essas perdas são um indicativo que o ADE[®] e o ADE[®] modificado por eletrodeposição de Pt possuem boa estabilidade eletroquímica.

4.2.4 Foto-eleto-oxidação do cloridrato de tetraciclina

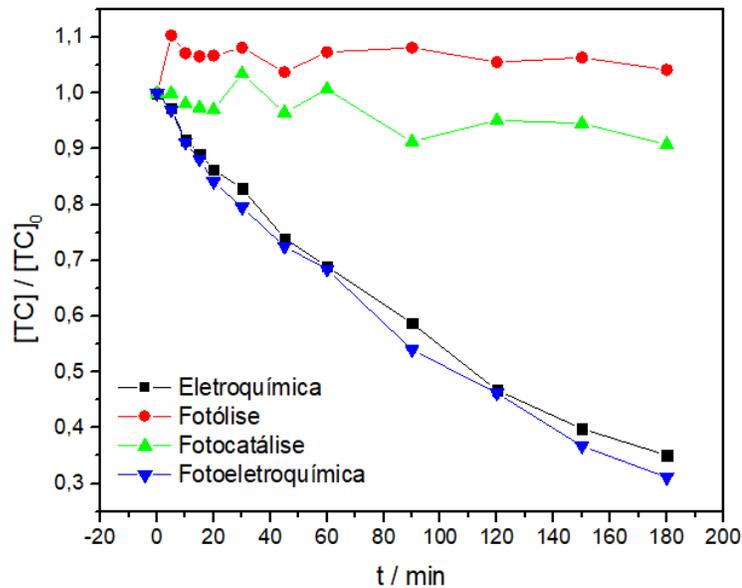
A fim de aumentar a degradação do cloridrato de tetraciclina realizou-se ensaios utilizando luz UV a fim de aumentar a taxa de degradação do poluente. Iniciou-se os testes fotoeletroquímicos com uma lâmpada de mercúrio de 6 W de potência. Na Figura 5.11 são apresentados os resultados para o eletrodo de ADE[®] e na Figura 5.12 estão os resultados para o eletrodo de Pt/ADE[®].

Figura 5.11 – Comparativo das diferentes abordagens utilizando o eletrodo de ADE[®]. (■) Eletroquímica, (●) Fotólise, (▲) Fotocatálise, (▼) Foto-eletoquímica. TC em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, t = 3 horas.



Fonte: O autor

Figura 5.12 – Comparativo para o eletrodo de Pt/ADE®. (■) Eletroquímica, (●) Fotólise, (▲) Fotocatálise, (▼) Foto-eletroquímica. TC em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, t = 3 horas.



Fonte: O autor

Como podemos verificar nos resultados obtidos, somente a luz UVC ou associada a presença do eletrodo não foi capaz de degradar o poluente. Quando são comparadas, a abordagem eletroquímica e foto-eletroquímica, para ambos os eletrodos, pudemos perceber uma pequena melhora em ambos os casos. Essa pequena melhora pode estar relacionada com a baixa potência da lâmpada utilizada.

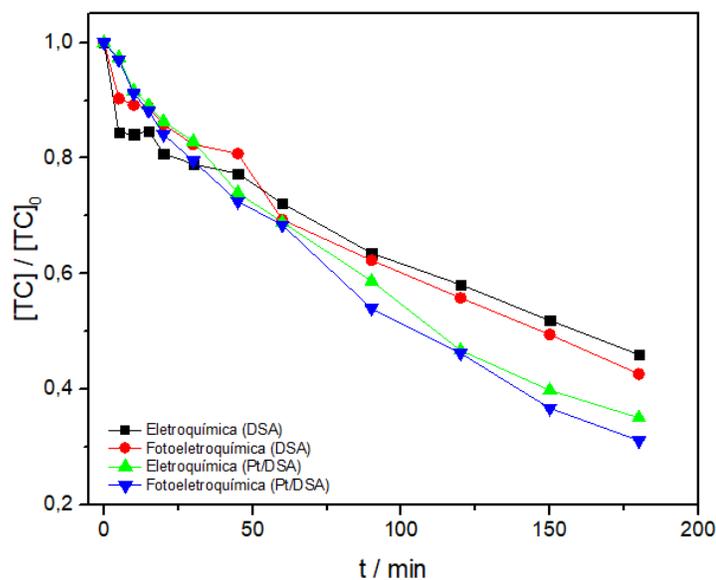
Na Tabela 5.4 estão os abatimentos da DQO e da concentração do poluente.

Tabela 5.4 – Porcentagens de abatimento da concentração do poluente e da demanda química de oxigênio. Eletrodo de ADE®.

Abordagem	ADE®		ADE®/Pt	
	[TC] _{abt.}	DQO _{abt.}	[TC] _{abt.}	DQO _{abt.}
Eletroquímica	53,99%	16,16%	64,95%	22.1%
Fotocatálise	16,15%	–	9,23%	–
Foto-eletroquímica	57,36%	19,2%	68,9%	27.75%
Fotólise	5,95%	–	5,95%	–

Na Figura 5.13 está o comparativo da abordagem eletroquímica e foto-eletroquímica para o ADE® e a ADE®/Pt.

Figura 5.13 – Comparativo da eficiência eletroquímica e foto-eletroquímica para os eletrodos de ADE® e ADE®/Pt. (■) Eletroquímica com ADE®, (●) Foto-eletroquímica com ADE®, (▲) Eletroquímica com Pt/ADE®, (▼) Foto-eletroquímica com Pt/ADE®. TC em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, t = 3 horas.

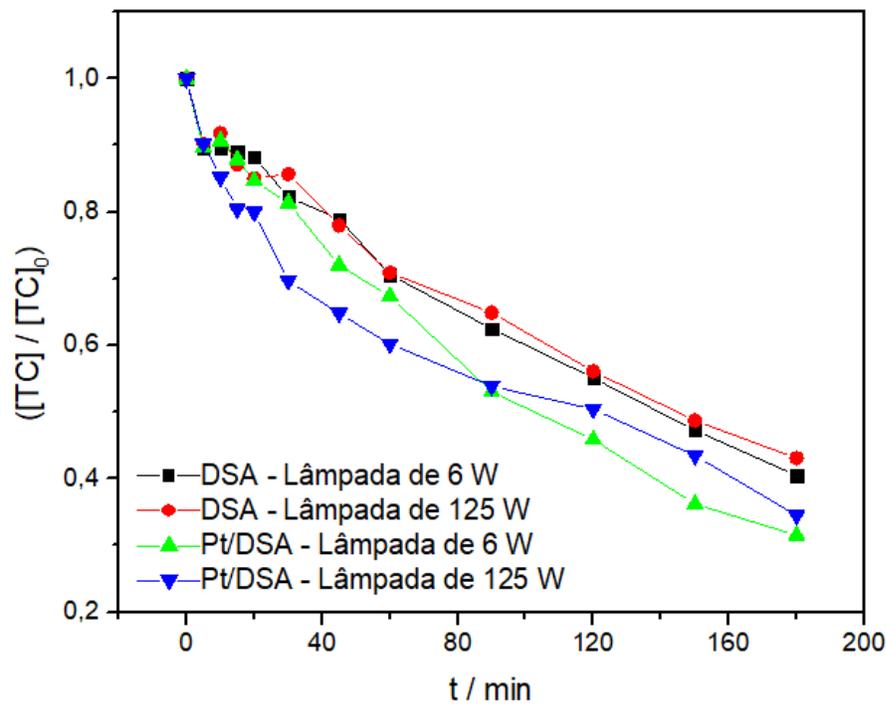


Fonte: O autor

Como podemos observar houve uma melhora na degradação do poluente na presença da luz. Na presença somente da luz e da luz com o eletrodo sem estar conectado na fonte (fotocatálise), não houve degradação apreciável do poluente.

Sendo assim, estudos foram realizados utilizando uma lâmpada de Hg com uma potência de 125 W, os resultados são apresentados na Figura 5.14.

Figura 5.14 – Comparativo dos experimentos fotoeletroquímicos com lâmpadas de potências diferentes para os eletrodos de ADE[®] e ADE[®]/Pt. (■) Fotoeletroquímica com ADE[®] e lâmpada de UV de 6 W, (●) Foto-eletroquímica com ADE[®] e lâmpada de UV de 125 W, (▲) Fotoeletroquímica com Pt/ADE[®] e lâmpada de UV de 6 W, (▼) Foto-eletroquímica com Pt/ADE[®] e lâmpada de UV de 125 W.

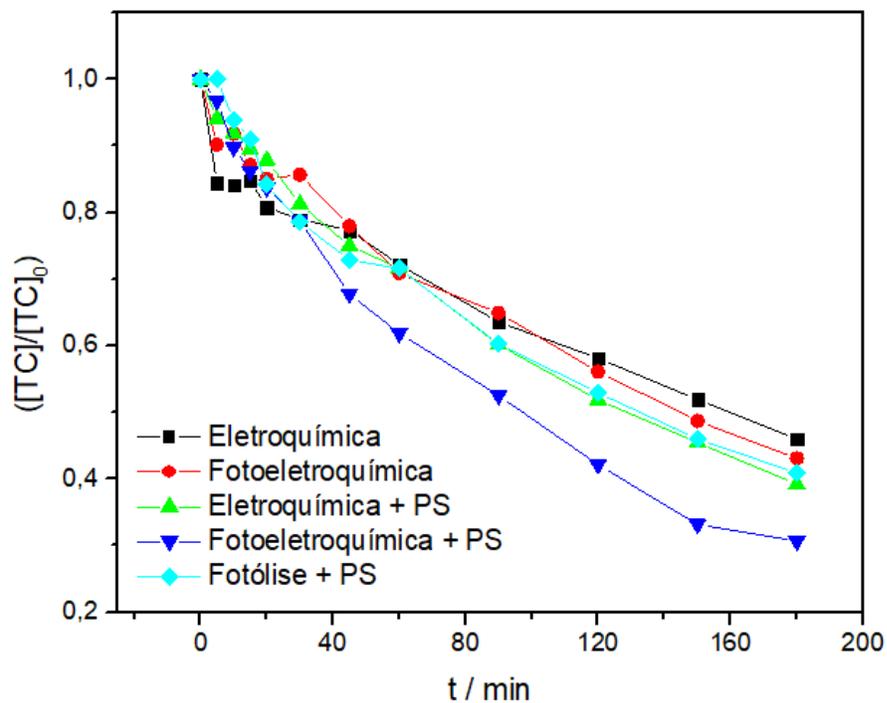


Fonte: O autor

Apesar de aumentar a potência da lâmpada, não houve uma melhora na eficiência de degradação do poluente. Provavelmente essa melhora deve ter acontecido devido a configuração dos reatores, onde, não havia de um sistema de resfriamento em que a lâmpada de 125 W pudesse ir dentro do reator, o que provavelmente não favoreceu uma maior de degradação da tetraciclina.

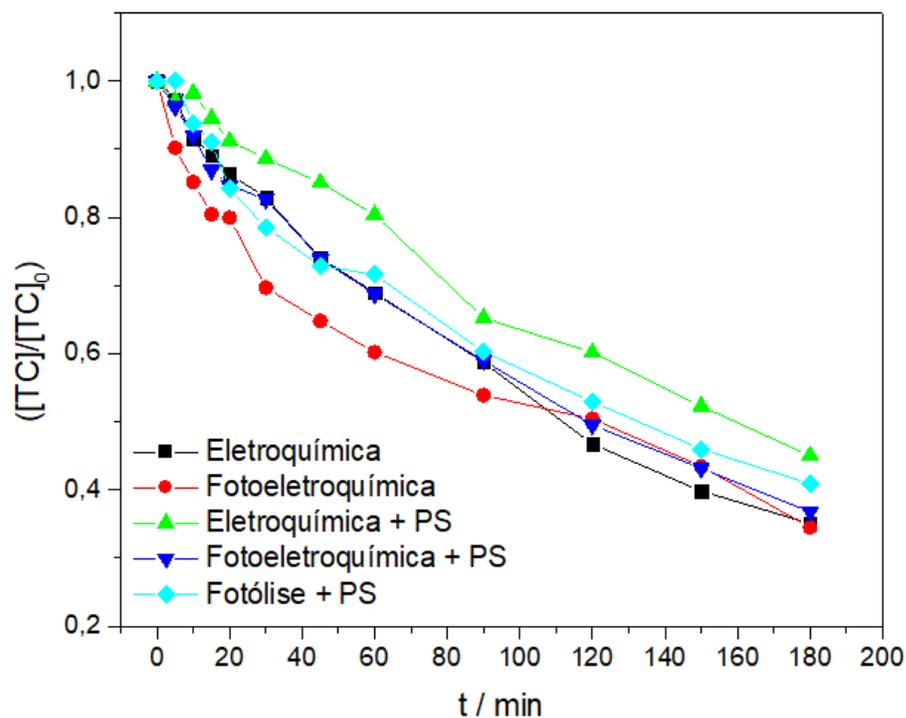
Outra alternativa que foi avaliada foi a degradação foto-eletróquímica do poluente na presença de persulfato de sódio. Na Figura 5.15 são apresentados os resultados para as degradações utilizando o eletrodo de ADE® e na Figura 5.16 os resultados referem-se ao eletrodo de ADE®/Pt.

Figura 5.15 – Degradação da tetraciclina com $[PS] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$. Eletrodo de ADE®. (■) Eletroquímica, (●) Foto-eletróquímica, (▲) Eletroquímica + PS, (▼) Foto-eletróquímica + PS, (◆) Fotólise + PS. TC em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $t = 3$ horas.



Fonte: O autor

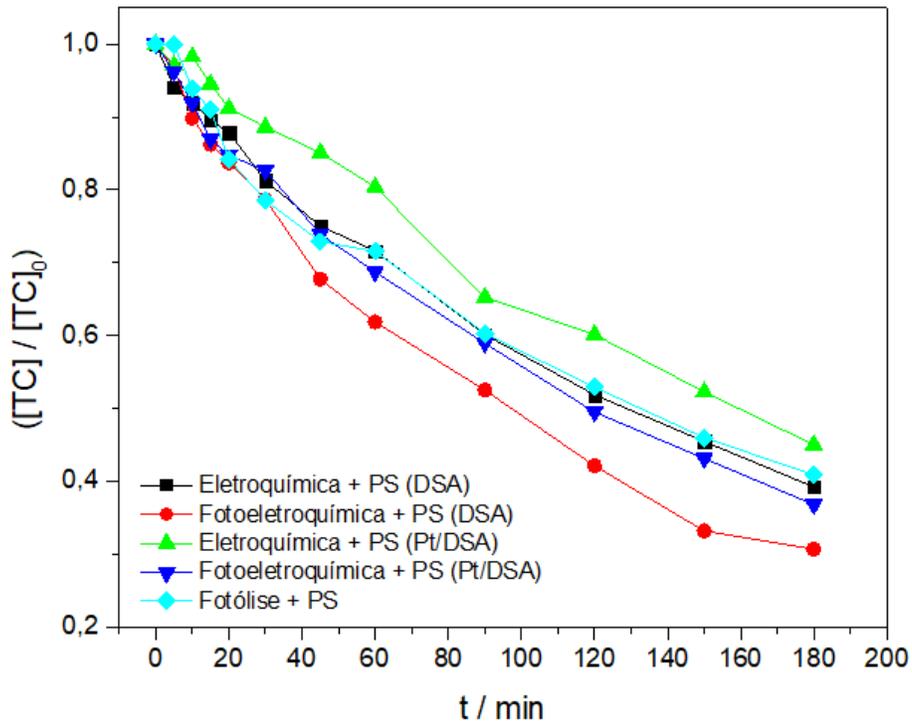
Figura 5.16 – Degradação da tetraciclina com $[PS] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$. Eletrodo de ADE[®]/Pt. (■) Eletroquímica, (●) Foto-eletroquímica, (▲) Eletroquímica + PS, (▼) Foto-eletroquímica + PS, (◆) Fotólise + PS. TC em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $t = 3$ horas.



Fonte: O autor

Como observado nas Figuras 5.15 e 5.16, o persulfato teve um efeito de aumento da eficiência de degradação somente para o eletrodo de ADE[®]. O comparativo dos experimentos utilizando o persulfato como mediador para ambos os eletrodos é mostrado na Figura 5.17. E os valores são sumarizados na Tabela 5.5.

Figura 5.17 – Comparativo para as diferentes abordagens utilizando persulfato. (■) Eletroquímica com ADE®, (●) Foto-eletroquímica com ADE®, (▲) Eletroquímica com ADE®/Pt, (▼) Foto-eletroquímica com ADE®/Pt, (◆) Fotólise + PS. TC em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $t = 3$ horas.



Fonte: O autor

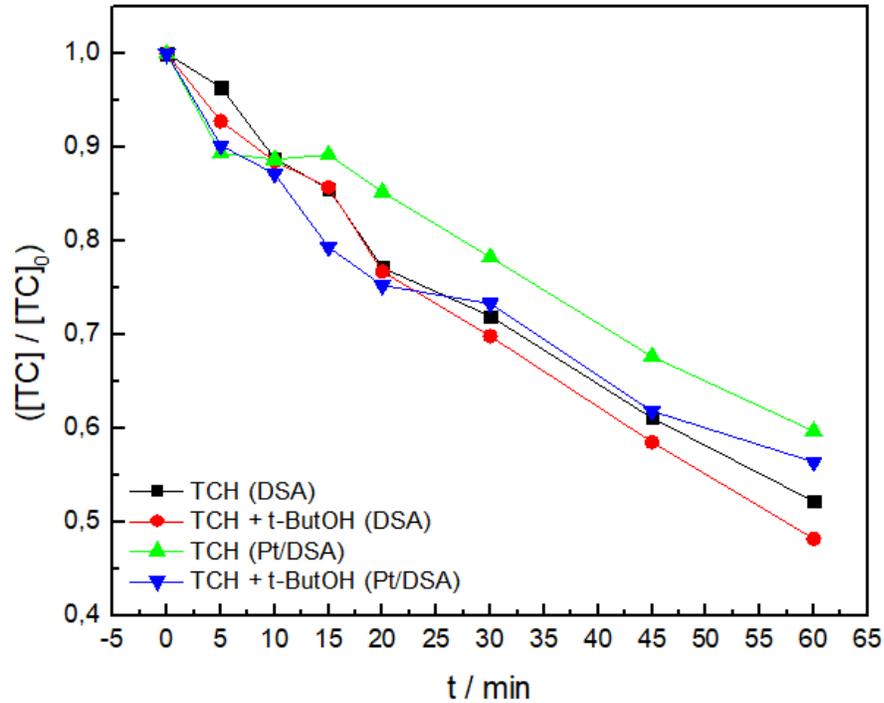
Tabela 5.5 – Abatimento da concentração de tetraciclina e da DQO utilizando as diferentes abordagens e composições de eletrodo.

Abordagem	ADE [®]		ADE [®] /Pt	
	[TC] _{abt.}	DQO _{abt.}	[TC] _{abt.}	DQO _{abt.}
Eletroquímica	53,99%	16,16%	64,95%	22,1%
Foto-eletroquímica	57,36%	19,2%	68,9%	27,75%
Eletroquímica + PS	60,78%	36,40%	55,99%	20,33%
Foto-eletroquímica + PS	69,39%	31,62%	63,20%	30,77%
Fotólise + PS	59,11%	32,36%		

Como observado, a presença do persulfato incrementou todos os valores do ânodo de ADE[®], ao contrário do que ocorreu para o eletrodo de ADE[®]/Pt, em que a presença do persulfato não superou a eficiência para o tratamento eletroquímico e fotoeletroquímico.

Por fim, realizou-se o teste de competição com t-Butanol a fim de verificar se haveria alguma diminuição significativa da eficiência do tratamento na degradação da tetraciclina, o que serviria como indicativo de que a degradação ocorre via reação com •OH eletrogerados. Os resultados são apresentados na Figura 5.18.

Figura 5.18 – Teste utilizando terc-butanol como competidor para o $\cdot\text{OH}$. (■) ADE[®], (●) ADE[®] na presença de t-ButOH, (▲) ADE[®]/Pt, (▼) ADE[®]/Pt na presença de t-ButOH. TC em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $t = 1$ hora.



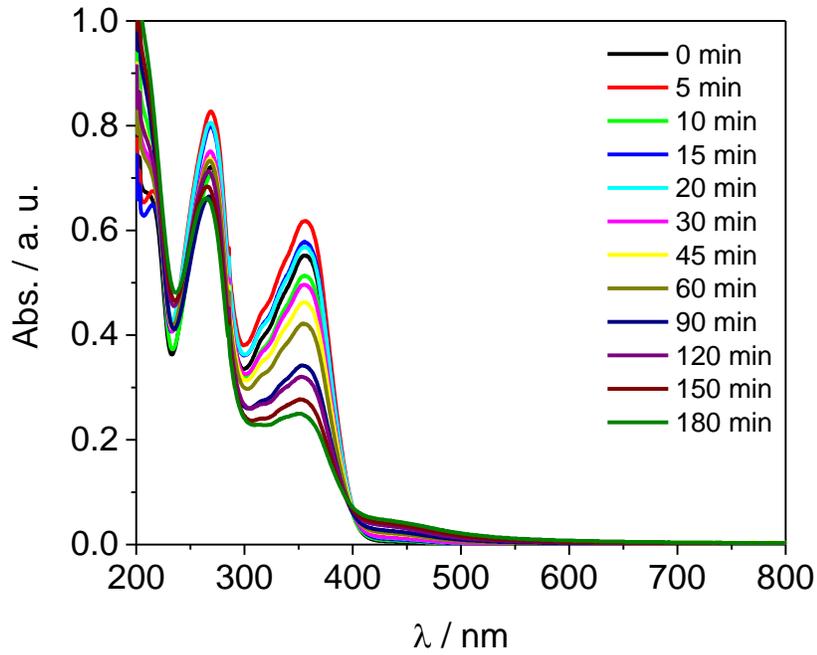
Fonte: O autor

De acordo com o observado na Figura 19, a presença do t-butanol não afetou a eficiência do tratamento, ao contrário, teve uma melhora para ambos os eletrodos utilizados.

4.2.5 Tratamento eletroquímico combinado com tratamento biológico

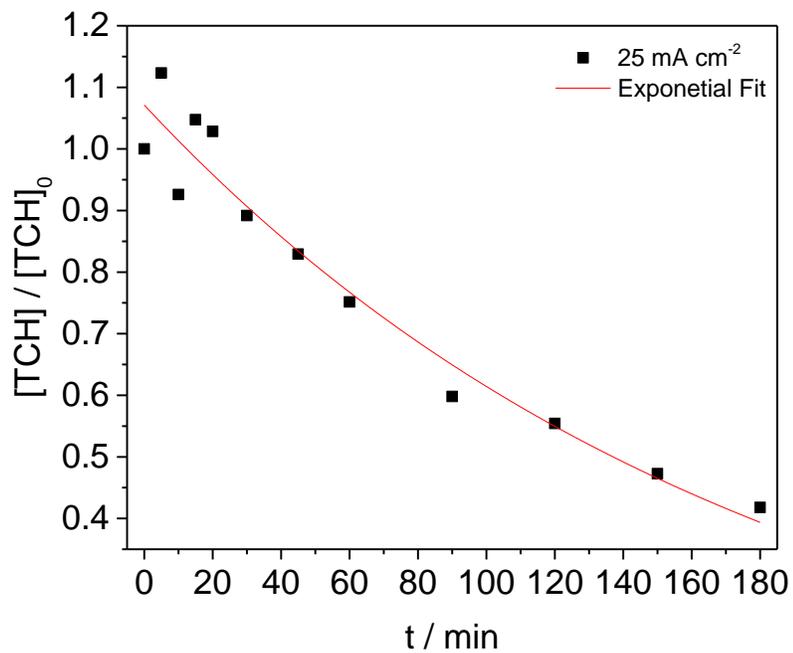
São apresentados nas Figuras 5.19 e 5.20 o decaimento da concentração de tetraciclina ao longo de 3 horas de reação. Toda a discussão foi apresentada previamente nas seções anteriores.

Figura 5.19 – Degradação eletroquímica TC 200 mg L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, t = 3 h.



Fonte: O autor

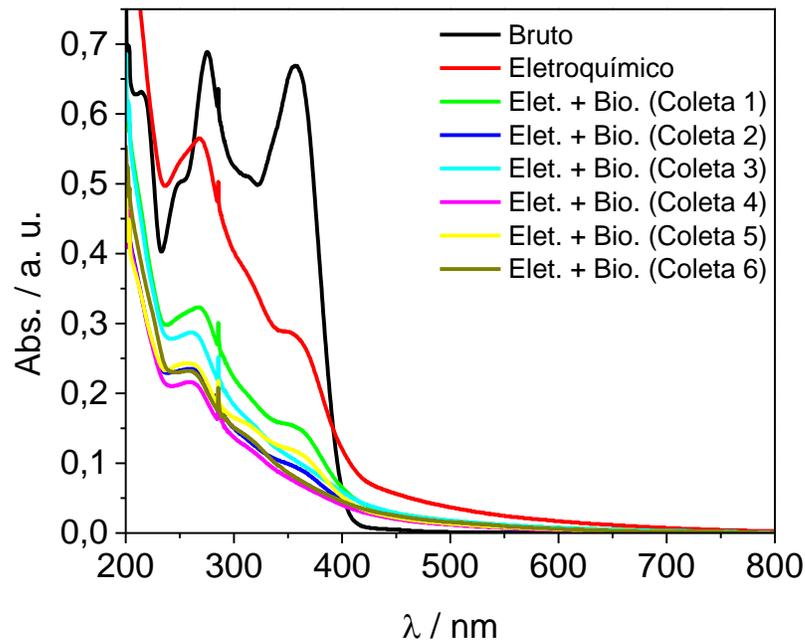
Figura 5.20 – Cinética de degradação do TC 200 mg L⁻¹ em H₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹ t = 3 h.



Fonte: O autor

Na Figura 5.21 são apresentados os espectros para a degradação da solução resultante da eletrólise.

Figura 5.21 – Degradação da solução de TC eletrolisada previamente combinada com o tratamento biológico. t = 11 dias.

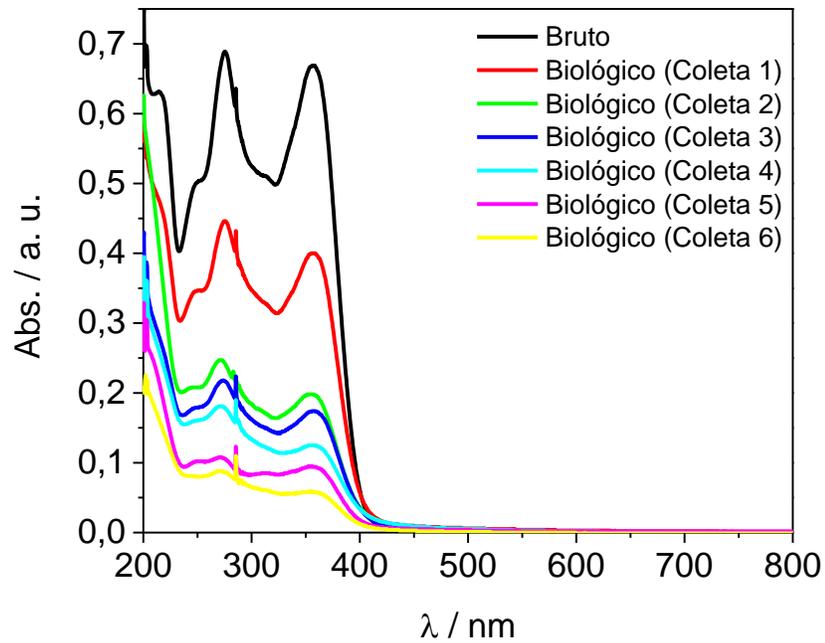


Fonte: O autor

Após a degradação via eletroquímica durante 3 horas é perceptível ainda a presença de resposta nos comprimentos de onda do cloridrato de tetraciclina. Quando a solução foi submetida ao tratamento biológico, pode-se perceber que houve a degradação do poluente remanescente ou dos subprodutos que foram formados na eletro-oxidação e que podem responder na região.

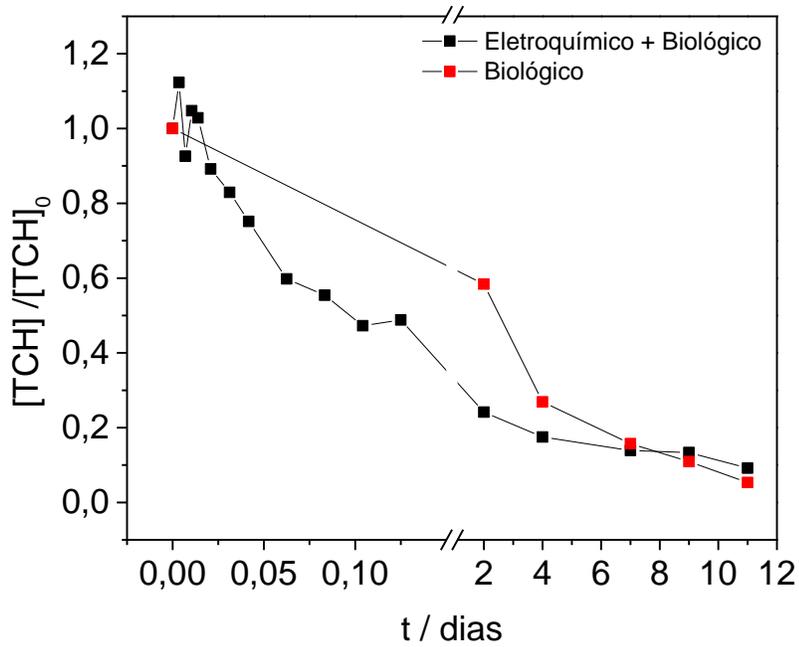
Na Figura 5.22 são apresentados os espectros referentes ao tratamento biológico de uma solução de tetraciclina sem tratamento prévio.

Figura 5.22 – Degradação da TC exclusivamente com o tratamento biológico. t = 11 dias.



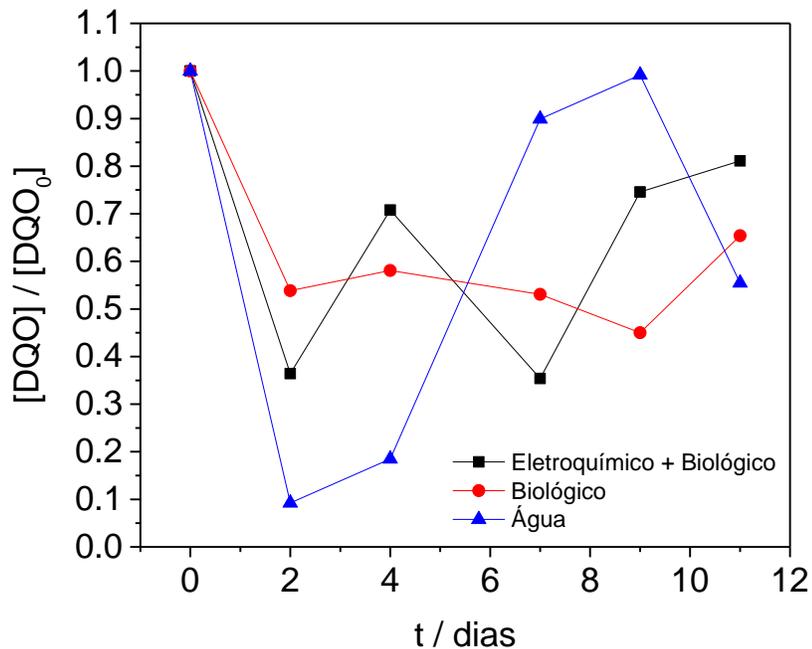
Ao contrário do que foi observado para o tratamento combinado, ambas as bandas da tetraciclina foram preservadas ao longo do tratamento. Provável que tenha ocorrido apenas a adsorção do poluente ao lodo ativado.

Figura 5.23 – Comparativo da degradação eletroquímica combinada com a degradação biológica do TC 200 mg L⁻¹ t = 11 dias.



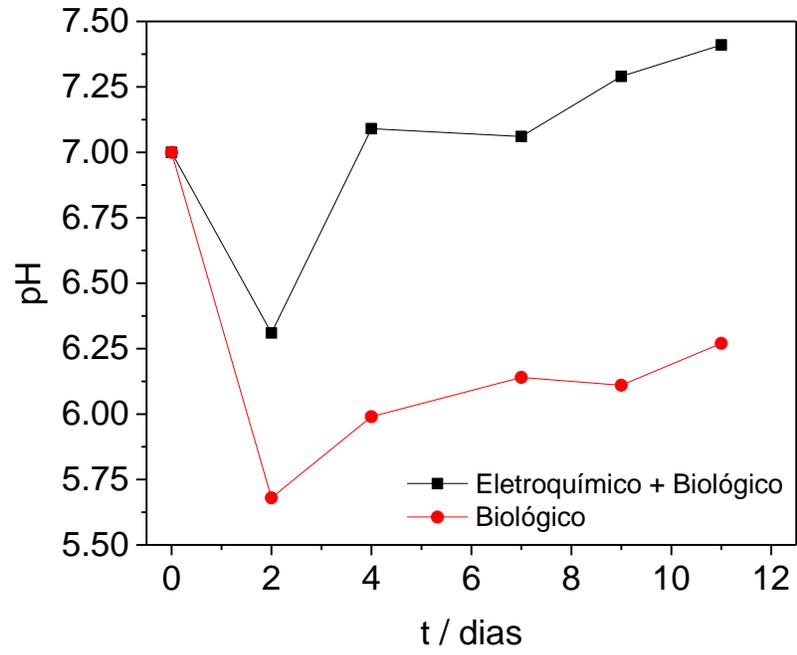
Fonte: O autor

Figura 5.24 – Comparativo da demanda química de oxigênio para o tratamento combinado e não-combinado.



Fonte: O autor

Figura 5.25 – Variação do pH durante o tratamento combinado e não-combinado.



Fonte: O autor

4.3 Conclusões

Neste trabalho, eletrodepositou-se Pt com sucesso em substratos ADE[®]. A caracterização eletroquímica por meio de voltametria cíclica corrobora com a caracterização morfológica que mostrou que, com o aumento do tempo de eletrodeposição, ocorre um aumento linear da carga anódica e, conseqüentemente, aumento da taxa de degradação do cloridrato de tetraciclina, sendo o eletrodo com eletrodeposição de 4800 s (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₄₈₀₀) de eletrodeposição o que apresentou maior carga voltamétrica e a melhor taxa de abatimento do carbono orgânico total. O maior abatimento do COT deve estar associado ao aumento da área eletroquimicamente ativa do ADE[®] modificado. Os eletrodos de modificados (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt_x) demonstraram favorecer a cinética da reação, atingindo 100% de redução da concentração de TC para Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₂₄₀₀ e Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₄₈₀₀ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ após 3 horas de reação aplicando uma densidade de corrente de 100 mA cm⁻². No entanto, a redução do carbono orgânico total foi de apenas 15%, mesmo após 8 horas de reação. Esse comportamento indicou que não há eficiência dos eletrodos modificados com Pt na mineralização da TC, provavelmente devido à formação de intermediários estáveis. Todos os eletrodos apresentaram excelente estabilidade, onde não houve alterações significativas nos perfis voltamétricos, mesmo após 17 horas de reação. O foto-eleto-oxidação causou um suave aumento na degradação do poluente, onde para o ADE[®] atingimos 53,99% de abatimento da concentração inicial, enquanto que o usando esse eletrodo na foto-eleto-oxidação a diminuição foi de aproximadamente 57,36%. Também um pequeno aumento no abatimento da DQO, onde na eletro-oxidação alcançou 16,16% e a foto-eleto-oxidação 22,1% da DQO inicial foi abatida. A degradação para o eletrodo modificado com ADE[®]/Pt a degradação do poluente foi de 64,95%, enquanto que a foto-eleto-oxidação a degradação foi 68,9%. Em relação ao abatimento da DQO, atingimos 22,1% para a eletro-oxidação e 27,75% para a foto-eleto-oxidação. A inserção de persulfato à solução teve um efeito quando o eletrodo de ADE[®] foi utilizado, com 60,78% e 69,9% de diminuição da do poluente concentração inicial e abatimento da DQO de 36,40% e 31,40%, para eletroquímica e foto-eletoquímica, respectivamente. O aumento na eficiência para o eletrodo de Pt, com 55,99% e 63,20% de diminuição da concentração inicial, e com 20,33% e 30,77%, de diminuição da DQO,

para eletroquímica e foto-eletroquímica, respectivamente. O uso da eletroquímica combinado com o tratamento biológico sugere que os intermediários da reação de degradação eletroquímica são mais biodegradáveis que a estrutura do poluente inicial, em que no tratamento exclusivamente biológico para ter havido somente a adsorção do poluente no lodo utilizado.

5 Estudo da degradação eletroquímica de diclofenaco sódico utilizando ânodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ E $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}$.

5.1 Metodologia

5.1.1 O poluente modelo

Neste estudo, a solução padrão a ser tratada foi constituída de diclofenaco sódio (DCF) (Figura 4) (Sigma), na concentração de $0,68 \text{ mmol L}^{-1}$, tendo como eletrólito suporte Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Vetec), utilizando como solvente água deionizada (Millipore).

A eficiência do processo foi avaliada por meio da redução da concentração de DCF determinada por meio da curva analítica obtida por Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta e Visível, com leituras realizadas no modo varredura (de 200 a 800 nm), considerando o máximo de absorbância no comprimento de onda de 276 nm. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro modelo MultiSpec 1501 series da Shimadzu.

O abatimento da matéria orgânica foi feito por análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO), antes e após os experimentos de degradação. As análises foram feitas em fotômetro da Policontrol, as soluções padrões dessas análises foram feitas de acordo com a referência [178].

5.1.2 Eletrodeposição e caracterização voltamétrica

Nos estudos eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica de um compartimento com um sistema de três eletrodos. Um eletrodo de ADE[®] com composição de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ (com área geométrica de 8 cm^2) como eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo formado por duas placas de ADE[®] de mesma composição e área geométrica como contra-eletrodos e um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência.

O processo de eletrodeposição de platina foi realizado por meio da técnica de cronoamperometria, onde foi aplicado o potencial de $-0,73 \text{ V vs. ERH}$ durante 1200 s com uma solução de $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_2\text{PtCl}_6$ P.A. (Dinâmica) em uma solução de H_2SO_4 (Panreac)

0,5 mol L⁻¹. Todos os eletrodos foram caracterizados por voltametria cíclica (VC) em uma solução de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ no intervalo de potencial de 50 a 1500 mV vs. ERH em diferentes velocidades de varredura (200, 100, 50 e 20 mV s⁻¹). A VC foi utilizada para a caracterização eletroquímica antes e após o processo de eletrodeposição, e também antes e após o processo de degradação do poluente para verificar a estabilidade do material eletrodepositado. Os experimentos foram realizados em um pontenciostato PGSTAT302N da AUTOLAB.

5.1.3 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica foi conduzida por meio da técnica de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) em um equipamento modelo EVO 50 da Zeiss, a fim de se observar as características morfológicas dos eletrodepósitos de Pt bem como a superfície do substrato de ADE[®]. Além disso, foi realizada a caracterização em Espectrômetro para microanálise elementar (EDS) IXRF Systems 500 Digital Processing, para estimar a porcentagem dos elementos químicos nos diferentes eletrodos obtidos.

5.1.4 Eletrólise

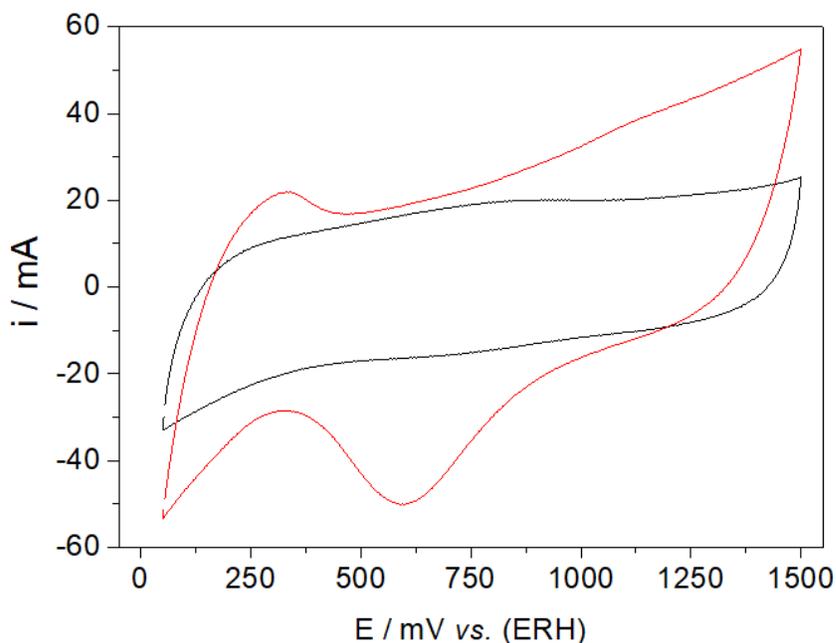
O processo de eletro-oxidação do DCF foi realizado em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ utilizando uma fonte elétrica modelo FA-3005 da Thermo instrument. No processo de eletro-oxidação foram aplicadas diferentes densidades de corrente ao ânodo (25, 50 e 100 mA cm⁻²) durante 60 minutos de reação. No sistema de eletrólise foi usada uma célula de um único compartimento com três eletrodos, um ânodo (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ ou Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt) e dois cátodos de ADE[®] (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) dispostos em paralelo.

5.2 Resultados e Discussões

5.2.1 Caracterização dos eletrodos

Os voltamogramas cíclicos (VCs) de caracterização são apresentados na Figura 6.1, com H_2SO_4 como eletrólito suporte. A Figura 6.1 mostra os voltamogramas cíclicos para o eletrodo não modificado ($\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$) e o eletrodo modificado com platina ($\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}$). O perfil voltamétrico é o mesmo apresentado no Capítulo 5, assim como as imagens de MEV.

Figura 6.1 – Voltamogramas Cíclicos do $\text{ADE}^{\text{®}}$ (—) e $\text{ADE}^{\text{®}}/\text{Pt}$ (—). H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: O autor

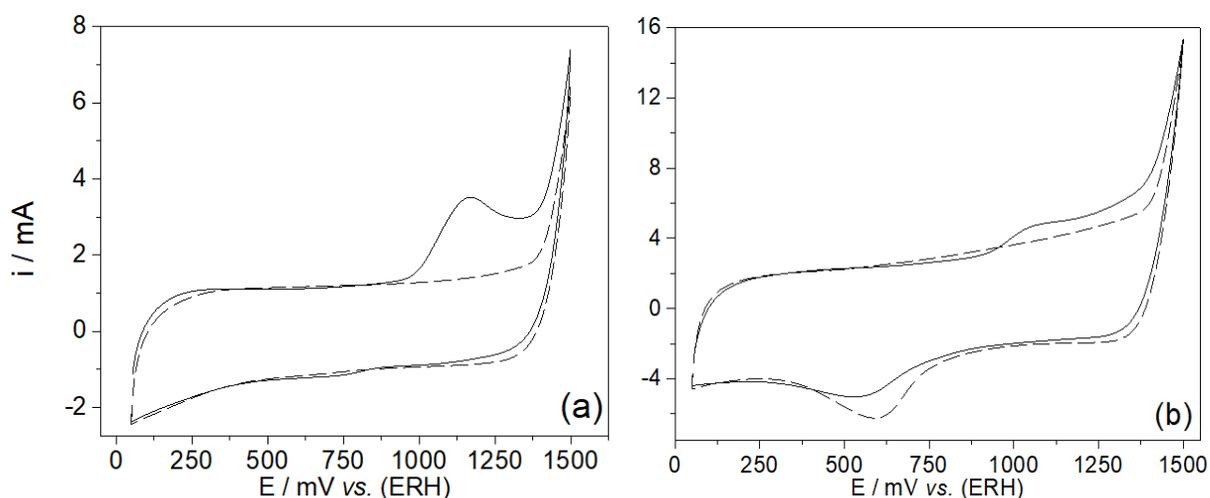
A atividade electrocatalítica dos eletrodos para a oxidação do DCF foi avaliada por voltametria cíclica. Este estudo foi conduzido em sulfato de sódio como eletrólito suporte, pois, em meio ácido, a molécula de DCF é protonada e há a formação de um composto de baixa solubilidade, precipitando e interferindo na reação [179, 180].

Na Figura 6.2 são apresentados os voltamogramas cíclicos do DCF frente aos eletrodos de $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ and $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}$. Em ambos os eletrodos se observa um

pico em entre 1000 e 1200 V, sendo que este pico é mais definido para os eletrodos não-modificados. Também se observa o deslocamento da região em que se dá o início para a RDO, o que pode um indicativo que, em ambos os eletrodos, a oxidação do DCF ocorre simultaneamente à RDO.

Figura 6.2 – Voltamogramas cíclicos obtidos em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, em função da composição dos eletrodos na ausência (- - -) e presença de DCF $0,68 \text{ mmol L}^{-1}$ (—). (a) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$; (b) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}$.

Fonte: O autor

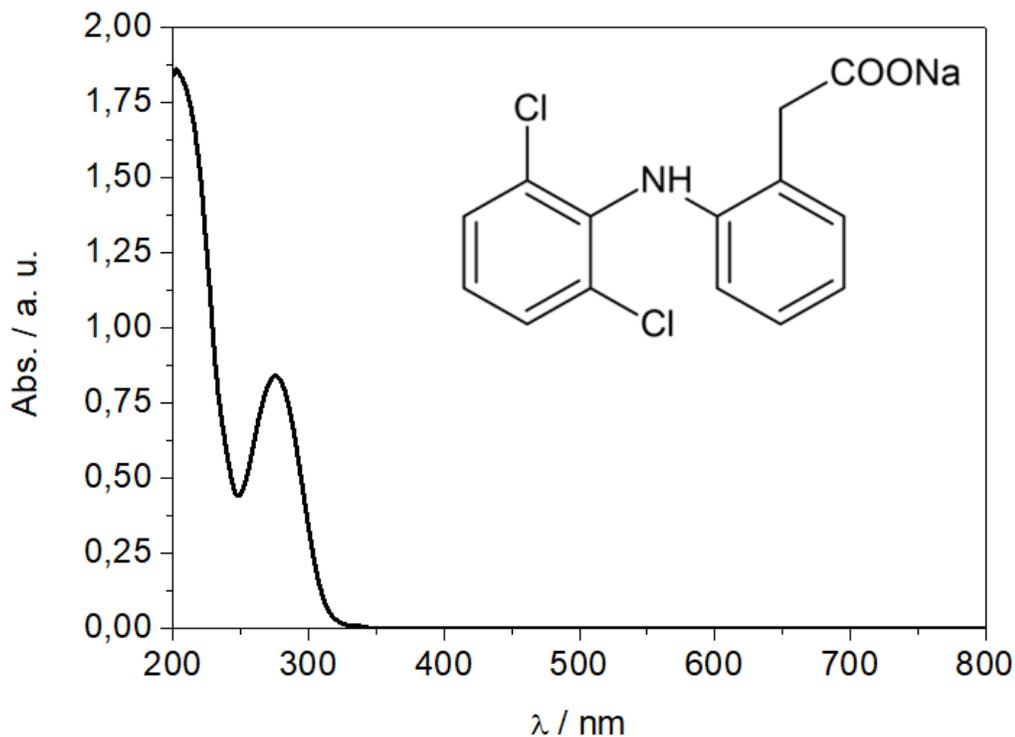


Portanto, é conveniente realizar o estudo da eletro-oxidação do diclofenaco sódico. Estudo que será apresentado na seção seguinte.

5.2.2 Eletro-oxidação de Diclofenaco Sódico

No processo de eletrólise do DCF apenas a redução da absorbância máxima por espectroscopia no UV/VIS, em 276 nm foi observada, isto é, não foi observado o deslocamento de banda nem a presença de novas bandas (Figura 6.3). A absorbância foi utilizada para monitorar a diminuição da concentração do poluente em função do tempo. Utilizou-se a equação da reta da curva de calibração para determinar a concentração do diclofenaco sódico e os parâmetros cinéticos.

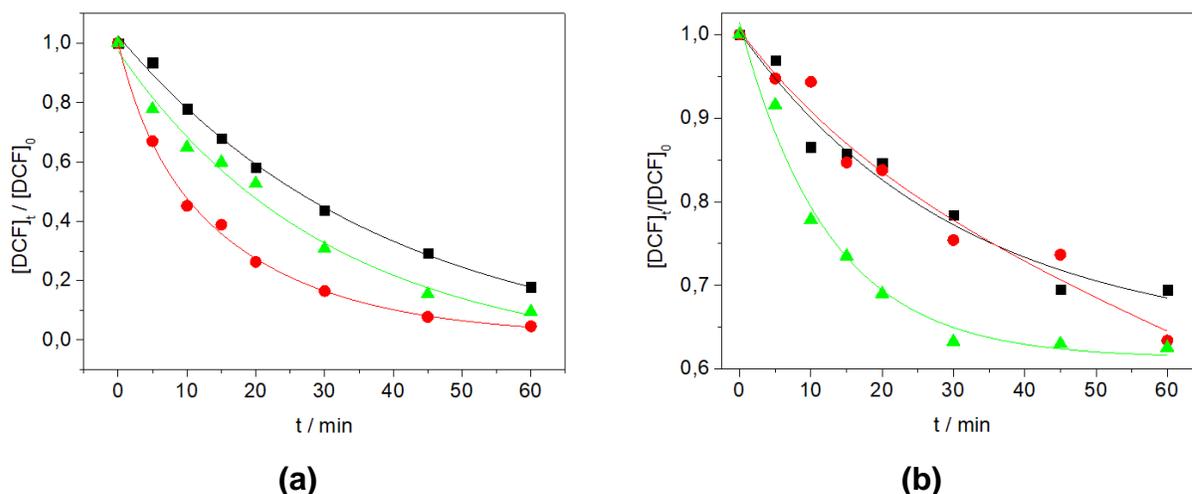
Figura 6.3 – Espectro de absorção UV-vis da solução de DCF, com concentração inicial de $0,68\text{mmol L}^{-1}$, em Na_2SO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$. *Insert:* Estrutura molecular do diclofenaco.



Fonte: O autor

Os dados de redução da concentração de DCF em função da densidade de corrente aplicada são apresentados na Figura 6.4.

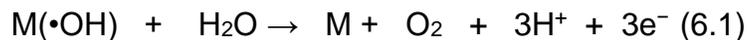
Figura 6.4 – Diminuição da concentração do diclofenaco sódico em função do tempo de reação em diferentes densidades de corrente. (a) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, and (b) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{1200}$. $[\text{DCF}]_0 = 0,68 \text{ mmol L}^{-1}$ em $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (■) 25 mA cm^{-2} , (●) 50 mA cm^{-2} , (▲) 100 mA cm^{-2} .



Fonte: O autor

O eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ houve um comportamento diferente, em que o aumento da densidade de 25 para 50 mA cm^{-2} aumentou a eficiência. Porém, quando foi aplicada a densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} houve uma diminuição da eficiência e a da taxa de redução do DCF. Comportamento similar foi observado por Sopaj *et. al.* (2015) na degradação oxidativa de amoxicilina com ânodos de diamante dopados com boro (DDB). Para os autores, em altas densidades de corrente a reação é controlada pelo transporte de massa e sugerem que a oxidação mediada desempenha um importante papel em todo o processo de oxidação [181]. Para a composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}_{1200}$ o aumento da densidade de corrente de 25 para 50 mA cm^{-2} a diferença na eficiência foi insignificante, os pontos experimentais apresentam uma mesma tendência, independente da densidade de corrente aplicada. Já para 100 mA cm^{-2} foi observado um aumento significativo da taxa de oxidação do DCF.

Eletrodos compostos por óxidos o comportamento deve ser associado com reações paralelas que ocorrem concomitantemente com a oxidação do poluente modelo como a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (reações 6.1 e 6.2) e consome parte da energia do sistema [182].



Independente da densidade de corrente aplicada, o ânodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt demonstrou uma menor eficiência do que os eletrodos não-modificados. O eletrodo modificado apresentou atingiu um máximo de redução de 37% da concentração inicial do DCF em 100 mA cm⁻² após 60 minutos de reação. Para o eletrodo Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ foi conseguida redução de 82%, 95% e 90% para 25, 50 e 100 mA cm⁻², respectivamente, no mesmo tempo de reação.

A menor eficiência do eletrodo modificado para a reação de degradação do DCF corrobora com o estudo por voltametria cíclica.

A fim de avaliar a quantidade de DCF mineralizado, isto é, oxidado a CO₂ e H₂O, foram realizadas as análises de demanda química de oxigênio antes e após a reação de degradação. Os dados estão apresentados na Tabela 6.1.

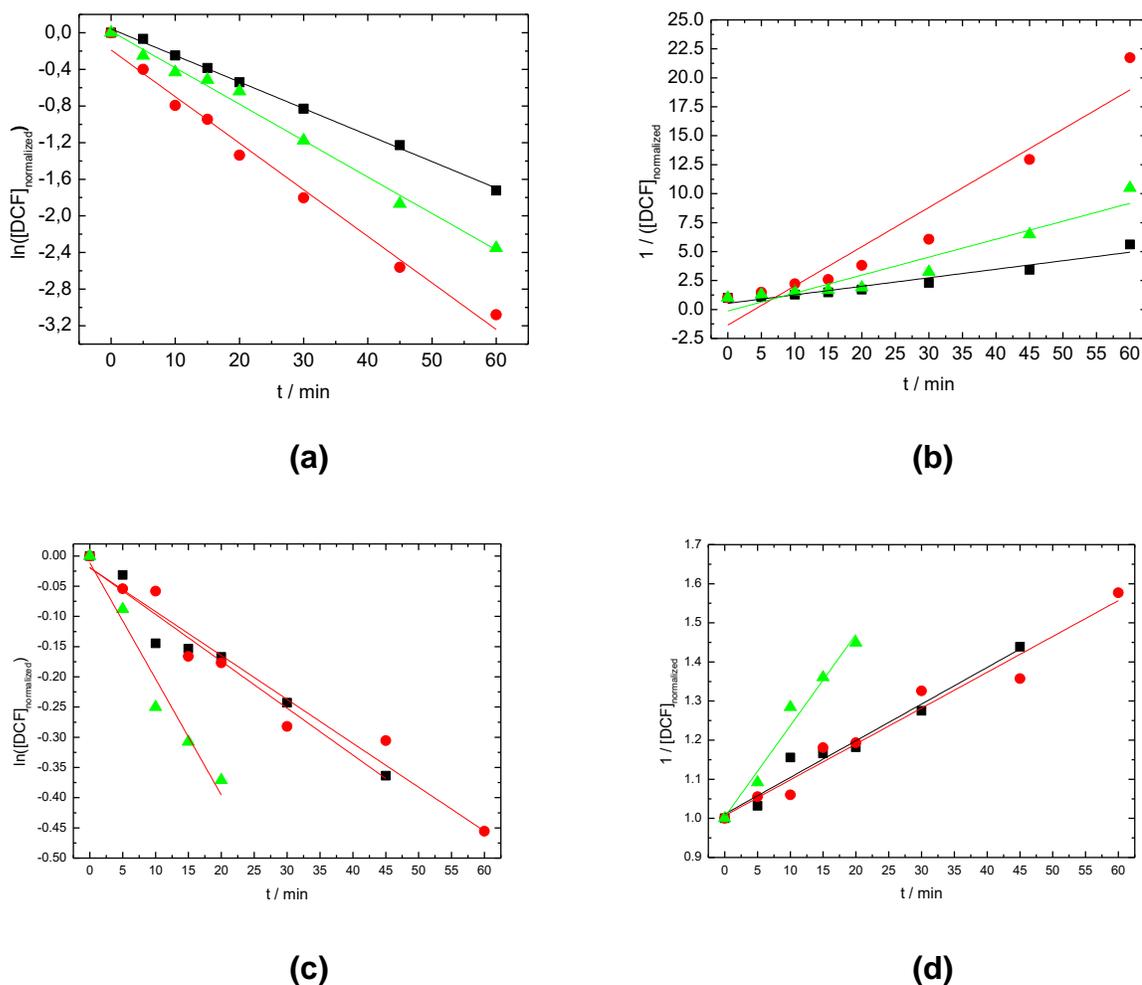
Tabela 6.1 – Percentuais de abatimento da DQO da solução tratada com os diferentes eletrodos.

j (mA cm ⁻²)	DQO _{Rem.} (%)	
	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ /Pt
25	75,09	45,96
50	83,83	55,75
100	80,15	67,15

5.2.3 Cinética da eletro-oxidação do diclofenaco

O processo de remoção de DCF foi analisado para determinar a cinética de mecanismo que melhor descreve o processo de remoção (Figura 6.5).

Figura 6.5 – Parâmetros cinéticos da eletro-oxidação de DCF utilizando $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ assumindo (a) reação de pseudo-primeira ordem, (b) reação de pseudo-segunda ordem; e utilizando o eletrodo $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2/Pt$, (c) reação de pseudo-primeira ordem; (d) reação de pseudo-segunda ordem. $[DCF]_0 = 0,68 \text{ mmol L}^{-1}$ em $Na_2SO_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (■) 25 mA cm^{-2} , (●) 50 mA cm^{-2} , (▲) 100 mA cm^{-2} .



No tratamento eletroquímico, a taxa de remoção do DCF é proporcional a concentração do poluente orgânico e a quantidade de oxidantes formados [3, 45, 46]. O

mecanismo de remoção para o eletrodo não-modificado se encaixa em uma reação de pseudo-primeira ordem enquanto que para o eletrodo modificado os resultados foram inconclusivos em relação à ordem de reação. Uma reação que segue uma cinética de pseudo-primeira ordem pode ser descrita, matematicamente, por meio da Equações 6.1.

$$\ln C_t = -kt + \ln C_0 \quad (\text{Equação 6.1})$$

Onde, C_t e C_0 são referentes a concentração no tempo t e no tempo inicial, respectivamente, t é o tempo de reação, e k é a constante de reação.

Os resultados das constantes cinéticas e fator de determinação (R^2) para cada curva são apresentadas na Tabelas 6.2.

Tabela 6.2 – Valores das constantes cinéticas e dos coeficientes de determinação (R^2).

j (mA cm ⁻²)	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂				Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ /Pt			
	1ª ordem		2ª ordem		1ª ordem		2ª ordem	
	R ²	k	R ²	k	R ²	k	R ²	k
25	0,99771	0,02896	0,92146	0,07354	0,94927	0,00776	0,96162	0,00938
50	0,9844	0,05085	0,91534	0,33853	0,95215	0,00727	0,95944	0,00917
100	0,99012	0,03979	0,90203	0,15505	0,95314	0,01923	0,96608	0,02333

Para o eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ o mecanismo segue, claramente, uma cinética de pseudo-primeira ordem com valores de R^2 de aproximadamente 0,99, para todos os valores de densidade de corrente utilizados. Como consta na Tabela 6.2, os valores obtidos das constantes cinéticas da reação (k) d eletro-oxidação de DCF foram 0,02896, 0,05085 e 0,03979 min⁻¹ para as densidades de corrente de 20, 50 e 100 mA cm⁻², respectivamente. Os valores das constantes cinéticas seguem o comportamento apresentado no estudo da concentração em função do tempo, isto é, a densidade de corrente de 50 mA cm⁻² apresentou o maior valor. De fato, em altas densidade de corrente parte da energia deve ser utilizada para reações parasitárias, como a RDO.

Para o eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt₁₂₀₀ não ficou claro qual a cinética que a degradação do DCF segue para este eletrodo (Tabela 6.2), o coeficiente de determinação foi próximo para todas as densidades de corrente estudadas. Independente do modelo estabelecido, os valores das constantes cinéticas foram muito mais baixos que as

constantes do eletrodo sem Pt, indicando uma menor eficiência do eletrodo Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt comparado com o eletrodo Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂.

5.2.4 Eficiência energética do sistema

Parâmetros energéticos são essenciais na viabilização de uma abordagem eletroquímica no tratamento de efluentes. Esses parâmetros levam em consideração a relação entre o gasto energético e o abatimento da matéria orgânica. Um dos parâmetros é o consumo energético específico por unidade de massa de DQO (CE_{DQO}), cálculo que pode ser realizado por meio da Equação 6.2 [32]. Além deste, também pode-se fazer o cálculo da Eficiência Total da Corrente (ETC_{DQO}) utilizando a (Equação 6.3) [183].

$$CE_{DQO} (kWh (gDQO)^{-1}) = \frac{E_{cell} It}{(\Delta DQO) V_s} \text{ (Equação 6.2)}$$

$$ETC_{DQO} = \frac{(\Delta DQO) F V_s}{8 It} \text{ (Equação 6.3)}$$

Onde, E_{cell} é diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica (dado em V); I é a corrente elétrica (dada em A); ΔDQO é variação da demanda química de oxigênio; V_s é volume da solução (em L); e F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹).

Quanto menor o valor de CE_{DQO}, maior será a eficiência do processo com o menor gasto energético para o abatimento da matéria orgânica do meio. Os valores referentes aos parâmetros energéticos são apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Parâmetros energéticos obtidos para os eletrodos Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ e Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt em diferentes densidades de corrente.

<i>j</i> (mA cm ⁻²)	ETC _{CCOD} (%)		CE _{DQO} (kWh (g DQO) ⁻¹)	
	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ /Pt	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ /Pt
25	59,746	36,57	0,0056	0,046
50	31,129	26,38	0,161	0,152

100	21,707	15,98	0,247	0,294
-----	--------	-------	-------	-------

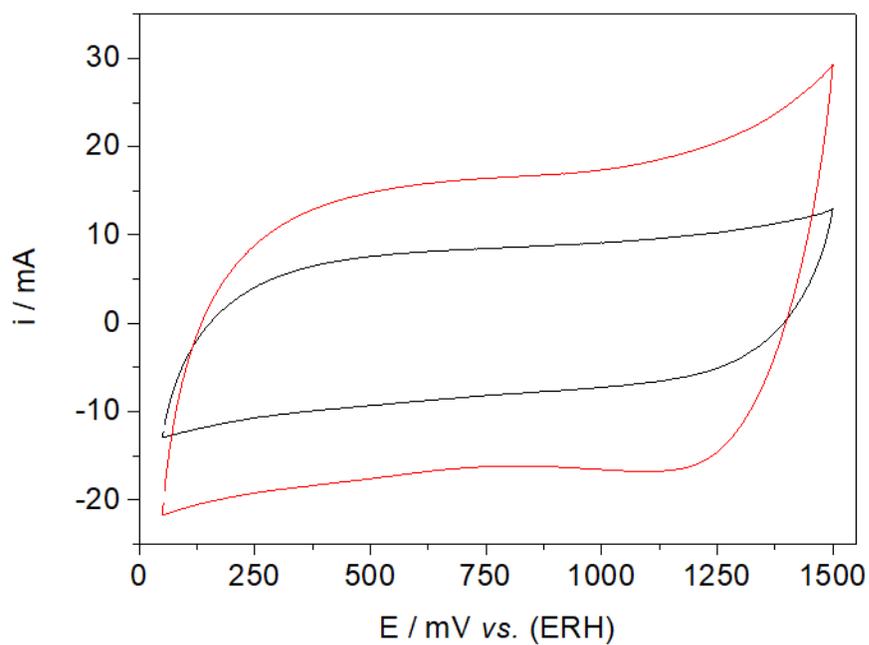
A densidade de corrente que apresentou o melhor resultado de abatimento de DQO foi a de 50 mA cm⁻², seguida pela de 100 e a de 25 mA cm⁻². Sendo que podendo relacionar os parâmetros energéticos juntamente com o abatimento da matéria orgânica podemos dizer que 25 mA cm⁻² obteve um melhor resultado, posteriormente 50 mA cm⁻² e por fim 100 mA cm⁻². À medida que se aumenta a densidade de corrente, espera-se que haja o aumento no abatimento da matéria orgânica. O que os resultados obtidos nos experimentos demonstram é que, aparentemente, há uma queda no abatimento quando se aumenta a densidade corrente. Essa baixa no abatimento pode estar relacionada a diminuição de espécies oxidantes disponíveis para reagirem com o poluente, ou seja, reações paralelas como a RDO que passam a competir e se sobressaírem às reações de oxidação do poluente [182].

Os parâmetros energéticos demonstraram que, apesar de ter tido o menor abatimento de DQO (embora, o valor esteja próximo ao das demais densidades de corrente utilizadas), a densidade de corrente de 25 mA cm⁻² foi aquela que apresentou os melhores valores. Portanto, essa densidade de corrente demonstrou ser aquela em que se consegue o maior abatimento da matéria orgânica com o menor consumo energético. Encontrou-se valores similares para a composição Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt.

5.2.5 Caracterização voltamétrica dos eletrodos após as eletrólises

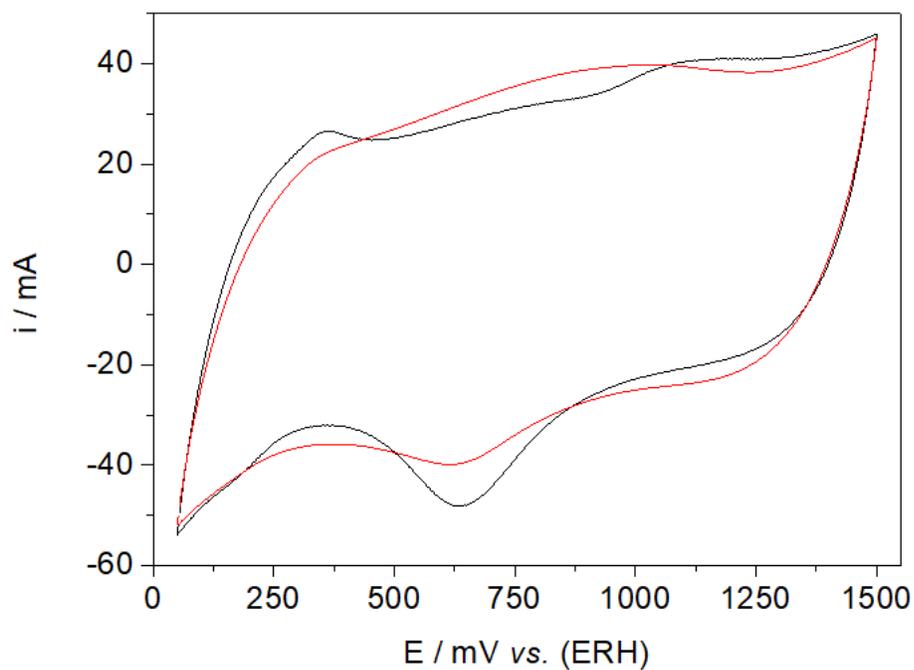
Ao final de todos os estudos, acompanhou-se o perfil voltamétrico do ânodo por meio de voltametria cíclica no eletrólito suporte utilizado nas degradações. Essas verificações foram realizadas a fim de constatar a estabilidade do material eletródico ao longo das eletrólises realizadas. Os resultados são apresentados nas Figuras 6.6 e 6.7.

Figura 6.6 – Voltamogramas cíclicos do ânodo de ADE® ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$) em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$. (—) Resposta inicial do eletrodo; após as degradações (—).



Fonte: O Autor

Figura 6.7 – Voltamogramas cíclicos do ânodo de ADE®/Pt ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}$) em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$. (—) Resposta inicial do eletrodo; após as degradações (—).



Fonte: O Autor

Observa-se, para o eletrodo de ADE[®], um aumento nos valores de corrente advinda dos processos redox que ocorrem na superfície, tanto na varredura de ida como na varredura de volta, esse aumento deve estar relacionado à ativação do eletrodo, onde ocorre um aumento da área eletroquímica provocado pela aplicação das diferentes densidades de corrente ao ânodo. O que se observa é que a resposta aumenta pouco após as eletrólises, isto é, o material de eletrodo apresenta boa estabilidade para o processo de eletro-oxidação do diclofenaco sódico. Já em relação ao eletrodo de modificado pudemos ver uma perda de definição do VC, isto é, pode ter ocorrido a perda de Pt o que é indicativo que os ânodos modificados possuem um máximo de uso.

5.3 Conclusões

A degradação de diclofenaco sódico foi atingida eficientemente por meio da abordagem eletroquímica atingindo a redução de 95% da concentração de DCF e de 83% da mineralização do poluente para o eletrodo de ADE[®] e 67,15% de diminuição da concentração inicial com 67,15% de abatimento da DQO para o eletrodo de ADE[®]/Pt. O estudo da variação de densidade de corrente para o eletrodo de ADE[®] demonstrou que o aumento da densidade de corrente aumenta o abatimento da DQO até 50 mA cm⁻², mas para a corrente de 100 mA cm⁻², em comparação com a de 50 mA cm⁻², houve um decréscimo, indicando que em maiores densidades de corrente pode ocorrer reações paralelas à reação de eletro-oxidação de diclofenaco, o que diminui sua eficiência. Já para o eletrodo de ADE[®]/Pt a variação de densidade de corrente demonstrou que houve aumento na degradação do poluente e da DQO. No estudo, a melhor densidade de corrente foi a de 25 mA cm⁻² com o eletrodo de ADE[®] porque ela apresentou um valor de abatimento de DQO próximo das demais, mas com menores valores de consumo energético específico (0,0056 kWh (g DQO)⁻¹) e da eficiência total da corrente (59,75%), indicando que em uma densidade de corrente menor, reações paralelas são diminuídas, conseqüentemente, aumentando a eficiência da eletro-oxidação do poluente. Através da caracterização eletroquímica observou-se a estabilidade do eletrodo de trabalho, mesmo após a sucessivas reações, indicando a eficiência destes eletrodos para a degradação de poluentes. Além disso, foi possível determinar por voltametria cíclica que o poluente é eletroquimicamente em valores de potencial antes da RDO, para ambos os eletrodos estudados. O eletrodo modificado (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt) não demonstrou ser tão eficiente como o eletrodo não-modificado (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂), além disso, é preciso averiguar a formação dos compostos intermediários para entender o motivo dessa baixa eficiência.

6 Estudo da degradação eletroquímica de amarelo reativo (145) com

6.1 Metodologia

6.1.1 Obtenção e caracterização dos eletrodos

A modificação do eletrodo de ADE[®] com Pt foi realizada por eletrodeposição utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC). O substrato foi de ADE[®] foi submetido a vinte ciclos de eletrodeposição em uma solução de 1 mmol L⁻¹ de H₂PtCl₆ (Sigma) em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Os eletrodos utilizados foram caracterizados por voltametria cíclica, em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos idêntica ao apresentado na Figura 4.1, utilizando H₂SO₄ a 0.1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. Todos os experimentos foram realizados em potenciostato PGSTAT302N da AUTOLAB.

6.1.2 Degradação do poluente

A degradação do AR-145 foi realizada em uma célula eletroquímica contendo dois cátodos (com 8 cm² de área geométrica) e um ânodo, de mesma área geométrica. A densidade de corrente aplicada ao ânodo foi de 25 mA cm⁻².

No estudo foram utilizados diferentes eletrólitos suporte a fim de verificar a influência de diferentes espécies frente a eletro-oxidação mediada do poluente. Os seguintes meios foram utilizados: H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, NaCl 0,1 mol L⁻¹ e Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + NaCl 6,25 mmol L⁻¹.

A cinética da degradação do poluente estudado foi monitorada ($\lambda_{max} = 422 \text{ nm}$) por meio da espectroscopia UV-VIS num espectrofotômetro modelo MultiSpec 1501 series da Shimadzu.

6.1.3 Demanda Química de Oxigênio

A fim de determinar o grau de oxidação do poluente realizou-se análise a DQO do efluente. Em tubos específicos para ensaios de DQO foram introduzidos 2,5 mL das amostras (coletadas antes e após os tratamentos) e adicionados os reagentes de DQO, um volume de 1,5 mL de solução digestiva (contendo: HgSO₄ a 0.111 mmol L⁻¹, K₂Cr₂O₇ a 0,0346 mmol L⁻¹ e H₂SO₄ a 2,976 mol L⁻¹) e 3,5 mL da solução catalisadora (AgSO₄ 4,313 mmol L⁻¹+ H₂SO₄ concentrado). Os tubos contendo essas amostras foram

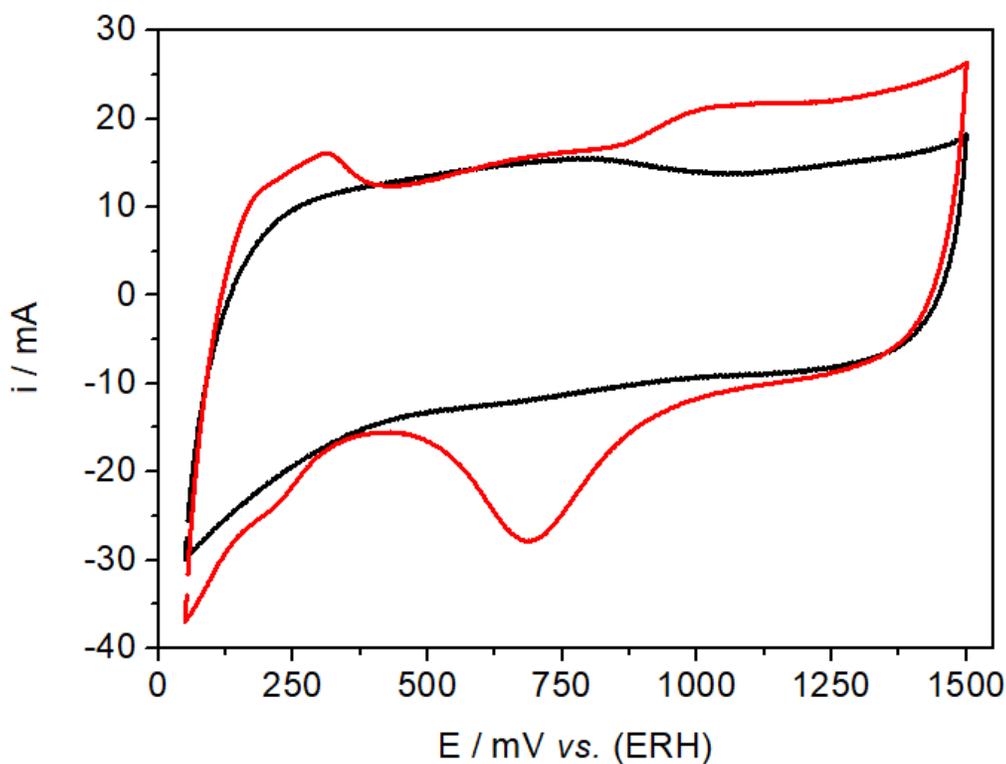
colocados em um bloco digestor durante duas horas à temperatura constante de 150°C. Após o resfriamento, limpou-se a parte externa do tubo com álcool etílico e por fim colocou-se cada tubo no leitor fotômetro de DQO Policontrol para obtenção dos valores de DQO das amostras.

6.2 Resultados e discussão

6.2.1 Caracterização eletroquímica dos eletrodos

O voltamograma cíclico dos eletrodos ADE[®] não-modificado e modificado com Pt são apresentados na Figura 7.1

Figura 7.1 – VCs dos eletrodos ADE[®] (–) e ADE[®] modificado por eletrodeposição via voltametria cíclica (20 ciclos de eletrodeposição) (–). H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$.



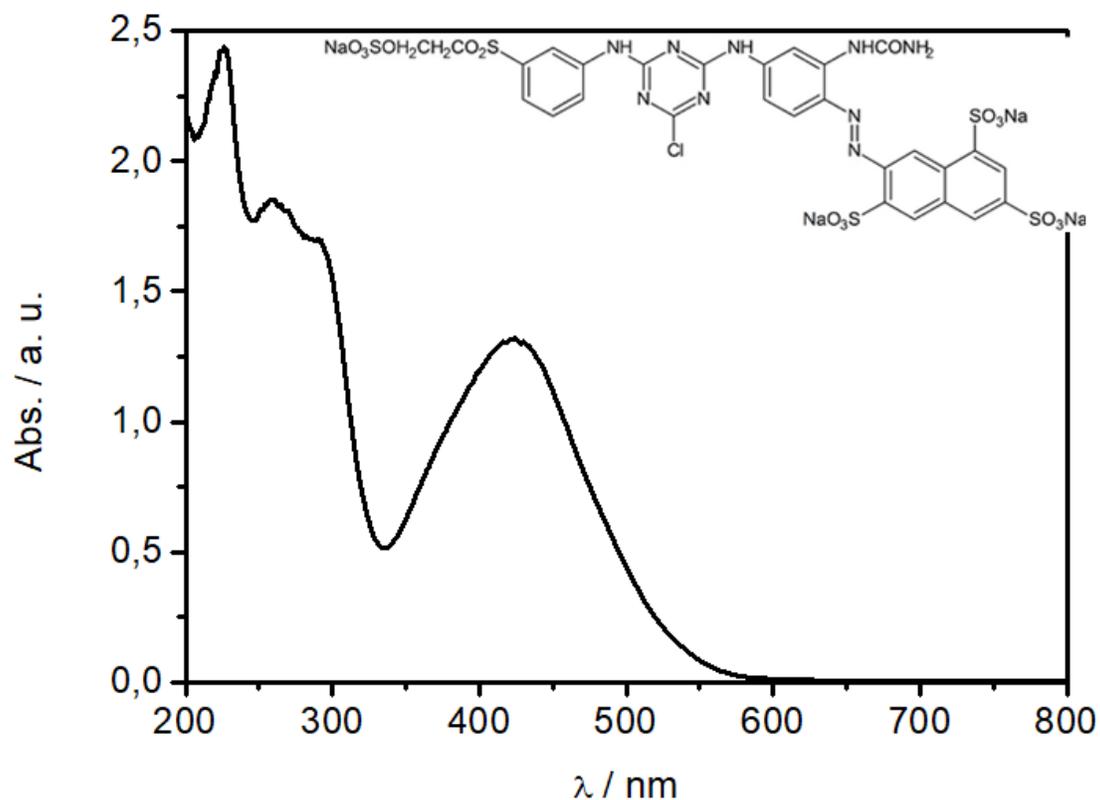
Fonte: O autor

Na Figura 7.1 é possível observar o comportamento diferente das respostas voltamétricas dos eletrodos. Em preto, podemos ver o VC característico do Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ com óxido de rutênio, o VC mostra os processos associados às transições redox do óxido de rutênio para o eletrodo ADE[®] não modificado. Para o eletrodo Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt, em vermelho, se observa a presença dos processos relacionados à Pt. Todas as discussões referentes aos perfis de ambos os eletrodos já foram apresentadas na Seção 5.1.

6.2.2 Eletro-oxidação do AR-145

Na Figura 7.2 é apresentado o espectro do corante estudado bem como sua fórmula estrutural.

Figura 7.2 – Espectro de absorção UV-vis da solução de corante AR-145, com concentração inicial de 500 mg L⁻¹, em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. *Insert:* Estrutura molecular do AR-145.

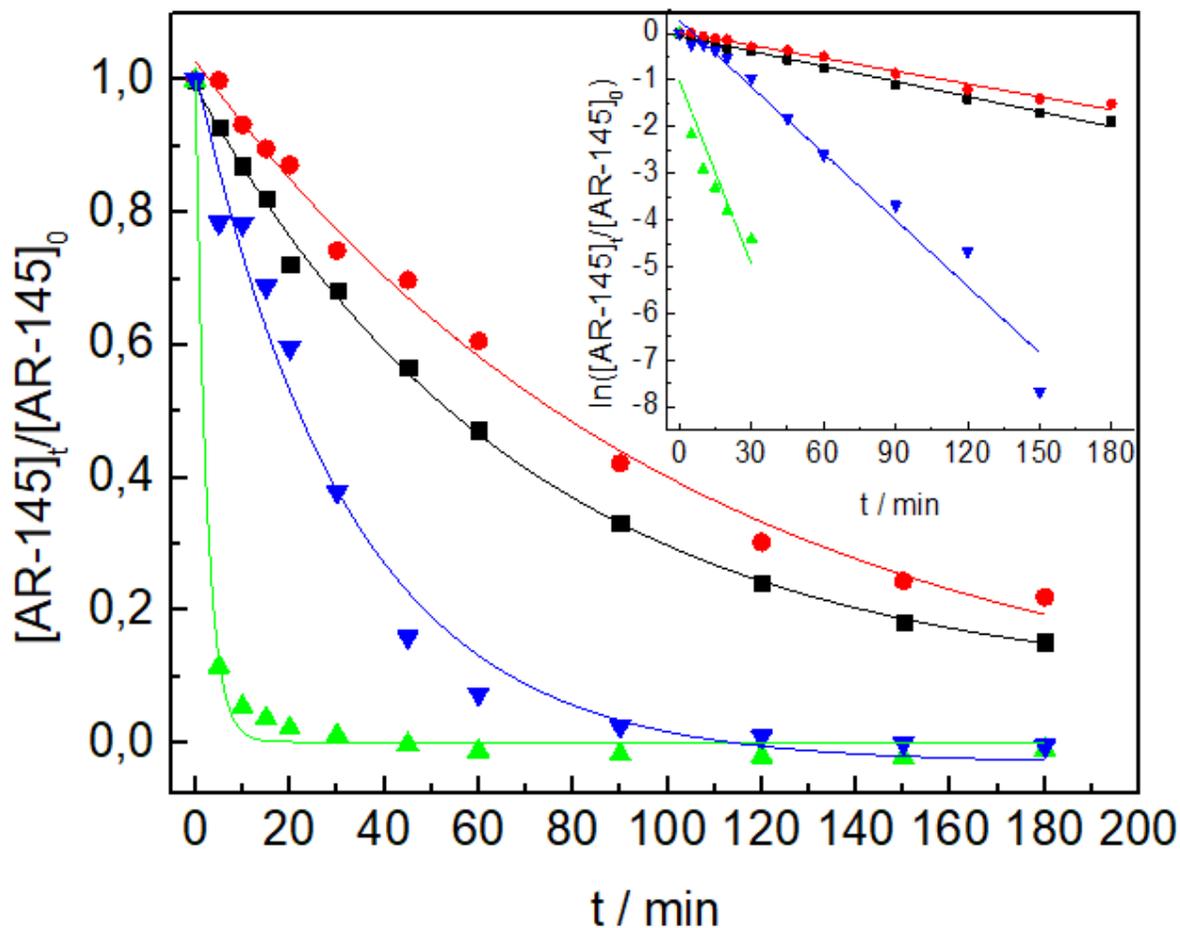


Fonte: O Autor

Os corantes reativos pertencentes ao grupo diazo são compostos ricos em insaturações na ligação nitrogênio-nitrogênios (grupo cromóforo), que são responsáveis pela riqueza de cor e conseqüente resposta espectral [184].

Primeiramente, a degradação do AR-145 em diferentes meios foi realizada em ADE® comercial para avaliar a influência do meio na eficiência da degradação. As curvas cinéticas da reação são apresentadas na Figura 7.3.

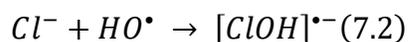
Figura 7.3 – Curvas de degradação do AR-145 (500 mg L⁻¹) em diferentes meios no eletrodo ADE: (■) 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄, (●) Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, (▲) NaCl 0,1 mol L⁻¹, (▼) Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + NaCl 6,25 mmol L⁻¹. *Insert:* curvas cinéticas de primeira ordem.



Fonte: O Autor

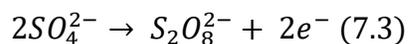
De acordo com a Figura 7.2, utilizando uma densidade de corrente de 25 mA cm⁻² a degradação em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ foi a que apresentou a menor taxa de degradação do AR-145 (~75%), seguido pelo meio de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (~85%). As melhores taxas de eletro-oxidação foram atingidas quando utilizou-se cloreto de sódio como eletrólito suporte. Quando utilizou-se exclusivamente NaCl na concentração de 0,1 mol L⁻¹ o abatimento da banda ocorreu rapidamente, em aproximadamente 10 minutos toda a banda do corante havia desaparecido. Já na composição de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + NaCl 6,25 mmol L⁻¹ a cinética da reação foi mais lenta, com a redução da concentração de corante foi de 100%, após 2 horas de reação. De acordo com o *insert* da Figura 7.2, a degradação deste composto segue uma cinética de primeira ordem, em todas as condições.

O meio eletrolítico possui grande influência na degradação do poluente porque há a possibilidade de: (i) haver a formação de diferentes espécies com potencial oxidante que variam e que degradam o poluente modelo de forma mais ou menos branda; (ii) reação das espécies iônicas como dos radicais hidroxila, diminuindo a concentração destas espécies (reação 7.1 e 7.2); e (iii) possibilidade da formação de organoclorados [182].



A eletro-oxidação de compostos orgânicos a partir da geração de espécies de cloro ativo pode ser problemática, uma vez que há a possibilidade de formação de organoclorados que são compostos tóxicos e que também causam problemas ambientais. Entretanto, a eletroquímica também pode resolver esse gargalo, como relatado por Pinhedo *et. al* o aumento do tempo de eletrólise faz com que esses compostos também sejam eletro-oxidados [185].

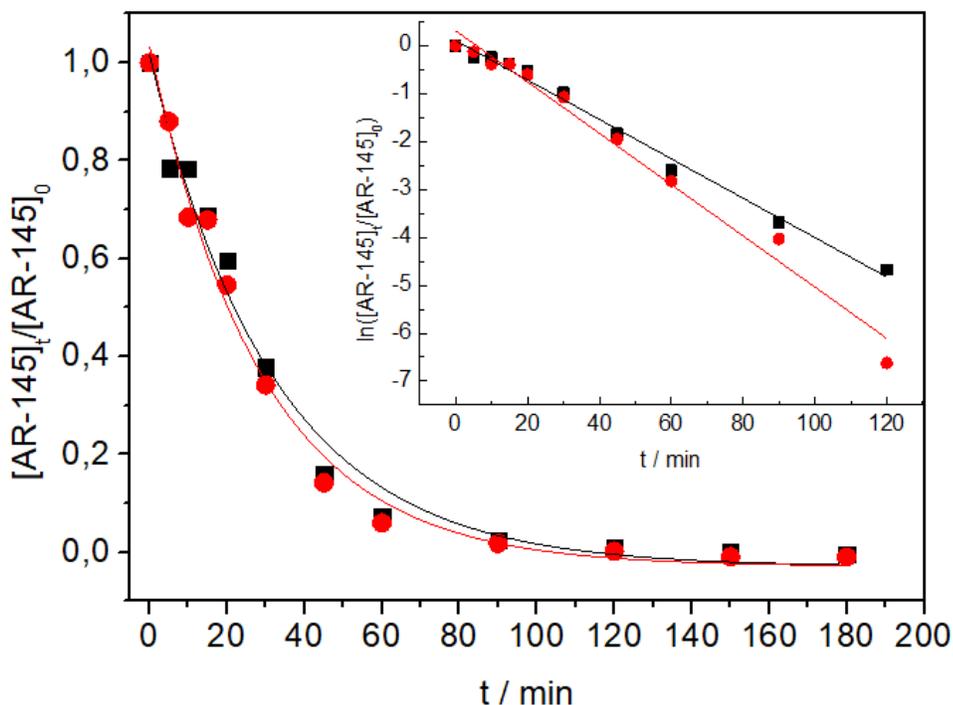
Pode ocorrer também a formação de persulfato (S₂O₈²⁻), reação representada na Equação 7.3, que são espécies fortemente oxidantes, mas essa reação ocorre mais eficientemente em ânodos não-ativos, como BDD e PbO₂ [186, 187].



Portanto, as considerações citadas acima justificam a menor eficiência de degradação do AR-145 nos meios contendo sulfato (SO_4^{2-}). Já para o meio contendo cloreto a melhor eficiência pode ser associada a atividade catalítica do ADE® na geração das espécies de cloro ativo, pois, esse material eletródico tem um baixo valor de sobrepotencial para a formação dessas espécies [188, 189, 190]. Além disso, a literatura indica que $(SO_4)^{2-}$ pode sequestrar radicais $\bullet OH$ para formar $(S_2O_8)^{2-}$, que possui um potencial de oxidação menor que o $\bullet OH$ [191].

Os resultados da degradação do AR-145 com o eletrodo $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ mostram que o meio com $Na_2SO_4 + NaCl$ foi mais eficiente; em seguida, o estudo de degradação do AR-145 no eletrodo $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2/Pt$ foi realizado nesse meio. Os resultados são mostrados na Figura 7.4.

Figura 7.4 – Curvas de degradação do AR-145 (500 mg L^{-1}) em $Na_2SO_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + NaCl \text{ } 6,25 \text{ mmol L}^{-1}$, em diferentes eletrodos: (■) $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$; (●) $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2/Pt$. *Insert*: curvas cinéticas de primeira ordem.



Fonte: O Autor

Ambos os materiais mostraram quase que a mesma eficiência na redução da concentração de corante (Figura 7.3), com cinética de primeira ordem (*Insert* da Figura 7.3). Podemos observar que o eletrodo modificado foi ligeiramente mais eficiente frente a degradação do corante, o que pode ser indicativo de um efeito sinérgico entre os componentes do eletrodo, associado a presença de mediadores.

Para uma melhor visualização da eficiência das condições estudadas, os valores das constantes cinéticas (k) bem como o percentual do abatimento da concentração inicial do AR-145 são apresentados na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 – Redução da concentração da corante ($[AR-145]_{Red.}$) e constantes cinéticas dos diferentes eletrólitos (k).

Eletrodo – meio	$[AR-145]_{Red.}(\%)$	k (min^{-1})
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ – H ₂ SO ₄	84,80	0,0108
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ – Na ₂ SO ₄	75,65	0,0092
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ – NaCl	100	0,1313
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ – Na ₂ SO ₄ +NaCl	100	0,0411
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ /Pt – Na ₂ SO ₄ +NaCl	100	0,0535

Como era esperado e é observado na Tabela 7.1, os meios em que há a presença de cloreto a degradação ocorre mais rapidamente do que nos demais, além de que após o tempo decorrido da eletro-oxidação, houve 100% de abatimento da banda principal do poluente estudado. Para uma melhor avaliação de todo o processo de degradação, realizou-se análises do abatimento da DQO, uma importante ferramenta para avaliar a eficiência da degradação, além do que nos permite avaliar o consumo energético de energia (CE_{DQO}) do processo. Os resultados são apresentados na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 – Dados de redução de DQO (DQO_{Red.}) e consumo energético específico (CE_{DQO}).

Condição	Eletrodo – meio	DQO _{Abat.} (%)	CE _{DQO} kWh(gCOD) ⁻¹)
1	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ – H ₂ SO ₄	18,11	0,717
2	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ – Na ₂ SO ₄	14,11	2,036
3	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ – NaCl	39,75	0,625
4	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ – Na ₂ SO ₄ +NaCl	60,8	0,568
5	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ /Pt – Na ₂ SO ₄ +NaCl	75,1	0,232

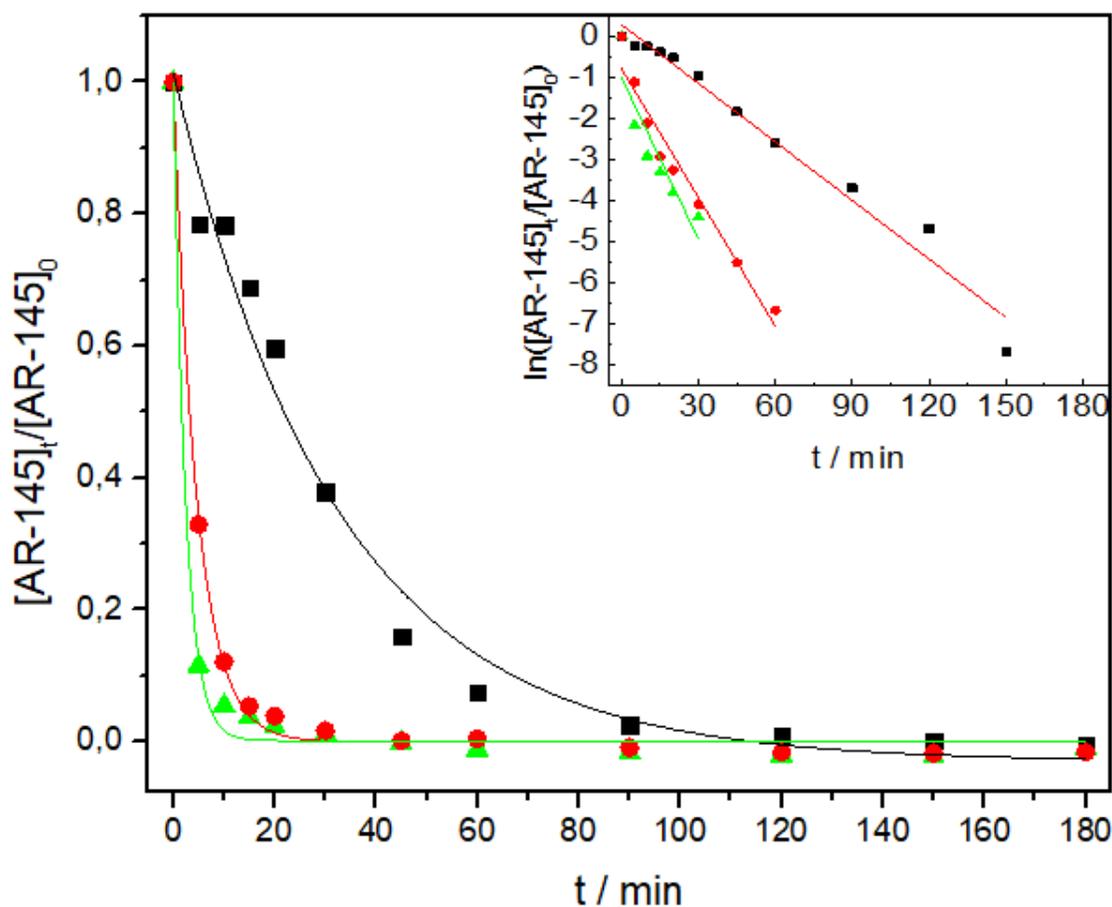
As condições 3, 4 e 5 foram as que apresentarem os melhores resultado do abatimento da DQO e, conseqüentemente, consumo específico de energia. Quando a eletroquímica é utilizada como tecnologia no tratamento de efluentes busca-se sempre atingir os valores mais baixos de consumo de energia, pois, esse parâmetro é primordial para viabilizar essa abordagem em situações fora do laboratório. O que observou-se é que o consumo para o eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂/Pt foi quase que a metade do valor obtido para o ADE[®], isso pode ter ocorrido, possivelmente, devido ao menor potencial excessivo das reações paralelas.

Vale ressaltar que a presença de cloreto no meio aumenta consideravelmente a eficiência da reação de degradação do poluente, no entanto, existe a possibilidade da formação de compostos organoclorados como intermediários de reação que podem ser espécies muito mais tóxicas e prejudiciais do que a molécula do poluente inicial [192, 193]. Contudo, outros estudos indicam que um processo de eletro-oxidação mais longo esses intermediários organoclorados também podem ser degradados [185, 194, 195].

Portanto, diante dessa possibilidade de eletrooxidar os possíveis intermediários organoclorados formados, escolhemos a concentração de 0,05 mol L⁻¹ de cloreto, que é um valor intermediário entre 0,1 mol L⁻¹ e 6,25 mmol L⁻¹, e avaliar novamente a eficiência da diminuição da DQO. Por motivos de que o eletrodo de ADE[®] já é utilizado industrialmente e por possuir uma grande eficiência para a evolução de espécies de cloro, a partir deste ponto do trabalho utilizou-se apenas este eletrodo.

Na Figura 7.5 são apresentadas as curvas de decaimento para Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + NaCl 6,25 mmol L⁻¹, Na₂SO₄ 0,1 mmol L⁻¹ + NaCl 0,05 mol L⁻¹ e NaCl 0,1 mol L⁻¹. A maior concentração de NaCl foi colocada, principalmente, para fins comparativos do abatimento da DQO.

Figura 7.5 – Comparativo do desempenho das diferentes concentrações de cloreto utilizada. (■) Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaCl $6,25 \text{ mmol L}^{-1}$; (●) Na_2SO_4 $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ + NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. (▲) NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: O Autor

Como observado na Figura 7.4 a cinética de reação é muito mais rápida para as maiores concentrações de NaCl . Possivelmente, esse comportamento pode ser explicado por haver uma maior formação de espécies de cloro ativo que serão responsáveis pela degradação desse poluente.

Na Tabela 5 são apresentados os valores dos parâmetros avaliados para as diferentes concentrações de cloreto utilizadas na mistura com sulfato de sódio.

Tabela 7.3 – Comparativo dos parâmetros avaliados na degradação do AR-145 para as diferentes concentrações de cloreto.

[Eletrólito]	[AR-145] _{Red} (%)	DQO _{Red.} (%)	CE _{DQO} kWh(g DQO) ⁻¹	<i>k</i> (min ⁻¹)
Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ + NaCl 6,25 mmol L ⁻¹	100	60,80	0,568	0,0411
Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ + NaCl 0,05 mol L ⁻¹	100	88,94	0,218	0,1044
NaCl 0,1 mol L ⁻¹	100	39,75	0,625	0,1313

Nas condições avaliadas na Tabela 7.3, como esperado, a maior na maior concentração a constante cinética de degradação do poluente foi maior, devido a maior formação de cloro ativo. Quando se avaliou o abatimento da DQO, após 3 horas de reação, o meio contendo NaCl 0,05 mol L⁻¹ foi aquele que apresentou a maior taxa de redução dos valores de DQO, indicando maior eficiência na oxidação dos intermediários formados e, conseqüentemente, um menor consumo energético nesta condição, uma vez que este parâmetro leva em conta a quantidade de DQO abatida, indicando que as reações parasitárias podem ter sido suprimidas nesta condição.

Na seção seguinte será discutido sobre outro importante parâmetro quando utiliza-se a abordagem eletroquímica, isto é, serão apresentados os dados referentes à variação da densidade de corrente aplicada ao ânodo.

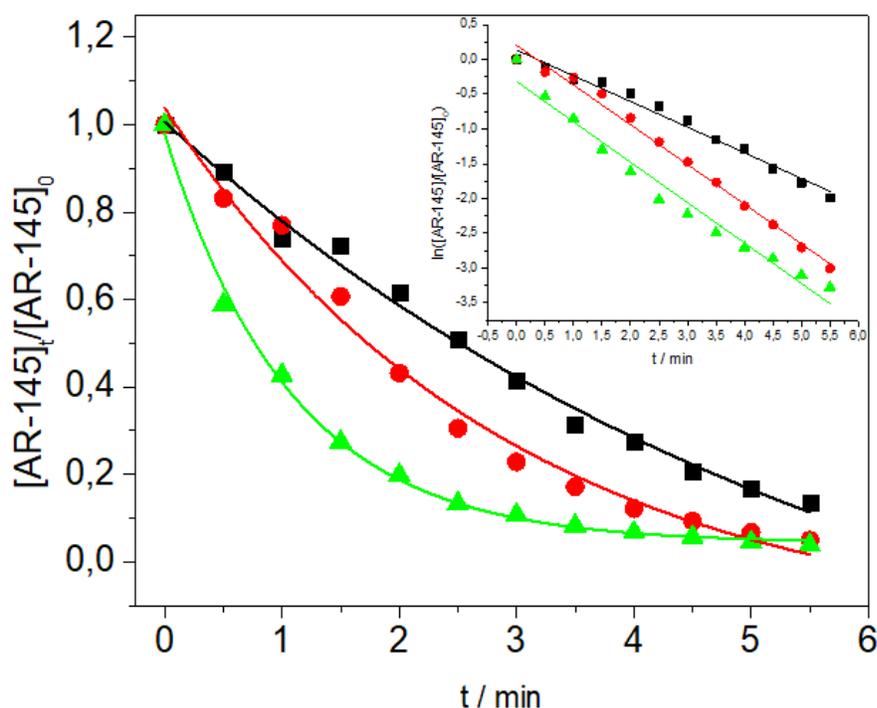
6.2.3 Estudo da variação da densidade de corrente na degradação eletroquímica do Amarelo Reativo 145

Foram avaliadas três diferentes densidades de corrente (25, 50 e 100 mA cm⁻²), utilizando a composição de eletrólito de suporte Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + NaCl 0,05 mol L⁻¹, uma vez que foi a que apresentou os melhores parâmetros cinéticos e energéticos. Além disso, avaliou-se a cinética em um tempo menor, uma vez que o aumento da densidade

de corrente acarreta na maior formação de espécies oxidantes, o que pode levar a uma maior degradação do poluente em um intervalo de tempo menor [182].

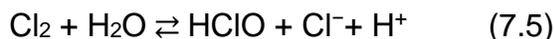
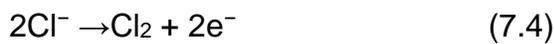
Na Figura 7.6 são apresentados os resultados do decaimento da concentração do corante em função do tempo.

Figura 7.6 – Decaimento da concentração do corante AR-145 em função do tempo. (■) $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$; (●) $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; (▲) $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, *insert*: curvas cinéticas de primeira ordem.



Fonte: O Autor

Na presença de cloreto no meio reacional, pode ocorrer a formação de espécies de cloro ativo (HClO e ClO^-) que são fortemente oxidantes, e aumentam a taxa de degradação do poluente (reações 7.4 a 7.6) [182].



A partir do íon cloreto (reação 7.4) haverá a formação de gás cloro sobre a superfície do eletrodo, esse gás formado reage com uma molécula de água (reação 7.5) formando ácido hipocloroso, que se trata de um ácido que é instável e que rapidamente se ioniza/decompõe, atingindo o equilíbrio que é representado na reação 7.6, onde haverá a geração do o íon hipoclorito [189].

O equilíbrio descrito na reação 7.6 representa as espécies que são denominadas de cloro ativo, em que o íon hipoclorito (ClO^-) será o ente químico responsável por reagir com os grupos cromóforos de moléculas como o corante AR-145. Sendo assim, o aumento da degradação do poluente à medida que se aumenta a densidade de corrente aplicada pode ser devido não somente a formação dos óxidos superiores na superfície do ADE® bem como da formação de radicais hidroxilas adsorvidos, como também à formação de maiores quantidades de espécies de cloro ativo [182, 189].

À medida que a densidade de corrente é aumentada, a velocidade com que a reação se processa também aumenta, como observado nas curvas da Figura 7.5. Esse aumento da degradação é indicativo de, neste estudo, a densidade de corrente provoca o aumento não somente da eletro-oxidação direta bem como da indireta, por meio do aumento na formação de mais espécies oxidantes [182].

Na Tabela 7.4 são apresentados os percentuais de abatimento da concentração do amarelo reativo após cinco minutos e meio de reação. O abatimento da demanda química de oxigênio somente foi avaliado após três horas de degradação, para todas as densidades de corrente, uma vez que inicialmente tem-se a oxidação do corante e a formação compostos intermediários, portanto, é necessário um tempo maior para que ocorra a degradação o mais satisfatória possível dos intermediários [196].

Tabela 7.4 – Abatimento da concentração do AR-145, abatimento da demanda química de oxigênio e constantes cinéticas para cada densidade de corrente aplicada.

j (mA cm^{-2})	Abatimento (%) após 5,5 min	k (min^{-1})	Abatimento DQO (%) após 180 min
25	86,3	0,370	88,94
50	95,0	0,571	85,82
100	96,2	0,581	87,18

Como observado na Tabela 7.4, embora a eficiência tenha sido apenas ligeiramente maior, o aumento da densidade de corrente causou um maior abatimento da concentração inicial do poluente bem como dos valores das constantes cinéticas. É importante ressaltar que o maior incremento, principalmente em relação aos valores de k , aconteceu quando a densidade foi aumentada de 25 para 50 mA cm⁻² enquanto que para as densidades de 50 e 100 mA cm⁻² essa melhor eficiência não foi tão grande. Provavelmente, isso se deve ao alcance do limite cinético da reação de eletro-oxidação do corante e bem como o domínio de reações parasitárias, como a RDO e a reação de despreendimento de cloro podem começar a dominar, fazendo com que a eficiência da degradação do poluente em maiores densidades seja diminuída [182, 197, 198].

Na Tabela 7.5 são apresentados os resultados do consumo energético para cada de densidade de corrente avaliada.

Tabela 7.5 – Valores de consumo energético para cada densidade de corrente utilizada.

j (mA cm ⁻²)	EC _{COD} kWh (g DQO L ⁻¹)
25	0,227
50	0,765
100	2,258

Como observado na Tabela 7.5, à medida que a densidade de corrente é aumentada ocorre, também, o aumento do consumo energético, isto é, mais energia é dispendida para que a degradação ocorra. Portanto, aliado aos valores de abatimento de DQO, podemos concluir que a melhor densidade de corrente a ser utilizada é a de 25 mA cm⁻².

6.3 Conclusões

No presente trabalho demonstrou-se a eletro-oxidação eficaz do corante amarelo reativo 145 em diferentes meios eletrolíticos. Avaliou-se a redução de concentração do poluente, da DQO e do meio reacional que apresentou o melhor consumo energético específico, estabelecendo a seguinte ordem decrescente de eficiência: Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + NaCl 6,25 mmol L^{-1} > NaCl 0,1 mol L^{-1} > H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} > Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . Eletrodepositou-se com sucesso platina sobre o substrato de ADE[®] para também avaliar a eficiência da modificação superficial do eletrodo na degradação do AR-145 no eletrólito suporte Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + NaCl 6,25 mmol L^{-1} . Enquanto que para o eletrodo de ADE[®] atingimos 100% de degradação do poluente inicial, uma constante cinética de 0,0411 min^{-1} , abatimento de DQO de 60,8% e um consumo energético de 0,568 $\text{kWh}(\text{g DQO})^{-1}$, com o eletrodo modificado alcançou-se 100% da degradação do poluente, uma constante cinética 0,0535 min^{-1} , abatimento de 75,1% da DQO e um consumo energético de 0,232 $\text{kWh}(\text{g DQO})^{-1}$, demonstrando que a modificação aumentou em certo grau a eficiência do processo. A fim de avaliar o efeito da concentração de cloreto no meio avaliou-se uma terceira concentração dessa espécie utilizando o eletrodo de ADE[®]. Considerando os parâmetros avaliados chegou-se a seguinte ordem de eficiência: NaCl 0,05 mol L^{-1} com 88,94% de abatimento da DQO > NaCl 6,25 mmol L^{-1} com abatimento da DQO de 60,80% > NaCl 0,1 mol L^{-1} com 39,75% de abatimento da DQO. De fato, a maior velocidade de abatimento ocorreu na maior concentração de cloreto, entretanto, como observado, foi a condição em que houve o menor abatimento da DQO, o que mostra que a concentração dessa espécie não deve ser aumentada de forma arbitrária.

Por fim, outro parâmetro avaliado foi a variação da densidade de corrente aplicada. De acordo com os resultados obtidos, o aumento da corrente aumentou a eficiência na redução da cor da solução e da cinética de oxidação do corante, na seguinte ordem 96,2% de abatimento e uma constante cinética de 0,581 min^{-1} para 100 mA cm^{-2} > 95,0% de abatimento e constante cinética de 0,571 min^{-1} para 50 mA cm^{-2} > 86,3% de abatimento e uma constante de 0,370 min^{-1} para 25 mA cm^{-2} , esse comportamento é o esperado do efeito do aumento da densidade de corrente, uma vez que em tese poderá estar havendo a formação de mais espécies oxidantes bem como aumento na taxa do transporte de massa difusional do poluente até a superfície do eletrodo. Entretanto, esses

valores não devem ser analisados isoladamente, isto é, quando avalia-se a redução da DQO observa-se que os valores foram muito próximos, 88,94% para a densidade de 25 mA cm⁻², 85,82% para 50 mA cm⁻² e 87,18% para 100 mA cm⁻², com um consumo energético de 0,227 kWh (g DQO)⁻¹, 0,765 kWh (g DQO)⁻¹ e 2,258 kWh (g DQO)⁻¹, respectivamente. Portanto, a menor densidade de corrente, diante de uma avaliação geral foi a que apresentou a melhor eficiência de degradação do corante, pois, em densidades de corrente maiores as reações parasitárias podem estar diminuindo a eficiência do processo, o que mostra que a densidade de corrente também não é um parâmetro a ser aumentado de forma arbitrária.

7 Conclusões gerais

De forma geral, a eletroquímica demonstrou ser uma abordagem adequada para usar tanto em etapas de pré-tratamento como de pós-tratamento de efluentes, demonstrando eficiência na remoção dos poluentes estudados. A melhor taxa de abatimento da concentração inicial, determinada por Espectrofotometria no UV/VIS, foi para Amarelo Reativo (145) e o Cloridrato de Tetraciclina, ambos atingindo 100% de abatimento da concentração inicial; o Diclofenaco Sódico teve 95% de abatimento da sua concentração inicial. Como esperado, a degradação dos poluentes segue mecanismos diferentes, uma vez que as reduções citadas acima foram atingidas em condições diferentes, isto é, com densidades de corrente diferentes bem como composição de eletrólito diferente. Ao contrário do que foi observado para o DCF, o TC é melhor degradado em densidades de corrente maiores. De todos os poluentes, aquele que demonstrou ser o mais difícil de ser degradado foi o cloridrato de tetraciclina porque provavelmente há a formação de produtos que possuem alta estabilidade e que a abordagem não consegue mineralizá-los. Tanto os eletrodos não-modificados como os modificados demonstram ter boa estabilidade eletroquímica nos estudos desenvolvidos. Por fim, de forma geral, a modificação do ADE[®] com Pt não trouxe o aumento esperado na eficiência da degradação dos poluentes estudados, principalmente em relação aos fármacos.

8 Perspectivas

8.1 Cloridrato de Tetraciclina

- Realizar estudos de toxicidade;
- Identificar intermediários de reação;

8.2 Diclofenaco Sódico

- Realizar estudos de toxicidade;
- Determinar intermediários de reação formados na degradação com o ânodo não-modificado ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$) e o modificado ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2/\text{Pt}$) e comparar o mecanismo de degradação;
- Realizar o estudo da influência da matriz frente à degradação eletroquímica do Diclofenaco sódico utilizando ânodos dimensionalmente estáveis ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$).

8.3 Amarelo Reativo (145)

- Caracterizar morfologicamente os eletrodos modificados por voltametria cíclica;
- Concluir o estudo da variação da densidade de corrente aplicada ao ânodo de ADE[®]/Pt;
- Realizar testes de toxicidade.

9 Referências

1. STARLING, Maria Clara VM; AMORIM, Camila C.; LEÃO, Mônica Maria D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of hazardous materials**, v. 372, p. 17-36, 2019.
2. BARCELÓ, Damià; PETROVIC, Mira (Ed.). **Emerging contaminants from industrial and municipal waste: occurrence, analysis and effects**. Springer, 2008.
3. XIANG, Ying et al. A review of distribution and risk of pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 213, p. 112044, 2021.
4. PEÑA-GUZMÁN, Carlos et al. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of environmental management**, v. 237, p. 408-423, 2019.
5. DHARUPANEEDI, Suhas P. et al. Membrane-based separation of potential emerging pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 850-866, 2019.
6. TEODOSIU, Carmen et al. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 1210-1221, 2018.
7. REIS FILHO, Ricardo Wagner; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, Eny Maria. Poluentes emergentes como desreguladores endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 3, p. 283-288, 2007.
8. CHANDER, Vikas et al. Pharmaceutical compounds in drinking water. **Journal of xenobiotics**, v. 6, n. 1, 2016.
9. PATIL, Chandrashekhar S. et al. Waste tea residue as a low cost adsorbent for removal of hydralazine hydrochloride pharmaceutical pollutant from aqueous media: An environmental remediation. **Journal of cleaner production**, v. 206, p. 407-418, 2019.
10. EBELE, Anekwe Jennifer; ABDALLAH, Mohamed Abou-Elwafa; HARRAD, Stuart. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, v. 3, n. 1, p. 1-16, 2017.
11. DE FARIA, Henrique Dipe et al. Direct extraction of tetracyclines from bovine milk using restricted access carbon nanotubes in a column swiTCing liquid chromatography system. **Food chemistry**, v. 225, p. 98-106, 2017.
12. MAMANI, Mónica Cecilia Vargas; REYES, Felix Guillermo Reyes; RATH, Susanne. Multiresidue determination of tetracyclines, sulphonamides and chloramphenicol in bovine milk using HPLC-DAD. **Food Chemistry**, v. 117, n. 3, p. 545-552, 2009.

-
13. DALMÁZIO, Ilza et al. Monitoring the degradation of tetracycline by ozone in aqueous medium via atmospheric pressure ionization mass spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 18, n. 4, p. 679-687, 2007.
14. GUL, Saima. **Degradação do antibiótico tetraciclina por vários processos em mistura salina**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
15. WANG, Jianlong; ZHUAN, Run. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. **Science of the Total Environment**, v. 701, p. 135023, 2020.
16. MIYATA, M. et al. Electrochemical oxidation of tetracycline antibiotics using a Ti/IrO₂ anode for wastewater treatment of animal husbandry. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 3, p. 456-461, 2011.
17. LOU, Yaoyin et al. Sorption behavior of tetracyclines on suspended organic matters originating from swine wastewater. **Journal of Environmental Sciences**, v. 65, p. 144-152, 2018.
18. CARACCILO, Anna Barra; TOPP, Edward; GRENNI, Paola. Pharmaceuticals in the environment: biodegradation and effects on natural microbial communities. A review. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 106, p. 25-36, 2015.
19. BARBOSA, Marta O. et al. Occurrence and removal of organic micropollutants: an overview of the waTC list of EU Decision 2015/495. **Water research**, v. 94, p. 257-279, 2016.
20. DECISION, E. U. 495/2015, Commission Implementing Decision (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a waTC list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council. **Off. J. Eur. Union L**, v. 78, p. 40-42, 2015.
21. OAKS, J. LinADEy et al. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. **Nature**, v. 427, n. 6975, p. 630, 2004.
22. MACKULÁK, Tomáš et al. Pharmaceuticals, drugs and resistant microorganisms-environmental impact on population health. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 9, p. 40-48, 2019.
23. HUSSAIN, Irtaza et al. Toxicological effects of diclofenac in four avian species. **Avian pathology**, v. 37, n. 3, p. 315-321, 2008.
24. SCHMIDT, Wiebke et al. Effects of the pharmaceuticals gemfibrozil and diclofenac on the marine mussel (*Mytilus* spp.) and their comparison with standardized toxicity tests. **Marine pollution bulletin**, v. 62, n. 7, p. 1389-1395, 2011.

-
25. MADIKIZELA, Lawrence Mzukisi; TAVENGWA, Nikita Tawanda; CHIMUKA, Luke. Status of pharmaceuticals in African water bodies: occurrence, removal and analytical methods. **Journal of environmental management**, v. 193, p. 211-220, 2017.
26. TIEDEKEN, Erin Jo et al. Monitoring, sources, receptors, and control measures for three European Union waTC list substances of emerging concern in receiving waters—a 20-year systematic review. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1140-1163, 2017.
- ²⁷ ALDERETE, Bárbara Lopes et al. Evaluation of toxicity and mutagenicity of a synthetic effluent containing azo dye after advanced oxidation process treatment. **Chemosphere**, v. 263, p. 128291, 2021.
28. UL-ISLAM, Shahid (Ed.). **Advanced Materials for Wastewater Treatment**. John Wiley & Sons, 2017.
29. PATIL, Namata N.; SHUKLA, Sanjeev R. Degradation of Reactive Yellow 145 dye by persulfate using microwave and conventional heating. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 314-327, 2015.
30. BENKADDOUR, S. et al. Removal of reactive yellow 145 by adsorption onto treated watermelon seeds: Kinetic and isotherm studies. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 10, p. 16-21, 2018.
31. GHARBANI, P. Modeling and optimization of reactive yellow 145 dye removal process onto synthesized MnO_x-CeO₂ using response surface methodology. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 548, p. 191-197, 2018.
32. BRILLAS, Enric; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166, p. 603-643, 2015.
33. ARAÚJO, Cynthia KC et al. Electrochemical removal of synthetic textile dyes from aqueous solutions using Ti/Pt anode: role of dye structure. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 16, p. 9777-9784, 2014.
34. PAN, Shu-Fang et al. Separation of tetracycline from wastewater using forward osmosis process with thin film composite membrane—Implications for antibiotics recovery. **Separation and Purification Technology**, v. 153, p. 76-83, 2015.
35. LICONA, K. P. M. et al. Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, p. 195-204, 2018.
36. NORVILL, Zane N. et al. Photodegradation and sorption govern tetracycline removal during wastewater treatment in algal ponds. **Bioresource technology**, v. 232, p. 35-43, 2017.

-
37. ZHANG, N. et al. Photodegradation of diclofenac in seawater by simulated sunlight irradiation: The comprehensive effect of nitrate, Fe (III) and chloride. **Marine pollution bulletin**, v. 117, n. 1-2, p. 386-391, 2017.
38. AGUEDACH, Abdelkahhar et al. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, n. 1, p. 55-62, 2005.
39. LOU, Yaoyin et al. Sorption behavior of tetracyclines on suspended organic matters originating from swine wastewater. **Journal of Environmental Sciences**, v. 65, p. 144-152, 2018.
40. BRINZILA, C. I. et al. Electrodegradation of tetracycline on BDD anode. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 54-61, 2012.
41. MUSSA, Zainab Haider et al. Pseudo first order kinetics and proposed transformation products pathway for the degradation of diclofenac using graphite–PVC composite as anode. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 72, p. 37-44, 2017.
42. MIYATA, M. et al. Electrochemical oxidation of tetracycline antibiotics using a Ti/IrO₂ anode for wastewater treatment of animal husbandry. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 3, p. 456-461, 2011.
43. TORRES, Nádia Hortense et al. Real textile effluents treatment using coagulation/flocculation followed by electrochemical oxidation process and ecotoxicological assessment. **Chemosphere**, v. 236, p. 124309, 2019.
44. MARTINEZ-HUITLE, Carlos A.; FERRO, Sergio. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324-1340, 2006.
45. SEIBERT, Daiana et al. Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review. **Science of the Total Environment**, p. 141527, 2020.
46. DE MENEZES, Francisco Leonardo Gomes et al. Electrochemical treatment of shrimp farming effluent: role of electrocatalytic material. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6061-6070, 2017.
47. MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; BRILLAS, Enric. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 3-4, p. 105-145, 2009.
48. MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. et al. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 674, p. 103-107, 2012.

-
49. MALPASS, Geoffroy Roger Pointer; DE JESUS MOTHEO, Artur. Recent advances on the use of active anodes in environmental electrochemistry. **Current Opinion in Electrochemistry**, p. 100689, 2021.
50. CHAPLIN, Brian P. Advantages, Disadvantages, and Future Challenges of the Use of Electrochemical Technologies for Water and Wastewater Treatment. In: **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**. Butterworth-Heinemann, 2018. p. 451-494.
51. BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n. ° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n. ° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União**, n. 92, 2011.
52. BAIRD, C.; CANN, M. Química Ambiental. **Bookman**, 2011.
53. HILL, Marquita K. **Understanding environmental pollution**. Cambridge University Press, 2010.
54. Sistema IBGE de Recuperação Automática. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/ids/tabelas>. Acesso em: 28 de novembro de 2019.
55. SENRA, J. B.; NASCIMENTO N. O. After 20 years of the water law, how does the Integrated Water Resources Management of Brazil, within the scope of the National Policies and Plans sectoral? **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 14, 2017.
56. VESILIND, P. Aarne; PEIRCE, J. Jeffrey; WEINER, Ruth F. **Environmental pollution and control**. Elsevier, 1997.
57. PEPPER, Ian L.; GERBA, Charles P.; BRUSSEAU, Mark L. **Environmental and pollution science**. Elsevier, 2011.
58. Network of reference laboratories, research centers and related organizations for monitoring of emerging environmental substances. Disponível em: <https://www.norman-network.net/?q=node/9>. Acessado em: 28 de novembro de 2019.
59. KIDD, Karen A. et al. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 104, n. 21, p. 8897-8901, 2007.
60. BOLONG, N., et. al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, p. 229–246, 2009.
61. CACCIATORE, F. et. al. Imposex in *Nassarius nitidus* (Jeffreys, 1867) as a possible investigative tool to monitor butyltin contamination according to the Water Framework Directive: A case study in the Venice Lagoon (Italy). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 1078–1089, 2018.

-
62. TITLEY-O'NEAL, Cassander P.; MUNKITTRICK, Kelly R.; MACDONALD, Bruce A. The effects of organotin on female gastropods. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, n. 9, p. 2360-2388, 2011.
63. VRIJHEID, M. et. al. Environmental pollutants and child health—A review of recent concerns. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 219, p. 331–342, 2016.
64. MOMPÉLAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment international**, v. 35, n. 5, p. 803-814, 2009.
65. ABDALLAH, Mohamed Abou-Elwafa et al. A single run, rapid polarity switching method for determination of 30 pharmaceuticals and personal care products in wastewater using Q-Exactive Orbitrap high resolution accurate mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1588, p. 68-76, 2019.
66. BECKER, Raquel Wielens et al. Investigation of pharmaceuticals and their metabolites in Brazilian hospital wastewater by LC-QTOF MS screening combined with a preliminary exposure and in silico risk assessment. **Science of The Total Environment**, v. 699, p. 134218, 2020.
67. GURUGE, Keerthi S. et al. First nationwide investigation and environmental risk assessment of 72 pharmaceuticals and personal care products from Sri Lankan surface waterways. **Science of The Total Environment**, v. 690, p. 683-695, 2019.
68. POMPEI, Caroline Moço Erba et al. Occurrence of PPCPs in a Brazilian water reservoir and their removal efficiency by ecological filtration. **Chemosphere**, v. 226, p. 210-219, 2019.
69. OLARINMOYE, Oluwatosin et al. Quantification of pharmaceutical residues in wastewater impacted surface waters and sewage sludge from Lagos, Nigeria. **Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 8, n. 3, p. 14-24, 2016.
70. E. Archer, G. M. Wolfaardt, J. H. van Wyk. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) as endocrine disrupting contaminants (EDCs) in South African surface waters. **Water SA**, v. 43, n. 4, 2017.
71. HILLER, C. X. et al. Antibiotic microbial resistance (AMR) removal efficiencies by conventional and advanced wastewater treatment processes: A review. **Science of The Total Environment**, p. 596–608, 2019.
72. MAKOWSKA, Nicoletta; KOCZURA, Ryszard; MOKRACKA, Joanna. Class 1 integrase, sulfonamide and tetracycline resistance genes in wastewater treatment plant and surface water. **Chemosphere**, v. 144, p. 1665-1673, 2016.

-
73. HUANG, Yu-Hong et al. Occurrence and distribution of antibiotics and antibiotic resistant genes in water and sediments of urban rivers with black-odor water in Guangzhou, South China. **Science of The Total Environment**, v. 670, p. 170-180, 2019
74. SZEKERES, Edina et al. Investigating antibiotics, antibiotic resistance genes, and microbial contaminants in groundwater in relation to the proximity of urban areas. **Environmental pollution**, v. 236, p. 734-744, 2018.
75. DANNER, Marie-Claire et al. Antibiotic pollution in surface fresh waters: occurrence and effects. **Science of the Total Environment**, v. 664, p. 793-804, 2019.
76. CERQUEIRA, Francisco et al. Distribution of antibiotic resistance genes in soils and crops. A field study in legume plants (*Vicia faba* L.) grown under different watering regimes. **Environmental research**, v. 170, p. 16-25, 2019.
77. CHEN, K.; ZHOU, J. L. Occurrence and behavior of antibiotics in water and sediments from the Huangpu River, Shanghai, China. **Chemosphere**, v. 95, p. 604-612, 2014.
78. SANGANYADO, Edmond; GWENZI, Willis. Antibiotic resistance in drinking water systems: Occurrence, removal, and human health risks. **Science of the Total Environment**, v. 669, pp. 785-797, 2019.
79. WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Preparation, modification and environmental application of biochar: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 1002-1022, 2019.
80. GAO, Yuan et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of colloid and interface science**, v. 368, n. 1, p. 540-546, 2012.
81. Peizhen Zhang, et. al. Characteristics of tetracycline adsorption by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures. **Bioresource Technology**, v. 285, p. 121348, 2019. ZHANG, Peizhen et al. Characteristics of tetracycline adsorption by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures. **Bioresource technology**, v. 285, p. 121348, 2019.
82. CHEN, Lizhu et al. Estimating the environmental and economic impacts of widespread adoption of potential technology solutions to reduce water use and pollution: Application to China's textile industry. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 79, p. 106293, 2019.
83. SOUZA, Cláudio Roberto Lima de; PERALTA-ZAMORA, Patrício. Degradation of reactive dyes by the metallic iron/hydrogen peroxide system. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 226-228, 2005.

-
84. BILAL, Muhammad et al. Peroxidases-assisted removal of environmentally related hazardous pollutants with reference to the reaction mechanisms of industrial dyes. **Science of the total environment**, v. 644, p. 1-13, 2018.
85. KUNZ, Airton et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, 2002.
86. MODI, H. A.; RAJPUT, Garima; AMBASANA, Chetan. Decolorization of water soluble azo dyes by bacterial cultures, isolated from dye house effluent. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 16, p. 6580-6583, 2010.
87. ZHANG, Wenjuan et al. Characterisation of acute toxicity, genotoxicity and oxidative stress posed by textile effluent on zebrafish. **Journal of environmental sciences**, v. 24, n. 11, p. 2019-2027, 2012.
88. CESILA, Cibele Aparecida. **Avaliação do potencial mutagênico de corantes têxteis por meio do ensaio de micronúcleo**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo.
89. GANESH, R.; BOARDMAN, Gregory D.; MICHELSEN, Donald. Fate of azo dyes in sludges. **Water Research**, v. 28, n. 6, p. 1367-1376, 1994.
90. DE ARAGAO UMBUZEIRO, Gisela et al. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. **Chemosphere**, v. 60, n. 1, p. 55-64, 2005.
91. GLAZE, William H.; KANG, Joon-Wun; CHAPIN, Douglas H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Science and Engineering**, v. 9, p. 335-352, 1987.
92. BABU, D. Syam et al. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. **Science of The Total Environment**, p. 133961, 2019.
93. S. Ameta, R. Ameta. **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment**. Academic Press, 2018.
94. YANG, Y. et. al. Multilayer heterojunction anodes for saline wastewater treatment: design strategies and reactive species generation mechanisms. **Environ. Sci. Technol.**, v. 50, n. 16, p. 8780-8787, 2016.
95. ROSSI, A. et. al. Electrooxidation and inhibition of the antibacterial activity of oxytetracycline hydrochloride using a RuO₂ electrode. **J. Appl. Electrochem.**, v. 39, n. 3, p. 329-337, 2008.
96. BRINZILA, C. I. et al. Electrodegradation of tetracycline on BDD anode. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 54-61, 2012.

-
97. COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11/12, p. 1857-1862, 1994.
98. KAPAŁKA, Agnieszka; FÓTI, György; COMNINELLIS, Christos. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 1, p. 7-16, 2008.
99. ALVES, Suellen A.; FERREIRA, Tanare CR; LANZA, Marcos RV. Oxidação eletroquímica do herbicida tebutiuron utilizando eletrodo do tipo ADE®. **Quimica Nova**, v. 35, n. 10, p. 1981-1984, 2012.
100. COMNINELLIS, Ch; DE BATTISTI, Achille. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. **Journal de chimie physique**, v. 93, p. 673-679, 1996.
101. FÓTI, György et al. Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes. **Electrochemical and solid-state letters**, v. 2, n. 5, p. 228-230, 1999.
102. DE MENEZES, Francisco Leonardo Gomes et al. Electrochemical treatment of shrimp farming effluent: role of electrocatalytic material. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6061-6070, 2017.
103. MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; BRILLAS, Enric. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 3-4, p. 105-145, 2009.
104. SANTOS, V. Pacheco et al. Studies of the morphology, composition and reactivity of osmium nanodeposits on platinum single crystal electrodes. **Electrochimica acta**, v. 49, n. 8, p. 1221-1231, 2004.
105. CONDE-CID, M. et al. Experimental data and model prediction of tetracycline adsorption and desorption in agricultural soils. **Environmental research**, v. 177, p. 108607, 2019.
106. PEREIRA-MAIA, Elene Cristina et al. Tetraciclina e glicilciclina: uma visão geral. **Quim. Nova**, v. 33, n. 3, p. 700-706, 2010.
107. LE-MINH, N. et al. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. **Water research**, v. 44, n. 15, p. 4295-4323, 2010.
108. LÓPEZ PEÑALVER, Jesús J. et al. Degradation of tetracyclines in different water matrices by advanced oxidation/reduction processes based on gamma radiation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 88, n. 6, p. 1096-1108, 2013.

-
109. KUMAR, Kuldip et al. Antibiotic use in agriculture and its impact on the terrestrial environment. **Advances in agronomy**, v. 87, p. 1-54, 2005.
110. KEMPER, Nicole. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. **Ecological indicators**, v. 8, n. 1, p. 1-13, 2008.
111. EZZARIALI, Amine et al. Human and veterinary antibiotics during composting of sludge or manure: Global perspectives on persistence, degradation, and resistance genes. **Journal of hazardous materials**, v. 359, p. 465-481, 2018.
112. WIDYASARI-MEHTA, Arum; HARTUNG, Susen; KREUZIG, Robert. From the application of antibiotics to antibiotic residues in liquid manures and digestates: A screening study in one European center of conventional pig husbandry. **Journal of environmental management**, v. 177, p. 129-137, 2016.
113. LI, Yan-xia et al. The residues and environmental risks of multiple veterinary antibiotics in animal faeces. **Environmental monitoring and assessment**, v. 185, n. 3, p. 2211-2220, 2013.
114. JI, Xiuling et al. Antibiotic resistance gene abundances associated with antibiotics and heavy metals in animal manures and agricultural soils adjacent to feedlots in Shanghai; China. **Journal of hazardous materials**, v. 235, p. 178-185, 2012.
115. MARTÍNEZ-CARBALLO, Elena et al. Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria. **Environmental Pollution**, v. 148, n. 2, p. 570-579, 2007.
116. HAMSCHER, Gerd et al. Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Analytical chemistry**, v. 74, n. 7, p. 1509-1518, 2002.
117. ESVAC, EMA. Sales of veterinary antimicrobial agents in 29 EU/EEA countries in 2014 (EMA/61769/2016). Trends from 2011 to 2014. Sixth ESVAC report. 2016.
118. DAGHRIR, Rimeh; DROGUI, Patrick. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. **Environmental chemistry letters**, v. 11, n. 3, p. 209-227, 2013.
119. FENTON, H. J. H. LXXIII.— Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899-910, 1894.
120. ZHANG, Nuanqin et al. Ceria accelerated nanoscale zerovalent iron assisted heterogeneous Fenton oxidation of tetracycline. **Chemical Engineering Journal**, v. 369, p. 588-599, 2019.

-
121. LI, Xiaoyang et al. Heterogeneous Fenton-like degradation of tetracyclines using porous magnetic chitosan microspheres as an efficient catalyst compared with two preparation methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, p. 122324, 2020.
122. WANG, Hanlin et al. Sulfurized oolitic hematite as a heterogeneous Fenton-like catalyst for tetracycline antibiotic degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 260, p. 118203, 2020.
123. KHODADADI, M. et al. The catalytic activity of FeNi₃@ SiO₂ magnetic nanoparticles for the degradation of tetracycline in the heterogeneous Fenton-like treatment method. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p. 100943, 2019.
124. ZHENG, Xiaogang et al. Enhanced photo-Fenton degradation of tetracycline using TiO₂-coated α -Fe₂O₃ core-shell heterojunction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 68, p. 14-23, 2018.
125. LAI, Cui et al. Fabrication of novel magnetic MnFe₂O₄/bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH. **Chemosphere**, v. 224, p. 910-921, 2019.
126. YU, Xiaodan et al. Enhanced catalytic performance of a bio-templated TiO₂ UV-Fenton system on the degradation of tetracycline. **Applied Surface Science**, v. 465, p. 223-231, 2019.
127. LUO, Ting et al. Efficient degradation of tetracycline by heterogeneous electro-Fenton process using Cu-doped Fe@Fe₂O₃: Mechanism and degradation pathway. **Chemical Engineering Journal**, p. 122970, 2019.
128. ZHANG, Yinqiao et al. Removal of tetracycline by coupling of flow-through electro-Fenton and in-situ regenerative active carbon felt adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 685-692, 2018.
129. YAO, Hong et al. Effect of Fe (II/III) on tetracycline degradation under UV/VUV irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 193-201, 2017.
130. TIWARI, Alka et al. Au-nanoparticle/nanopillars TiO₂ meso-porous thin films in the degradation of tetracycline using UV-A light. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 69, p. 141-152, 2019.
131. AO, Xiuwei et al. Degradation of tetracycline by medium pressure UV-activated peroxymonosulfate process: Influencing factors, degradation pathways, and toxicity evaluation. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, p. 1053-1062, 2019.
132. ALEBOYEH, Azam; OLYA, Mohammad E.; ALEBOYEH, Hamid. Electrical energy determination for an azo dye decolorization and mineralization by UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, n. 3, p. 518-524, 2008.

-
133. CHEN, Te-San et al. Electrochemical degradation of tetracycline on BDD in aqueous solutions. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 9, n. 8422, p. e8434, 2014.
134. ZHANG, Hui et al. Degradation of tetracycline in aqueous medium by electrochemical method. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 4, n. 5, p. 568-573, 2009.
135. SADEGHI, Mahdi et al. Degradation of diclofenac by heterogeneous electro-Fenton process using magnetic single-walled carbon nanotubes as a catalyst. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, p. 100852, 2019.
136. LIU, Yu-Jung; HU, Ching-Yao; LO, Shang-Lien. Direct and indirect electrochemical oxidation of amine-containing pharmaceuticals using graphite electrodes. **Journal of hazardous materials**, v. 366, p. 592-605, 2019.
137. POURZAMANI, Hamidreza; HAJIZADEH, Yaghoub; MENGELIZADEH, Nezamaddin. Application of three-dimensional electro-fenton process using MWCNTs-Fe₃O₄ nanocomposite for removal of diclofenac. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 119, p. 271-284, 2018.
138. LOOS, G. et. al. Electrochemical oxidation of key pharmaceuticals using a boron doped diamond electrode. **Separation and Purification Technology**, Bélgica, v. 195, p. 184-191, 2018.
139. GARCÍA-MONTOYA, M. Fernanda et al. Application of electrochemical/BDD process for the treatment wastewater effluents containing pharmaceutical compounds. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p. 238-243, 2015.
140. FINKBEINER, Pascal et al. Sonoelectrochemical degradation of the anti-inflammatory drug diclofenac in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 214-222, 2015.
141. GUARATINI, Cláudia CI; ZANONI, Maria Valnice B. Textile dyes. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
142. HULING, Scott G.; PIVETZ, Bruce E. **In-situ chemical oxidation**. Environmental Protection Agency Washington DC Office Of Water, 2006.
143. REISNER, Triin. **Application Of Persulfate for Water And Wastewater Treatment**. 2016. Tese de Doutorado. MSc Thesis, Tallinn University of Technology.
144. SADEGH, Hamidreza; ALI, Gomaa AM. Potential applications of nanomaterials in wastewater treatment: nanoadsorbents performance. In: **Advanced Treatment Techniques for Industrial Wastewater**. IGI Global, 2019. p. 51-61.
145. KANAGARAJ, Thamaraiselvi; THIRIPURANTHAGAN, Sivakumar. Photocatalytic activities of novel SrTiO₃-BiOBr heterojunction catalysts towards the degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 207, p. 218-232, 2017.

-
146. CHE, Huinan et al. Construction of SrTiO₃/Bi₂O₃ heterojunction towards to improved separation efficiency of charge carriers and photocatalytic activity under visible light. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 882-890, 2016.
147. WANG, Songcan et al. Recent progress on visible light responsive heterojunctions for photocatalytic applications. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 33, n. 1, p. 1-22, 2017.
148. KHANDEGAR, V.; SAROHA, Anil K. Electrochemical treatment of effluent from small-scale dyeing unit. **Indian Chemical Engineer**, v. 55, n. 2, p. 112-120, 2013.
149. KARIYAJJANAVAR, Prakash; JOGTTAPPA, Narayana; NAYAKA, Yanjerappa Arthoba. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method. **Journal of hazardous materials**, v. 190, n. 1-3, p. 952-961, 2011.
150. CHU, Yan-yang; WANG, Wei-jing; WANG, Meng. Anodic oxidation process for the degradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution and the enhancement of biodegradability. **Journal of hazardous materials**, v. 180, n. 1-3, p. 247-252, 2010.
151. BASSYOUNI, D. G. et al. Comparative performance of anodic oxidation and electrocoagulation as clean processes for electrocatalytic degradation of diazo dye Acid Brown 14 in aqueous medium. **Journal of hazardous materials**, v. 335, p. 178-187, 2017.
152. HAMAD, Hesham et al. Electrocatalytic degradation and minimization of specific energy consumption of synthetic azo dye from wastewater by anodic oxidation process with an emphasis on enhancing economic efficiency and reaction mechanism. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 148, p. 501-512, 2018.
153. Belkheiri, D.; Fourcade, F.; Geneste, F.; Floner, D.; Aït-Amard, H.; Amrane, A. Combined process for removal of tetracycline antibiotic – Coupling pre-treatment with a nickel-modified graphite felt electrode and a biological treatment. **International Biodeterioration & Biodegradation**. Volume 103, September 2015, Pages 147-153.
154. LIU, Bao et al. Electrochemical behavior and corrosion mechanism of Ti/IrO₂-RuO₂ anodes in sulphuric acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 837, p. 175-183, 2019.
155. LIU, Xuehua et al. Capacitive properties and structure of RuO₂-HfO₂ films prepared by thermal decomposition method. **Physics Procedia**, v. 50, p. 416-420, 2013.
156. Lassali, T. A. F.; De Castro, S. C.; Boodts, J. F. C. Structural, morphological and surface properties as a function of composition of Ru + Ti + Pt mixed-oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 2515-2525, 1998.
157. Roginskaya, Yu. E. et al. Formation, structure and electrochemical properties of IrO₂-RuO₂ oxide electrodes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 30, p. 101-113, 1991.

-
158. ARDIZZONE, S.; FREGONARA, G.; TRASATTI, S. "Inner" and "outer" active surface of RuO₂ electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 1, p. 263-267, 1990.
159. CHEN, Dong et al. Determining the active surface area for various platinum electrodes. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 3, p. 207, 2011.
160. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; SHARP, W. B. A. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 43, n. 1, p. 9-36, 1973.
161. CLAVILIER, J.; ARMAND, D.; WU, B. L. Electrochemical study of the initial surface condition of platinum surfaces with (100) and (111) orientations. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 135, n. 1, p. 159-166, 1982.
162. Wei, X. et al. Electrochemical surface reshaping of polycrystalline platinum: Morphology and crystallography. *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 11, p. 4051-4058, 2008.
163. Clavilier, J.; Armand, D.; Wu, B. L. Electrochemical study of the initial surface condition of platinum surfaces with (100) and (111) orientations. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 135, n. 1, p. 159-166, 1982.
164. Chen, Dong et al. Determining the active surface area for various platinum electrodes. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 3, p. 207, 2011.
165. Lukaszewski, M.; Soszko, M.; Czerwiński, A. Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes—an overview. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 11, n. 6, p. 4442-4469, 2016.
166. ZERADJANIN, Aleksandar R. et al. Utilization of the catalyst layer of dimensionally stable anodes—Interplay of morphology and active surface area. **Electrochimica acta**, v. 82, p. 408-414, 2012.
167. CARNEIRO, Jussara F. et al. Morphological and electrochemical characterization of Ti/M_xTi_ySn_zO₂ (M= Ir or Ru) electrodes prepared by the polymeric precursor method. **Engineering and Science**, v. 6, p. 364-378, 2016.
168. LANZA, Marcos Roberto V.; BERTAZZOLI, Rodnei. Selection of a commercial anode oxide coating for electro-oxidation of cyanide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 3, p. 345-351, 2002.
169. FORTI, Juliane Cristina; OLIVI, Paulo; DE ANDRADE, Adalgisa R. Characterisation of ADE[®]-type coatings with nominal composition Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 6, p. 913-920, 2001.

-
170. TILAK, B. V. et al. Deactivation of thermally formed Ru/Ti oxide electrodes: an AC impedance characterization study. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n. 9, p. D112-D120, 2001.
171. TOSHIMA, Takeshi et al. Multipod crystals of perovskite SrTiO₃. **Crystal Growth and Design**, v. 8, n. 7, p. 2066-2069, 2008.
172. Fernandez-Blanco, C. et al. Spectroelectrochemical study of the electrosynthesis of Pt nanoparticles/poly(3,4-(ethylenedioxythiophene) composite. **Electrochimica Acta**, v. 145, p. 139-147, 2014.
173. QIAN, Lei et al. Electrodeposition of Pt nanoclusters on the surface modified by monolayer poly (amidoamine) dendrimer film. **Electrochemistry communications**, v. 7, n. 12, p. 1209-1212, 2005.
- 174 H. Zhang, F. Liu, X. Wu, J. Zhang, D. Zhang. **Degradation of tetracycline in aqueous medium by electrochemical method**. Asia-Pac. J. Chem. Eng. 4 (2009) 568–573.
- 175 M. O. Schmitt, S. Schneider. **Spectroscopic investigation of complexation between various tetracyclines and Mg²⁺ or Ca²⁺**. PhysChemComm 3 (2000) 42-55.
176. Parra, Kenia N. et al. Electrochemical degradation of tetracycline in artificial urine medium. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 4, p. 1001-1009, 2016.
177. M. D. Vedenyapina, Yu. N. Eremicheva, V. A. Pavlov, A. A. Vedenyapin. Electrochemical degradation of tetracycline. Russian Journal of Applied Chemistry 81 (2008) 800-802.
178. APHA (2017) **Standard Methods for examination of water and wastewater**. 23rd ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation; Washington, DC pp. 1504. ISBN 978-0-87553-287-5.
179. ROSALES, Emilio et al. Comprehensive strategy for the degradation of anti-inflammatory drug diclofenac by different advanced oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 208, p. 130-141, 2019.
180. ROCHA, Robson S. et al. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H₂O₂/fenton em reator eletroquímico. **Química Nova**, 2009.
181. SOPAJ, Flamur et al. Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 286-294, 2015.
182. MOREIRA, Francisca C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217-261, 2017.

-
183. FARIA, Emanuel R. et al. An environmentally friendly electrochemical reactor for the degradation of organic pollutants in the total absence of a liquid electrolyte: a case study using diclofenac as a model pollutant. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 4, p. 3873-3881, 2017.
184. LAU, Yen-Yie et al. Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil. **Chemical Engineering Journal**, v. 246, p. 383-390, 2014.
185. PINHEDO, L. et al. Photoelectrochemical degradation of humic acid on a $(\text{TiO}_2)_{0.7}(\text{RuO}_2)_{0.3}$ dimensionally stable anode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, n. 2, p. 75-81, 2005.
186. CAÑIZARES, P. et al. **Electrochemical oxidation of azoic dyes with conductive-diamond anodes**. Industrial & engineering chemistAR research, v. 45, n. 10, p. 3468-3473, 2006.
187. CAÑIZARES, P. et al. **Electrochemical oxidation of polyhydroxybenzenes on boron-doped diamond anodes**. Industrial & engineering chemist AR research, v. 43, n. 21, p. 6629-6637, 2004.
188. TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of ADE®. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2377-2385, 2000.
189. SÁNCHEZ-MONTES, Isaac et al. **Assessing the performance of electrochemical oxidation using ADE® and BDD anodes in the presence of UVC light**. Chemosphere, v. 238, p. 124575, 2020.
190. MACOUNOVÁ, KateřinaMinhováetal. **Electrocatalytic Aspects of the Chlorate Process: A Voltammetric and DEMS Comparison of RuO₂ and ADE Anodes**. Journal of The Electrochemical Society, v. 165, n. 14, p. E751-E758, 2018.
191. ZHANG, Chunyong et al. The peculiar roles of sulfate electrolytes in BDD anode cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 8, p. E85-E89, 2015.
192. SOLANO, A M S et al.,**Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond electrode: viability and disadvantages of this electrochemical technology**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 130, p. 112-120, 2013.
193. NETO, S. Aquino; DE ANDRADE, A. R. Electrochemical degradation of glyphosate formulations at ADE® anodes in chloride medium: an AOX formation study. **Journal of applied electrochemistry**, v. 39, n. 10, p. 1863-1870, 2009.
194. RAJKUMAR D, KIM JG, PALANIVELU K.**Indirect electrochemical oxidation of phenol inthe presence of chloride for wastewater treatment**. ChemEngTechnol. v. 28, p. 98-105, 2005.

-
195. ALVES PA, JOHANSEN HD, AQUINO NETO S, ANDRADE AR, MOTHEO AJ, MALPASS GRP **Photo-assisted electrochemical degradation of textile effluent to reduce organic halide (AOX) production**. *Water Air Soil Pollut.* v. 225, p. 2144–2144, 2014.
196. ELAISSAOUI, Ines *et al.* **Effect of coating method on the structure and properties of a novel PbO₂ anode for electrochemical oxidation of Amaranth dye**. *Chemosphere*, v. 217, p. 26-34, 2019.
197. NIDHEESH, P. V.; ZHOU, Minghua; OTURAN, Mehmet A. **An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes**. *Chemosphere*, v. 197, p. 210-227, 2018.
198. PANIZZA, Marco; CERISOLA, Giacomo. **Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants**. *Chemical reviews*, v. 109, n. 12, p. 6541-6569, 2009.