Saima Gul

**Degradação do antibiótico tetraciclina por vários
processos em mistura salina**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química Orgânica e Biológica

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos, SP
2014

DEDICATÓRIA

A meu esposo Sajjad Hussain e minha filha Mahrosh, pelo companheirismo incondicional. A toda minha família que sempre me incentivou nesta caminhada. Em especial aos meus pais, Iftikhar ahmad e Farzana, que em sua simplicidade souberam aceitar a minha escolha e sempre me ajudaram e me apoiaram. As minhas irmãs, Naveed, Alamgir, Nadeem pela torcida e aos meus tios amados. A família da Sajjad, principalmente a minha sogra, Tasleem Baigam, por acreditar em mim, pelo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à Allah, fonte e sustento de tudo em minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo pela oportunidade, orientação, paciência, confiança que me proporcionou durante esses anos de convivência e por viabilizar a realização deste trabalho.

Agradeço a todos os meus amigos e colegas de grupo: Douglas, Juliana, José Mario, Eli, Miriam, Leandro, Josias, Hebert, Castelo Branco e Carlos, pelas sugestões, atenção, amizade e pela agradável convivência durante esses anos.

Aos professores Maria Olímpia de Oliveira Rezende, e Eny Maria Vieira, pela colaboração e pelo uso ocasional de seus laboratórios e também agradeço Guilherme Miola Titato da cromatografia IQSC para colaboração em análise de LC/MS.

À todos os professores, funcionários e colegas do IQSC/USP especialmente do departamento de Físico-Química, do Programa de Pós-Graduação, do setor de convênios, e da Biblioteca que de alguma forma colaboraram para elaboração deste trabalho.

À Sra. Eledy Grisel Helena Ferrari do IQSC/USP pela solicitude e apoio quando de minha chegada ao Brasil.

À The World Academy of Sciences (TWAS) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

A todos que não foram citados, mas fizeram parte desta história e deste trabalho, muito obrigada!

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	15
1.1 Aspectos gerais dos poluentes emergentes	15
1.1.1 Fármacos no ambiente	17
1.1.2 Fármacos no Brasil	22
1.1.3 Ocorrência, destino, efeitos e seu riscos de utilização	23
1.2 Fármaco estudado (Cloridrato de tetraciclina)	26
1.3 A remoção dos produtos farmacêuticos	27
1.3.1 Biodegradação	27
1.3.2 Processo de sorção	28
1.3.3 A tecnologia eletroquímica	29
1.3.3.1 Eletrodos do tipo Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE)	30
1.3.4 Degradação eletroquímica foto-assistida	36
1.3.5 Processo Fenton	39
1.3.6 Processo de foto-Fenton	44
1.4 Estudos existentes no tratamento de cloridrato de tetraciclina.....	46
1.5 Mistura de sais contidos na composição de urina artificial.....	48
1.6 Objetivo	49
Capítulo 2 – Experimental	54
2.1 Reagentes químicos	50
2.2 Sistemas experimentais	50
2.2.1 Reator eletroquímico	52
2.2.2 Reator eletroquímico foto-assistido	53
2.2.3 Reator Fenton e foto-Fenton	55
2.3 Técnicas e parâmetros determinados	57

2.3.1 Medida de pH.....	57
2.3.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	57
2.3.3 Carbono orgânico total (COT)	57
2.3.4 Espectroscopia UV-vis	58
2.3.5 Cromatografia líquida de alta eficiência e espectrometria de massa (CLAE/EM).....	58
2.3.6 Voltametria cíclica (VC)	59
2.3.7 Procedimento experimental	60
Capítulo 3 - Degradação eletroquímica de cloridrato de tetraciclina	61
3.1 Caracterização in situ do ânodo.....	61
3.2 Análise de cloridrato de tetraciclina.....	63
3.3 Degradação eletroquímica de TeC em mistura salina.....	65
3.3.1 Efeito da densidade de corrente.....	65
3.3.2 Remoção de COT em mistura salina.....	69
3.4 Degradação eletroquímica de TeC em meio de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	71
3.4.1 Efeito da densidade de corrente.....	71
3.4.2 Remoção de COT em solução aquosa contendo NaCl 0,1 mol L ⁻¹	75
3.5 Comparação do efeito de densidade de corrente em soluções salinas	77
3.6 Conclusões parciais	80
Capítulo 4 - Degradação eletroquímica foto-assistida de cloridrato de tetraciclina	81
4.1 Caracterização in situ do ânodo.....	81
4.2 Degradação da TeC em mistura salina.....	83
4.2.1 Efeito da densidade de corrente.....	83
4.2.2 Remoção de COT em mistura salina	87
4.3 Degradação em meio de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	88
4.3.1 Efeito da densidade de corrente.....	88
4.3.2 Remoção de COT em meio de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	91

4.4 Comparação do efeito da densidade de corrente em soluções salinas.....	93
4.5 Conclusões parciais	95
Capítulo 5 - Degradação de cloridrato de tetraciclina por processo Fenton	97
5.1 Degradação da TeC em mistura salina e em solução aquosa de NaCl.....	97
5.1.1 Influência da concentração inicial de Fe^{2+}	98
5.1.2 Influência da concentração inicial de H_2O_2	102
5.2 Comparação do processo Fenton em mistura salina e em solução de NaCl.....	106
5.3 Identificação dos intermediários de degradação da TeC por processo Fenton em mistura salina	106
5.4 Conclusões parciais	116
Capítulo 6 - Degradação de cloridrato de tetraciclina pelo processo foto-Fenton	117
6.1 Degradação da TeC em mistura de sais predominantes na composição da urina e em solução aquosa de NaCl.....	117
6.1.1 Influência da concentração inicial de Fe^{2+}	117
6.1.2 Influência da concentração inicial de H_2O_2	122
6.2 Comparação do processo foto-Fenton em soluções salinas.....	126
6.3 Comparação dos processos Fenton e foto-Fenton em mistura salina.....	126
6.4 Identificação dos intermediários na degradação da TeC pelo processo foto-Fenton em mistura salina	129
6.5 Conclusões parciais	132
Capítulo 7 - Conclusões e perspectivas futuras	134
7.1 Conclusões	134
7.2 Perspectivas Futuras	136
Referência bibliográfica	138

Resumo

A degradação de antibiótico tetraciclina (TeC) foi avaliada por vários processos a saber, eletroquímico, eletroquímico foto-assistido, Fenton e foto-Fenton. Uma vez que este tipo de antibiótico é excretado principalmente pelo sistema urinário, o meio selecionado foi uma mistura de sais predominantes na composição de urina, a qual apresenta alta concentração de diferentes íons, especialmente íons cloretos. As degradações eletroquímica e eletroquímica foto-assistida foram realizadas em uma célula de fluxo do tipo filtro-prensa, usando um ânodo dimensionalmente estável comercial com composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. O decaimento da concentração do TeC foi determinado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a remoção da carga orgânica por análise de carbono orgânico total (COT). Os processos de degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistido utilizaram densidades de correntes de 20 a 40 mA cm^{-2} e concentração inicial de TeC de 200 mg L^{-1} . Aplicando 30 mA cm^{-2} , após duas horas a remoção de TeC foi de 91% e 98%, utilizando processo eletroquímico sem e com foto-assistência, respectivamente. A remoção de COT foi incompleta com um máximo de 17%. A fim de comparar o efeito da mistura salina sobre a degradação de TeC, as eletrólises também foram realizadas em NaCl 0,1 mol L^{-1} , onde foi obtida degradação rápida e completa (100%) em ambos os processos, a remoção de COT também foi melhorada (~29%). A degradação de TeC obedeceu uma cinética de pseudo-primeira ordem. A degradação também foi avaliada utilizando os processos Fenton e foto-Fenton na mesma mistura salina variando a concentração inicial de H_2O_2 (50-150 mg L^{-1}) e de Fe^{2+} (2,5-15 mg L^{-1}). A concentração inicial de Fe^{2+} e H_2O_2 tem uma influência maior sobre a degradação durante ambos os processos. Durante o processo Fenton, sob condições otimizadas, a TeC foi degradada >96%, sendo 57% a redução de COT correspondente, enquanto em meio de NaCl ocorreu a remoção de 99% e redução de COT de 41%. Um ligeiro decaimento foi observado utilizando o processo foto-Fenton devido à influência de íons presentes no meio. Os intermediários de degradação também foram identificados por CLAE acoplado a espectrometria de massa durante os processos Fenton e foto-Fenton, sendo então proposta uma sequência reacional de degradação da TeC.

Palavras chaves: Contaminantes emergentes, cloridato de tetraciclina, degradação eletroquímica, mistura salina.

Abstract

The degradation of antibiotics tetracycline (TeC) was evaluated by various processes such as electrochemical, photo-assisted electrochemical, Fenton and photo-Fenton. Since this type of antibiotic is excreted mainly by urinary system, the selected medium was a mixture of salts prevailing in composition of urine, which has high concentration of different ions, especially chloride ions. The electrochemical and photo-assisted electrochemical degradations were performed in a filter press type flow cell using a dimensionally stable anode with nominal composition of $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$. The decrease in TeC concentration was analyzed by high performance liquid chromatography and total organic carbon analysis. The electrochemical and photo-assisted electrochemical degradation was performed at current densities of 20 to 40 mA cm^{-2} and initial TeC concentration of 200 mg L^{-1} . At a current density of 30 mA cm^{-2} , 91% and 98% TeC was removed after 2 hours, during electrochemical and photo-assisted electrochemical processes respectively. The TOC removal was incomplete with maximum of 17%. In order to compare the TeC degradation in saline medium, electrolysis was also carried out in 0.1 mol L^{-1} NaCl, where fast and complete (100%) degradation was observed in both processes and TOC removal was also improved (~29 %). The degradation of TeC followed pseudo-first order kinetics. Fenton and Photo-Fenton process was also evaluated for the degradation of TeC in similar saline medium varying the initial concentration of H_2O_2 (50-150 mg L^{-1}) and Fe^{2+} (2.5-15 mg L^{-1}). The initial concentration of Fe^{2+} and H_2O_2 has a high influence upon TeC degradation during both processes. During Fenton process under optimized conditions, >96% of TeC was degraded and 57% TOC was removed. However in NaCl medium, 99% degradation 41% TOC was obtained. The degradation was slightly decreased during photo-Fenton process due to the influence of ions in the medium. The degradation Intermediates were also identified by HPLC coupled with mass spectrometer and proposed a reaction sequence for the degradation of TeC.

Key words: Emerging contaminants, tetracycline hydrochloride, electrochemical degradation, saline mixture.

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Metabólitos e produtos de transformações.....	18
Figura 1.2 – Fontes de resíduos de fármacos no ambiente.....	20
Figura 1.3 – Estrutura química de cloridrato de tetraciclina.	27
Figura 1.4 – Esquema do mecanismo da oxidação anódica de compostos orgânicos.....	32
Figura 1.5 – O mecanismo simplificado para a fotoativação de um catalisador de semicondutores.....	37
Figura 2.1 – Foto da célula tipo filtro-prensa utilizada para as degradações do antibiótico TeC.....	52
Figura 2.2 – O sistema eletroquímico para ensaios de degradação de TeC.....	52
Figura 2.3 – Imagem fotográfica do reator eletroquímico foto-assistido utilizado nos ensaios em ADE...54	
Figura 2.4 – Células eletroquímicas de fluxo.....	54
Figura 2.5 – Representação esquemática do reator para o processo de Fenton.....	56
Figura 2.6 – Imagem fotográfica do reator fotoquímico utilizado nos ensaios de processos Fenton e foto-Fenton	56
Figura 3.1 – Curvas voltamétricas de eletrodo de ADE em mistura salina na (–) ausência e (–) presença de 200 mg L ⁻¹ de TeC: $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	62
Figura 3.2 – Curvas voltamétricas de eletrodo ADE em na ausência (–) e na presença (–) de 200 mg L ⁻¹ de TeC: NaCl 0,1 mol L ⁻¹ , $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	63
Figura 3.3 – Espectro de absorção na região do UV-visde 5 mg L ⁻¹ de TeC dissolvida em água a pH = 6.....	64
Figura 3.4 – Espectro UV-vis de TeC (200 mg L ⁻¹) obtido após 2 horas de eletrólise utilizando a densidade de corrente de 40 mA cm ⁻² e eletrodo de ADE em célula do tipo filtro-prensa em mistura salina.....	65
Figura 3.5 – Decaimento relativo de (a) [TeC] e (b) [COT] em função da carga específica em mistura salina a diferentes densidades de corrente (■) 20 mA cm ⁻² , (●) 30 mA cm ⁻² , (▲) 40 mA cm ⁻² (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}_0 = 6,0$).....	68
Figura 3.6 – Variação do $\ln (C_0/C)$ em função do tempo de eletrólise na mistura salina em diferentes densidades de corrente (■) 20 mA cm ⁻² , (●) 30 mA cm ⁻² , (▲) 40 mA cm ⁻² Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}_0 = 6,0$).....	69

Figura 3.7 – Decaimento relativo de (a) [TeC] e (b) [COT] em função da carga específica em meio de NaCl, com UV em diferentes densidades de correntes (■) 20 mA cm ⁻² , (●) 30 mA cm ⁻² , (▲) 40 mA cm ⁻² (Condições: C ₀ = 200 mg L ⁻¹ , T = 25 °C e pH ₀ = 6,0).....	73
Figura 3.8 – Variação do ln (C ₀ /C) em função do tempo de eletrólise na presença de NaCl em diferentes densidades de corrente (■) 20 mA cm ⁻² , (●) 30 mA cm ⁻² , (▲) 40 mA cm ⁻² Condições: C ₀ = 200 mg L ⁻¹ , T = 25 °C e pH ₀ = 6,0).....	73
Figura 3.9 – Decaimento relativo de (□) [TeC] e (■) [COT] em função da tempo de eletrólise, em meio de NaCl (Condições: C ₀ = 200 mg L ⁻¹ , T = 25 °C e pH ₀ = 6,0).....	78
Figura 3.10 – Decréscimo relativo de (a) [TeC] e (b) [COT] em função do tempo: (■) mistura salina, (●) NaCl 0,1 mol L ⁻¹ (Condições: C ₀ = 200 mg L ⁻¹ , T = 25 °C, j = 30 mA cm ⁻² e pH ₀ = 6,0).....	78
Figura 3.11 – Consumo energético da eletrólise de TeC obtidos em duas diferentes condições eletrolíticas: (Condições: C ₀ = 200 mg L ⁻¹ , j = 30 mA cm ⁻² , T = 25 °C e pH ₀ = 6,0).....	79
Figura 4.1 – Curvas voltamétricas de eletrodo de ADE em mistura salina + hv (–) na ausência e (–) na presença de 200 mg L ⁻¹ de TeC : v = 20 mV s ⁻¹ , T = 25 °C.....	82
Figura 4.2 – Curvas voltamétricas de eletrodo de ADE em (–) NaCl 0,1 mol L ⁻¹ + hv (–) NaCl 0,1 mol L ⁻¹ + hv + 200 mg L ⁻¹ de TeC: v = 20 mV s ⁻¹ , T = 25 °C.....	83
Figura 4.3 – Decaimento relativo de (a) [TeC] e (b) [COT] em função da carga específica em mistura salina, com UV em diferentes densidades de corrente: (■) 20 mA cm ⁻² , (●) 30 mA cm ⁻² (▲) 40 mA cm ⁻² (Condições: C ₀ = 200 mg L ⁻¹ , T = 25 °C e pH ₀ = 6,0).....	84
Figura 4.4 – Variação do ln (C ₀ /C) em função do tempo de eletrólise na presença de mistura salina em diferentes densidades de corrente (■) 20 mA cm ⁻² , (●) 30 mA cm ⁻² , (▲) 40 mA cm ⁻² (Condições: C ₀ = 200 mg L ⁻¹ , T = 25 °C e pH ₀ = 6,0).....	86
Figura 4.5 – Decaimento relativo de (a) [TeC] e (b) [COT] em função da carga específica em meio de NaCl, com UV em diferentes densidades de corrente: (■) 20 mA cm ⁻² , (●) 30 mA cm ⁻² (▲) 40 mA cm ⁻² (Condições: C ₀ = 200 mg L ⁻¹ , T = 25 °C e pH ₀ = 6,0).....	89
Figura 4.6 – Variação do ln (C ₀ /C) em função do tempo de eletrólise na presença de NaCl em diferentes densidades de corrente (■) 20 mA cm ⁻² , (●) 30 mA cm ⁻² , (▲) 40 mA cm ⁻² (Condições: C ₀ = 200 mg L ⁻¹ , T = 25 °C e pH ₀ = 6,0).....	90
Figura 4.7 – Decréscimo relativo de (a) [TeC] e (b) [COT] em função do tempo de eletrólise: (■) mistura salina, (●) NaCl 0,1 mol L ⁻¹ (Condições: C ₀ = 200 mg L ⁻¹ , j = 30 mA cm ⁻² T = 25 °C e pH ₀ = 6,0).....	94
Figura 4.8 – Consumo energético da eletrólise de TeC obtido utilizando 30 mAcm ⁻² em duas diferentes condições eletrolíticos (Condições: C ₀ = 200 mg L ⁻¹ , j = 30 mA cm ⁻² T = 25 °C e pH ₀ = 6,0).....	95

Figura 5.1 – Influência da concentração de Fe^{2+} (■) 15 mg L^{-1} , (●) 10 mg L^{-1} , (▲) 5 mg L^{-1} , (▼) 2,5 mg L^{-1} (a) degradação e (b) remoção de COT em mistura salina pelo processo Fenton: (Condições: $[\text{TeC}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ COT = 100 mg L^{-1} e pH = 3).....	100
Figura 5.2 – Influência da concentração de Fe^{2+} (■) 15 mg L^{-1} , (●) 10 mg L^{-1} , (▲) 5 mg L^{-1} , (▼) 2,5 mg L^{-1} na (a) degradação e (b) remoção de COT de TeC em NaCl 0,1 mol L^{-1} pelo processo de Fenton: (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ COT ₀ = 100 mg L^{-1} e pH = 3).....	101
Figura 5.3 – Influência da concentração de H_2O_2 , (■) 150 mg L^{-1} , (●) 100 mg L^{-1} , (▲) 50 mg L^{-1} na (a) degradação e (b) remoção de COT de TeC em mistura salina pelo processo Fenton. (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, COT ₀ = 100 mg L^{-1} e pH = 3).....	104
Figura 5.4 – Influência da concentração de H_2O_2 (■) 150 mg L^{-1} , (●) 100 mg L^{-1} , (▲) 50 mg L^{-1} , (▼) sem Fe^{2+} (◀) sem H_2O_2 na (a) degradação e (b) remoção de COT de TeC em meio de NaCl pelo processo Fenton. (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ COT ₀ = 100 mg L^{-1} e pH 3).....	105
Figura 5.5 – Comparação de processo Fenton em (■) NaCl 0,1 mol L^{-1} , (●) mistura salina (Condições: $\text{H}_2\text{O}_2 = 150 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{Fe}^{2+} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e pH = 3).....	107
Figura 5.6 – (a) LC-UV cromatograma de padrão de TeC (b) espectro de massas de TeC $m/z = 445$	108
Figura 5.7 – Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 428$	109
Figura 5.8 – Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 446$ e 395.....	109
Figura 5.9 – Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 412$ e 395.....	109
Figura 5.10 - Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 351$	111
Figura 5.11 - Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 318$	111
Figura 5.12 - Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 257$	111
Figura 5.13 – Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 142$	111
Figura 5.14 – Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 415$ e 432.....	113
Figura 5.15 – Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 371$ e 388.....	113
Figura 5.16 - Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 483$ e 500.....	119
Figura 6.1 – Influência da concentração de Fe^{2+} (■) 15 mg L^{-1} , (●) 10 mg L^{-1} , (▲) 5 mg L^{-1} , (▼) 2,5 mg L^{-1} na (a) degradação e (b) remoção de COT em mistura salina pelo processo foto-Fenton (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ COT ₀ = 100 mg L^{-1} e pH = 3).....	119

Figura 6.2 – Influência da concentração de Fe^{2+} (■) 15 mg L^{-1} , (●) 10 mg L^{-1} , (▲) 5 mg L^{-1} , (▼) $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ na (a) degradação e (b) remoção de COT de TeC em meio de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pelo processo foto-Fenton (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ $\text{COT}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 3$).....	121
Figura 6.3 – Influência da concentração inicial de H_2O_2 (■) 150 mg L^{-1} , (●) 100 mg L^{-1} , (▲) 50 mg L^{-1} na degradação (a) e remoção de COT (b) de TeC em mistura salina pelo processo foto-Fenton: (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ $\text{COT}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 3$).....	124
Figura 6.4 – Influência da concentração de H_2O_2 (■) 150 mg L^{-1} , (●) 100 mg L^{-1} , (▲) 50 mg L^{-1} , (▼) Fe^{2+} , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (◀), UV (▶) na (a) degradação e (b) remoção de COT em $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pelo processo foto-Fenton: (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ $\text{COT}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 3$).....	125
Figura 6.5 – Comparação de processo foto-Fenton em (■) $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, (●) mistura salina (Condições: $\text{H}_2\text{O}_2 = 150 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{Fe}^{2+} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=3$ e $T = 25^\circ\text{C}$).....	127
Figura 6.6 – Comparação dos Processos Fenton e foto-Fenton em mistura salina (Condições otimizados: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ $\text{pH}=3$ e $T= 25^\circ\text{C}$).....	128
Figura 6.7 – Comparação dos Processos Fenton e foto-Fenton em meio de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Condições otimizados: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ $\text{pH}=3$ e $T= 25^\circ\text{C}$).....	128
Figura – 6.8 Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 388$ e 371	130
Figura – 6.9 Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 461$	130
Figura – 6.10 Espectros de massas dos intermediários, corresponde à $m/z = 417$	130
Figura – 6.11 Espectros de massas dos intermediários, relacionado à $m/z = 431$, 413	131

Lista de Esquemas

Esquema 5.1 – Proposta de rota de degradação da TeC em mistura salina pelo processo de Fenton.....	112
Esquema 5.2 – Proposta de rota de degradação da TeC em mistura salina pelo processo de Fenton	114
Esquema 5.3 – Proposta da outra via de degradação da TeC em mistura salina pelo processo de Fenton	115
Esquema 6.1 - Possível rota de degradação e transformação de TeC por processo foto-Fenton	131

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Poder de oxidação de vários ânodos “ativos” e “não ativos” em processo de oxidação eletroquímica.....	34
Tabela 1.2 - Potencial padrão para oxidantes comuns	39
Tabela 2.1 - Concentrações dos diferentes sais presentes no meio de urina artificial.....	51
Tabela 3.1 – Valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e energia por ordem (E_{EO}) obtidas para degradação da TeC utilizando diferente densidades de correntes, em mistura salina.....	71
Tabela 3.2 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e energia por ordem (E_{EO}) obtidas para degradação da TeC utilizando diferentes densidades de correntes, em NaCl 0,1 mol L ⁻¹	74
Tabela 4.1 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e os valores de E_{EO} obtidos na remoção de TeC após 2 h de eletrólise em mistura salina.....	87
Tabela 4.2 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e os valores de E_{EO} obtidas em remoção de TeC após 2 h de degradação eletroquímica foto-assistida.....	92

Lista de abreviaturas e siglas

ADE - Ânodos dimensionalmente estáveis (DAS® do inglês Dimensionally stable anode)

AMX - Amoxicilina

AO - Anodic oxidaditon (Oxidação anódica)

BOD -Biological oxygen demand (Demanda Biológica de Oxigênio)

BZF - Bezafibrato

CE - Consumo energético

CG-MS - Cromatografia gasosa acoplada `a espectrometria de massa

CI - Carbono inorgânico

CL-ES - Cromatografia liquida acoplada `a espectrometria de massas

COT - Carbono Orgânico Total

DDB - Diamante dopado com boro

DoD - Departamento de Defesa dos Estados Unidos

DQO - Demanda Química de Oxigênio

EC - Eficiência de corrente

E_{EO} - energia elétrica por ordem

EF- eletro-Fenton

ENH - Eletrodo normal do hidrogênio

ERH -Eletrodo reversível de hidrogênio

ETE - Estações de tratamento de esgoto

IBGE -Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

LC/MS-TOF-Liquid Chromatography and mass spectrometry time of flight (cromatografia liquida acoplada `a espectrometria de massa por tempo de voo)

LC-MS/ESI - Liquid Chromatography and mass spectrometry electron spray ionization

LD - Limite de detecção

LQ - Limite de quantificação

m/z -massa/carga

PCP - Produtos para cuidados pessoais

PCT - Paracetamol

PEF - Photoelectro-Fenton (Fotoeletro-Fenton)

POA - Processos oxidativos avançados

ppb - parte por bilhão

ppt - parte por trilhão

RDO - Reação de desprendimento de oxigênio

SMX - Sulfametoxazol

SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento

SPE - Solid phase extraction (extração em fase sólida)

USEPA - (U.S Environmental Protection Agency), Agencia proteção de ambiental de Estados Unidos

USGS – (U.S Geological Survey), Serviço Geológico dos Estados Unidos

UVA - Ultravioleta A

UV-Vis - Ultravioleta-visível

VC - Voltametria cíclica

Capítulo 1

Introdução

1.1 Aspectos gerais dos poluentes emergentes

O aumento dos padrões de vida e do crescimento contínuo da população humana tem levado a uma crescente demanda por água doce. A presença de contaminantes orgânicos em águas residuais, após passar pelas estações de tratamento de águas residuais para a produção de água potável, é uma importante questão ambiental (BARNES et al., 2008).

Devido às atividades antrópicas, os sistemas de água doce são regularmente contaminados com milhares de poluentes orgânicos, e a sua reutilização para vários processos é de grande preocupação. Portanto, sua reutilização requer tratamentos eficientes de águas residuais antes do seu despejo em corpos de água. Como dezenas de milhares de produtos químicos são utilizadas pela sociedade, estes podem entrar em nossos recursos naturais, ou seja, a água.

Ao longo das últimas três décadas, os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) e os metais pesados têm sido considerados poluentes prioritários do meio ambiente. No entanto, hoje, esses compostos são menos relevantes para os países industrializados, devido à ampla aplicação de tratamentos desses compostos para a sua remoção de corpos d'água. Assim, os chamados

“novos” contaminantes não regulamentados, ou “contaminantes emergentes”, são motivos de preocupação especial.

A Agência de Proteção Ambiental e o Departamento de Defesa dos Estados Unidos da América definiram contaminante emergente como “um produto químico ou material caracterizado por ser uma ameaça potencial ou real para a saúde humana ou para o meio ambiente”. Um contaminante pode também ser “contaminante emergente”, em razão da descoberta de uma nova fonte ou de uma nova via de entrada para os seres humanos, além de um novo método de detecção ou de tecnologia de tratamento ter sido desenvolvido (U.S. DEPARTMENT OF DEFENSE, 2006). O Serviço Geológico dos EUA (USGS) definiu contaminantes emergentes como “qualquer produto químico sintético ou natural, ou micro-organismo que não são comumente monitorados, mas tem potencial para entrar no ambiente e causar alterações ecológicas e/ou efeitos nocivo à saúde humana”.

Existem centenas de fontes de contaminantes emergentes que provêm dos produtos de consumo que acabam em nossas águas residuais, ar e terra. Em 2004, a *Sociedade Americana de Química (Chemical Abstracts Service)* incluiu 23 milhões de produtos químicos, dos quais mais de 7 milhões estavam disponíveis comercialmente, e apenas 230 mil foram inventariados ou regulados por governos em todo o mundo na época. Os contaminantes emergentes compreendem principalmente os produtos utilizados em grandes quantidades em nossa vida cotidiana, tais como farmacêuticos e produtos para cuidados pessoais (PCP), esteróides e desreguladores endócrinos, surfactantes e seus metabólitos, aditivos industriais, toxinas de algas (e outros patógenos), produtos de degradação de pesticidas, entre outros (RADJENOVIC et al., 2007).

Entre os vários compostos considerados poluentes emergentes, os produtos farmacêuticos são os que demandam especial preocupação, pois são usados em excesso e podem atuar como desreguladores endócrinos ou causar resistência bacteriana (PRUDEN et al., 2006). Os métodos convencionais de tratamento de efluentes têm mostrado baixas taxas de eliminação, sendo estas detectadas em várias estações de tratamento de efluentes (ETEs) e na recepção das águas superficiais. Esses poluentes passam por profundas transformações e podem entrar regularmente no ambiente, causando efeitos nocivos.

1.1.1 Fármacos no ambiente

Os farmacos apresentam diversas propriedades químicas e geralmente são encontrados em baixas concentrações (normalmente em parte por bilhão ou parte por trilhão. Tais compostos são moléculas orgânicas, moderadamente hidrofílicas, mas também com caráter lipofílico e biologicamente ativo. As estruturas mais comuns dos produtos farmacêuticos são substâncias contendo anéis aromáticos de cinco ou seis membros. Os fármacos geralmente contêm grupos polares de éter, amidas, aminas, ácidos carboxílicos, fenóis, tióis, sulfonamidas, haletos, álcoois, nitrilas e sulfóxidos, entre outros. Muitos destes são compostos quirais e administrados como misturas racêmica. Uma característica importante dos produtos farmacêuticos é a sua atividade farmacológica, que pode afetar o sistema endócrino biológico, resultando em efeitos sobre o crescimento, o desenvolvimento e a reprodução, mesmo em um nível de concentração muito mais baixo do que seria esperado em base da sua toxicidade aguda.

Existem algumas outras características desses micro-contaminantes que os tornam diferentes dos poluentes orgânicos convencionais. Essas características incluem os polimorfismos, natureza complexa com múltiplos locais de ionização ao longo da molécula (CUNNINGHAM, 2004). Os primeiros relatos de fármacos em efluentes de ETEs e águas superficiais foram publicados na década de 70 nos Estados Unidos (GARRISON et al., 1976; HIGNITE; AZARNOFF, 1977). Diversas classes de produtos farmacêuticos tais como antibióticos, antiflogísticos, antiepilépticos, betabloqueadores, reguladores de lipídios, vasodilatadores e simpaticomiméticos têm sido detectadas em água potável, águas subterrâneas e nas águas residuais. A Figura 1.1 mostra a eliminação de produtos farmacêuticos do meio ambiente como resultado de diferentes processos, tanto os bióticos como os abióticos (KUMMERER, 2010).

Após a ingestão, a maioria dos compostos e/ou os seus metabólitos são eliminadas do corpo essencialmente através do sistema renal (urina) e pelas fezes. Esses compostos podem ser mineralizados a dióxido de carbono e água, no entanto, algumas substâncias não se degradam facilmente, pelo fato de serem lipofílicas, ficando parcialmente retidas em sedimentos. Porém, esses compostos podem ser metabolizados para as moléculas mais hidrofílicas por tratamento em uma estação de tratamento de águas residuais e, com isso, podendo facilitar o processo de degradação.

Figura 1.1 – Metabólitos e produtos de transformações (Adaptado de KUMMERER, 2010).

Moléculas biologicamente ativas

A biodegradação por bactérias ou fungos, assim como os processos não biológicos, tais como a hidrólise, fotólise, oxidação e redução são particularmente importantes (KÜMMERER, 2003). Outro processo importante é a adsorção de partículas sólidas em suspensão, sedimentação e a quantidade de matéria orgânica dissolvida. Os compostos farmacêuticos adsorvidos por matéria orgânica podem permanecer no ambiente por um longo período. Os fármacos também são propensos à fotodegradação, quer diretamente pela absorção de energia solar, ou de maneira indireta por radicais, que são gerados pela radiação de fotossensibilizadores, tais como, nitrato e ácidos húmicos.

Os fatores adicionais que afetam a presença de medicamentos no meio ambiente são o seu uso em diferentes práticas de prescrição médica, que podem variar de acordo com a região, e com o consumo per capita de água, resultando em diferentes níveis de diluição. Quando esses fármacos entram em contato com o ambiente, eles causam mudanças bioquímicas e fisiológicas no solo e em organismos aquáticos (HEBERER, 2002; KÜMMERER et al., 2000; KÜMMERER, 2010; LINDQVIST et al., 2005; RADJENOVIC et al., 2007; ZUCCATO et al., 2006).

Existem diversos estudos sobre a presença de produtos farmacêuticos e seus metabólitos em esgotos municipais, estações de tratamento de esgotos, águas superficiais, subterrâneas e, conseqüentemente, em águas para consumo humano. Diversos grupos de fármacos foram encontrados em amostras ambientais, dentre muitos podemos citar os antibióticos, hormônios e anti-inflamatórios. A eliminação inadequada de medicamentos, lançados no sistema de esgotos domésticos, por exemplo, resulta na deposição de produtos farmacêuticos em estação de tratamento de efluentes (HIRSCH et al., 1999).

Na Figura 1.2 é mostrado um diagrama das possíveis fontes de contaminação do ambiente por resíduos de fármacos. Observou-se que existem várias rotas de entrada de resíduos de fármacos no ambiente, por exemplo, esgoto doméstico, agricultura, aquicultura e resíduos de indústrias e hospitais. A Figura 1.2 mostra também que a eliminação subsequente dos fármacos por ETEs é muitas vezes incompleta e não sendo completamente eliminados, os fármacos podem entrar no ambiente aquático, e eventualmente, no solo e na água para consumo. Da mesma forma, os medicamentos utilizados para fins veterinários na criação de animais, ou como promotores de crescimento, são despejados no meio ambiente por meio das fezes e urina. Um fator importante é que, embora a quantidade liberada de fármacos no meio ambiente seja muito pequena, estes são lançados por longos períodos e de maneira contínua (MOMPELAT et al., 2009). Nas formas de contaminação no ambiente, o destino dos produtos de cuidados pessoais e seus metabólitos são semelhantes aos contaminantes orgânicos, e também os efeitos para a saúde são semelhantes. Dentre esses efeitos, incluem-se a inibição da atividade enzimática, a competição com sítios de ligações naturais, as interferências com vias reguladoras, a perturbação do potencial redox, a perturbação dos gradientes de membrana, a indução de proteínas de estresse e a toxicidade ao sistema imunológico. No entanto, o mecanismo de ação de fármacos não foi entendido bem o suficiente até o momento (CLEUVERS, 2003). Os produtos farmacêuticos muitas vezes provocam efeitos específicos em concentrações mais baixas. Como a maioria dos fármacos são concebidos para afetar a fisiologia de mamíferos, não se conhece exatamente o efeito que estes podem causar em outros organismos, como invertebrados, plantas ou protozoários.

Figura 1.2 – Fontes de resíduos de fármacos no ambiente. (Adotado de Bila; Dezotti, 2003)

Pelo fato de existirem várias vias de contaminação do ambiente por produtos farmacêuticos, isso implica que uma série de ações pode ser aplicada para controlar os problemas causados por esse tipo de poluição (JONES et al., 2005). Considerando o ambiente aquático, o tratamento das águas residuais é considerado como o passo fundamental, pelo menos para impedir a entrada de produtos farmacêuticos humanos nesse ambiente.

Como os processos atuais não são suficientes para remover efetivamente alguns medicamentos, novas alternativas de tratamento desse tipo de resíduo são necessárias para solucionar esses problemas (ALVARES et al., 2001). Por exemplo, aumentando o tempo de retenção de sólidos em processos de tratamento biológico, o que irá facilitar o desenvolvimento da população de bactérias de crescimento lento, e ainda pode permitir-lhes ser aclimatadas aos compostos recalcitrantes.

A aplicação das tecnologias de tratamento avançadas é outra opção. Essas incluem filtração por membranas (osmose reversa e nanofiltração), adsorção, ozonização e processos oxidativos avançados (POAs). Apesar de serem eficazes quase todas essas tecnologias avançadas

necessitam de energia e/ou de um material intensivo para serem aplicadas ao tratamento de águas residuais, em especial nos processos de membrana e adsorção. A introdução de ozonização ou POA, antes ou após o processo de tratamento biológico pode ser viável, porque a oxidação química e fotoquímica processa os xenobióticos recalcitrantes a compostos biodegradáveis (ALVARES et al., 2001).

O tratamento de água potável é particularmente importante em áreas em que: (a) as fontes de água potáveis convencionais são escassas e a recuperação das águas residuais é necessária para completar as fontes de água; (b) as instalações de tratamento de efluentes municipais não proporcionam a remoção de fármacos potencialmente tóxicos; (c) as principais fontes de poluição, tais como a estação de tratamento de efluentes e as fazendas e plantas de fabricação dos produtos farmacêuticos estão localizados nas proximidades. As tecnologias de tratamento avançadas mencionados acima, individuais ou combinadas, podem ser aplicadas para o tratamento de água potável.

Além disso, a separação na fonte de contaminação também é uma estratégia importante para minimizar o problema da poluição de fármacos no ambiente. Alguns dos produtos farmacêuticos não são geralmente consumidos nos domicílios, mas, principalmente, nas unidades de saúde. Esses compostos incluem agentes citostáticos, imunossuppressores, alguns antibióticos e meios de contraste.

Por outro lado, alguns antibióticos, hormônios e muitos outros medicamentos com ou sem prescrição médica são amplamente consumidos nos domicílios. A separação do tratamento de esgoto hospitalar, que são altamente contaminado e potencialmente mais tóxico, também seria uma alternativa. A Separação da urina humana a partir do resto das águas residuais é considerado como uma opção atraente para a melhoria do controle da poluição da água em relação aos micro poluentes, incluindo os produtos farmacêuticos (LARSEN et al., 2004). Uma vez que maioria dos compostos xenobióticos, incluindo os produtos farmacêuticos, são excretados pelos rins como metabolitos polares, solúveis em água.

O tratamento dos produtos farmacêuticos e dos seus metabolitos na urina, antes da diluição, pode ser de custo elevado devido à matriz simples estar em água, em comparação com o efluente combinado (isto é, a ausência de interferência, tais como sólidos em suspensão e de

outros compostos orgânicos dissolvidos). As oxidações químicas, tais como a ozonização e POAs podem ser opções viáveis de tratamento para a urina separada do esgoto.

As estações de tratamento de esgoto sanitário têm sido utilizadas para eliminar a presença de agentes patogênicos, sólidos em suspensão orgânicos e inorgânicos e materiais floculados, e não para remover especificamente os produtos farmacêuticos que possam estar presentes na água de esgoto. No entanto, elas podem remover produtos farmacêuticos até certo ponto, mas não completamente. Sendo assim, novas tecnologias foram desenvolvidas, por exemplo, biorreator de membrana, micro e nano filtração, osmose reversa e tecnologias de oxidação avançada, mas estas são, principalmente, eficazes para o tratamento de água potável.

Outra estratégia importante para reduzir a entrada destes contaminantes é o controle direto na fonte. Esse controle, se eficaz, reduz a exposição ecológica de drogas, reduzindo suas quantidades consumidas. Isso pode ser implementado através do consumo controlado do farmacêutico, ou seja, o uso de opções terapêuticas alternativas que são drogas menos bio-acumulativas e menos persistentes (HAAVISTO; ANDREA, 2006).

As técnicas analíticas mais utilizadas atualmente para análise de fármacos são cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa (CLAE-EM) ou cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial. O modo de ionização por elétron “spray” (IES) é mais utilizado, pois permite a análise de compostos polares. A espectrometria de massas em série permite seletividade e sensibilidade muito significativas na análise de traços de poluentes ambientais. Os Fármacos do grupo anti-inflamatórios não esteroides, tais como o diclofenaco e o ibuprofeno podem ser determinados após derivação por cromatografia gasosa associada à espectroscopia de massas (CG-EM) (DENG et al., 2003).

1.1.2 Fármacos no Brasil

Pouco se sabe sobre a presença de produtos farmacêuticos em corpos de água no Brasil. A ocorrência de vários medicamentos foi encontrada na ETEs, bem como na superfície e na água potável no estado do rio de Janeiro (rio Paraíba do Sul), sendo o diclofenaco e naproxeno detectados em concentrações entre o limite de detecção ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,06 \text{ mg L}^{-1}$). A concentração desses medicamentos diminuiu ao longo do rio Paraíba do Sul devido à baixa

contaminação dos afluentes principais investigados, como o rio Muriaé, rio Grande, rio Pomba, rio Preto e rio Uba. Esses produtos farmacêuticos foram encontrados apenas esporadicamente nesses afluentes naturais do rio Paraíba do Sul em concentrações abaixo de 0,03 mg L⁻¹.

Na região sudeste do país, com uma alta densidade populacional, a qualidade dos rios e reservatórios que abastecem a população é bastante prejudicada devido à má situação sanitária. Apenas 33% do esgoto recebe tratamento adequado antes de ser lançado em águas receptoras. Análises de amostras de água ao longo do rio Atibaia, no estado de São Paulo (Brasil), revelaram a presença de produtos farmacêuticos e disruptores endócrinos, incluindo o 17-estradiol, 17-etinilestradiol, progesterona e levonorgestrel em 92% das amostras (FAVIER et al., 2007; MONTAGNER; JARDIM, 2011; STUMPF et al., 1999).

De acordo com o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS, 2010), no Brasil, aproximadamente 62,1% do esgoto produzido não é tratado adequadamente. Neste contexto, apenas 29% das cidades têm instalado algum tipo de estação de tratamento de esgoto. Cerca de 30% de esgoto sem tratamento é lançado em rios, lagos e lagoas e 53,8% da população brasileira não tem qualquer serviço adequado para a coleta de esgoto. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2011), cerca de 2.500 municípios brasileiros não têm nenhum tipo de rede adequada para a coleta de esgoto (SNIS, 2010; IBGE, 2002).

1.1.3 Ocorrência, destino, efeitos e seus riscos de utilização

Tradicionalmente, os antibióticos são definidos como compostos químicos que erradicam ou inibem o crescimento de outros micro-organismos. No entanto, ao longo dos anos, o termo “antibiótico” foi expandido para compostos antibacterianos, antivirais, antifúngicos e antitumorais. A maioria dos antibióticos é de origem microbiana, mas também pode ser semissintéticos ou totalmente sintéticos. Em um sentido mais amplo, o antibiótico é um agente quimioterápico, que inibe ou suprime o crescimento de micro-organismos, tais como bactérias, fungos ou protozoários (CHOPRA; ROBERTS, 2001).

Os primeiros antibióticos descobertos foram de origem natural, tais como a penicilina, que foi produzida por fungos do gênero *Penicillium*, ou a estreptomicina, obtida a partir de bactérias do gênero *Streptomyces*. Atualmente, os antibióticos são produzidos por síntese

química (por exemplo, o sulfametoxazol) ou modificação química de compostos de origem natural. Muitos antibióticos são geralmente moléculas pequenas, com baixa massa molecular < 1000 Dalton.

Os antibióticos têm sido utilizados como aditivos em alimentos para animais, cerca de meio século atrás logo após a descoberta de compostos de tetraciclina. Os antibióticos podem ser agrupados de acordo com sua estrutura química ou mecanismo de ação. Eles são uma classe diversificada de produtos químicos que podem ser divididos em diferentes subgrupos, como β -lactamos, quinolonas, tetraciclinas, macrolídeos, sulfamidas e outros.

Os antibióticos também têm sido largamente utilizados na agricultura para o aumento do crescimento e no tratamento de doenças. Metade de todos os antibióticos produzidos nos Estados Unidos, são utilizados na agricultura e como promotores de crescimento e para prevenção de doenças em suínos. De acordo com Daughton e Ternes (1999), entre uma grande variedade de compostos farmacêuticos, os antibióticos são de interesse especial devido à sua extensa utilização como medicamento de uso humano e veterinário. Na verdade, o primeiro caso de contaminação da água (águas superficiais) por antibióticos foi identificado na Inglaterra em 1982, quando Watts et al. (1982) encontraram os macrolídeos, tetraciclina e sulfonamidas em um rio em concentrações de 1 mg L^{-1} .

Os antibióticos e os seus subprodutos de transformação são encontrados no ambiente, apresentando, portanto, um indício de que esses compostos são persistentes (KÜMMERER, 2009). Os organismos vivos que habitam os corpos d'água, sendo frequentemente expostos a um baixo nível desses compostos, causam perturbações graves nas funções dos ecossistemas, tais como a ciclagem de nutrientes e os processos de decomposição. Os antibióticos prescritos para os animais são geralmente diferentes dos utilizados em seres humanos, no entanto, podem causar resistência a estes antibióticos devido à sua semelhança estrutural. É muito importante monitorar e controlar tais antibióticos para prevenir reações alérgicas e uma potencial toxicidade para os seres humanos e as populações microbianas.

Após a administração, a maioria dos antibióticos são metabolizados pelo processo de metabolismo, que ocorre no fígado. Os metabolitos produzidos são muitas vezes mais solúveis em água do que os seus compostos precursores, pelo fato de que são excretados pela urina. No

entanto, por muitas vezes, esses metabolitos formados podem ser mais tóxicos para os seres humanos do que o composto original. Após a administração aproximadamente, 70 a 90% de tetraciclina pode ser introduzida no ambiente como um composto original.

Embora os antibióticos sejam metabolizados no corpo, cerca de 90% de dose administrada por via oral podem ser excretados como produtos metabolizados, e alguns dos metabolitos são bem ativos e podem ser transformados no medicamento ativo original. Os antibióticos foram detectados em concentrações sub inibitórias em águas de superfície, águas subterrâneas, águas residuais municipais tratadas, solos e sedimentos (HAMSCHE et al., 2002; KÜMMERER, 2004). Três fatores contribuem para o desenvolvimento e disseminação de resistência: as mutações no DNA bacteriano, a transferência de genes de resistência entre os diversos micro-organismos e uma pressão seletiva, que aumenta o desenvolvimento de organismos resistentes (HIRSCH et al., 1999).

Os resíduos de antibióticos no ambiente podem induzir à resistência em cepas bacterianas (HALLING-SØRENSEN et al., 1998). Outros autores mencionam que atualmente a sua presença no meio ambiente contribui para a propagação da resistência microbiana (KÜMMERER, 2003). Supondo-se que os antibióticos têm um efeito sobre o desenvolvimento da resistência, o início desta é promovida com dose subletal do antibiótico. Geralmente, 95% das cepas formadoras de colônias são eliminadas durante o tratamento e a maioria da população de bactérias remanescentes mostra resistência. Mais de 70% das bactérias são sensíveis pelo menos a um antibiótico. Muitas cepas mostram vários padrões de resistência que podem variar de estudo para estudo. Alguns autores relatam um aumento na resistência à penicilina (principalmente ampicilina), enquanto outros relataram alta incidência de resistência à bacitracina, tetraciclina e à eritromicina.

A transferência de genes de resistência entre os diversos micro-organismos é de grande importância, assim como o código genético para adquirir resistência é muitas vezes inserido sobre os plasmídeos R (plasmídeo de resistência), que podem ser transferidos entre bactérias. Alguns dos antibióticos podem provocar a formação de resistências cruzada e múltipla (HIRSCH et al., 1999).

1.2 Fármaco estudado (Cloridrato de tetraciclina)

A TeC foi descoberta em 1940, apresentando-se como uma importante classe de antibióticos. Ela tem sido utilizada para tratamentos em humanos e animais contra doenças infecciosas, como um aditivo para alimentos animais (aves, bovinos e suínos) e na agricultura para a inibição do crescimento de fungos em árvores frutíferas. As tetraciclinas são inibidores específicos do ribossomo procariótico (bacteriano), pois bloqueiam o receptor na subunidade 30S que se liga ao t-RNA durante a tradução gênica (DAGHRIR; DROGUI, 2013).

Tetraciclinas são antibióticos poliketídicos que possui estrutura de anel naftaceno. Esses compostos são anfotéricos e possuem três valores de pKa. Eles são relativamente estáveis em ácidos, mas não em bases e formam sais em ambos os meios. Eles formam quelatos com composto bivalente e são pouco solúveis em água. A estrutura química de TeC está apresentada na Figura 1.3. A TeC pertence a uma subclasse de amplos espectros antimicrobianos que ocorrem naturalmente ou semissintéticos, utilizados especialmente em casos de infecção respiratória. As tetraciclinas são eficazes contra uma ampla gama de bactérias gram-positivas e gram-negativas, além de outros organismos, tais como a clamídia, micoplasmas e protozoários. Anualmente, cerca de 100 a 200 mil toneladas de antibióticos são usadas em todo mundo e tetraciclinas estão em segundo lugar, logo após as sulfonamidas. Nos últimos anos, TeC foi encontrada em águas superficiais e subterrâneas e em 80% das amostras de efluentes.

As tetraciclinas também são alguns dos aditivos na alimentação animal utilizados em dietas para suínos e bovinos. A classe de tetraciclinas está entre as mais utilizadas para promover o crescimento animal. Dependendo das espécies de animais, 75% de uma dose única de TeC é excretada na forma não metabolizada na urina ou fezes. Além disso, é altamente adsorvida sobre materiais de argila no solo e no sedimentos (DAGHRIR; DROGUI, 2013). Nas amostras de solo, a concentração de TeC varia de 86-199 $\mu\text{g kg}^{-1}$, enquanto que as concentrações de resíduos de TeC detectadas em água de superfície varia de 0,07-1,34 mg L^{-1} , 4,0 mg kg^{-1} em estrume líquido e 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ em lagoas de fazenda (WANG et al., 2011). Embora a TeC desempenhe papéis importantes em medicamentos humanos e veterinários, o surgimento de resistência microbiana tem limitado a sua eficácia (AUERBACH et al., 2007; LEVY; MARSHALL, 2004; SPEER et al., 1992).

Figura 1.3 – Estrutura química de cloridrato de tetraciclina.

Provavelmente, a resistência acontece no intestino do organismo medicado, onde a concentração do antibiótico é relativamente elevada. Contudo, as epidemias não podem ser causadas pela formação de resistência, mas por uma pressão de seleção, em favor de um agente patogênico potencial. Portanto, é essencial o tratamento dos resíduos de TeC antes de serem liberados para o ambiente.

1.3 A remoção dos produtos farmacêuticos

A remoção de fármacos durante o tratamento biológico das águas residuais é realizada por biotransformação aeróbio e anaeróbio, sorção, dessorção e volatilização. Os parâmetros operacionais como tempo de retenção hidráulica, tempo de retenção de sólidos, condições redox e temperatura afetam o processo de sorção, os mecanismos de biodegradação e, consequentemente, a retirada de medicamentos durante o tratamento convencional de águas residuais. De todos os parâmetros de funcionamento, o TRS é o mais crítico, de modo que isso afeta o desempenho do tratamento. Além disso, o volume do tanque de aeração, a produção de lodo e as exigências de oxigênio, também são fatores importantes que pode afetar o processo de tratamento (LISHMAN et al., 2006; OPPENHEIMER et al., 2007).

1.3.1 Biodegradação

A biodegradação é o processo mais importante para a remoção de poluentes do meio ambiente, podendo ser definida como a redução biologicamente catalisada na complexidade dos produtos químicos. Em estudos sobre a biodegradação de fármacos, as taxas de remoção foram

da ordem de 50% para os sistemas convencionais de lodo ativado. A transformação dos produtos farmacêuticos ocorre durante a degradação de substratos primários presentes nas águas residuais. As variedades de enzimas mono e dioxigenases presentes na lama ativada são conhecidas para o metabolismo de vários produtos farmacêuticos (ROH et al., 2009). JOSS et al. (2006) determinaram a taxa cinética constante de 35 fármacos, assim como os hormônios e produtos para os cuidados pessoais em lodo ativado de nutrientes, removidos em ETEs municipais.

1.3.2 Processo de sorção

A sorção é o processo de transferência de massa no qual moléculas passam de uma fase fluida, líquida ou gasosa e tornam-se associados a uma fase sólida ou líquida. A sorção dos fármacos no tratamento das águas residuais implica na absorção e na adsorção de biomassa a partir da fase aquosa para o lodo ativado. O comportamento do produto farmacêutico durante uma sorção depende da estrutura química do composto. Os produtos farmacêuticos são moléculas complexas que podem apresentar mais do que um grupo ácido e básico na mesma molécula. A parte hidrofóbica da molécula também possui uma interação iônica e possíveis mecanismos de sorção. Por essa razão, a distribuição entre as duas fases, tais como lamas e de água (ou sorção K_d), solubilidade e hidrofobicidade de produtos farmacêuticos dependerá do pH. Adicionalmente, alguns fármacos podem conter estruturas aromáticas planas que favorecem a intercalação em camadas de sólidos. A absorção depende tanto do pH, do potencial redox, da estereo química e da natureza química da molécula quanto do adsorvente (KIMURA et al., 2007).

As características da biomassa, tais como o tamanho de partícula e as propriedades de superfície também têm impacto importante sobre o mecanismo de sorção entre fármacos e biomassa de lodos ativados. Essas propriedades podem afetar a transferência de massa entre o composto de destino e a biomassa de adsorção e dessorção do composto, bem como a viabilidade das bactérias e a sua atividade enzimática. Além de isso, o tempo de retenção de sólido é um fator importante para influenciar o processo (SANIN et al., 2011).

1.3.3 A tecnologia eletroquímica

Como já citado anteriormente, os processos convencionais de tratamento de água e de águas residuais, são incapazes de agir como uma barreira confiável para alguns produtos farmacêuticos recalcitrantes. Estes fármacos não são totalmente degradados nas estações de tratamento de esgoto (ETEs) com técnicas convencionais, como bioremediação e os tratamentos físico-químicos, incluindo a coagulação, volatilização, adsorção, sedimentação e filtração. Esse tratamento de água convencional pode ser muito dispendioso e também não ser uma opção viável para a degradação de produtos farmacêuticos. Pesquisas recentes têm focado na aplicação de POAs para a desinfecção de água de reuso e tratamento de resíduos farmacêuticos e efluentes farmacêuticos. Os POAs são métodos eletroquímicos, químicos e fotoquímicos ecologicamente corretos, baseados na produção in situ de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) como agente oxidante principal. O radical $\bullet\text{OH}$ é o segundo agente oxidante mais forte conhecido após o flúor, tendo um potencial padrão de redução tão elevado ($E_0(\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V vs. ENH}$), que é capaz de reagir não seletivamente com a maioria dos compostos orgânicos, através da hidroxilação ou desidrogenação, até que ocorra a sua mineralização total.

Esse radical ($\bullet\text{OH}$) é produzido a partir de agentes oxidantes, tais como o ozônio (O_3) ou o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), de maneira que são muitas vezes combinados com catalisadores metálicos ou semicondutores e/ou radiação UV. Exemplos de POAs incluem ozonização, processos Fenton, foto-Fenton, fotólise, fotocatalise e eletroquímicos. Porém, algumas das tecnologias avançadas de tratamento para os poluentes, tais como os processos de membrana e adsorção de carvão ativado são processos que precisam de mais energia e materiais.

A tecnologia eletroquímica oferece atualmente abordagens promissoras para a prevenção dos problemas de poluição ocasionados pelos contaminantes orgânicos. Estudos sobre a oxidação eletroquímica para o tratamento de águas residuais começaram por volta do século XIX. Inicialmente a pesquisa sobre essa tecnologia foi realizada na década de 70, com a oxidação anódica de compostos fenólicos (JÜTTNER et al., 2000). A abordagem da degradação eletroquímica é altamente versátil e pode ser selecionada para a oxidação de um grande número de substâncias poluentes. O processo de degradação pode ocorrer por oxidações diretas e/ou indiretas, reduções e separações de fase. Esses processos precisam uma temperatura mais baixa

em comparação aos processos não eletroquímicos. Assim utilizando essa abordagem, os parâmetros operacionais podem ser concebidos para minimizar as perdas de energia.

Similarmente, os elétrons gerados durante o processo eletroquímico são considerados relativamente reagentes limpos e eficazes. Um processo eletroquímico é geralmente barato e simples, porém, mais pesquisas são necessárias para que esta metodologia possa ser mais eficaz na remediação da poluição causada por poluentes emergentes. Maior eficiência, rentabilidade e fácil automação tornam os processos de oxidação eletroquímicos mais vantajosos quando comparados aos outros métodos (MALPASS et al., 2006). Nesses processos, a oxidação anódica é considerada mais atraente do que a de outras técnicas, no entanto, a eficácia do tratamento eletroquímico de águas residuais depende da natureza dos ânodos utilizados nos processos. Assim, a utilização de eletrodo de ADE é preferível para o presente estudo.

1.3.3.1 Eletrodos do tipo Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE)

Os eletrodos do tipo Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE - do inglês DSA[®]) foram desenvolvidos na década de 1960, de modo que têm sido extensivamente usados na indústria de cloro e álcalis nas últimas quatro décadas (TRASATTI, 2000). O ADE tem encontrado aplicações difundidas em muitas outras áreas, como a evolução de oxigênio, proteção catódica contra a corrosão e na indústria de acabamento em metais.

Um eletrodo do tipo ADE é constituído por um suporte de metal inerte revestido com óxidos de metais nobres, como RuO_2 e IrO_2 . Em meio industrial, os óxidos mais usados são formados por misturas de RuO_2 e TiO_2 ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$), na qual o RuO_2 atua como catalisador e o TiO_2 fornece estabilidade mecânica. De Nora Brasil Ltda. produz dois eletrodos de composições $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ e $45\text{IrO}_2/55\text{Ta}_2\text{O}_5$, tradicionalmente utilizados na indústria cloro-álcali e para a produção de gás especial. Entretanto, para aumentar a vida útil dos eletrodos ADE, outros óxidos de metais como SnO_2 e Sb_2O_5 , são adicionados em diferentes concentrações.

Os eletrodos ADE, principalmente sob a forma de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, são utilizados para a oxidação eletroquímica devido aos seus revestimentos relativamente finos, que proporcionam uma seletividade catalítica de alta potência e alta resistência mecânica. O eletrodo é geralmente preparado pela decomposição térmica de sais do precursor, que são depositados sobre um

material de suporte inerte, como o titânio, devido ao seu custo relativamente baixo. A forte adesão da mistura de óxido de metal é para suportar a formação de uma camada de TiO_2 a partir do metal Ti. Nesses eletrodos, a oxidação pode ocorrer por uma troca eletrônica direta entre o contaminante e a superfície do eletrodo. A oxidação indireta ocorre devido à geração in situ de espécies eletrocatalíticas de alto poder de oxidação, tais como H_2O_2 , O_3 e Cl_2 . Além disso, a utilização de ADE com uma superfície fotoativa pode permitir a realização de fotocatalise heterogênea.

Alguns estudos têm sido realizados para a degradação eletroquímica de TeC, como já citado na literatura (BELKHEIRI et al., 2011; LIU et al., 2009; MIYATA et al., 2011; WU et al., 2012; ZHANG et al., 2009). O estudo de águas residuais farmacêuticas reais por oxidação eletroquímica é mais difícil devido à presença de uma mistura complexa de compostos, incluindo os íons como NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- . Apesar do potencial de aplicação de tratamentos eletroquímicos, a maioria dos estudos relacionados sua aplicação para o tratamento de águas contaminadas por produtos farmacêuticos tem sido publicada ao longo dos últimos seis anos.

Recentemente, a oxidação eletroquímica de uma grande variedade de compostos orgânicos tem sido realizada utilizando eletrodos do tipo ADE. Entre os compostos orgânicos, tem-se o Etinilestradiol (VIEIRA et al., 2013), ácido cianúrico, atrazina (MALPASS et al., 2013), lixiviados de aterros (TURRO et al., 2011) e fenóis (BRITTO-COSTA; RUOTOLO, 2012; SANTOS et al., 2011). De acordo com a literatura (COSTA et al., 2010; MIWA et al., 2006; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; ROSSI et al., 2008; RAJKUMAR et al., 2005), geralmente existem duas principais abordagens para a oxidação eletroquímica de contaminantes orgânicos.

(i) Os ânodos ativos levam à oxidação seletiva dos contaminantes orgânicos que se transformam em compostos biodegradáveis como apresenta na Figura 1.4. Exemplos de ânodos ativos são Pt, IrO_2 e RuO_2 . Mediadores da oxidação podem ser pares de redox metálico, tais como Ag (II), Ce (IV), Co (III), Fe(III) e Mn (III), ou produtos químicos que são fortes oxidantes, tais como cloro ativo, ozônio, peróxido de hidrogênio, persulfato, entre outros. A oxidação indireta depende fortemente da taxa de difusão de oxidantes secundários em solução, temperatura e pH. Normalmente, este tipo de sistema é utilizado para evitar a contaminação do eletrodo;

Figura 1.4 – Esquema do mecanismo da oxidação anódica de compostos orgânicos: (a) a formação de radical hidroxila $\bullet\text{OH}$, (b) a evolução de oxigênio através da oxidação eletroquímica de radicais hidroxila, (c) a formação do óxido de metal mais elevado, (d) a evolução de oxigênio pela decomposição química do óxido de metal mais elevado, (e) combustão eletroquímica do composto orgânico, por radicais hidroxila, (f) conversão eletroquímica do composto orgânico, pelo maior óxido de metal (MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006).

(ii) No caso de ânodos “não ativos”, há um processo de degradação não seletiva de orgânicos por meio de $\bullet\text{OH}$ fisicamente adsorvidos, que mineraliza completamente os poluentes orgânicos em CO_2 e H_2O . Esses eletrodos apresentam uma alta sobrepotencial para a reação de desprendimento de O_2 . Exemplos de ânodos “não ativos” são: PbO_2 , SnO_2 e DDB (diamante dopado com boro). A eficiência de ânodos “não ativos” depende de alguns fatores, ou seja, a atividade do eletrodo, a taxa de difusão catalítica dos orgânicos para locais ativos de ânodo e a corrente aplicada durante o tratamento.

A atividade eletroquímica está relacionada à sobretensão para a evolução de O_2 e reatividade química de $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$. Em eletrodos ativos há inicialmente a formação de radicais hidroxila adsorvidos sob a superfície em presença de água.

O radical hidroxila produzido a partir da descarga da água está envolvido no processo de oxidação. A reatividade da $M(\bullet\text{OH})$ é dependente da natureza do material do eletrodo.

Em eletrodos "ativos", um óxido superior (MO_{x+1}) pode ser formado na superfície dos ânodos ativos devido a forte interação entre o óxido e o radical hidroxila adsorvidos (reação 1.2). Neste mecanismo ocorre a transferência de oxigênio do radical hidroxila para o óxido metálico. O par redox $\text{MO}_x/\text{MO}_{x+1}$ formado é muito mais seletivo (conhecido por "oxigênio ativo"), atuando como um mediador na oxidação seletiva de compostos orgânicos, além de competir com a reação de evolução do oxigênio através da decomposição química das óxido superior (eq. 1.3 e 1.4).

Em eletrodos "não ativos", a formação de um óxido superior está excluída, e o radical $\bullet\text{OH}$ interage fracamente com o ânodo, permitindo a oxidação direta de compostos orgânicos com a $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$ para dar os produtos de reação totalmente oxidados, tais como CO_2 e H_2O , como se verifica a seguir:

No entanto, durante os dois mecanismos, a reação de desprendimento de oxigênio pode ocorrer ao ser reduzida a eficiência de oxidação como mostrado pela equação 1.4 e 1.6.

De acordo com esse mecanismo, ânodos com baixo sobre potencial de desprendimento de oxigênio, têm um comportamento "ativo", permitindo a oxidação parcial de compostos orgânicos. Esses ânodos são considerados bons catalisadores para a reação de desprendimento de oxigênio, enquanto que os ânodos com elevado sobre potencial de evolução de oxigênio têm um comportamento "não ativo", o que favorece a oxidação completa dos produtos orgânicos em CO_2 (Figura 1.4). Muitos estudos têm avaliado características bastante vantajosas em relação à utilização do ADE para a oxidação dos poluentes orgânicos (Tabela 1.1).

Tabela 1.1 – Poder de oxidação de vários ânodos “ativos” e “não ativos” em processo de oxidação eletroquímica

Eletrodo	E _{oxidação} (V)	Sobrepotencial de desprendimento de O ₂ (V)	Adsorção de M-•OH	Capacidade oxidante do ânodo
RuO ₂ -TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1,4 – 1,7	0,18		BAIXA
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	1,5 – 1,8	0,25
Ti/Pt	1,7 – 1,9	0,30		
Ti/PbO ₂	1,8 – 2,0	0,50		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9 – 2,2	0,70	FRACA	ALTA
p-Si/BDD	2,2 – 2,6	1,00		

É importante destacar que a presença de diferentes íons inorgânicos no meio reacional, como CO₃²⁻/HCO₃⁻, SO₄²⁻, H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻, podem interferir no processo de degradação eletroquímico e eletroquímico foto-assistido. Os íons inorgânicos como cloreto, sulfato e fosfato podem converter para os espécies ativos de cloro ativo, persulfato (S₂O₈²⁻) e perfosfato (P₂O₈⁴⁻), respectivamente, que tem um papel importante durante o tratamento eletroquímico (PANIZZA; CERISOLA, 2009). A presença de cloreto na mistura salina podem reduzir significativamente os efeitos adversos de outros ânions, tais como os íons de CO₃²⁻ e HCO₃⁻ (CHEN, 2004). A presença de SO₄²⁻ nesse meio pode interferir a produção de espécies de cloro ativo (cloro/hipoclorito), diminuindo a eficiência do processo (CHIANG et al., 1995).

De acordo com literatura, esses ânodos são muito ativos para a evolução de Cl_2 durante a oxidação mediada, na presença de cloreto no meio. A degradação eletroquímica na presença de cloreto de sódio ($>3 \text{ g L}^{-1}$) resulta em um aumento na condutividade de eletrólito, além de um eficiente processo de degradação. No entanto, a utilização de NaCl como eletrólito suporte não é recomendada em razão da possível formação de compostos orgânicos tóxicos (às vezes ainda mais tóxicos do que o poluente inicial).

As espécies oxidantes produzidas têm uma vida mais longa e podem difundir-se para as zonas de distância dos eletrodos e continuarem a oxidar as moléculas orgânicas no seio de solução. De fato, a transferência de oxigênio para as moléculas orgânicas pode ser atingida tanto na superfície do eletrodo, por meio de espécies oxiclora adsorvidas (tais como cloro e radicais oxiclora) ou no seio da solução, por meio de oxidantes de longa vida (tais como cloro, ácido hipocloroso, ou hipoclorito), produzidas anodicamente, através da oxidação de íons cloreto, de acordo com as seguintes reações:

Há três tipos de reações de espécies oxidantes com os compostos orgânicos que podem ser descritas: (i) as reações de oxidação, (ii) as reações de adição a ligações insaturadas e (iii) as reações de substituição (DEBORDE; VON GUNTEN, 2008)

De acordo com Bonfatti et al. (2000), as espécies de oxiclora são intermediárias em reações de desprendimento de cloro, em vez de radicais hidroxila. A presença de íons cloreto parece inibir a reação de evolução de oxigênio, causando um aumento no potencial do ânodo e, portanto, uma maior reatividade de espécies de oxiclora adsorvido a superfície de eletrodo. Eles observaram ainda que a oxidação de compostos orgânicos, na presença de íons cloreto, depende principalmente da concentração de cloro, da temperatura da solução e do pH, e substancialmente à natureza da superfície do eletrodo.

1.3.4 Degradação eletroquímica foto-assistida

A fotocatalise heterogênea é uma ferramenta para o tratamento de poluentes, que se baseia na oxidação de um poluente orgânico na superfície de um catalisador semiconductor, especialmente o TiO_2 em sua forma anatase. A degradação eletroquímica foto-assistida é caracterizada pelo efeito de sinergia, o que faz com que seja comparativamente mais eficiente. A maior eficiência do processo é devido o fato que a degradação é a soma das degradações fotocatalítica e eletroquímica (CHATTERJEE; DASGUPTA, 2005).

O método eletroquímico foto-assistido consiste basicamente na percolação da solução a ser tratada através de um reator eletrolítico em que a solução ou o ânodo permanece sob a incidência de luz. A eficiência desse processo de degradação depende de alguns fatores que são a concentração de TiO_2 , a intensidade de iluminação, a concentração de poluentes orgânicos, a temperatura o pH e o tipo de íons na solução. Nesse processo, um semiconductor geralmente, o TiO_2 na forma anatase, é irradiado ($\lambda < 380 \text{ nm}$) por luz UV, levando à formação de um par lacuna(h^+_{BV}) e um elétron (e^-) como se esquematiza na equação 1.14 (PELEGRINI et al., 2001).

Durante o processo, quando um semiconductor fotoativo é submetido à radiação com energia suficiente para superar sua energia de *gap*, ocorre a formação do par elétrons/lacunas por meio da promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Durante o processo, as lacunas (h^+_{BV}) são produzidas que atuam como poderoso agente oxidante (Figura 1.5). Elas reagem com os íons hidroxilas em solução para formar radicais $\bullet\text{OH}$, que subsequentemente oxidam as espécies orgânicas em solução.

Espécies orgânicas podem ser oxidadas diretamente, quer pela lacuna ou pelo radical hidroxila, formado a partir da reação entre a lacuna (fotogerada) e água adsorvida. A maior eficiência da degradação surge do elétron fotogerado pela aplicação de polarização anódica externa, e também pela geração de várias espécies químicas, por exemplo, as espécies orgânicas reativas (ROS) e os íons superóxido formados durante o processo fotoquímico ($\text{HO}_2^\bullet$, $\text{O}_2^{\bullet-}$), que produzem mais radicais $\bullet\text{OH}$ (CATANHO et al., 2006a; MALPASS et al., 2010;

Figura 1.5 – O mecanismo simplificado para a fotoativação de um catalisador de semicondutores (Adotado de CHATTERJEE; DASGUPTA, 2005). BC (banda de condução), BV (banda de valência).

PELEGRINI et al., 2000; PELEGRINI et al., 2001). O radical $\cdot\text{OH}$ pode ser produzido a partir de elétrons foto injetados, uma vez que os elétrons podem reduzir moléculas de O_2 a radicais $\text{O}_2^{\cdot-}$ e $\text{HO}_2^{\cdot}$ (eq. 1.16 e 1.17),

os quais originam H_2O_2 (eq. 1.18) que por sua vez, origina radicais $\text{HO}^{\cdot}$ (eq. 1.19).

A maior perda na eficiência da fotocatalise é devido à recombinação de elétrons promovidos para a banda de valência com as lacunas que não reagiram ou com os radicais hidroxilas adsorvidos.

Os semicondutores podem agir como sensibilizadores para os processos redoxes em razão de sua estrutura eletrônica, que é caracterizada por uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia. Exemplos de algumas semicondutores são TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS e ZnS . O TiO_2 na forma de anátase é um material semicondutor amplamente utilizado em fotocatalise para a oxidação induzida pela luz de poluentes orgânicos. O TiO_2 existe em três formas cristalinas, ou seja, rútilo, anátase e brookite. Entre estes, anátase tende a ser a forma mais estável para as baixas temperaturas ($<700^\circ\text{C}$) e possui a foto-atividade mais elevada. Entretanto, o semicondutor TiO_2 é utilizado por causa de muitas vantagens, tais como baixo custo, baixa toxicidade e uma abertura de 3,2 eV, o que resulta numa boa estabilidade e evita a fotocorrosão de banda larga (HOFFMANN et al., 1995; SHAN et al., 2010).

De acordo com Chen et al. (2013), durante o processo de eletrólise com luz UV na presença de NaCl, radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e radicais de cloro ($\text{Cl}\bullet$) é produzido. Os radicais $\bullet\text{OH}$ e $\text{Cl}\bullet$ são oxidantes mais reativos do que o HOCl. As espécies de cloro (HOCl, ClO^- e Cl_2) oxidam os compostos orgânicos perto do ânodo e no seio de solução. Durante o processo eletroquímico foto-assistido, o HOCl é reduzido a íon cloreto após a oxidação de compostos orgânicos, agindo assim como reagente. O HOCl tem um maior potencial redox ($E_0 = 1,5 \text{ V}$) do que Cl_2 e OCl^- ($E_0 = 1,36 \text{ V}$ e $0,89 \text{ V}$). A Tabela 1.2 mostra o potencial padrão para alguns dos oxidantes comum presentes no meio reacional.

O Cl_2 é hidrolisado para HOCl em intervalo de pH 4 – 7, enquanto que em pH maior que 7,5, o HOCl se rapidamente dissocia em OCl^- . No entanto, em fotólise com UV (254), os íon hipoclorito OCl^- podem gerar os radicais livres como $\bullet\text{OH}$ e $\text{Cl}\bullet$, de acordo com as seguintes equações.

Durante o processo de fotooxidação, o radical hidroxila pode agir como um limpador, esgotando os cloros (BUXTON; SUBHANI, 1972a; BUXTON; SUBHANI, 1972b).

Tabela 1.2 - Potencial padrão para oxidantes comuns (em Volts)

Espécies Oxidantes	E/V
SO_4^{2-}	0,17
Cl_2	1,36
ClO_2	1,92
H_2O_2	1,72
HOCl	1,49
ClO^-	0,90
HSO_3^-	1,44
$\bullet\text{OH}$	2,80

Há algumas vantagens na degradação eletroquímica foto-assistida quando se utiliza um ânodo de ADE. Utilizando esse processo, as propriedades eletroquímicas e eletroquímico foto-assistidas podem ser moduladas pela utilização de uma mistura de óxido, de forma que o custo de produção de eléctrodo também pode ser reduzido. Durante o processo, a fotoativação de espécie altamente reativa na superfície do eléctrodo, aumenta-se a eficiência do processo. Além disso, a eliminação de semicondutores homogêneos no final do tratamento fotocatalítico é um problema, que pode se exceder pela utilização do revestimento de óxido.

1.3.5 Processo Fenton

Na década de 1890, Henry John Horstman Fenton desenvolveu o reagente de Fenton, uma solução de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos, apresentando propriedades oxidantes fortes (FENTON, 1894). A oxidação de Fenton pode ocorrer em sistemas homogêneos ou heterogêneos, embora o sistema homogêneo tenha sido, até agora, o mais utilizado. Todos os estudos relativos à aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton para a degradação de fármacos se utilizam do sistema de reação homogênea.

Na oxidação homogênea o reagente de Fenton é constituído por uma solução de peróxido de hidrogênio e um catalisador de sal de ferro (íons ferrosos ou férricos) em meio ácido. A partir deste reagente, os radicais hidroxila são formados por meio de um mecanismo radicalar. Os radicais hidroxila produzidos atuam como agentes oxidantes potentes, apresentando um potencial de oxidação de 2,8 V, maior do que o ozônio e o peróxido de hidrogênio.

O processo Fenton é simples, flexível e facilmente aplicável, podendo ser implantado em sistemas de tratamento de poluentes. Ademais, o ferro e o peróxido de hidrogênio utilizados nos sistemas oxidativos são atóxicos, e o ferro ainda é considerado abundante. Entretanto, existem alguns inconvenientes relacionados ao processo, que são a produção de lamas de resíduos de ferro (ELMOLLA ; CHAUDHURI, 2009) e o custo relativamente elevado. Além disso, o processo precisa mais cuidados para o armazenamento e transporte de H₂O₂

O processo Fenton ainda consome os reagentes necessários para acidificar o pH inicial do meio reacional a aproximadamente pH entre 2,7-4,0, contando ainda que os efluentes do processo precisam ser neutralizados antes da eliminação dos resíduos. Além disso, o processo produz complexos de Fe³⁺ com o ácido carboxílico gerado durante a reação, o que reduz a eficiência do processo de mineralização.

De acordo com Bigda (1995), há quatro etapas no processo de oxidação de Fenton, que são: a) o ajuste do pH, b) a reação de oxidação, c) a neutralização e coagulação e d) a precipitação. O processo torna-se mais eficiente quando a oxidação é acoplada à coagulação de cátions ferroso/férrico metálico, atuando assim como um catalisador (ABO-FARHA, 2010). A eficiência relativa das etapas de oxidação e coagulação depende primariamente da proporção H₂O₂/Fe²⁺ (NEYENS; BAEYENS, 2003). A oxidação química é predominante em altas taxas de H₂O₂/Fe²⁺, enquanto que a coagulação química predomina em taxas baixas de H₂O₂/Fe²⁺ (DENG; ENGLEHARDT, 2006). Existem quatro mecanismos através dos quais os radicais •OH podem reagir com compostos orgânicos, que são: adição eletrofílica de •OH, abstração de átomo de hidrogênio, transferência eletrônica e combinação radicalar (reações radical-radical).

Os radicais $R^\bullet$, $R\text{OO}^\bullet$ e $R\text{-O}^\bullet$ podem reagir com os íons de ferro formando pares ou não, dando origem a moléculas relativamente estáveis. Os intermediários orgânicos produzidos podem continuar a reagir com os radicais hidroxila e o O_2 , conduzindo a uma maior decomposição e mineralização até CO_2 e água (LUCAS; PERES, 2006; PIGNATELLO et al., 2006).

O processo envolve uma série de reações cíclicas, das quais as sete reações mais importantes são as que utilizam Fe^{2+} ou Fe^{3+} como um catalisador para a decomposição de H_2O_2 . Os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} são regenerados ao seu estado original no final das reações cíclicas, de acordo com o seguinte conjunto de reações em cadeia via radicais livres (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2009; LUCAS; PERES, 2006).

A eficiência do processo é afetada pelo pH, temperatura, catalisadores, peróxido de hidrogênio e concentração inicial do composto a ser oxidado. O valor do pH, especificamente, desempenha um papel importante durante a oxidação dos poluentes no processo Fenton. O peróxido de hidrogênio utilizado durante o processo é mais estável mediante um pH baixo devido à formação de íons oxônio que melhoram a sua estabilidade e reduzem sua reatividade com os íons ferrosos. O pH ótimo para o processo de Fenton se encontra no intervalo de $\sim 2,7\text{-}4,0$, sendo que o $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ é a espécie de ferro predominante em solução (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2009).

Em valores de pH inferiores ao intervalo ótimo, ocorre uma diminuição do processo de oxidação. Essa diminuição pode ser devida ao efeito de eliminação de íons de H^+ , uma reação mais lenta do $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ com H_2O_2 , ou em razão da reação entre o Fe^{3+} e H_2O_2 , o que leva a uma redução da eficiência do processo (LUCAS; PERES, 2006). Em um valor de pH superior a 5,0, o processo de oxidação é reduzido por causa da decomposição de H_2O_2 em água e oxigênio (PUPO

NOGUEIRA, 2000). Por fim, em um valor de pH acima de 5,0, o catalisador de ferro é desativado pela formação de óxi-hidróxido como hidróxido férrico (WANG, 2008).

Normalmente o aumento de temperatura afeta positivamente os processos Fenton e foto-Fenton, devido ao aumento de energia cinética e, conseqüentemente, ao aumento na velocidade de reação. No entanto, também é possível que ocorra a aceleração do processo de decomposição de peróxido de hidrogênio (eq. 1.37), reduzindo a quantidade de peróxido disponível para a reação.

A eficiência do processo pode ser reduzida na presença de um excesso de peróxido de hidrogênio (BAXENDALE; WILSON, 1957; PIGNATELLO, 1992), devido à recombinação dos radicais hidroxilas, a reação entre eles e o próprio peróxido de hidrogênio, de acordo com as equações a seguir.

É importante destacar que a eficiência do processo Fenton pode ser afetada devido à presença de íons inorgânicos como Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ no meio reacional. Esses íons podem interferir no mecanismo reacional do sistema de Fenton, diminuindo a eficiência do processo. Geralmente os íons cloreto tem um efeito negativo sobre a eficiência dos processos Fenton. Na presença de Cl^- em solução aquosa, os íons de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ podem formar complexas com o cloreto, segundo as equações (1.41 – 1.45). Além disso, os radicais de cloro competem com o radical hidroxila pelo composto orgânico, ou seja, o processo que inibe a oxidação (ŠIMA; MAKÁŇOVÁ, 1997; DE LAAT et al., 2004; DE LAAT; LE, 2006; KIWI et al., 2000; PIGNATELLO et al., 2006).

Além de íons cloro, a presença de outros íons na solução, por exemplo, SO_4^{2-} e H_2PO_4^- podem produzir vários radicais, dentre eles, os radicais sulfato ($\text{SO}_4\cdot$) e dihidrofosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4\cdot$) representam os radicais predominantes em solução ácida (pH <3). Ambos os radicais $\text{SO}_4\cdot$ e $\text{H}_2\text{PO}_4\cdot$ são espécies oxidantes fortes. Os íons SO_4^{2-} podem ser submetidos a reações de complexos com íons férricos e ferrosos, como demonstram as equações seguintes (SIEDLECKA et al., 2007).

Durante o processo, a presença dos íons fosfato podem afetar a eficiência do processo. A forma desses íons presentes na solução é determinada pelo pH. Quando o pH ≤ 3 fosfato existe principalmente sob a forma de H_2PO_4^- , os mesmos também podem sofrer reações de complexos com íons ferrosos e férricos (eq. 1.49–1.50). Esses complexos podem retardar a reação de Fenton por conta da formação de menos radicais $\bullet\text{OH}$ e, subsequente a isso, a taxa de oxidação de poluentes é diminuída (DUTTA et al., 2003; SIEDLECKA et al., 2007).

De acordo com literatura, os íons HCO_3^- , CO_3^{2-} e NO_3^- não são conhecidos para formar complexos com o Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Por conseguinte, o principal mecanismo para o seu efeito inibidor sobre as taxas de oxidação de composto é a eliminação de $\bullet\text{OH}$ (GOMATHI DEVI et al., 2009; RIGA et al., 2007). As possíveis reações do carbonato de nitrato e os íons bicarbonato com radical hidroxila podem ser propostas como mostrado nas equações 1.51a 1.53.

1.3.6 Processo de foto-Fenton

O processo foto-Fenton, geralmente conhecido como um dos POAs é uma extensão do processo Fenton, e foi projetado para gerar radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). H. J. Fenton descreveu o processo foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) a mais de um século atrás. O processo de foto-Fenton utiliza uma combinação de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e os íons ferrosos (Fe^{2+}) na presença de irradiação de luz UV-VIS, com o comprimento de onda igual ou superior a 300 nm. O primeiro passo deste processo é o processo de Fenton, representado pela equação 1.51.

O estudo de Zepp et al., (1992) demonstrou que os íons $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, na forma predominante de Fe^{+2} em um intervalo de pH 2,8-3,5, desempenham um papel-chave quando o processo de Fenton escuro é foto-assistido por irradiação UV, conduzindo ao processo de foto-Fenton.

A intensidade e o comprimento de onda da fonte de luz utilizada também desempenham um papel importante no processo. A velocidade de degradação de poluentes orgânicos é significativamente maior quando a luz UV-VIS de 300 nm é adicionada à reação. Durante o processo de fotólise de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{3+}$, o Fe^{2+} é regenerado, o que leva a uma produção adicional de radicais hidroxila a partir da reação de Fenton. No processo de foto-Fenton, além de reações redoxes, ocorre a formação de radicais hidroxila, segundo as equações a seguir:

A irradiação de luz UV-VIS, ainda induz à fotodegradação de alguns subprodutos de oxidação ou seus complexos com Fe^{3+} , o que promove a regeneração de Fe^{2+} , reduzindo assim a formação de resíduos de lama. Muitas reações fotoquímicas distintas são possíveis em sistemas de foto-Fenton. Diversos aspectos como o espectro de emissão da fonte de luz, a concentração e

absorbância das espécies foto-ativas e a eficiência quântica afetam a eficiência do processo de foto-Fenton.

Outro efeito que deve ser considerado é a influência de algumas espécies orgânicas sobre a reatividade do ferro e, conseqüentemente, sobre a eficiência de tratamento. Tal como indicado por Chen e Pignatello (1997), as quinonas atuam como fotocatalisadores na presença de Fe^{3+} e H_2O_2 , podendo causar uma redução ainda acima dos comprimentos de onda onde Fe^{3+} e H_2O_2 não são fotolizados, e assim possibilitando o aumento da taxa de degradação do composto. As quinonas são frequentemente encontradas como intermediários durante a degradação de compostos orgânicos aromáticos no processo foto-Fenton.

A reação de foto-Fenton apresenta várias vantagens operacionais e ambientais. O processo foto-Fenton requer apenas pequenas quantidades de sal e de ferro e no final da reação, se necessário, o Fe^{3+} residual pode ser precipitado como hidróxido de ferro através do aumento do pH. Qualquer peróxido de hidrogênio residual irá decompor-se espontaneamente em água e oxigênio molecular sendo, portanto, considerado como um reagente "limpo". Essas características tornam o processo de foto-Fenton em uma alternativa eficiente para a degradação de produtos farmacêuticos (NOGUEIRA et al., 2007).

Há várias classes de compostos orgânicos que são suscetíveis à degradação através da reação de foto-Fenton. Vários estudos têm sido realizados usando o processo foto-Fenton na degradação de produtos farmacêuticos (BAUTITZ; IVONETE ROSSI; NOGUEIRA, 2010; ELMOLLA; CHAUDHURI, 2009; MÉNDEZ-ARRIAGA et al., 2010; PÉREZ-ESTRADA et al., 2005; PÉREZ-MOYA et al., 2010; SUN et al., 2009; TROVÓ et al., 2008, 2011).

Em geral, a presença de luz UV-VIS, o processo de Fenton (foto-Fenton) parece melhorar o desempenho do tratamento. Contudo, a reação foto-Fenton é geralmente inaplicável em águas residuais com alto teor de matéria orgânica (altas concentrações de Demanda Química de Oxigênio (DQO)), pois a turbidez impede a penetração da radiação UV).

A presença de espécies inorgânicas em solução também afeta a eficiência do processo de foto-Fenton. Por exemplo, o radical de cloro age como um sequestrante do radicais hidroxila, gerando os radicais de cloro menos reativos, como $\text{Cl}^\bullet$, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (DE LAAT; LE, 2006; KIWI et al., 2000; MACIEL et al., 2004a).

O efeito negativo do Cl^- na eficiência do processo foto-Fenton está relacionado com a formação de complexos de cloro com ferro, concomitante à inibição da formação dos complexos de ferro (III)- hidro peróxido, que são as espécies reativas no processo de foto-Fenton. No entanto, $\text{Cl}^\bullet$ e $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ são oxidantes fortes $\text{Cl}^\bullet$ ($E^0 = 2,41 \text{ V}$), $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ($E^0 = 2,09 \text{ V}$), e também podem oxidar compostos orgânicos, de modo que a taxa de mineralização não seria reduzida drasticamente. Entretanto, os íons cloreto aumentam o consumo do peróxido de hidrogênio necessário para a mesma taxa de mineralização.

Durante a reação foto-Fenton na presença de íons Cl^- , o Fe^{3+} forma complexos que são submetidos à redução térmica ou fotoquímica para Fe^{2+} . Na presença de cloreto, o Fe^{3+} forma complexos com ligantes uni-dentados que, pela absorção de fótons, produzem espécies complexadas ou não complexadas de Fe^{2+} dificultando o processo, como mostrado abaixo (Eq. 1.57 a 1.58).

O sequestro de $^\bullet\text{OH}$ por radicais de cloro também é dependente do pH. No entanto, esse processo é relativamente ineficaz, de modo que a formação fotoquímica de $^\bullet\text{OH}$ deve predominar. No início da reação de foto-Fenton, quando o pH é de 3,0, a concentração de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ excede a de FeCl^{2+} ou FeCl_2 , mesmo na presença de concentração relativamente elevada de íons cloreto. No entanto, quando o processo avança devido à degradação parcial do material orgânico, o pH do meio declina para um pH de 2,0, em que a fotólise de FeCl^{2+} domina sobre a fotólise de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, e os íons cloreto convertem eficientemente qualquer $^\bullet\text{OH}$ formado no sistema na radical menos reativo $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (DE LAAT; LE, 2006; KIWI et al., 2000; MACIEL et al., 2004a).

1.4 Estudos existentes no tratamento de cloridrato de tetraciclina

Zhang et al. (2009) estudaram a degradação eletroquímica de TeC utilizando $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ como ânodo, uma densidade de corrente de $47,6 \text{ mA cm}^{-2}$ e, após 60 minutos de tempo do processo de eletrólise, os valores de pH de 3,9 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 como eletrólito de suporte. Por comparação, a oxidação eletroquímica (cloro tetraciclina, oxitetraciclina, tetraciclina e

doxiciclina) promoveu a remoção de TeC a partir de 100 mg L⁻¹ a 0,6 mg L⁻¹, em solução aquosa e densidade de corrente de 1500 mA após 6 horas de tempo de eletrólise, utilizando Ti/IrO₂ como ânodo (MIYATA et al., 2011).

Um mesmo tratamento eletroquímico realizado favoreceu a redução de oxitetraciclina em águas residuais de gado com 100-0,07 mg L⁻¹ após 6 horas de tratamento. Wu et al. (2012) realizaram a degradação da tetraciclina pelo processo eletroquímico utilizando cátodos de carbono-felt e ADE (Ti/RuO₂-IrO₂) ânodo. Os resultados mostraram que ao se utilizar a corrente de 1000 mA, 95% de TeC foi removido após 20 min, para todas as diferentes concentrações iniciais de TeC variando entre 100 a 300 mg L⁻¹.

O processo fotoeletrolítico foi utilizado por Bai et al. (2010) para remover 30 mg.L⁻¹ de antibióticos de tetraciclina (cloro tetraciclina, oxitetraciclina e tetraciclina). Nesses estudos observou-se que a remoção alcançada foi de 95% após 180 minutos de tratamento, com aplicação de potencial externo de 3,0 V sob radiação UV e a um pH neutro. Os resultados indicaram que o tratamento foto-eletrolítico de tetraciclina a 10 mg L⁻¹, promoveu uma remoção de 80% em solução aquosa, durante 3 horas a 0,5 V e a 254 nm de radiação UV .

O processo de fotocatalise por TiO₂ foi investigado para a remoção da tetraciclina por Addamo et al. (2005). Os resultados experimentais mostraram que a conversão completa de 50 mg L⁻¹ da tetraciclina foi alcançada em duas horas de tratamento com TiO₂/hv, 400 mg L⁻¹ de um catalisador e uma lâmpada de mercúrio de média pressão de 125 W, com fluxo de fótons de 8,5 mW cm⁻² a 40 °C. Aproximadamente 90% da COT foi removida em 6 h de tratamento. Por outro lado, a fotólise direta foi muito menos eficaz na conversão e mineralização.

Zhu et al. (2013) estudaram a degradação fotocatalítica de TeC em solução aquosa por TiO₂ (P25) e sob irradiação UV. Os resultados experimentais mostraram que 95% de TeC e 60% de COT foram eliminados após 60 minutos de irradiação, e o NH₄⁺ iônico foi encontrado como sendo um dos produtos finais. Os ensaios de bioluminescência mostraram que a toxicidade da solução de TeC atingiu o máximo após a irradiação de 20 minutos e, em seguida, diminuiu gradualmente. As radiações UV (365 nm) também foram investigadas para a degradação da tetraciclina, oxitetraciclina e cloro tetraciclina, sendo alcançadas remoções de 75, 90 e 50%, respectivamente, (JIAO et al., 2008, 2008a; CHEN et al., 2012). Apesar dessa maior degradação de TeC, uma taxa de

mineralização mais baixa (14-15% de COT) pode ser atingida, dependendo dos tipos de antibióticos tetraciclina testados e das condições experimentais utilizadas. A baixa da remoção de carbono orgânico total indica a presença de compostos intermediários que podem ser mais tóxicos do que o original (JIAO et al., 2008,2008b).

A técnica de ozonização foi utilizada por Li et al. (2008) para remover a oxitetraciclina e o cloro tetraciclina a partir da água e de águas residuais de gado, respectivamente. Os resultados indicaram que a remoção de 100% de oxitetraciclina foi alcançada utilizando-se 11 mg L⁻¹ de ozônio após 20 min de tratamento, enquanto que 30% de cloro tetraciclina foi removida dos efluentes animais após 40 min e 70,000 g L⁻¹ de ozônio.

Outro processo de oxidação avançada amplamente empregado é o processo Fenton. A tetraciclina é removida utilizando o processo de foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂). Os resultados obtidos por Bautitz e Nogueira, (2007) indicaram que a taxa de degradação de 100% de TeC foi obtida em 0,14 J cm⁻² (1,5 min a irradiação), utilizando 3,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂ e 0,2 mmol L⁻¹ de FeO_x. A TeC foi removida a partir de diferentes fontes de água, como da estação de tratamento de efluentes de águas residuais e a água deionizada sob irradiações solares.

Liu et al. (2013) investigaram a degradação da TeC em um sistema de eletro foto-Fenton. A degradação foi realizada em um recipiente de Pyrex (0,05L) com um sistema de dois eletrodos, um cátodo de grafite - Fe₃O₄ e um ânodo fios de platina (1,0 cm², 99,99%, China). A solução do ensaio de TeC foi a de 20 mg L⁻¹, com Na₂SO₄ (10 g L⁻¹) como eletrólito. O pH inicial da solução foi ajustado para 7,0, e a solução foi agitada magneticamente à temperatura ambiente durante toda a reação. A taxa de degradação foi gradualmente favorecida com o aumento da densidade de corrente aplicada, e quando a densidade de corrente atingiu 70 mA cm⁻², a tetraciclina foi 100% degradada em um tempo de 150 min.

1.5 Mistura de sais contidos na composição de urina artificial

A urina artificial é composta por diferentes sais que produzem diferentes íons, podendo afetar a eficiência dos processos de degradação. Como já discutido anteriormente os eletrodos de ADE são ativos para degradação em meio de cloreto, sabendo que o antibiótico TeC administrado não é completamente metabolizado no organismo animal, sendo excretado pela

urina, que possui altas concentrações de diferentes sais como sulfato, fosfato e cloreto (capaz de atuar como um eletrólito de suporte). Nesse contexto, a mistura de sais presentes na composição de urina têm se mostrado um interessante meio para degradar TeC utilizando eletrodo de ADE.

Tendo em vista uma alternativa promissora de tratamento de TeC, esta tese apresenta a degradação eletroquímica de TeC (200 mg L^{-1}) tanto na mistura salina como também em NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para analisar a degradação desse composto no principal meio pelo qual é eliminado, a urina. Também será interessante estudar a viabilidade do processo Fenton e foto-Fenton na presença de mesma mistura salina, uma vez que este é o primeiro estudo na literatura sobre a degradação de antibiótico TeC, neste meio.

1.6 Objetivos

O objetivo do presente trabalho é analisar a viabilidade e eficiência dos processos eletroquímicos, eletroquímico foto-assistido, Fenton e foto-Fenton, para a remoção do antibiótico TeC em mistura de sais contidos na composição de urina artificial. A comparação dos resultados obtidos foi feita com a degradação da TeC em meio aquoso, contendo somente NaCl.

Os parâmetros que influenciam os processos Fenton e foto-Fenton foram analisados, como por exemplo, a concentração inicial de peróxido de hidrogênio e ferro. As amostras foram analisadas por diferentes técnicas analíticas, sendo a formação e o desaparecimento dos produtos de oxidação seguidos durante os diferentes processos através de cromatografia líquida de alta eficiência.

Capítulo 2

Experimental

2.1 Reagentes químicos

O cloridrato de tetraciclina ($C_{22}H_{24}N_2O_8.HCl$, 95%) e todos os sais utilizados para o preparo da urina artificial (Tabela 2.1) e sulfato de ferroso ($FeSO_4.7H_2O$) foram adquiridos da Sigma Aldrich. O ácido oxálico ($C_2H_2O_4$, Synth a.r.), o metanol (J.T. Baker, grau HPLC) e a acetonitrila (J.T. Baker, grau HPLC) foram utilizados sem purificação prévia.

Todas as soluções foram preparadas com água purificada (sistema Millipore 18,2 cm a 25°C). A salinidade foi mantida constante por meio do uso cloreto de sódio (99%) 0,1 mol L⁻¹. O pH da solução foi ajustado com soluções 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio (97,0%, Synth), peróxido de hidrogénio (30%) e H₂SO₄ (95-98%, Quemis a.r.), são de grau analítico. A composição de mistura salina correspondente ao da urina artificial selecionada está apresentada na Tabela 2.1. A urina artificial utilizada é composta por oito diferentes sais e componentes orgânicos, como a creatinina de 0,28 - 2,17 g L⁻¹ (BERYL et al., 2000) e a ureia 19 - 35 g L⁻¹ (SOLICH et al., 1989). No entanto, no presente estudo, a mistura salina com base na composição da urina artificial foi utilizado (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Concentrações dos diferentes sais presentes no meio de urina artificial adaptado de (LAUBE et al., 2001)

Sais	Concentrações (g L ⁻¹)
CaCl ₂ · 2H ₂ O	1,103
NaCl	2,925
Na ₂ SO ₄	2,25
KH ₂ PO ₄	1,40
KCl	1,60
NH ₄ Cl	1,00
Concentração total de cloreto	5,85

2.2 Sistemas experimentais

2.2.1 Reator eletroquímico

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de compartimento único do tipo filtro-prensa, utilizando volume de 0,5 L de uma solução aquosa contendo 200 mg L⁻¹ de TeC, que corresponde a 100 mg L⁻¹ de COT. Figura 2.1 mostra que a célula tipo filtro-prensa é composta por um eletrodo de ADE, de composição Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ e com uma área geométrica de 14 cm² (De Nora, Brasil), sendo este utilizado como eletrodo de trabalho. O cátodo utilizado foi uma placa de titânio (de mesma área). Os eletrodos foram colocados entre espaçadores de Viton e Teflon. Um contato elétrico entre a solução eletrolítica e o eletrodo de referência foi feito por meio de uma membrana de catiônico imersa numa solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Todos os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). O eletrodo de

Figura 2.1 – Foto da célula tipo filtro-prensa utilizada para as degradações do antibiótico TeC.

Figura 2.2 – O sistema eletroquímico para ensaios de degradação de TeC.

referência fez-se necessário para executar os experimentos de voltametria cíclica. Mostrou-se também interessante verificar o potencial do eletrodo de trabalho durante o tratamento galvanostática, pois esta é uma forma conveniente de monitorizar qualquer desgaste ou

envenenamento da superfície do eletrodo. Inicialmente, o eletrodo foi desgordurado com uma solução de álcool isopropílico e lavado com água em abundância antes de cada eletrólise. Posteriormente, o eletrodo foi ativado durante 15 min, utilizando H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} para remover qualquer tipo de impureza aderida à superfície do eletrodo. A limpeza do cátodo de Ti foi feita usando uma solução concentrada de ácido oxálico quente. Densidades de corrente apropriadas foram aplicadas na degradação, e alíquotas de 1,5 mL da solução foram retiradas em intervalos pré-determinados durante o experimento e extraídos utilizando-se cartucho Sep-Pak C18 Waters, sendo submetidas à análise por CLAE. Cada experimento foi realizado durante um período de tempo de 2 h. O sistema eletroquímico é mostrado na Figura 2.2. A solução foi colocada sob agitação por um agitador magnético. Todos os experimentos foram realizados a $25^\circ\text{C} \pm 1$, utilizando-se um banho termostático (modelo 521- 3D Nova Ética). No processo de eletro-oxidação, a corrente aplicada foi mantida constante ao longo do experimento e fornecida através de uma fonte (modelo MPL-3303 da Minipa). A vazão foi controlada através de uma bomba peristáltica (modelo 77601-10 de Masterflex). O fluxo da solução através da célula foi mantido constante a 460 mL min^{-1} através de uma bomba peristáltica.

2.2.2 Reator eletroquímico foto-assistido

A Figura 2.3 apresenta o sistema eletroquímico foto-assistido. A irradiação do ânodo foi feita com filamento de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (Osram) que emiti uma radiação do comprimento de onda do ultra violeta (200-400 nm) (CATANHO et al., 2006b). A distância entre a lâmpada e o eletrodo foi de 7 cm. O equipamento foi colocado em uma caixa de madeira fechada e equipada com um ventilador de exaustão para a remoção do calor produzido pela fonte de luz UV. Uma membrana de NAFION foi ligada com uma faixa embebida em solução de H_2SO_4 (MIWA et al., 2006). Para os ensaios eletroquímicos foto-assistidos, foi utilizado o mesmo ânodo de ADE presente no processo eletroquímico, porém, como cátodo foi utilizado uma tela de Ti. Os eletrodos foram montados entre espaçadores de viton e teflon de espessura variável, e uma janela de vidro de quartzo foi colocada entre o cátodo de malha de Ti e o último espaçador (Figura 2.4).

Figura 2.3 – Imagem fotográfica do reator eletroquímico foto-assistido utilizado nos ensaios em ADE.

Figura 2.4 – Células eletroquímicas de fluxo (a) visão expandida onde (1) chapa de aço externa com conexão porca e parafusos; (2) placa de Teflon; (3) espaçadores de Viton; (4) placa de vidro de quartzo; (5) malha de Ti como contra eléctrodo; (6) eléctrodo de trabalho ($\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$) - área exposta ao eletrólito: 14 cm^2 ; (7) suporte; (b) Vista montada da célula (MIWA et al., 2006).

2.2.3 Reator Fenton e foto-Fenton

Os experimentos de processos Fenton e foto-Fenton foram realizados em um reator de vidro encamisado com 8 cm de diâmetro interno e 20 cm de altura. Em cada experimento, os reatores foram preenchidos com 0,6 L de solução aquosa que correspondem a 200 mg L^{-1} de TeC, que em termos de carbono orgânico total é de 100 mg C L^{-1} . Nos experimentos de foto-Fenton, a mesma concentração inicial de TeC foi mantida.

Os experimentos foram feitos utilizando a concentração inicial de $[\text{Fe}^{2+}]_0$ variando entre $2,5\text{-}15 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ no intervalo de $50\text{-}150 \text{ mg L}^{-1}$. A temperatura foi mantida constante através da reciclagem da água de um banho termostático através do reator encamisado (Figura 2.5). O agitador magnético foi colocado na parte inferior do reator para homogeneizar a solução durante o experimento. O pH da solução foi ajustado para o valor desejado adicionando-se hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico e, em seguida, as quantidades pré-estabelecidas de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e peróxido de hidrogênio foram introduzidas à solução para promover a geração de radicais hidroxila. Antes de começar os experimentos de foto-Fenton, a lâmpada ficou ligada durante 10 minutos. A lâmpada UV foi apenas ligada quando o reator ficou completamente cheio com a solução. Após essa etapa, o Fe^{2+} foi adicionado ao meio de reação. Ao mesmo tempo, a adição de solução de peróxido de hidrogênio foi iniciada durante 2 horas, em intervalos de tempo regulares, em que o tempo foi anotado utilizando-se o cronômetro, assim que a lâmpada foi ligada.

No experimento foto-Fenton a solução foi iluminada com uma luz fluorescente germicida Philips (254 nm), que foi inserida no tubo de quartzo e posicionada no meio da solução. A intensidade da lâmpada UV a dois cm de distância é de $\approx 4,0 \text{ mW cm}^{-2}$. Durante os experimentos realizados, alíquotas de 10 mL foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, e uma gota de sulfito de sódio foi adicionada para interromper a reação, extraídos utilizando-se cartucho Sep-Pak C18 Waters, e analisadas por CLAE e COT.

A Figura 2.5 mostra o diagrama esquemático e a Figura 2.6 é imagem fotográfica do sistema Fenton e foto-Fenton.

Figura 2.5 – Representação esquemática do reator para o processo de Fenton.

Figura 2.6 – Imagem fotográfica do reator fotoquímico utilizado nos ensaios de processos Fenton e foto-Fenton.

2.3 Técnicas e parâmetros determinados

2.3.1 Medida de pH

O pH das alíquotas foi medido utilizando-se um pH metro de modelo 8010 de Qualxtron. Antes de cada medição de pH, o aparelho foi calibrado com soluções tampão de pH 4,00, pH 7,00 e pH 9,00.

2.3.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

As análises dos produtos de degradação foram realizadas utilizando CLAE (Shimadzu LC-10AD VP) com uma coluna de fase reversa (Coluna Ultra C18 Restek, 150 mm × 4,6 mm, tamanho da partícula: 5,0 μm , tamanho do poro: 100 $\text{\AA}$). A base para essa separação e distribuição diferencial dos analitos ocorreu entre duas fases: a estacionária e a fase móvel (LANÇAS, 2009). A fase móvel é constituída pela mistura de ácido oxálico 0,01 mol L⁻¹, metanol e aceto nitrila na proporção volumétrica de 65: 25: 10 v/v (BAUTITZ; NOGUEIRA, 2007). A vazão e a temperatura de forno foram mantidas constantes em 0,5 mL min⁻¹ e 40°C. Nessas condições, TeC apresentou um tempo de retenção de 6,02 min. A concentração de TeC foi monitorada utilizando-se um detector ultravioleta (SPD- 10A VP) em $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Antes da análise das alíquotas por CLAE, foi realizada uma extração em fase sólida (EFS). Trata-se de um método simples para extrair analitos a partir de uma solução aquosa. A fim de melhorar a recuperação e seletividade, a técnica é aplicada para a preparação da amostra antes da análise por CLAE.

Uma grande variedade de cartuchos está disponível a partir de diferentes fabricantes. Foram utilizados neste estudo cartuchos de Sep-Pak Classic C18 da Waters*. A preparação e o condicionamento do cartucho consistiu, em primeiro lugar, a 5 mL de metanol, passado através do cartucho, seguido por 5 mL de água. Depois do condicionamento, 1 mL de TeC foi aluída, seguido por aluição de 1 mL de metanol. A extração em fase sólida apresentou uma boa reprodutibilidade e recuperação de 75%.

2.3.3 Carbono orgânico total (COT)

Os valores de remoção de carbono orgânicos totais referentes às amostras das eletrólises

Foram obtidos utilizando-se um analisador de COT (mod. TOC- VCPH , Shimadzu), que funciona por meio da técnica de oxidação catalítica em alta temperatura (OCAT). A combustão da amostra é realizada sob o fluxo constante de oxigênio e o catalisador a temperatura de 650-900 °C. As alíquotas para a análise de COT foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados durante o processo de degradação. Nessa técnica, o COT é calculado através da diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico.

Para a avaliação do grau de mineralização foi utilizada a reação de remoção de COT. Tal reação é definida como se segue:

$$\text{Percentual de remoção de COT} = [(1 - \text{COT}_t) / \text{COT}_0] \times 100\% \quad (2.1)$$

onde COT_t e COT_0 são os valores de COT no tempo de reação t e 0, respectivamente.

2.3.4 Espectroscopia UV-vis

Para avaliar a oxidação de compostos orgânicos, a espectrometria da UV-VIS é uma técnica altamente recomendável. A técnica consiste em obter um espectro entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm, sendo estas relacionadas com a estrutura eletrônica das moléculas. As transições são do tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Estas transições são características de grupos e comprimentos de onda específicos (CHAPMAN, 1963).

A extensão da remoção de TeC foi determinada utilizando a espectroscopia UV-vis (comprimento do percurso um cm, aparelhos: MultiSpec 1501 Shimadzu) e monitorada através das bandas correspondentes aos cromóforos (276 e 360 nm).

2.3.5 Cromatografia líquida de alta eficiência e espectrometria de massas (CLAE/EM)

Os intermediários de degradação da TeC foram identificados por cromatografia líquida acoplado a um espectrômetro de massas. As análises por espectrometria de massas foram realizadas em um equipamento micro-TOF Quadripolo Q-II tempo-de-vôo (Bruker Daltonics), conectado a um cromatógrafo líquido (Shimadzu serie 20A) utilizando uma coluna analítica C18 (4,6 x 150 mm, 5 μm , Restek Technologies). A fase móvel foi um gradiente de acetonitrila e metanol, a uma vazão de 1,0 ml min⁻¹. O gradiente foi iniciado com 10% de acetonitrila/metanol

(50:50), (mantido por 5 min), seguida de um aumento linear de 10% para 100% acetonitrila/metanol em 50 min, sendo mantido os 100% por 2 min. Finalmente, o gradiente foi retornado ao condição inicial em 8 minutos. O volume de injeção foi de 20 μL . Sob estas condições, o tempo de retenção de TeC foi de 11,1 minutos. O analisador do espectrometria de massas foi operado em modo de ionização positiva de capilar 4500 V; taxa de aquisição 2 Hz; nebulizador 4 bar; fluxo de gás de secagem 8,0 L^{-1} ; temperatura do gás 200 $^{\circ}\text{C}$. Após a retirada de cada alíquota no processo Fenton e foto-Fenton, uma gota de solução de sulfito foi adicionada para interromper a reação. Depois da interrupção da reação as amostras extraídos utilizando-se teste em diferentes adsorventes como cartucho Sep-Pak C18 Waters, e em seguida, analisados por espectrometria de massas.

2.3.6 Voltametria cíclica (VC)

Voltametria cíclica é uma técnica útil para fornecer informações qualitativas sobre os processos que ocorrem na interface eletrodo/solução. A medição da corrente como uma função da variação de potencial pode fornecer informações valiosas sobre as reações que ocorrem na superfície de eletrodo. Além disso, a voltametria cíclica oferece a mais sensível caracterização in situ de materiais de óxido. No caso dos eletrodos de óxido utilizados neste estudo, os experimentos de voltametria foram realizadas na região onde não há possibilidade de modificação permanente da superfície do óxido (0,1-1,4 V vs. RNH). Assim, a técnica de VC é importante para a caracterização in situ de materiais de óxido e oferece informações qualitativas sobre os processos de transferência de elétrons, sendo utilizada para a caracterização dos processos de reação de eletrodo que ocorrem na interface eletrodo/solução.

Essa é uma ferramenta conveniente que permite que o potencial de eléctrodo, a ser digitalizado rapidamente, realize uma busca de pares redox. Isso é suportado a partir do fato de que Ti/RuO₂ são comparativamente eletrodos ativos (o seu potencial redox está próximo do potencial padrão de evolução de O₂) e, conseqüentemente, eles são adequados para a síntese ou reações de oxidação parcial (MIWA et al., 2006). Antes de cada eletrólise, as investigações de voltametria cíclica foram realizadas a fim de caracterizar os eletrodos usados.

O ADE foi caracterizados por voltametria cíclica e as medidas foram realizados na mesma célula de fluxo que foi utilizada para os experimentos de degradação. Os experimentos de voltametria cíclica foram conduzidas na presença e na ausência de luz UV, utilizando sistema Galvanostato/potenciostato (AUTOLAB, mod. PGSTAT20).

2.3.7 Procedimento experimental

A degradação eletroquímica foi realizada utilizando-se 200 mg L⁻¹ de TeC (0,05 L) (preparado em um balão volumétrico de 0,1 L) em mistura de sais contidos na composição de urina (LAUBE et al., 2001) e eletrólito suporte de NaCl 0,1 mol L⁻¹, aplicando densidades de correntes adequadas a pH 6,0 e temperatura de 25°C. Os experimentos foram realizados em triplicatas, observando-se a reprodutibilidade em todos os resultados.

Capítulo 3

Degradação eletroquímica de cloridrato de tetraciclina

3.1 Caracterização in situ do ânodo

A Figura 3.1 mostra um voltamograma cíclico de eletrodo de ADE ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$) em mistura salina, na ausência e presença de tetraciclina (TeC). Pode-se observar que o pico de oxidação ocorre em potenciais $> 1,4 \text{ V vs. ERH}$. A alta densidade de corrente medida nesse meio é devido à presença de várias espécies oxidantes sobre a superfície do ânodo ADE, o que leva a geração dos subprodutos de oxidação na superfície do eletrodo.

Quando a TeC foi adicionada à mistura salina, houve uma diminuição de corrente na região de desprendimento de oxigênio (RDO). Este decréscimo na RDO indica que há uma competição entre as moléculas de TeC e oxigênio para se adsorver na superfície do eletrodo, o que leva a diminuição de eficiência da degradação durante tratamento eletroquímico. Isso também mostra que oxidação de composto ocorre por processo de oxidação indireto. Inicialmente, os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) são formados a partir da descarga de água na superfície

Figura 3.1 – Curvas voltamétricas de eletrodo de ADE em mistura salina na (–) ausência e (–) presença de 200 mg L⁻¹ da TeC: $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

do eletrodo. Em seguida ocorre a formação de óxido com maior estado de oxidação, que promove a oxidação de TeC e reação de desprendimento de oxigênio RDO. No entanto, em óxidos metálicos, há o bloqueio dos sítios ativos pelos intermediários do composto. Os sítios ativos são regenerados pela degradação do composto adsorvido por óxidos com maior estado de oxidação (ROSSI et al., 2008).

A Figura 3.2 apresenta o perfil voltamétrico do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹, na presença e na ausência de TeC. Observou-se que, utilizando NaCl como eletrólito suporte, o voltamograma na presença de TeC exibiu densidades de corrente anódica e catódica ligeiramente maiores ($E > 1,4 \text{ V vs. ENH}$), associadas com as reações de desprendimento de oxigênio, provavelmente devido à reação entre o antibiótico TeC e o cloreto, com a consequente geração de subprodutos de oxidação na superfície do ânodo. Observou-se que na presença de TeC houve um decréscimo da densidade de corrente na região de reação de desprendimento de oxigênio. Este fenômeno mostra que TeC se adsorve na superfície do ânodo e compete com o oxigênio e também com reação de desprendimento de cloro, levando a

Figura 3.2 – Curvas voltamétricas de eletrodo ADE em na ausência (–) e na presença (–) de 200 mg L⁻¹ da TeC: NaCl 0,1 mol L⁻¹, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

diminuição no processo de oxidação.

3.2 Análise de cloridrato de tetraciclina

O espectro de UV-vis da solução de TeC é mostrado na Figura 3.3. A caracterização desse espectro revelou a presença de duas bandas principais, com absorbâncias máximas em 360 e 276 nm. A partir dos dados da curva de calibração foi possível calcular o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ), que permite avaliar a confiabilidade dos dados a serem obtidos. O LD representa a menor concentração do fármaco detectada, enquanto o LQ é a menor concentração que pode ser quantificada, e seus valores em $\lambda = 360 \text{ nm}$ foram: 0,73 mg L⁻¹ e 2,23 mg L⁻¹, respectivamente.

A oxidação de TeC durante os processo de degradação foi analisada por meio do decaimento de sua concentração monitorado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-

Figura 3.3 – Espectro de absorção na região do UV-vis de 5 mg L⁻¹ de TeC dissolvida em água a pH = 6.

UV). A absorção de TeC foi estudada em ambas as bandas de absorção máxima em 276 e 360 nm. No entanto, como a absorção de TeC foi mais proeminente no comprimento de onda de 360 nm, durante a eletrólise a TeC foi analisada em $\lambda = 360$ nm.

Na Figura 3.4 são apresentados os espectros de UV-VIS obtidos a partir de uma solução de TeC em mistura salina em diferentes tempos de degradações eletroquímicas. Observou-se que a intensidade das bandas de absorção diminui à medida que o processo eletroquímico prossegue. A banda de absorção de TeC quase desapareceu após 60 min de eletrólise. O desaparecimento das bandas de absorção nos espectros de UV- vis, com o tempo de reação, pode estar relacionado à fragmentação dos grupos enólicos ligados ao anel aromático B, bem como uma degradação dos grupos acilaminos e enólicos ligados ao anel aromático A de TeC (Figura 1.3, p. 16). De acordo com Wang et al. (2011) a TeC reage principalmente com espécies de cloro ativo através dos grupos desprotonados dimetil-amina e fenólico-dicetona. O espectro de absorção na região do UV-VIS de TeC mostrou um efeito hipsocrômico indica que os intermediários foram produzidos simultaneamente com o consumo de TeC, e as suas estruturas químicas foram semelhantes aos de TeC (DALMÁZIO et al., 2007).

Figura 3.4 – Espectro UV-VIS da TeC (200 mg L^{-1}) obtido após 2 horas de eletrólise utilizando a densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} e eletrodo de ADE em célula do tipo filtro-prensa em mistura salina. (1) 0 min, (2) 4 min, (3) 8 min, (4) 10 min, (5) 30 min, (6) 60 min, (7) 120 min.

3.3 Degradação eletroquímica de TeC em mistura salina

3.3.1 Efeito da densidade de corrente

A Figura 3.5 mostra o decréscimo da concentração de TeC e de COT em função da carga aplicada por unidade de volume da solução eletrolisada (Q_{ap}), para diferentes valores de densidades de corrente. Observou-se que a TeC não foi completamente removida durante o processo, entretanto obteve-se cerca de 92% de degradação utilizando 30 mA cm^{-2} após uma hora de eletrólise (Figura 3.5(a)). Durante o processo, a carga necessária para a redução da concentração de TeC aumenta com o acréscimo da densidade de corrente, no entanto, a taxa de oxidação observada para os experimentos permaneceu independente da densidade de corrente aplicada. Isto pode ser atribuído ao fato de que a velocidade de oxidação é controlada pela transferência de massa de moléculas de TeC em solução para a interface ânodo/solução, e não pela taxa de fluxo de elétrons. Este resultado também implica no fato de que a taxa de oxidação

de TeC é influenciada mais por condições eletrolíticas, do que o aumento da densidade de corrente. Um aumento de corrente resulta na ocorrência de reações paralelas, por exemplo, à reações de desprendimento de oxigênio. A reação de desprendimento de oxigênio (eq. 3.1) leva a uma menor reatividade química devido à desativação da superfície do eletrodo.

A Figura 3.5 (a) também mostra, após 30 minutos de eletrólise, uma taxa de degradação semelhante (86%) para todas as densidades de corrente de 20 e 40 mA cm⁻², o que leva a concluir que a degradação eletroquímica pode ser realizada a baixas densidades de corrente.

A presença de sais na mistura salina pode aumentar a condutividade do meio reacional, entretanto o mecanismo de degradação é mais complexo neste meio. Os íons inorgânicos presentes na solução como cloreto, sulfato e fosfato podem converter para as espécies de cloro ativo (Cl₂, HOCl, OCl⁻), persulfato (S₂O₈²⁻) ou perfosfato (P₂O₈⁴⁻), respectivamente, de acordo com as equações (3.2-3.5) (PANIZZA; CERISOLA, 2009). Essas espécies oxidantes tem um papel importante no processo de degradação. A presença de íons cloreto podem reduzir significativamente os efeitos adversos de outros ânions, tais como os íons CO₃²⁻ e HCO₃⁻ (CHEN, 2004). Entretanto a produção de espécies de cloro ativo (cloro/hipoclorito) pode ser suprimida na presença de íons de sulfato, que diminui a eficiência do processo (CHIANG et al., 1995).

A presença dos íons HCO₃⁻ e CO₃²⁻ pode diminuir a eficiência do processo, uma vez que esses íons podem atuar como sequestradores dos elétrons e também causar a precipitação dos íons Ca²⁺, que pode formar uma camada isolante sobre a superfície dos eletrodos. Esta camada isolante pode aumentar o potencial entre os eletrodos e diminuir a eficiência da corrente (CHEN, 2004).

Durante o processo de degradação da TeC na mistura salina, o valor inicial de pH diminui gradualmente de 6,0 para 3,80, provavelmente devido à formação de intermediários orgânicos,

como por exemplo, ácidos carboxílicos. Rossi et al. (2008) observaram uma ligeira diminuição no valor de pH durante a eletro-oxidação da oxitetraciclina utilizando eletrodo de RuO₂, que foi atribuída à formação de ácidos alifáticos. Oturan et al. (2013) utilizaram um eletrodo de ADE com composição nominal Ti/RuO₂-IrO₂ e propuseram um mecanismo de degradação da TeC mostrando que, antes de uma mineralização completa, ocorre a formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta.

Wu et al. (2012) realizaram experimentos para a remoção do antibiótico TeC pelo processo eletroquímico utilizando um ânodo de composição Ti/RuO₂-IrO₂ e cátodo de feltro de carbono. Os resultados mostraram que mais de 95% de TeC foi removida após 20 min de reação, utilizando uma corrente elétrica de 1 A e pH inicial 6. Eles observaram que a eficiência de remoção de TeC, além de certo limite de corrente, diminui devido a reações secundárias. Vedenyapina et al. (2008) relataram uma degradação muito lenta de TeC utilizando eletrodo de platina lisa. Nesse trabalho os pesquisadores observaram que o anel aromático de TeC foi quebrado e a atividade biológica foi perdida durante o tratamento eletroquímico.

Em um trabalho realizado em nosso grupo de pesquisa, Malpass et al. (2007) obtiveram resultados análogos durante a degradação da atrazina empregando métodos eletroquímicos foto-assistidos utilizando um ADE. Eles observaram que o aumento de remoção da atrazina não foi observada para densidades de corrente maiores que 10 mA cm⁻², mostrando que a degradação é controlada por transferência de massa. Por outro lado, para o sistema puramente eletroquímico, a taxa de remoção de atrazina aumentou lentamente para valores de densidade de corrente superiores a 10 mA cm⁻².

Geralmente, o processo de degradação da TeC obedece a cinética de pseudo-primeira ordem, que pode ser representada pela expressão abaixo, onde K_a corresponde à constante de pseudo-primeira ordem, t ao tempo de reação, C a concentração do substrato no tempo t e C₀ à concentração inicial do substrato:

$$-\ln \frac{C}{C_0} = K_a t \quad (3.6)$$

Figura 3.5 – Decaimento relativo de (a) [TeC] e (b) [COT] em função da carga específica em mistura salina a diferentes densidades de corrente (■) 20 mA cm⁻², (●) 30 mA cm⁻², (▲) 40 mA cm⁻² (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25 \text{ °C}$ e $pH_0 = 6,0$).

Observou-se que as constantes de velocidade obtidas durante a oxidação eletroquímica em mistura salina foram de 0,09, 0,11 e 0,10 min⁻¹ à densidades de corrente de 20, 30 e 40 mA cm⁻², respectivamente (Tabela 3.1). É possível observar que as constantes de velocidade de pseudo- primeira ordem obtidas foram semelhantes, não havendo uma tendência de aumento como seria esperado se houvesse maior geração de espécies oxidantes de cloro ativo. Os resultados obtidos, não se segue exatamente o pseudo-primeira ordem (ver. Figura 3.6). Isto é provavelmente por causa de presença dos ânions, tais como sulfato, fosfato, carbonato e bicarbonato no meio reacional. Esses ânions podem desempenhar um papel importante na cinética da reação, uma vez que adsorção competitiva dos ânions e do composto podem ter ocorrido sobre a superfície do ânodo em conjunto com possíveis reações paralelas na solução (AL-RASHEED; CARDIN, 2003; ABDULLAH et al., 1990).

Figura 3.6 – Variação do $\ln (C_0/C)$ em função do tempo de eletrólise na mistura salina em diferentes densidades de corrente (■) 20 mA cm^{-2} , (●) 30 mA cm^{-2} , (▲) 40 mA cm^{-2} Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_0 = 6,0$).

3.3.2 Remoção de COT em mistura salina

A remoção de COT foi estudada utilizando três diferentes densidades de corrente na mistura salina contendo 200 mg L^{-1} de TeC a pH 6,0, para avaliar o processo de mineralização durante o processo eletroquímico. A Figura 3.5 (b) mostra que a mineralização foi limitada, e apenas 17% de COT (COT inicial de 100 mg L^{-1}) foi removida após 2 horas de eletrólise a 20 mA cm^{-2} .

Os resultados mostraram que remoção de COT é limitado em mistura salina, devido a presença de diferentes ânions no meio reacional, e estes podem interferir a taxa de remoção de COT. Esta limitada remoção também pode estar relacionada a alta RDO, ou a conversão seletiva e parcial de TeC em outros intermediários orgânicos estáveis, e isso dificulta a mineralização. Além disso, as espécies ativas formadas pelo ADE, provavelmente, são apenas encontradas na

superfície do eletrodo e não se difunde para o seio da solução. Isto significa que a oxidação depende do transporte de massa de matéria orgânica para a superfície do eletrodo.

Resultados semelhantes foram observados por Oturan et al. (2013), em que apenas 22% de TeC foi removida utilizando células Ti/RuO₂-IrO₂/SS. A baixa mineralização foi atribuída a formação de ácidos carboxílicos e a oxidação de intermediários cíclicos. No caso de eletrodos ativos, tais como Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂, a oxidação dos compostos orgânicos ocorre com liberação simultânea de O₂. Neste caso, há uma forte interação entre radical hidroxila ([•]OH) e a superfície do eletrodo (M), o que leva à transição de oxigênio a partir de [•]OH, formando um óxido com estado de oxidação elevado na superfície do eletrodo. Estes óxidos atuam como espécies ativas para a remoção de produtos orgânicos e o par redox MO_x/MO_{x+1} resulta na oxidação seletiva de compostos orgânicos, neste caso a TeC. Consequentemente, durante a oxidação dos poluentes orgânicos, existe uma competição entre a geração de oxigênio e a decomposição química do óxido com maior estado de oxidação, como:

Em qualquer processo que se utiliza a energia elétrica, a medida do consumo energético é muito importante. De acordo com diretrizes da IUPAC, a eficiência de um processo de oxidação que envolve energia elétrica pode ser expressa de acordo com um modelo que corresponde ao sistema que esta sobre investigação.

A energia por ordem (E_{EO}) é uma figura de mérito apropriada para medir a eficiência de um sistema eletroquímico, definida como energia elétrica em quilo watts horas (kWh) necessária para provocar a degradação de um contaminante em uma ordem de magnitude em 1 m³ (1,000 L) de água contaminada ou ar (BOLTON et al., 2001).

A Tabela 3.1 mostra as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (*k_{app}*) e de E_{EO} obtidas para degradação da TeC utilizando diferentes densidades de correntes, em mistura salina. Pode-se observar que os valores das constantes de velocidade obtidos foram semelhantes, não havendo uma tendência de aumento como o acréscimo da densidade de corrente. Assim, a maior eficiência de degradação é encontrada utilizando baixas densidades de corrente. É evidente

Tabela 3.1 – Valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e energia por ordem (E_{EO}) obtidas para degradação da TeC utilizando diferente densidades de correntes, em mistura salina

$j/\text{mA cm}^{-2}$	$k(\text{min}^{-1})$	R^2	$E_{\text{cell}} \text{ (V)}$	$E_{EO}/\text{kWh m}^{-3}\text{ordem}^{-1}$
20	0,09	0,89	4,6	1,090
30	0,11	0,86	5,3	1,676
40	0,10	0,94	6,1	2,980

também que os valores de E_{EO} são mais elevados na mistura salina, provavelmente devido ao aumento do potencial da célula e diminuição na eficiência de corrente (alta RDO).

3.4 Degradação eletroquímica de TeC em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹

Para comparar a influência de uma mistura salina sobre a degradação da TeC (considerando que as espécies de cloro ativo produzidas na presença de cloreto são responsáveis pela oxidação de TeC pelo ADE) foram realizadas degradações utilizando uma solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹, semelhante à concentração total de cloreto na urina artificial.

3.4.1 Efeito da densidade de corrente

Na Figura 3.7 (a) é apresentado o efeito da densidade de corrente sobre a degradação da TeC na presença de NaCl a 0,1 mol L⁻¹. Os resultados mostram que a taxa de remoção aumentou com o acréscimo da densidade de corrente, sendo que as remoções de 84, 98 e 99% foram obtidas à densidades de corrente de 20, 30 e 40 mA cm⁻², respectivamente, após 10 minutos de eletrólise (Tabela 3.2). Este resultado pode ser explicado pelo fato de que o aumento da densidade de corrente incrementa o potencial ao longo da célula eletroquímica, necessário para geração in situ das espécies de cloro ativo como Cl₂ e ClO⁻, que são suficientemente estáveis para se difundir ao longo do eletrodo, resultando na oxidação no seio da solução. Na presença de NaCl, ocorre a maior difusão de íons cloreto na camada de difusão do ânodo, resultando no

aumento da taxa de oxidação. Entretanto, o aumento da densidade de corrente também aumenta o consumo de energia (redução de eficiência anódica), embora seja necessário menos tempo de reação para a oxidação a altas densidades de corrente. Desta forma, embora o processo de oxidação com menor densidade de corrente seja vantajoso devido ao menor consumo de energia, ele requer mais tempo para a degradação completa.

Durante o processo de oxidação observou-se uma alteração gradual do pH conforme aumenta o tempo de reação. O pH inicial de 6,0 permaneceu inalterado até 15 minutos de reação e, em seguida, houve um aumento gradual a partir do valor inicial de 6,0 a 8,5. O pH manteve-se estável em torno de 8,2-8,50 até 120 minutos de eletrólise. Tal comportamento também foi observado por Rajkumar et al. (2005) para a oxidação eletroquímica do fenol utilizando eletrodo de Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂. O aumento do pH pode estar associado a formação de um tampão de bicarbonato devido a reação entre OH^- e CO₂, ou ao consumo de H⁺ pelo cátodo durante o tratamento eletroquímico.

Zhang et al. (2009) também observaram que a degradação da TeC aumentou com o aumento da densidade de corrente, quando a eletrólise foi realizada em meio aquoso contendo Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, utilizando um ânodo Ti/RuO₂-IrO₂. O antibiótico foi diretamente oxidado no ânodo via transferência de elétron, sem a produção de CO₂. O mesmo comportamento foi observado por Rossi et al. (2008) para a degradação da TeC com um ânodo de Ti/RuO₂. Adicionalmente, a eletro-oxidação de oxitetraciclina presente em leite de vaca foi realizada por Kitazono et al. (2012), em meio de cloreto utilizando ADE.

A cinética da reação pode ser representada pela variação logarítmica normalizada da concentração de TeC em função do tempo. Os valores das constantes cinéticas da degradação foram calculados para diferentes densidades de corrente. A Figura 3.8 mostra que o decréscimo da concentração de TeC apresentou um decaimento que se ajusta a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Assim para a densidade de corrente de 20, 30, 40 mA cm², as constantes de velocidade obtidas em NaCl foram maiores: 0,216, 0,397 e 0,404 min⁻¹, respectivamente. Os coeficientes lineares de correlação obtidos durante o processo indicam para uma reação de pseudo-primeira ordem. A uma densidade de corrente de 40 mA cm⁻² a taxa de oxidação é quase quatro vezes maior em meio de NaCl quando comparada com a mistura salina.

Figura 3.7 – Decaimento relativo de (a) [TeC] e (b) [COT] em função da carga específica em meio de NaCl, com UV em diferentes densidades de correntes (■) 20 mA cm⁻², (●) 30 mA cm⁻², (▲) 40 mA cm⁻² (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $pH_0 = 6,0$).

Figura 3.8 – Variação do $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de eletrólise na presença de NaCl em diferentes densidades de corrente (■) 20 mA cm⁻², (●) 30 mA cm⁻², (▲) 40 mA cm⁻² Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $pH_0 = 6,0$).

Tabela 3.2 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e energia por ordem (E_{EO}) obtidas para degradação da TeC utilizando diferentes densidades de correntes, em NaCl 0,1 mol L⁻¹

$j/\text{mA cm}^{-2}$	$k (\text{min}^{-1})$	R^2	$E_{\text{cell}}(\text{V})$	$E_{EO} (\text{kWh m}^{-3} \text{order}^{-1})$
20	0,216	0,95	5,0	0,473
30	0,397	0,96	6,0	0,574
40	0,404	0,98	7,0	0,851

Como citado anteriormente, altos valores de densidade de corrente resultam em maiores taxas de remoção de composto. A densidade de limite de corrente (j_L) para a produção de Cl₂ pode ser estimada de acordo com equação:

$$j_L = n F k_m C_{\text{Cl}^-} \quad (3.9)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na oxidação dos íons cloreto ($n= 1$), F é a constante de Faraday (96.485 C mol⁻¹), k_m é o coeficiente de transferência de massa (m s⁻¹), e C_{Cl^-} é a concentração de íons de cloreto de (0,1 x 10³ mol m⁻³). O k_m foi determinado e o valor obtido foi de 3,51 x 10⁻⁵ m s⁻¹ a 25 °C. Consequentemente, a densidade de corrente anódica, que é a limitante para a liberação de Cl₂ foi de aproximadamente 34 mA cm⁻². Assim, esperava-se que um aumento na densidade de corrente aplicada de 20 para 40 mA cm⁻² resultasse em uma maior remoção de TeC, uma vez que mais espécies de cloro ativo estavam sendo geradas.

Este ensaio consiste na aplicação de intervalos de potencial a uma solução no sistema eletroquímico em fluxo sob uma determinada vazão. A solução foi composta por 0,10 mol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆], 0,05 mol L⁻¹ de K₄[Fe(CN)₆] e 0,50 mol L⁻¹ de Na₂CO₃, sendo o Na₂CO₃ utilizado como eletrólito suporte. Esta solução foi mantida a temperatura ambiente e previamente desaerada com N₂ por 10 min. Após a aplicação de cada potencial, a corrente foi monitorada em função do tempo (cronoamperometria) até um valor constante ser atingido (CAÑIZARES et al., 2006).

3.4.2 Remoção de COT em solução aquosa contendo NaCl 0,1 mol L⁻¹

Na Figura 3.7 (b) é apresentada a remoção de COT (COT inicial de 100 mg L⁻¹) durante a eletrólise galvanostática na presença de NaCl a 0,1 mol L⁻¹. A remoção de COT alcançada foi de 27% (28 mg L⁻¹) após 2 horas com densidade de corrente de 30 mA cm⁻². Este resultado está relacionado com o potencial de oxidação mais baixo do ânodo Ti/RuO₂-IrO₂. Também a mineralização do antibiótico ocorreu provavelmente com a formação de ácidos carboxílicos e intermediários cíclicos de oxidação (ROSSI et al., 2009).

Malpass et al. (2006) realizaram a oxidação de atrazina na presença de NaCl 0,1 mol L⁻¹ utilizando as densidades de corrente de 10 a 120 mA cm⁻². Os resultados mostraram a oxidação completa de atrazina mesmo a 10 mA cm⁻². A remoção de COT aumentou linearmente de 10 a 60 mA cm⁻², e após sofreu uma diminuição. De acordo com os autores, os eletrodos de ADE apresentam uma elevada área interna de superfície, onde uma difusão rápida de Cl⁻ torna-se difícil. Assim ocorre a evolução de O₂ preferencialmente, reduzindo a eficiência da formação de Cl₂.

A eficiência de corrente (EC) para a oxidação anódica foi calculada a partir dos valores de COT usando a relação seguinte (ZHANG et al., 2009),

$$\text{Eficiência de corrente (EC)} = 2.67 FV \frac{(COT)_0 - (COT)_t}{8I \Delta t} \quad (3.10)$$

onde COT₀ e COT_t são o carbono orgânico total a t = 0 e t = 120 minutos, I é a corrente (A), F é a constante de Faraday (96.487 C mol⁻¹), V é o volume do eletrólito (L) e 8 é a massa equivalente de oxigênio (g eq⁻¹).

Durante o processo, o aumento da densidade de corrente provoca uma diminuição na eficiência da corrente, devido a alta RDO e com isso várias reações paralelas podem ter ocorrido, aumentando assim o consumo de energia. A eficiência de corrente foi reduzida de 14% para 6%, com um aumento na densidade de corrente de 20 a 40 mA cm⁻². A fim de aumentar a mineralização de TeC, o tempo de eletrólise foi estendido a três horas utilizando as seguintes condições de reação: [TeC]_i = 200 mg L⁻¹, pH = 6, T = 25°C e [NaCl] = 0,1 mol L⁻¹. Os resultados (dados não apresentados) indicaram que as curvas de remoção de COT permanecem

Figura 3.9 – Decaimento relativo de (□) [TeC] e (■) [COT] em função da tempo de eletrólise, em meio de NaCl (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}_0 = 6,0$).

ligeiramente sobrepostas, e que não houve melhoria observada para a remoção de COT com o aumento da densidade de corrente ou com o aumento do tempo de reação, uma vez que apenas 25% de TeC foi removida após 3 horas a 40 mA cm^{-2} . Os antibióticos da classe de TeC tem um sistema de anéis aromáticos e os subprodutos formados durante a oxidação são mais resistentes a mineralização (OTURAN et al., 2013). Assim, é necessário um maior tempo de reação para aumentar a mineralização.

Os resultados também mostraram que a taxa de oxidação de TeC é maior que a taxa remoção de COT. Assim, a oxidação de TeC é quase 3 vezes maior do que a mineralização em meio de NaCl, com densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} (Figura 3.9). A oxidação ocorre mais rapidamente devido à clivagem dos ligantes do esqueleto tetracíclico, mas a taxa de remoção de COT permanece baixa devido à formação de compostos recalcitrantes, que impedem à remoção adicional de antibiótico, diminuindo a mineralização (ROSSI et al., 2009; WU et al., 2012, OTURAN et al., 2013).

Um parâmetro importante atribuído a extensão de remoção total ou completa combustão, foi calculado através da razão entre as porcentagens de remoção de COT e TeC (ϕ), como discutido por Miwa et al. (2006a) de acordo com a equação:

$$\phi = \frac{\%[COT]_{Removido}}{\%[TeC]_{Removida}} \quad (3.11)$$

O parâmetro ϕ pode assumir valores entre 0 e 1, que significa, respectivamente, nenhuma combustão ou combustão total em relação ao poluente. Assim foi observado que a eletro-oxidação de TeC foi realizada com a mineralização concomitante em que foi obtido $\phi = 0,27$, após 180 min de eletrólise. O decréscimo de TeC em função da carga mostrou que a eficiência de corrente diminuiu com a carga aplicada devido à aumento da reação de evolução de O_2 .

3.5 Comparação do efeito de densidade de corrente em soluções salinas

A fim de avaliar o efeito das condições eletrolíticas, para a remoção de TeC, os experimentos foram realizados na presença da mistura salina e em uma solução aquosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl a pH de 6 e a uma densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} .

A Figura 3.10 (a) mostra que 100% de degradação é atingida após 12 minutos em NaCl, em comparação com 92% após 2 horas de eletrólise, na mistura salina. Esses resultados mostram que o processo é mais eficiente na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, provavelmente, devido a maior eletrogeração das espécies de cloro ativo nesse meio, livre para reagir com TeC durante eletrólise. O processo é mais lento em mistura salina, provavelmente devido ao sequestro de elétrons por íons CO_3^{2-} e HCO_3^- no meio reacional ou a adsorção competitiva de alguns dos ânions sobre a superfície do eletrodo e, desta forma as reações paralelas podem ter ocorrido (como citado anteriormente) (AL-RASHEED; CARDIN, 2003; BEKBOLET et al.,1998).

A Figura 3.10 (b) mostra que a mineralização de TeC na presença de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ é de aproximadamente 27%, em comparação de apenas 12% em mistura salina após 2 horas de eletrólise. É interessante comparar o processo de oxidação indireta mediada pelas espécies de cloro ativo (em meio de NaCl) com um processo controlado por

Figura 3.10 – Decréscimo relativo de **(a)** [TeC] e **(b)** [COT] em função do tempo: (■) mistura salina, (●) NaCl 0,1 mol L⁻¹ (Condições: C₀= 200 mg L⁻¹, T = 25 °C, j = 30 mA cm⁻² e pH₀= 6,0).

transporte de massa (mistura salina) (eq. 3.12), na qual o composto orgânico a ser oxidado tem que se difundir até a superfície do ânodo. O principal parâmetro deste último processo é o K_m, e este é calculado a partir de valores teóricos de decaimento relativo a concentração de TeC segundo a equação:

$$\frac{[TeC]_t}{[TeC]_0} = \exp\left[-\frac{A \times K_m}{V} \times t\right] \quad (3.12)$$

Onde [TeC]_t e [TeC]₀ são as concentrações final e inicial de TeC, respectivamente, A é a área do eletrodo (m²), K_m é o coeficiente de transferência da massa, V é o volume de solução eletrolisada (m³) e t é o tempo (s) de eletrólise. É importante observar que o processo de oxidação indireta no seio da solução desempenha um papel importante na remoção de TeC em comparação com um processo puramente controlado por transferência de massa. Este comportamento indica que a TeC é susceptível à oxidação por cloro ativo e que a concentração disponível deste oxidante é suficiente para levar a uma remoção completa na presença de NaCl. Observou-se que na

Figura 3.11 – Consumo energético da eletrólise de TeC obtidos em duas diferentes condições eletrolíticas: (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 25 \text{ °C}$ e $\text{pH}_0 = 6,0$).

presença de NaCl somente as espécies oxidantes formadas são mais ativas do que na mistura salina. Outro parâmetro importante a ser avaliado em um processo de tratamento é o consumo de energia, o qual pode ser calculado de acordo com a seguinte equação: (MIWA et al., 2006).

$$\text{Consumo energético (CE)} = \frac{UIt}{m} \quad (3.13)$$

onde I é a corrente aplicada, U é o potencial aplicado, t é o tempo de eletrólise e m é a massa removida (kg). Os resultados obtidos podem ser verificados na Figura 3.11 em que é possível observar que ao aumentar a densidade de corrente também se eleva o consumo de energia, e que este consumo de energia é maior na mistura salina (0,459-0,970 kWh kg⁻¹ COT) do que em NaCl 0,1 mol L⁻¹ (0,108-0,319 kWh Kg⁻¹ COT). Este comportamento indica que o processo é mais complexo na mistura salina, onde RDO é muito elevada e com isso várias reações paralelas podem ter ocorrido no meio reacional (PANIZZA; CERISOLA, 2009; CHEN, 2004; CHIANG et al., 1995), que podem aumentar o consumo de energia.

3.6 Conclusões parciais

O presente estudo demonstra que a utilização do eletrodo de ADE pode ser uma opção interessante para o tratamento de TeC em solução contendo uma mistura de sais presentes na composição da urina. A degradação ocorreu devido à eletrogeração de espécies oxidantes, principalmente as espécies de cloro ativo, perfosfato ($P_2O_8^{4-}$) e persulfato ($S_2O_8^{2-}$) a partir de cloreto, fosfato e sulfato presentes no meio. Entretanto o processo é mais lento neste meio devido a alguns dos íons poderem atuar como sequestradores de elétrons ou ocorrer uma supressão das espécies de cloro ativo por alguns outros íons presentes no meio.

As altas densidades de correntes favorecem a reação de desprendimento de oxigênio, diminuindo a eficiência de corrente, uma vez que o sistema está sob controle difusional. A remoção de COT é limitada (17%) e a mineralização de TeC ocorre por geração de intermediários que são resistentes para ser mineralizados.

A remoção do antibiótico TeC e de COT é melhor e mais rápida na presença de NaCl, provavelmente, devido a maior quantidades das espécies cloro ativo eletrogerado durante a eletrólise, que aumentam a taxa de reações indiretas aumentando a eficiência do processo, uma vez que não estão limitadas a transferência de massa a superfície do ânodo, agindo no seio da solução. Além disso, a utilização de baixas densidades de correntes pode aumentar a eficiência do sistema e consequentemente diminuir o consumo energético.

A degradação eletroquímica de TeC segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, em que a constante da reação (k) aumenta com a densidade de corrente.

Assim, o uso do eletrodo ADE pode ser uma opção interessante para o tratamento de TeC na mistura de sais contidos na composição da urina artificial e, este estudo pode contribuir para aplicação deste processo para o tratamento de TeC presente na urina excretada por pacientes e animais, em hospitais e fazendas.

Capítulo 4

Degradação eletroquímica foto-assistida de cloridrato de tetraciclina

4.1 Caracterização in situ do ânodo

A Figura 4.1 mostra as curvas de voltamograma cíclico do eletrodo de ADE em mistura salina na presença e na ausência de TeC, sob luz UV. Observou-se que quando a radiação UV-vis simultânea é aplicada, o potencial relacionado com o RDO é substancialmente reduzido. Tal observação está de acordo com Pelegrini et al. (2001), em que a RDO foi deslocada para os potenciais menos positivo, foi considerada como evidência de um efeito sinérgico entre os processos eletroquímico e fotocatalítico. Na ausência de radiação UV-vis, o VC de TeC no eletrólito suporte mostra um aumento do potencial para a RDO e, conseqüentemente, a redução da densidade de corrente.

A Figura 4.2 mostra as curvas de voltametria cíclica do eletrodo de ADE em eletrólito suporte NaCl na presença e na ausência de TeC sob radiação UV. Observou-se que sob radiação UV, as densidades de corrente obtidas foram ligeiramente maiores do que as obtidas na ausência

Figura 4.1 – Curvas voltamétricas de eletrodo de ADE em mistura salina + $h\nu$ (–) na ausência e (—) na presença de 200 mg L^{-1} da TeC : $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

de luz, na faixa de potencial estudada para ambas as condições de eletrólitos (ver Figuras 3.2 e 4.2).

Na presença de luz UV um aumento de corrente é observado sobre a parte do sistema eletroquímico foto-assistido (mostrando aumento da eficiência). Este comportamento observado é devido ao fato de que quando a superfície de TiO_2 é irradiada com a radiação UV (<380nm), acaba resultando na formação de lacunas (h^+) e elétrons (e^-). As lacunas h^+ vão oxidar íons OH^- para formar os radicais $\bullet\text{OH}$, que oxidam as espécies orgânicas na solução. Os superóxidos ($\text{O}_2\bullet^-$) formados durante o processo fotoquímico podem gerar quantidades adicionais de radicais hidroxila. Assim o antibiótico TeC pode ser oxidado por os radicais $\bullet\text{OH}$ que é espécie oxidante mais forte.

As Figuras 4.1 é 4.2 também mostram que há uma ligeira diminuição na RDO na presença de TeC. Este fenômeno é provavelmente devido à reação de oxidação entre TeC e as espécies oxidantes de cloro, resultando na geração de subprodutos de degradação. Esse comportamento é comum para os eletrodos de óxido na presença de espécies orgânicas. Na presença de TeC, há

Figura 4.2 – Curvas voltamétricas de eletrodo de ADE em (–) NaCl 0,1 mol L⁻¹ + hv (---) NaCl 0,1 mol L⁻¹ + hv + 200 mg L⁻¹ de TeC: $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

absorção preferencial do filme orgânico formado pelos intermediários na superfície do eletrodo, obstruindo, dessa forma, os sítios ativos (MALPASS et al., 2007).

4.2 Degradação da TeC em mistura salina

Como citado anteriormente, o tratamento de TeC foi realizado em uma mistura de sais contidos na composição de urina artificial, para que se possa analisar a degradação desse antibiótico no principal meio pelo qual é eliminado, ou seja, a urina. Esse meio possui uma alta concentração de íons cloretos e sabendo que o eletrodos de ADE são altamente efetivo na degradação de substâncias orgânicas na presença de íons cloretos, desta forma, a degradação da TeC pode ser realizada nesse meio, por geração in situ das espécies de cloro ativo e outras espécies oxidantes poderosas.

4.2.1 Efeito da densidade de corrente

A Figura 4.3 apresenta o decréscimo de TeC em função da carga aplicada por unidade de volume de uma solução eletrolítica (Q_{app}), para diferentes densidades de corrente com a

Figura 4.3 – Decaimento relativo de (a) [TeC] e (b) [COT] em função da carga específica em mistura salina, com UV em diferentes densidades de corrente: (■) 20 mA cm⁻², (●) 30 mA cm⁻² (▲) 40 mA cm⁻² (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25 \text{ °C}$ e $pH_0 = 6,0$).

aplicação de radiação UV. Observou-se que a degradação da TeC em mistura salina aumentou lentamente com o aumento da densidade de corrente, devido a eletro geração de várias espécies oxidantes. Assim, utilizando as densidades de corrente de 20 e 40 mA cm⁻², a TeC removida foi de 90 e 98%, respectivamente, após 2 horas de eletrólise (Figura 4.3 (a)).

Os resultados demonstram que uma maior taxa de oxidação foi influenciada por condições eletrolíticas, que o aumento da densidade de corrente (como discutido anteriormente). Também um aumento na degradação foi observado em densidades de corrente maiores durante a degradação eletroquímica foto-assistida, em comparação ao processo eletroquímico. Assim, a uma densidade de corrente de 30 mA cm⁻², após 2 horas de tratamento, quase 98% de remoção foi alcançada, em comparação aos 91% obtidos durante o processo eletroquímico. Pôde-se observar que para ambos os processos houve um decaimento acentuado nos primeiros 30 min de eletrólise e, após, se observou a ocorrência de um ligeiro aumento na degradação.

O processo de degradação é complexo na mistura salina devido à presença dos ânions no meio, tais como o sulfato, cloreto, fosfato, carbonato e bicarbonato. Esses íons podem desempenhar um papel importante durante o processo de degradação. Os íons sulfato e fosfato que estão presentes no meio, podem reagir com a lacuna (h^+) e subsequentemente formam radicais ânions, tais como $H_2SO_4^\bullet$, $SO_4^{\bullet-}$ (eq. 4.1 e 4.2), que são conhecidos por serem intermediários importantes para oxidar os compostos orgânicos. Durante o processo, os íons SO_4^{2-} podem reagir para transformar radicais $^\bullet OH$ para os íons hidroxila. Ambos os íons SO_4^{2-} e PO_4^{3-} presentes no meio possuem um comportamento semelhante, uma vez que podem ser fortemente adsorvidos sobre a superfície de TiO_2 e desativar uma porção do catalisador, diminuindo as taxas de oxidação (ABDULLAH et al., 1990).

A presença de íons de bicarbonato podem retardar a taxa de oxidação de compostos orgânicos, uma vez que atuam como sequestrantes de radicais hidroxila, e competir com os radicais oxidantes e também podem bloquear os locais ativos do catalisador TiO_2 (ZAINAL et al., 2005).

Este meio também tem alta concentração de íons Cl^- e, pode-se supor que a degradação pelo processo eletroquímico foto-assistido ocorre em razão das reações eletroquímicas indiretas, mediadas por espécies de cloro ativo e, assistidas por processos de conversão fotoquímica que levam à formação de espécies de maior poder oxidante, tais como os radicais cloro e hidroxila (CATANHO et al., 2006a; FENG et al., 2007). Os íons cloreto podem reagir, produzindo o radical $Cl_2^\bullet$ que, por sua vez, poderá formar outras espécies reativas como Cl_2 e $HOCl$.

Figura 4.4 – Variação do $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de eletrólise na presença de mistura salina em diferentes densidades de corrente (■) 20 mA cm^{-2} , (●) 30 mA cm^{-2} , (▲) 40 mA cm^{-2} (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25^\circ \text{C}$ e $\text{pH}_0 = 6,0$).

A Figura 4.4 mostra o decréscimo da concentração de TeC, este apresentou um decaimento que se ajusta a uma cinética de pseudo-primeira ordem. As constantes de velocidade obtidas durante a oxidação eletroquímica foto-assistida na mistura salina foram de 0,098, 0,149 e $0,154 \text{ min}^{-1}$ as densidades de corrente de 20, 30 e 40 mA cm^{-2} , respectivamente (Tabela 4.1). Os resultados obtidos no entanto, não se encaixam exatamente com cinética de pseudo-primeira ordem. Isto ocorreu provavelmente porque o meio reacional contém uma elevada concentração de diferentes ânions, que podem desempenhar um papel importante na cinética da reação.

Abdullah et al., (1990) estudaram os efeitos de ânions inorgânicos comuns sobre as taxas de oxidação fotocatalítica de ácido salicílico, anilina e etanol utilizando um catalizador de TiO_2 suportado em vidro. Eles observaram que a taxa de oxidação diminui com o aumento de concentração de cloretos. Os íons de nitratos e percloratos tem um efeito muito pequeno sobre a taxa de oxidação. No entanto, os sulfatos e fosfatos em concentrações milimolares podem rapidamente ser absorvidos pelo catalisador e reduzir as taxas de oxidação.

Tabela 4.1 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e os valores de E_{EO} obtidos na remoção de TeC após 2 h de eletrólise em mistura salina

$j/\text{mA cm}^{-2}$	$K(\text{min}^{-1})$	R^2	$E_{\text{cell}} (\text{V})$	$E_{EO} (\text{kWh m}^{-3}\text{ordem}^{-1})$
20	0,098	0,86	4,9	0,607
30	0,149	0,96	5,6	0,540
40	0,154	0,93	6,4	0,678

Al-rasheed et al., (2003) também relataram a oxidação fotocatalítica de ácidos húmicos em água do mar artificial, utilizando dispersões de TiO_2 como o catalisador na presença de irradiação de uma lâmpada de vapor de mercúrio com média pressão. Foi observado que o ácido húmico foi eficientemente degradado em água de alta salinidade. Entretanto durante o processo, houve as reações de competição envolvendo os íons de sulfato e de bicarbonato no meio reacional, que podem diminuir a eficiência do processo.

4.2.2 Remoção de COT em mistura salina

A remoção de COT é um parâmetro muito importante para analisar a eficiência de um tratamento eletroquímico, pois a mineralização fornece informação sobre a transformação de TeC em dióxido de carbono e água. A Figura 4.3(b) apresenta que a remoção de COT é limitada e a mineralização alcançada foi de apenas 17% após 2 horas de eletrólise a 30 mA cm^{-2} .

Pôde-se observar que a remoção de COT não melhorou, mesmo quando o sistema é irradiado com luz UV e por meio de uma maior densidade de corrente aplicada. Esses resultados mostram que a mineralização desse composto ocorreu, provavelmente, devido à degradação dos intermediários do ácidos carboxílicos de cadeia alifática, que são mais difíceis de serem oxidados (ROSSI et al., 2009; WU et al., 2012). Assim, a remoção de COT permanece incompleta, ao passo que aumentando a densidade de corrente, diminuiu-se a eficiência de corrente. Uma causa possível para a baixa eficiência de corrente e o alto consumo de energia durante oxidação seria

devido às reações de desprendimento de oxigênio, ou as reações secundárias, que resultam em maior consumo de energia e menor eficiência anódica (como se a maioria dos radicais hidroxilas $\bullet\text{OH}$ reagem ainda mais para formar O_2).

A Tabela 4.1 apresenta os valores das constantes de velocidade e energia por ordem E_{EO} obtidos. O processo de degradação eletroquímica foto-assistida apresentou um ligeiro aumento na eficiência de degradação, provavelmente por conta de um aumento na eletrogeração de espécies oxidantes.

4.3 Degradação em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹

Como citado anteriormente, para comparar a influência de uma mistura salina na remoção de TeC, considerando ainda que as espécies de cloro ativo produzidos na presença do cloreto são principalmente responsáveis pela oxidação de TeC pelo eletrodo de ADE, foram realizadas os experimentos adicionais utilizando NaCl 0,1 mol L⁻¹, o qual corresponde a concentração total do cloretos contidos na urina artificial.

4.3.1 Efeito da densidade de corrente

Figura 4.4 (a) representa o decréscimo de TeC, em função da carga aplicada por unidade de volume de uma solução de eletrólise (Q_{ap}), a diferentes densidades de corrente com a aplicação de radiação UV. Observou-se que a oxidação de TeC aumentou com acréscimo da densidade de corrente de forma que uma completa remoção (até o limite de detecção da técnica cromatográfica utilizada, que foi de 0,73 mg L⁻¹) pôde ser obtida em todas as densidades de corrente investigadas. A degradação completa foi atingida em tempos inferiores a duas horas.

O processo de degradação eletroquímico foto-assistido é mais eficiente na presença de NaCl do que o processo puramente eletroquímico, desta forma na densidade de corrente de 20 mA cm⁻², após 6 min de eletrólise, a remoção de TeC alcançada foi de 81%, em comparação aos 74% durante o tratamento eletroquímico. No processo de degradação eletroquímico foto-assistido,

Figura 4.5 – Decaimento relativo de **(a)** [TeC] e **(b)** [COT] em função da carga específica em meio de NaCl, com UV em diferentes densidades de corrente: (■) 20 mA cm⁻², (●) 30 mA cm⁻² (▲) 40 mA cm⁻² (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_0 = 6,0$).

utilizando o eletrodo ADE, algumas espécies oxidantes altamente reativas (h^+ , $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{Cl}^\bullet$) foram produzidas, levando a uma taxa de degradação mais elevada de TeC, quando comparada ao método eletroquímico puro (PELEGRINI et al., 1999). O aumento da degradação ocorreu devido à redução da taxa de recombinação de pares elétron/lacuna ($\text{e}^-_{\text{BC}} / \text{h}^+_{\text{BV}}$) e os elétrons fotogerados podem reduzir moléculas de O_2 a radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e $\text{HO}_2^\bullet$. Enquanto as lacunas podem oxidar as moléculas de água adsorvidas no TiO_2 a radicais $^\bullet\text{OH}$ ou oxidar os compostos orgânicos por transferência de carga. Da mesma forma, os radicais $^\bullet\text{OH}$ podem ser gerados pela combinação de fenômenos fotocatalíticos e eletrolíticos. No entanto, o aumento da degradação encontrado neste trabalho é mais proeminente com a menor densidade de corrente aplicada.

A Figura 4.6 mostra que o decréscimo da concentração de TeC apresentou um decaimento que se ajusta a uma cinética de pseudo-primeira ordem. A cinética da reação pode ser representada pela variação da logarítmica de concentração normalizada da TeC em função do tempo. Durante o processo, coeficientes lineares de correlação foram obtidos para uma reação,

Figura 4.6 – Variação do $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de eletrólise na presença de NaCl em diferentes densidades de corrente (■) 20 mA cm^{-2} , (●) 30 mA cm^{-2} , (▲) 40 mA cm^{-2} (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25^\circ \text{C}$ e $\text{pH}_0 = 6,0$).

que segue uma pseudo-primeira ordem (Tabela 4.2). Como discutido anteriormente, na presença de NaCl, os radicais de cloro $\text{Cl}^\bullet$, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ são gerados eletroquimicamente, o que leva à degradação de compostos orgânicos no seio da solução. Os radicais de cloro são altamente oxidantes e podem ser gerados a partir da clivagem de ligações carbono-cloro de compostos organoclorados, e desta forma aumentam a eficiência da oxidação. A degradação também pode aumentar devido à clivagem dos compostos fotoativos no seio da solução pelo os radicais $^\bullet\text{OH}$, o qual se origina a partir da radiação UV sobre a superfície do ânodo. Entretanto uma das principais preocupações na utilização de íons cloreto durante a eletro-oxidação de compostos orgânicos é a possível formação de compostos organoclorados, o que pode ser mais tóxico que a substância inicial, como foi observado por Aquino et al. (2009). Malpass et al. (2012) também estudaram o efeito do tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido na degradação da atrazina, utilizando-se NaCl e Na_2SO_4 como eletrólitos suporte. Eles observaram que a tratamento eletroquímico provocou aumento da toxicidade nas soluções finais. Entretanto a alta redução de

toxicidade foi observada durante o tratamento eletroquímico foto-assistido, utilizando ambos os eletrólitos.

Pelegrini et al. (1999) realizaram a degradação eletroquímica foto-assistida de poluentes orgânicos utilizando um eletrodo de ADE comercial. Os resultados revelaram que quase 85% de fenol foi oxidado em 90 minutos e, 70% de mineralização foi obtida utilizando-se 20 mA cm^{-2} . A degradação de kraft branqueada (moinho) foi realizada, mostrando que os fenóis totais foram eliminados em um curto intervalo de tempo, sendo a cor retirada com 10% do seu valor inicial. Em outro estudo os autores, Pelegrini et al., 1999, estudaram a degradação fotocatalítica assistida eletroquimicamente de corantes reativos. Os resultados obtidos ressaltam que a eficiência do processo fotoquímico pode ser significativamente melhorada pela aplicação de um processo eletroquímico simultâneo. A utilização desse processo combinado permitiu quase a total descoloração do corante reativo C.I., além de uma mineralização de cerca de 50% para um tempo de reação de 120 min. Em um estudo realizado em nosso grupo de pesquisa (MIWA et al., 2006), foi possível promover a degradação do pesticida atrazina utilizando um processo eletroquímico foto-assistido, com um eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. Os resultados mostraram que o processo eletroquímico foto-assistido é mais eficiente que o método puramente eletroquímico, sendo que leva à remoção completa da atrazina em aproximadamente 1 h de eletrólise.

4.3.2 Remoção de COT em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹

A Figura 4.4 (b) mostra que a remoção de COT é limitada, e que uma remoção de 29% foi alcançada após 120 minutos de eletrólise, a uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} . Assim, a remoção de COT foi mais efetiva em meio de NaCl, quando esta foi comparada em mistura salina (17%). Este fenômeno foi, possivelmente, devido a uma maior eletrogeração das espécies de cloro ativo a partir dos íons cloreto no meio, como discutido anteriormente.

Entretanto, os valores relativamente baixos de índice de remoção podem ser atribuídos à conversão seletiva e parcial dos compostos orgânicos alvo para outros intermediários, que são mais resistentes à mineralização. Durante o processo, a eficiência de corrente diminui ao se utilizar a altas densidades de corrente em razão do aumento das reações de desprendimento

Tabela 4.2 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e os valores de E_{EO} obtidas em remoção de TeC após 2 h de degradação eletroquímica foto-assistida

$j/\text{mA cm}^{-2}$	$K(\text{min}^{-1})$	R^2	$E_{\text{cell}} (\text{V})$	$E_{EO}(\text{kWh m}^{-3}\text{ordem}^{-1})$
20	0,49	0,97	5,14	0,435
30	0,59	0,97	6,06	0,716
40	0,65	0,98	6,90	1,183

de oxigênio. Assim, a eficiência de corrente é diminuída de 17% para 7%, aumentando a densidade de corrente de 20 para 40 mA cm^{-2} .

Observou-se que a remoção de COT também não aumentou com a elevação da densidade de corrente aplicada. Esta, por sua vez, ocorre por conta da forte interação entre o eletrodo e os radicais hidroxilas $\bullet\text{OH}$, que resulta numa elevada atividade para a reação eletroquímica, uma baixa reatividade química de oxidação orgânica. Os resultados também mostram que a mineralização de TeC é praticamente semelhante em meio de NaCl, durante ambos os processos eletroquímicos (27%) e eletroquímico foto-assistido (29%). Por outro lado, em outro estudo (PINHEDO et al., 2005), foi estudada a degradação do ácido húmico utilizando um eletrodo de ADE, e os resultados mostraram que a remoção de COT melhorou significativamente durante o processo. Por exemplo, a 20 mA cm^{-2} a remoção de COT foi 65% após 180 minutos de reação, em comparação aos 25% de remoção de COT durante o processo de degradação eletroquímico. Catanho et al., (2006a) estudaram a oxidação do corante reativo vermelho 198 pelo processo foto-eletroquímico. Os autores observaram que a taxa de remoção de cor/COT é soma dos processos fotocatalíticos e eletroquímicos, provavelmente, devido ao aumento da produção de O_2 no ânodo.

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores das constantes cinéticas e os valores de E_{EO} obtidos para a remoção de TeC. É possível verificar que os valores de constante cinética de pseudo-primeira ordem aumentaram com o acréscimo da densidade de corrente devido à maior geração de espécies oxidantes sob estas condições, enquanto a eficiência do sistema diminui,

pois a RDO é favorecida.

4.4 Comparação do efeito da densidade de corrente em soluções salinas

Uma vez demonstrada a eficácia da oxidação eletroquímica foto-assistida com eletrodo de ADE na degradação de TeC, foram realizados experimentos a densidade de corrente de 30 mA cm⁻², utilizando a concentração inicial de 200 mg L⁻¹ de TeC, que corresponde a 100 mg L⁻¹ de carbono, em duas condições diferentes de solução eletrolítica. O objetivo foi avaliar a influência de natureza do eletrólito na eficiência do processo eletroquímico foto-assistido.

Na Figura 4.7 é apresentada a comparação dos decréscimos da concentração de TeC e COT em duas diferentes condições eletrolíticas. Observou-se que 100 % de degradação foi atingida após 8 minutos em meio de NaCl, em comparação com 72% na mistura salina, ambos a 40 mA cm⁻². Esses resultados mostraram que o processo de degradação foi mais lento utilizando uma mistura salina em comparação com meio de NaCl. Como discutido anteriormente, o processo de degradação é mais complexo na mistura salina, devido à presença de diferentes íons neste meio como, Cl⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻ e SO₄²⁻. A redução na eficiência do processo é devido o fato que alguns dos íons presentes no meio podem agir como sequestradores dos elétrons, ou há uma adsorção competitiva dos ânions sobre a superfície do catalisador. A maior eficiência no meio de NaCl pode ser atribuída a maior eletro-geração das espécies de cloro ativo (Cl₂, HOCl, OCl⁻), livres para reagir com TeC durante o tratamento eletroquímico na presença de cloreto no meio.

Utilizando a densidade de corrente de 20 mA cm⁻², o valor da constante de velocidade na presença de NaCl é 5 vezes maior que na mistura salina. Este fenômeno é provavelmente devido a maior condutividade do meio e produção de espécies mais ativos na presença de NaCl somente. Na Figura 4.7 (b) é demonstrado que a remoção de COT foi menor ou seja, 29% e 16%, em meio de NaCl e na mistura salina, respectivamente.

Para realizar uma melhor comparação entre as eficiências, a energia por ordem E_{EO} é um importante, pois fornece o consumo energético associado ao processo de oxidação, o que permite comparações entre as diferentes condições eletrolíticas. Os valores de E_{EO} são comparados na presença de NaCl 0,1 mol L⁻¹ e em mistura salina. É evidente que esses valores são muito mais elevados na mistura salina do que em meio de NaCl.

Figura 4.7– Decréscimo relativo de **(a)** [TeC] e **(b)** [COT] em função do tempo de eletrólise: (■) mistura salina, (●) NaCl 0,1 mol L⁻¹ (Condições: C₀ = 200 mg L⁻¹, j = 30 mA cm⁻² T = 25 °C e pH₀ = 6,0).

A análise dos perfis de degradação mostraram que, um valor mais baixo de E_{EO} 0,072 kWh³-ordem⁻¹ é obtido na presença de NaCl 0,1 mol L⁻¹ a densidade de corrente de 20 mA cm⁻² em comparação com E_{EO} de 0,607 kWh m⁻³ ordem⁻¹ em mistura salina. A Figura 4.8 ilustra que o consumo energético (CE) aumenta com o aumento da densidade de corrente para ambos as condições eletrolíticas. O aumento em CE pode ser associado às reações de desprendimento de oxigênio, redução de hipoclorito e formação de clorato que consomem os agentes oxidantes utilizando densidades de corrente mais elevadas.

O consumo de energia (CE) é muito mais elevado para a degradação realizada em mistura salina. Como discutido anteriormente, esse meio contém uma elevada concentração de diferentes ânions, que podem desempenhar um papel importante durante o processo. Esses íons podem interferir no processo de degradação, uma vez que as reações paralelas podem ocorrer por causa da adsorção competitiva dos íons na superfície de catalizador, que pode aumentar o consumo de energia durante o processo. Assim, durante a degradação eletroquímica foto-assistida, os valores de CE variam entre 0,117-0,293 kWh kg⁻¹ COT em meio de NaCl, em comparação com 0,323-1,020 kWh kg⁻¹ de COT obtido para a mistura salina (Figura 4.8).

Figura 4.8 – Consumo energético da eletrólise de TeC obtido utilizando 30 mAcm^{-2} em duas diferentes condições eletrolíticas (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 25^\circ \text{C}$ e $\text{pH}_0 = 6,0$).

Uma desvantagem evidente do processo que utiliza a luz UV é o custo econômico do uso de lâmpadas de UV comerciais. Esses resultados sugerem a possibilidade de utilização de tratamento foto-assistido para a remoção de TeC com radiação solar como fonte de energia, embora estudos mais aprofundados sejam necessários para que seu uso possa ser viabilizado.

4.5 Conclusões parciais

A degradação eletroquímica foto-assistida do antibiótico TeC, em mistura salina foi obtida com sucesso nas condições experimentais investigadas, utilizando um eletrodo do tipo ADE, uma vez que a oxidação de 98% foi obtida. Entretanto, a remoção de COT foi limitada (17%). Durante a degradação eletroquímica foto-assistida, espécies altamente reativas são geradas. O uso de ADE torna possível a geração destas espécies, devido às propriedades intrínsecas dos semicondutores e a geração de espécies de cloro ativo, o que leva a uma maior oxidação de TeC, em comparação ao método puramente eletroquímico. Entretanto o processo de degradação é mais complexo na

mistura salina devido à presença dos ânions no meio reacional, que podem desempenhar um papel importante durante o processo de degradação.

A utilização de NaCl resultou em uma melhor taxa de remoção de TeC e COT, que na presença de mistura salina. O comportamento observado pode ser causado pela maior eletro-geração das espécies oxidantes de cloro ativo, livre para reagir com TeC em meio de NaCl, do que na mistura salina. A degradação eletroquímica foto-assistida da TeC segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, em que a constante da reação (k) aumenta com a densidade de corrente.

De modo geral, o processo de degradação eletroquímico foto-assistido permite um aumento da taxa de degradação em relação ao método unicamente eletroquímico, tanto em mistura salina como em meio de NaCl. Adicionalmente, apesar de o método eletroquímico foto-assistido ser mais eficiente para remover o antibiótico TeC, o consumo de energia associado ao tratamento é muito elevado.

Capítulo 5

Degradação de cloridrato de tetraciclina por processo Fenton

5.1 Degradação da TeC em mistura salina e em solução aquosa de NaCl

A degradação da TeC sob a forma de cloridrato foi realizada em solução aquosa de NaCl e em uma mistura de sais contidos na composição da urina (principal meio pelo qual a TeC é eliminada) utilizando o processo Fenton, que é um processo interessante e economicamente viável. A urina artificial é composta por diferentes sais que possuem diferentes íons na forma aquosa, apresentando uma grande influência na eficiência do processo, como citado em parte da introdução (Capítulo 1).

Inicialmente, uma série de experimentos foram realizados com a finalidade de determinar as condições ótimas para a remoção de TeC por processo Fenton, tais como a concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração de Fe^{2+} ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ e $[\text{Fe}^{2+}]_0$ respectivamente), com intuito

de determinar a dose de reagente de Fenton e assim minimizar os gastos do processo de degradação.

5.1.1 Influência da concentração inicial de Fe^{2+}

Geralmente, a remoção de produtos orgânicos aumenta com o aumento da concentração de ferro. No entanto, o aumento da remoção pode ser desfavorável quando a concentração de sal de ferro esta em excesso. Uma tendência semelhante, também, é observada para a concentração de H_2O_2 (PIGNATELLO et al., 2006).

Visando estudos da influência de Fe^{2+} , os experimentos foram realizados na presença de mistura salina, durante 2 horas. A concentração de Fe^{2+} foi variada entre 2,5-15 mg L^{-1} , utilizando um pH controlado de 3,0 a uma concentração fixa de 150 mg L^{-1} de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$.

A mistura salina apresenta uma alta concentração de diferentes íons, especialmente os íons de cloretos. De acordo com a literatura, geralmente os íons cloretos têm um efeito negativo sobre a eficácia do processo de Fenton devido a formação dos complexos de Fe^{3+} com cloro, que conduzem à formação de radicais de cloro $\text{Cl}^\bullet$ ($E^\circ = 2,41 \text{ V}$), $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ($E^\circ = 2,09 \text{ V}$), que são menos reativos com os compostos orgânicos, em comparação com os radicais $^\bullet\text{OH}$. Os íons férricos podem formar complexos com íons cloreto e sulfato que conduz ao retardamento da geração de radical hidroxila, podendo assim inibir a reação. (Capítulo 1, eq. 1.41-1.45) (DE LAAT et al., 2004; DE LAAT; LE, 2006; KIWI et al., 2000; PIGNATELLO et al., 2006).

Além disso, a presença de radicais no meio, tais como $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($E^\circ = 2,43 \text{ V}$) e $^\bullet\text{OH}_2$ ($E^\circ = 1,80 \text{ V}$), também tem influência sobre degradação de TeC, no entanto, estes têm menores potenciais de oxidação que $^\bullet\text{OH}$ ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$). Entretanto outros radicais presentes no meio, como $\text{SO}_4^\bullet$ ($E^\circ = 2.6 \text{ V}$) e $\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$ são espécies oxidantes fortes (SIEDLECKA et al., 2007).

Os íons presentes no meio como HCO_3^- , CO_3^{2-} e NO_3^- não são conhecidos para formar complexos com o Fe^{2+} ou Fe^{3+} (equações 1.48 - 1.50). Entretanto os íons de CO_3^{2-} e HCO_3^- competem com os contaminantes orgânicos pelos radicais $\bullet\text{OH}$, diminuindo assim a eficiência do processo (HOMEM; SANTOS, 2011).

A Figura 5.1 mostra que a degradação da TeC é fortemente influenciada pela dose de Fe^{2+} . Dessa forma, existe um aumento gradual na remoção de TeC mediante o aumento da concentração de Fe^{2+} , de 2,5 mg L^{-1} para 10 mg L^{-1} , contudo, aumentar até 15 mg L^{-1} , pode ter um efeito negativo sobre a taxa de degradação. Assim, a remoção de TeC de 45, 86 e 92% ocorreu após dois minutos a 2,5; 5 e 10 mg L^{-1} de $[\text{Fe}^{2+}]_0$ (Figura 5.1 (a)).

Na Figura 5.1 (b) é ilustrado o aumento gradual na remoção de COT com o aumento da concentração de Fe^{2+} até 10 mg L^{-1} de $[\text{Fe}^{2+}]_0$. O COT removido após duas horas de tratamento é de 11, 54 e 57% utilizando 2,5; 5 e 10 mg L^{-1} de $[\text{Fe}^{2+}]_0$, respectivamente. Estes resultados mostraram um aumento muito pequeno na mineralização de 54 e 57% utilizando as concentrações de Fe^{2+} de 5 e 10 mg L^{-1} respectivamente. Esses resultados mostraram que é possível degradar a TeC utilizando baixas concentrações iniciais de Fe^{2+} . No entanto, o aumento da concentração de Fe^{2+} para 15 mg L^{-1} levou a uma diminuição na eficiência da mineralização (52%).

Uma mineralização moderada foi alcançada na presença de íons cloretos devido à formação de intermediários mais estáveis, que ainda não foram degradados pelos radicais $\text{Cl}^\bullet$ e $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. Com o intuito de comparar o efeito da mistura salina na remoção de TeC, foram realizados experimentos adicionais em meio aquoso, contendo apenas 0,1 mol L^{-1} de NaCl como eletrólito suporte. Essa concentração específica de NaCl corresponde à concentração total de íons de cloreto no meio de urina artificial.

A Figura 5.2 (a) demonstra que a reação é independente do aumento das concentrações de Fe^{2+} , na faixa estudada de 2,5 a 15 mg L^{-1} . É possível verificar ainda há uma

Figura 5.1– Influência da concentração de Fe²⁺ (■) 15 mg L⁻¹, (●) 10 mg L⁻¹, (▲) 5 mg L⁻¹, (▼) 2,5 mg L⁻¹ (a) degradação e (b) remoção de COT em mistura salina pelo processo Fenton: (Condições: [TeC] = 200 mg L⁻¹ COT = 100 mg L⁻¹ e pH = 3).

diminuição rápida de TeC na fase inicial da reação, se tornando mais lenta devido à falta de maior quantidade de catalisador. Assim, >95% de degradação da TeC ocorre após 10 minutos com concentrações de 5, 10 e 15 mg L⁻¹ de [Fe²⁺]₀. A Figura 5.2 (b) possibilita verificar que existe um aumento gradual na remoção de COT com o aumento da concentração de Fe²⁺. Assim, uma mineralização de 17, 32 e 38% foi obtida a concentrações de 2,5; 5 e 10 mg L⁻¹ de ferro, respectivamente. No entanto, a eficiência da mineralização aumentou insignificamente com o aumento do tempo. Além disto, observou-se que um excesso de ferro também diminuiu a eficácia do processo de Fenton.

A baixa eficiência da mineralização obtida pode ser pelo fato da elevada carga orgânica inicial (200 mg L⁻¹ de TeC) e consequentemente um alto teor orgânico e inorgânico dissolvido. Provavelmente a degradação da TeC em meio de NaCl ocorre por radicais Cl[•] e Cl₂^{•-}, que são mais seletivos (DE LAAT et al., 2004; DE LAAT; LE, 2006; KIWI et al., 2000; PIGNATELLO et al., 2006) e por causa da formação de intermediários mais estáveis, cuja degradação não foi possível por estes radicais.

Figura 5.2 – Influência da concentração de Fe²⁺ (■) 15 mg L⁻¹, (●) 10 mg L⁻¹, (▲) 5 mg L⁻¹, (▼) 2,5 mg L⁻¹ na (a) degradação e (b) remoção de COT de TeC em NaCl 0,1 mol L⁻¹ pelo processo de Fenton: (Condições: C₀ = 200 mg L⁻¹ COT₀ = 100 mg L⁻¹ e pH = 3).

Há muitos estudos na literatura relacionados ao efeito da salinidade sobre a degradação de compostos orgânicos. Por exemplo os autores, MACIEL et al. (2004b) realizaram a remoção de fenol em meio salino em diferentes concentrações de NaCl. Os resultados mostraram que o fenol foi completamente removido por processo de Fenton mesmo em um meio contendo alta salinidade (50.000 mg L⁻¹ de NaCl). No entanto, o COT foi apenas moderadamente removido em meios salinos, dependendo da concentração salina. Enquanto, no processo foto-Fenton utilizando uma maior concentração de NaCl (50.000 mg L⁻¹), uma remoção de COT (50%) foi obtida.

Visando estudar o efeito de salinidade na oxidação e mineralização de TeC, um conjunto de experimentos foram realizados sob condições ideais: [[H₂O₂]₀ = 150 mg L⁻¹, [Fe²⁺]₀ = 10 mg L⁻¹, pH=3 e T = 25 °C], na presença e ausência de NaCl 0,1 mol L⁻¹ (dados não mostrados). Os resultados apresentaram melhores remoções de COT (aproximadamente 10%) em NaCl 0,1 mol L⁻¹. Esses resultados foram obtidos, provavelmente devido à baixa participação das reações de supressão de Fenton. Isso também mostra que a presença de cloreto não afeta a quantidade dos

agentes oxidantes produzidos, mas sim a taxa na qual essas espécies são produzidas.

De acordo com literatura, o mesmo comportamento foi observado por Bacardit et al. (2007). O trabalho mostrou que a remoção global de COT não foi influenciada pela presença de cloreto, mas que o processo pode tornar-se mais lento, chegando a mais de 10 vezes sob algumas condições de funcionamento. Luna et al. (2012) também realizaram a degradação de uma mistura de fenol na presença de altas concentrações de cloreto de sódio (60 g L^{-1}). Os resultados mostram que a maior remoção de orgânicos foi obtida mesmo se a reação foi iniciada em condições neutras ou alcalinas.

A remoção de COT é um parâmetro muito importante para avaliar o tratamento de compostos orgânicos, pois a mineralização é o passo final da oxidação de uma substância, e traz informações sobre a transformação desta em dióxido de carbono. Quando o processo de Fenton foi comparado com o processo eletroquímico, observou-se que taxa de mineralização obtida foi maior (57 %) para o processo Fenton, em comparação com o processo eletroquímico (17 %), esses resultados foram obtidos, provavelmente, devido a formação de espécies oxidantes mais poderosas no processo de Fenton.

5.1.2 Influência da concentração inicial de H_2O_2

O peróxido de hidrogênio age como um agente oxidante e reagente limitante durante o processo de Fenton. Durante tal processo, a concentração de reagente H_2O_2 é a mais crítica porque afeta diretamente a produção máxima teórica dos radicais $\bullet\text{OH}$ gerados. A degradação de compostos aumenta progressivamente com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio, o que demonstra um efeito positivo desta variável. Entretanto o uso em excesso de H_2O_2 também pode atuar como sequestrador de radicais, ou ainda, os radicais hidroxilas podem sofrer recombinações e reduzir a eficiência do processo (ARSLAN-ALATON; GURSES, 2004).

Os experimentos foram realizados para analisar a degradação da TeC na presença de mistura salina, em meio ácido ($\text{pH}=3$) a uma concentração fixa de Fe^{2+} 10 mg L^{-1} , durante 120 min a 25°C . Os resultados demonstraram a forte influência dos íons inorgânicos presentes na mistura salina. A degradação foi obtida variando-se a concentração de H_2O_2 entre 50 e 150 mg L^{-1} , utilizando-se a concentração inicial fixa de 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} . Considerando que o limite máximo

permitido de descarte pela legislação brasileira é de 15 mg L^{-1} , a quantidade utilizada de Fe^{2+} esta dentro da norma estabelecida. Os resultados demonstraram que a degradação é independente da concentração inicial de H_2O_2 , já que após 1 min de reação, a degradação obtida foi de 86% e semelhante quando se utilizou 50 e 150 mg L^{-1} de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (Figura 5.3(a)).

Foi possível observar que existe uma falta de correlação entre a concentração inicial de peróxido de hidrogênio utilizado e a taxa de degradação (Figura 5.3 (a)). Os resultados também implicam uma forte influência de íons inorgânicos sobre a degradação e, pode-se sugerir que os radicais $\bullet\text{OH}$ gerados podem ser consumidos pelos íons cloretos presentes no meio.

A Figura 5.3 (b) evidencia que a remoção de COT alcançada foi semelhante (46%) para as duas diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 utilizadas, ou seja, 50 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} . Dessa forma, uma dose de H_2O_2 inferior pode ser utilizada no sistema, uma vez que menores concentrações de reagentes diminuem os custos do processo. No entanto, quando a concentração de peróxido foi aumentada para 150 mg L^{-1} , a remoção do COT aumentou para 57%. Contudo, a crescente tendência da remoção de COT pode parar devido à formação de ácidos de baixo peso molecular (GONZÁLEZ et al., 2007).

Pôde-se observar que a taxa de degradação foi muito rápida no momento inicial da reação, e após esse período um ligeiro aumento na degradação foi observado. Uma vez que tanto o H_2O_2 quanto o Fe^{2+} foram doseados em lote, o $\bullet\text{OH}$ foi gerado principalmente no período inicial da reação, sendo consumido imediatamente no processo.

Os experimentos foram realizados para analisar a degradação da TeC em meio de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em meio ácido ($\text{pH} = 3$) a uma concentração fixa de $\text{Fe}^{2+} 10 \text{ mg L}^{-1}$, durante 120 min a 25°C . A degradação foi obtida variando-se a concentração de H_2O_2 entre 50 e 150 mg L^{-1} . Quando o peróxido de hidrogênio foi adicionado à solução aquosa contendo íons ferrosos, a cor da solução mudou imediatamente de incolor para castanho amarelado. À medida que a reação progredia, a cor tornou-se mais escura e o pH da solução caiu imediatamente de 3,0 para 2,80. Observou-se após dois minutos, utilizando concentrações de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ de 50, 100 e 150 mg L^{-1} , as degradações obtidas foram de 62, 83 e 91%, respectivamente (Figura 5.4 (a)). Os resultados de mineralização mostraram que praticamente a taxa de degradação é semelhante para todas as três concentrações de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ utilizadas.

Figura 5.3 – Influência da concentração de H_2O_2 , ($\blacksquare$) 150 $mg\ L^{-1}$, ($\bullet$) 100 $mg\ L^{-1}$, ($\blacktriangle$) 50 $mg\ L^{-1}$ na (a) degradação e (b) remoção de COT de TeC em mistura salina pelo processo Fenton. (Condições: $C_0 = 200\ mg\ L^{-1}$, $COT_0 = 100\ mg\ L^{-1}$ e $pH = 3$).

Após 2 horas, o COT removido em diferentes doses de peróxido foram de 42, 38 e 39% em 150, 100 e 50 $mg\ L^{-1}$ de $[H_2O_2]_0$, respectivamente (Figura 5.4(b)). Nesse sentido, uma concentração de H_2O_2 menor pode ser utilizada no sistema, uma vez que uma pequena diferença foi observada na eficiência de mineralização. A Figura 5.4 (a) também mostra que a degradação da TeC foi de 6 e 17% utilizando apenas H_2O_2 (150 $mg\ L^{-1}$) ou apenas Fe^{2+} (10 $mg\ L^{-1}$), respectivamente, e a mineralização alcançada foi de apenas 1 e 3%, respectivamente, após 2 horas de tratamento de Fenton. Esses resultados indicam a importância de combinar Fe^{2+} e H_2O_2 em um único sistema, resultando em uma maior eficiência.

Na presença de NaCl, os radicais $\bullet OH$ gerados são consumidos pelos íons cloretos em solução e também ocorre o consumo de H_2O_2 pelo radicais $Cl\bullet$ e $Cl_2\bullet^-$, como já esta discutido anteriormente. Esses radicais podem reagir com os compostos orgânicos em solução aquosa com uma menor constante de velocidade do que os radicais $\bullet OH$ por meio das reações mostradas (eq. 5.1- 5.3).

Figura 5.4 – Influência da concentração de H_2O_2 (■) 150 mg L^{-1} , (●) 100 mg L^{-1} , (▲) 50 mg L^{-1} , (▼) sem Fe^{2+} (◀) sem H_2O_2 na (a) degradação e (b) remoção de COT de TeC em meio de NaCl pelo processo Fenton. (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ $\text{COT}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH } 3$).

Lu et al. (2005) também estudaram o efeito de íons cloretos na degradação da anilina. Os resultados mostraram que para uma elevada concentração de íons cloretos, a oxidação da anilina foi inibida, e que pôde ser devido à complexação do Fe–Cl em proporções de $[\text{Cl}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ menores do que 200. Quando a concentração de Cl^- foi de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, a decomposição de anilina ocorreu apenas na fase inicial, até 1 minuto de reação. Já quando a concentração de Cl^- foi de $1,0 \times 10^{-5}$ a $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, uma ligeira inibição foi observada no primeiro minuto, e depois o efeito de íons cloretos sobre a reação foi aumentado gradualmente. Existem diversos trabalhos na literatura que relatam o efeito de diferentes íons sobre a eficiência do processo Fenton. Riga et al. (2007) estudaram o efeito de diferentes ânions inorgânicos sobre as taxas de descoloração no processo Fenton. Estes pesquisadores mostraram que em uma maior concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a ordem

de inibição medida foi a de: $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$. Lu et al. (1997) estudaram o efeito de ânions sobre a oxidação de inseticida diclorvos ($\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}$). O trabalho revelou que os ânions eliminaram a decomposição desse composto na seguinte sequência: $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- \sim \text{ClO}_4^-$.

5.2 Comparação do processo Fenton em mistura salina e em solução de NaCl

Quando o processo de Fenton é comparado nos dois meios, pôde-se observar que a degradação em mistura salina é mais lenta em comparação com meio de NaCl (Figura 5.5(a)). A diminuição na taxa de degradação na mistura salina é devido a alta concentração de diferentes sais no meio, que podem produzir efeitos significativos sobre a eficiência global do processo. Alguns dos íons podem capturar os radicais hidroxilas produzindo radicais menos reativos, que diminuem a eficiência do processo de Fenton.

Um pequeno aumento na remoção de COT foi observado na mistura salina, aumentando a concentração de peróxido de 50 para 150 mg L^{-1} , em comparação com meio de NaCl. Após 2 horas, o COT removido foi de 57% em mistura salina, em comparação com 41% em meio de NaCl a 150 mg L^{-1} de H_2O_2 (Figura 5.5 (b)). Isso pode ser explicado pelos diferentes intermediários formados nos diferentes meios reacionais. No entanto, a mineralização é principalmente alcançada no período inicial do processo. Os resultados também mostraram que utilizando a concentração inicial de Fe^{2+} de 15 mg L^{-1} , a eficiência do processo diminuiu ligeiramente em ambos os meios, ou seja, em mistura salina e meio de NaCl.

Sob condições otimizadas, >96% de TeC foi degradada e 57% foi mineralizada em mistura salina em comparação com NaCl, onde ocorreu a degradação de 99% e mineralização de 41%.

5.3 Identificação dos intermediários de degradação da TeC por processo Fenton em mistura salina

Durante o processo de degradação é importante avaliar a geração dos intermediários,

Figura 5.5 – Comparação de processo Fenton em (■) NaCl 0,1 mol L⁻¹, (●) mistura salina (Condições: H₂O₂ = 150 mg L⁻¹, Fe²⁺ = 10 mg L⁻¹ e pH = 3).

devido ao fato de que alguns destes podem ser mais tóxicos do que composto principal. Esse estudo também é importante para propor um mecanismo de reação e ter um melhor entendimento de processo. Os intermediários de degradação da TeC foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada com espectrometria de massas (CLAE-EM). As amostras para essas análises foram obtidas de um experimento de degradação feito sob as seguintes condições: TeC = 200 mg L⁻¹; Fe²⁺ = 10 mg L⁻¹; H₂O₂ = 150 mg L⁻¹; pH = 3.

Durante os experimentos, alíquotas foram retiradas em intervalos pré-determinados, e extraídas de acordo com a técnica de extração em fase sólida, utilizando-se cartuchos Sep-Pak C18 da Waters, sendo analisados. Embora a aplicação do processo Fenton para degradação da TeC tenha se mostrado eficiente pelas análises de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (CL-EM).

Figura 5.6 – (a) LC-UV cromatograma de padrão da TeC **(b)** espectro de massas da TeC m/z = 445.

Geralmente os fragmentos de TeC produzidos são bastante complexos e as estruturas desenhadas para os vários fragmentos não são necessariamente a melhor ou as únicas possibilidades. Em geral, estas foram escolhidas porque são próximas à estrutura da molécula. O arranjo linear de quatro anéis na tetraciclina é um sistema que não facilita clivagens desse composto.

Geralmente nos sistemas policíclicos, certos tipos de grupos funcionais podem dominar o padrão de fragmentação. A influência mais forte no padrão de fragmentações de anéis nas

Figura 5.7 – Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 428$.

Figura 5.8 – Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 446$ e 395.

Figura 5.9 – Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 412$ e 395.

tetraciclinas é devido ao grupo dimetilamino. O espectro referente ao composto tetraciclina pode ser observado na Figura 5.6. A TeC apresenta íon molecular protonado $[M + H]^+$ de relação massa/carga (m/z) de 445, correspondente ao tempo de retenção de 11,1 min. Este é

Figura 5.10 - Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 351$.

Figura 5.11 - Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 318$.

Figura 5.12 – Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 257$.

Figura 5.13 – Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 142$.

o espectro base ou principal, que caracteriza o composto TeC. A eliminação de um grupo amida forma um intermediário com m/z 428 (Figura 5.7), cuja fórmula proposta é $C_{22}H_{24}N_2O_7$. A perda de uma molécula de água pode ser relacionada com intermediário de m/z 412, cuja formula proposta é $C_{22}H_{21}NO_7$ (molécula protonada).

A partir da formação do fragmento de m/z 412, os processos de desidratação e descarboxilação começam a se processar, e uma sequência para a formação dos intermediários reativos está abaixo ilustrada. Assim, uma subsequente desidratação corresponde ao intermediário de m/z 395 (Figura 5.9), cuja fórmula proposta é $C_{21}H_{17}NO_7$. Posteriormente detectou-se o fragmento de m/z 351 (Figura 5.10), cuja fórmula proposta é $C_{19}H_{10}O_7$ (molécula protonada). Posteriormente à etapa de descarboxilação e saída de dois grupamentos metilas, obtêm-se um intermediário de m/z 318 (molécula protonada com fórmula proposta de $C_{17}H_{19}NO_5$), apresentado no esquema 5.1. Neste espectro observou-se também que os intermediários detectados foram de m/z 125 e m/z 257, provavelmente a partir de fragmentação de intermediário de m/z 318. O fragmento de m/z 257 tem uma fórmula proposta de $C_{15}H_{12}O_4$ (molécula protonada).

Esquema 5.1 – Proposta de rota de degradação da TeC em mistura salina pelo processo de Fenton.

Figura 5.14 - Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 415$ e 432 .

Figura 5.15 - Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 371$ e 388 .

Os fragmentos obtidos de m/z 257 e 142 podem ser devido à fragmentação de intermediário de m/z 351, como esta apresentado no esquema 5.1.

O produto de degradação de m/z 432 pode sofrer eliminação de um grupo de NH_2 , que corresponde ao fragmento de m/z 415. Após a oxidação do grupo amino de TeC e um grupo ceto, uma molécula com um valor de m/z de 416 é produzido. Este valor de m/z 416 corresponde a 4-oxo-4-de dimetilamino de TeC (Esquema 5.2). Esses dois intermediários também foram detectados por KHAN et al. (2010), durante a degradação da TeC por ozônio em solução aquoso. Em seguida o composto provavelmente sofre o processo de eliminação de CO_2 , obtendo-se um intermediário de m/z 371 (molécula protonada com fórmula proposta de $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Cl}$) e posteriormente à etapa de hidroxilação ocorre a formação de intermediário de m/z 388 (Esquema 5.2).

Esquema 5.2– Proposta de rota de degradação da TeC em mistura salina pelo processo de Fenton.

Figura 5.16- Espectros de massas dos intermediários, referente à m/z = 483 e 500.

A segunda via de degradação inicia-se com perda de um grupo hidroxila ($-\text{OH}$) e $-\text{HCl}$ formando o intermediário de m/z 446. Em seguida a perda de um grupamento de $-\text{CONH}_2$ pertencente à TeC promove um rearranjo no composto e assim o fragmento de m/z 395 é detectado.

Esquema 5.3 – Proposta da outra via de degradação da TeC em mistura salina pelo processo de Fenton.

De acordo com resultados obtidos, sabe-se que a TeC em mistura salina pode reagir com os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), através de um processo de adição radicalar a duplas ligações $\text{C}=\text{C}$, assim o fragmento de m/z 500 detectado corresponde à hidroxilação da TeC, possivelmente em uma das duplas ligações do anel aromático presente na molécula. Em seguida a perda de um grupo de $-\text{HCl}$ pode formar o intermediário de m/z 446 e depois formar o intermediário com m/z de 395 por perda de grupamento $-\text{CONH}_2$ (conforme apresentado no Esquema 5.3) (KHAN et al., 2010; DALMÁZIO et al., 2007).

5.4 Conclusões parciais

Esse trabalho trata da aplicação do processo Fenton para degradação da TeC e os resultados demonstram que esse processo pode ser utilizado para a degradação da TeC com sucesso em mistura salina. A presença de alta concentração de diferentes íons mostra uma grande influência sobre a oxidação e mineralização de TeC.

A degradação é independente da concentração de peróxido de hidrogênio no intervalo de 50-150 mg L⁻¹, quando a degradação foi realizada em mistura salina. Foi observado que a concentração de Fe²⁺ influencia fortemente a degradação da TeC, entretanto, o aumento da concentração de Fe²⁺ para 15 mg L⁻¹ leva a uma diminuição na eficiência do processo.

A mineralização alcançada em condições otimizadas foi moderada (57%) e ocorre através da formação de intermediários recalcitrantes que apresentam maior resistência à mineralização. Como o processo é de manuseio seguro e pode ser realizado em aparelhos simples, o mesmo processo pode ser aplicado para degradar os antibióticos em larga escala (KAVITHA; PALANIVELU, 2004), encontrados em diferentes matrizes.

Foi possível identificar os intermediários de degradação da TeC durante processo Fenton. Utilizando-se a técnica de LC-MS, 15 intermediários principais foram detectados e identificados, alguns com peso molecular maior, como m/z = 500, 483, já outros com baixo peso molecular, como m/z = 125, 142 e 257 foram detectados. A TeC apresenta diferentes rotas de degradação e transformação.

Capítulo 6

Degradação de cloridrato de tetraciclina pelo processo foto-Fenton

6.1 Degradação da TeC em mistura de sais contidos na composição da urina e em solução aquosa de NaCl

Nesse capítulo uma série de experimentos foram realizados para elucidar a influência da concentração inicial de H_2O_2 e Fe^{2+} ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ e $[\text{Fe}^{2+}]_0$, respectivamente) na presença de uma mistura de sais contidos na composição da urina e em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, visando o estudo da degradação da TeC utilizando o processo foto-Fenton.

6.1.1 Influência da concentração inicial de Fe^{2+}

Como foi descrito no capítulo 5 desta tese, estudos de degradação da TeC sob a forma de cloridrato foi realizada em mistura de sais predominantes na composição da urina, uma vez que este tipo de antibiótico é excretado principalmente pelo sistema urinário, tornando-se interessante e economicamente viável o estudo da degradação pelo processo de foto-Fenton.

A mistura salina apresenta uma alta concentração de diferentes íons, especialmente os íons de cloreto. De acordo com a literatura, os radicais de cloro ($\text{Cl}^\bullet$, $\text{Cl}^{\bullet-}$, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$) produzidos pelo os íons de Cl^- são menos reativos com os compostos orgânicos, em comparação com radicais $^\bullet\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) (DE LAAT et al., 2004; DE LAAT; LE, 2006; KIWI et al., 2000; PIGNATELLO et al., 2006). Assim, alguns dos íons presentes na solução podem diminuir a eficiência do processo (capítulo, 1). Essa inibição do processo pode ser atribuída (I) as reações de complexação de íons ferro com os íons de cloro presentes no meio, (II) formação de radicais com menor poder oxidante ou (III) as reações de precipitação de ferro dissolvido. Além disso, outras espécies oxidantes também estão presentes neste meio, que tem um papel importante no processo, tais como $\text{SO}_4^\bullet$ ($E^\circ = 2,6 \text{ V}$), $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($E^\circ = 2,43 \text{ V}$), $\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$ e $^\bullet\text{OH}_2$ ($E^\circ = 1,80 \text{ V}$) (SIEDLECKA et al., 2007).

A concentração inicial de TeC utilizada para todos os experimentos foi de 200 mg L^{-1} (que corresponde a 100 mg L^{-1} de COT). Essa concentração foi escolhida devido à dificuldade em se trabalhar em níveis residuais com CLAE-UV e para permitir a quantificação de TeC durante a irradiação. Assim, espera-se que para uma menor concentração de TeC, uma maior degradação pode ser obtida para as mesmas concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 , devido à redução do teor de matéria orgânica.

A foto-decomposição de TeC foi realizada utilizando quatro diferentes concentrações de Fe^{2+} ($2,5\text{--}15 \text{ mg L}^{-1}$) e uma concentração inicial fixa de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 150 mg L^{-1} em pH 3 e 25°C de temperatura. A Figura 6.1 mostra que a degradação da TeC aumentou com o acréscimo da concentração de Fe^{2+} e, após 1 min, a TeC removida foi de 20, 32, 73% a concentrações de 2,5; 5 e 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} . No entanto, o aumento da concentração de Fe^{2+} para 15 mg L^{-1} diminuir a eficiência do processo, provavelmente, devido ao aumento da concentração de íons de ferro há também um aumento na turbidez de solução, isso faz com que diminua a penetração da luz no reator e, seja dificultada a regeneração dos íons ferrosos a partir dos complexos férricos que são formados na reação (BHATKHANDE et al., 2004). Além disso há uma maior participação das reações de complexação de íons ferro com os íons Cl^- presentes no meio e o sequestro de radicais hidroxila (ŠIMA; MAKÁŇOVÁ, 1997). Um comportamento semelhante foi observado por

Figura 6.1 – Influência da concentração de Fe^{2+} (■) 15 mg L^{-1} , (●) 10 mg L^{-1} , (▲) 5 mg L^{-1} , (▼) $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ na (a) degradação e (b) remoção de COT em mistura salina pelo processo foto-Fenton (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ $\text{COT}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 3$).

Trovó et al. (2009) durante a degradação de SMX, nesse trabalho os pesquisadores verificaram que uma degradação mais rápida foi obtida quando foi utilizada concentrações menores de Fe^{2+} de $2,6$ e $5,2 \text{ mg L}^{-1}$, e mais lenta para uma concentração de $10,4 \text{ mg L}^{-1}$.

Em nosso trabalho após 2 horas, $> 90\%$ de TeC foi degradada utilizando todas as dosagens de Fe^{2+} , mostrando a grande influência de íons inorgânicos presentes na solução sobre a degradação de TeC. Bautitz e Nogueira, (2007) realizaram estudos da degradação da TeC em efluentes de ETEs sob irradiação com lâmpada de luz negra. Os resultados obtidos pelos pesquisadores mostraram que a eficiência do processo diminuiu por causa da interferência de diferentes íons presentes na solução. Trovó et al. (2008) também estudaram a fotodegradação de farmacêuticos, tais como amoxicilina (AMX), bezafibrato (BZF) e paracetamol (PCT) presentes nos efluentes ETEs sob irradiação de luz negra, utilizando FeOx . Os resultados obtidos pelos pesquisadores mostraram que a taxa de degradação da BZF e PCT foi mais eficiente na presença de luz negra, do que sob a radiação solar. Observou-se que sob a radiação de luz-negra, 90 e 89% de AMX foi oxidada após 1 min de irradiação em água destilada e em efluentes de ETEs,

respectivamente, ao passo que sob a irradiação solar, 96 e 85% foram atingidos após o mesmo tempo. Em nosso trabalho, os resultados obtidos são apresentados na Figura 6.1 (b) e, mostra que a mineralização alcançada após 2 horas foi de 42, 53, 33 e 30% utilizando concentrações de 15, 10, 5 e 2,5 mg L⁻¹ de Fe²⁺ respectivamente. A maior taxa de mineralização obtida (53% em 10 mg L⁻¹ de Fe²⁺) em mistura salina foi provavelmente em razão da maior concentração de [•]OH produzidos por Fe²⁺, causando uma maior concentração de Cl[•] e Cl₂^{•-} (ou HO₂^{•-}), que facilmente pode mineralizar os intermediários formados durante a reação. Os íons cloreto não só capturam os radicais [•]OH, mas também são capazes de sofrerem fotólise, aumentando assim a produção de radicais Cl[•] (MACHULEK et al., 2006; NADTOCHENKO; KIWI, 1998).

Trovó et al. (2009) também estudaram a degradação de SMX utilizando o processo de foto-Fenton em água do mar e água destilada. Os autores observaram que em água do mar a degradação foi obtida através de radicais cloreto em vez de radicais [•]OH e, que o aumento da concentração de Fe²⁺ levou a uma ligeira melhora sobre a degradação e a taxa de mineralização de SMX. Nossos resultados mostram que a fotodegradação aumentou mediante o aumento da dose de Fe²⁺. Pôde ser observado que a degradação da TeC durante o período inicial de reação foi muito rápida na presença de íons ferrosos, ou seja, H₂O₂/UVC (Lâmpadas UV-C Germicidas)/Fe²⁺. Entretanto, oxidação ocorreu de forma mais lenta pela dosagem zero de ferro (H₂O₂/UVC).

A Figura 6.2 mostra que foram obtidas as degradações de 96, 93 e 45% foram alcançadas após um minuto, aproximadamente, a concentrações de 10, 5 e 2,5 mg L⁻¹ de [Fe²⁺]₀, respectivamente. Isso implica que uma maior quantidade de ferro foi necessária para produzir uma quantidade excessiva de radicais [•]OH. Além disso, quase 97% de degradação da TeC foi obtida após 15 minutos, para todas as três concentrações de Fe²⁺ (5, 10 e 15 mg L⁻¹). Isso indica que a eficiência global de remoção não será diferente em torno de 15 minutos de reação,

Figura 6.2 – Influência da concentração de Fe²⁺ (■) 15 mg L⁻¹, (●) 10 mg L⁻¹, (▲) 5 mg L⁻¹, (▼) 2,5 mg L⁻¹ na (a) degradação e (b) remoção de COT da TeC em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹ pelo processo foto-Fenton (Condições: C₀ = 200 mg L⁻¹ COT₀ = 100 mg L⁻¹ e pH = 3).

apesar das diferentes doses iniciais de Fe²⁺. Observou-se que após 2 horas uma mineralização semelhante de 51% de COT foi atingida a concentrações de 10 e 15 mg L⁻¹ de Fe²⁺. No entanto, uma mineralização de 36 e 33% foi obtida em concentrações de 5 e 2,5 mg L⁻¹ de Fe²⁺ (Figura 6.2 (b)). A utilização de uma menor concentração de ferro limita a decomposição catalítica do H₂O₂ e, consequentemente, a diminui a remoção de COT. A baixa mineralização alcançada também ocorre em razão do elevado teor de matéria orgânica inicial do composto. Assim, espera-se que uma mineralização maior possa ser obtida utilizando um teor reduzido de matéria orgânica nas mesmas concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂ estudadas.

Na presença de íons cloretos, os complexos de cloreto férrico são formadas (com os íons ferrosos e férricos), que sofrem fotólise, e diminuindo a produção de Fe(OH)²⁺ (principal fonte de radicais hidroxila no processo foto-Fenton), além da formação do ânion radical Cl₂•, que pode reagir com o Fe²⁺ (oxidando-o a Fe³⁺ sem haver formação de radicais hidroxila) (ŠIMA; MAKÁŇOVÁ, 1997; KIWI et al., 2000; PIGNATELLO et al., 2006). De Laat *et al.* (2004) também relataram sobre as reações de complexação dos íons inorgânicos com o Fe²⁺ ou Fe³⁺ e as reações

com os radicais hidroxila que levam à formação de radicais inorgânicos menos reativos ($\text{Cl}_2^\bullet$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$).

É importante ressaltar que existem vários estudos relatados na literatura sobre a influência da salinidade na eficiência de processo de foto-Fenton. Por exemplo Moraes et al. (2004) estudaram a influência da salinidade sobre a fotodegradação de hidrocarbonetos. Foi demonstrado que a salinidade afetou negativamente a fotodegradação de hidrocarbonetos. Na concentração de 200 mg L^{-1} de NaCl, a degradação atingiu 78% após 1 h de reação e 90% no final da experiência. A 2000 mg L^{-1} de NaCl, a degradação foi de 50% após 1 hora e 83% no final da experiência.

Existem estudos na literatura que relatam a influência da matriz em diferentes ambientes aquáticos, onde normalmente as drogas residuais são encontradas. Bautitz e Nogueira, (2007) também estudaram a degradação da TeC sob irradiação de luz negra e solar. Os resultados mostraram que a degradação da TeC em águas superficiais apresentaram um comportamento muito semelhante ao obtido em água pura, uma vez que a degradação total de TeC foi observada em 0,5 min. Em outro estudo, Bautitz e Nogueira, (2010) estudaram a fotodegradação de lincomicina e diazepam em efluentes ETEs. Os resultados revelaram que a remoção de DQO foi afetada pela matriz, provavelmente devido ao seu elevado teor de carbono inorgânico nos efluentes ETEs.

6.1.2 Influência da concentração inicial de H_2O_2

Os experimentos do processo foto-Fenton foram realizadas em mistura salina, utilizando diferentes doses de H_2O_2 ($50\text{--}150 \text{ mg L}^{-1}$) e uma concentração fixa de Fe^{2+} 10 mg L^{-1} sob radiação artificial de UVC. O H_2O_2 foi adicionado em doses (várias alíquotas durante a reação), com o intuito de reduzir a auto decomposição da concentração de H_2O_2 , durante o processo e para reduzir a eliminação de radicais hidroxila pelo peróxido de hidrogênio.

Os resultados mostraram que o processo foto-Fenton estudado nesse trabalho, foi eficiente na degradação de TeC. Os resultados de degradação e mineralização indicam que esse processo pode ser aplicado para o tratamento desse composto, pois o tempo de degradação foi relativamente curto, e o processo é facilmente aplicável.

Os resultados mostraram que a degradação do composto aumentou com o acréscimo da concentração de H_2O_2 . Após 1 min de reação, a TeC degradada foi de 72, 60 e 51% a concentração inicial de H_2O_2 de 150, 100 e 50 mg L^{-1} (Figura 6.3 (a)). Após 2 horas de experimento, >94% de TeC foi degradada utilizando as três concentrações de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$. A degradação total do composto não foi alcançada pelo fato de ocorrer interferências de diferentes íons presentes na mistura salina, a produção de radicais com menor poder oxidantes ($\text{Cl}^\bullet$, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$) ou sequestro de radicais hidroxila por outros íons no meio reacional. Além da presença de espécies oxidantes com menor reatividade, a inibição do processo foto-Fenton foi causada devido à complexação competitiva de Fe^{3+} com os íons de cloreto dependendo do pH, que sofrem fotólise, e diminuindo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (como citado anteriormente). Também as espécies inorgânicas, como o carbonato, estão presentes no meio e, estas podem contribuir para o consumo tanto de H_2O_2 e de $^\bullet\text{OH}$, diminuindo assim a eficiência de processo (HOMEM; SANTOS, 2011).

A Figura 6.3 (b) mostra que após 2 horas de experimento a mineralização de 46, 51 e 50% foi alcançada utilizando concentrações de 150, 100 e 50 mg L^{-1} de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$. Os resultados mostraram que a mineralização é quase independente da dose de H_2O_2 . Esse resultado é importante, pois permite a utilização de concentrações mais baixas de H_2O_2 , sem diminuir a eficiência do processo. Esses resultados também podem explicar que a concentração desse reagente não foi o limitante da reação.

A presença de cloreto na mistura salina, provoca uma concorrência de diferentes reações envolvendo os radicais cloro $\text{Cl}^\bullet$, $\text{Cl}^\bullet$ e $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, que podem diminuir a eficiência do processo. Além disso, a presença de cloreto pode gerar intermediários durante o processo, que podem ser mais tóxicos que o composto original. Esses resultados mostram que a TeC pode ser eficazmente degradado e moderadamente mineralizado em mistura salina. Além disso, o uso de energia solar pode tornar o processo muito mais econômico para sua execução. Sirtori et al. (2011) realizaram a degradação foto-Fenton solar do ácido nalidíxico (NXA), que é um agente antibacteriano das quinolonas, em várias soluções aquosas. Os autores observaram que a composição da água afeta a eficiência do processo de foto-Fenton. Em outro estudo, Mavronikola et al. (2009) realizaram estudos da mineralização do antibiótico amoxicilina em águas puras e de superfície por radiação artificial (UVA) e por luz solar.

Figura 6.3 – Influência da concentração inicial de H_2O_2 (■) 150 mg L^{-1} , (●) 100 mg L^{-1} , (▲) 50 mg L^{-1} na degradação (a) e remoção de COT (b) da TeC em mistura salina pelo processo foto-Fenton: (Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ $\text{COT}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 3$).

Os resultados obtidos pelos pesquisadores mostraram que a degradação ocorreu no prazo de 5 min e a mineralização não foi afetada pela matriz de água.

Em nosso trabalho, com a finalidade de se comparar a eficiência do processo foto-Fenton em uma mistura salina para a remoção de TeC, foram realizados experimentos adicionais em meio aquoso contendo apenas $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Essa concentração específica de NaCl corresponde à concentração total de íons de cloreto presentes no meio de urina artificial.

A degradação da TeC foi realizada na presença de NaCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em um meio ácido ($\text{pH} 3$), com concentração inicial de Fe^{2+} 10 mg L^{-1} e variando a concentração de H_2O_2 entre 50 - 150 mg L^{-1} , durante 120 minutos a 25°C . Os resultados mostraram que a TeC degradada foi de 96, 84 e 76% em concentrações de 150, 100 e 50 mg L^{-1} de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, após 2 minutos de reação (Figura 6.4(a)).

Figura 6.4 – Influência da concentração de H_2O_2 (■) 150 mg L⁻¹, (●) 100 mg L⁻¹, (▲) 50 mg L⁻¹, (▼) Fe^{2+} , H_2O_2/UV (◀), UV (▶) na (a) degradação e (b) remoção de COT em NaCl 0,1 mol L⁻¹ pelo processo foto-Fenton: (Condições: $C_0 = 200$ mg L⁻¹ $COT_0 = 100$ mg L⁻¹ e pH = 3).

Os resultados obtidos demonstram que a eficiência da remoção de COT de 51% foi alcançada após 15 minutos para concentrações de 150 e 100 mg L⁻¹ de $[H_2O_2]_0$, em comparação aos 49% com uma concentração de 50 mg L⁻¹ de H_2O_2 (Figura 6.4(b)). Decorridos 30 minutos, há pouco aumento na remoção COT. Isso implica que o COT removido é independente da concentração inicial de $[H_2O_2]_0$ e, o tempo de irradiação. Isso também indica que $[H_2O_2]_0$ não é o reagente limitante nessa reação e a mineralização ocorreu pela formação de subprodutos recalcitrantes, que não promove mineralização completa. Esse resultado é importante, pois permite a utilização de concentrações mais baixas de reagentes, sem diminuir a eficiência do processo e diminuindo custos do tratamento.

Um série de experimentos foram realizados para analisar a degradação de TeC, pelo os processos de UVC/Fe^{2+} , UVC/H_2O_2 e UVC , em meio de NaCl. Observou-se que degradação da TeC alcançada foi 17, 26 e 9% após 2 horas, utilizando Fe^{2+}/UVC , H_2O_2/UVC e UVC , respectivamente. A remoção de COT atingida foi 4, 6 e 2% utilizando Fe^{2+}/UVC , H_2O_2/UVC e UVC , respectivamente.

Esses resultados indicam a importância em se combinar a radiação UV, Fe^{2+} e H_2O_2 em um único sistema, resultando em uma maior eficiência.

6.2 Comparação do processo foto-Fenton em soluções salinas

Observou-se na Figura 6.5 que o processo de foto-Fenton é mais lento em mistura salina, em comparação ao NaCl. Assim a TeC removida após 1 min foi de 72% em mistura salina, quando comparado aos 95% em meio de NaCl, a concentração de 150 mg L^{-1} de H_2O_2 . Isso implica que durante o processo foto-Fenton, a presença dos íons inorgânicos podem interferir no mecanismo de degradação, particularmente, a presença do cloreto em solução leva à formação de complexos de Fe^{3+} com ligantes uni dentados. Esses complexos de Fe^{3+} podem absorver fótons, levando a produção de Fe^{2+} livre ou ainda complexada, além de gerar mais radicais cloretos ou radicais orgânicos, caso existam compostos orgânicos no meio reacional. No entanto, a mineralização alcançada praticamente não tem muita diferença nos dois meios, ou seja, em mistura salina ou NaCl após 2 horas, a mineralização atingida foi de aproximadamente 53% e 50% em mistura salina e NaCl, respectivamente, utilizando as condições otimizadas.

6.3 Comparação dos processos Fenton e foto-Fenton em mistura salina

Ao comparar os dois processos estudados (Fenton e foto-Fenton) durante a degradação de TeC, pôde-se observar que a degradação foi afetada pela presença de alta concentração de íons inorgânicos no meio. De modo geral, uma ligeira diminuição na degradação foi observada durante o processo de foto-Fenton em comparação com processo Fenton.

Praticamente não houve uma diferença significativa com relação à oxidação e mineralização de TeC, em ambos os processos. Como as concentrações mais elevadas (de ferro e peróxido) não promoveram as melhores resultados durante o processo de foto decomposição, assim pode-se utilizar uma menor concentração de peróxido, possibilitando a diminuição do custo/benefício do processo.

Figura 6.5 – Comparação de processo foto-Fenton em (■) NaCl 0,1 mol L⁻¹, (●) mistura salina (Condições: H₂O₂ = 150 mg L⁻¹, Fe²⁺ = 10 mg L⁻¹, pH=3 e T = 25 °C).

A Figura 6.6 apresenta a comparação entre o processo de Fenton e o foto-Fenton para a remoção de TeC em mistura salina considerando as três diferentes proporções molares de peróxido e ferro. Assim, utilizando o processo de foto-Fenton com luz artificial de UVC, 93% da oxidação foi obtida após 30 min de irradiação, enquanto que a degradação de 96% foi observada no processo de Fenton para o mesmo tempo. Com relação à mineralização, 46% de COT foi removido após 15 minutos de irradiação utilizando o processo de foto-Fenton, enquanto que 55% de COT foi removido ao se utilizar o processo de Fenton (Figura 6.6).

Esses resultados são muito importantes, pois ambos os processos, sendo eficientes, podem ser utilizados para a degradação da TeC em mistura de sais contidos na composição de urina, uma vez que a TeC é excretado em quantidade considerável por essa via. Entretanto, a eficiência de remoção foi praticamente a mesma nos dois processos. É importante ressaltar que o processo de foto-Fenton apresenta uma vantagem ao se utilizar da radiação solar, e assim pode reduzir o custo de tratamento por meio dessa luz artificial.

Figura 6.6 – Comparação dos Processos Fenton e foto-Fenton em mistura salina (Condições otimizados: $[H_2O_2]_0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ pH=3 e T= 25 °C).

Figura 6.7 – Comparação dos Processos Fenton e foto-Fenton em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹ (Condições otimizados: $[H_2O_2]_0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ pH=3 e T= 25 °C).

A Figura 6.7 mostra a comparação entre os processos Fenton e foto-Fenton em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹. O processo foto-Fenton apresenta uma alta eficiência de mineralização e oxidação de TeC sob condições otimizadas, o que pode ser atribuída à fonte de irradiação utilizada durante o tratamento. Assim, utilizando o processo de foto-Fenton com uma concentração de 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, foi possível obter a mesma eficiência de degradação de processo Fenton, que obtida para a concentração de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂. Além disso, utilizando a proporção molar de 10:1 de H₂O₂ e Fe²⁺, praticamente, a degradação da TeC foi igual.

6.4 Identificação dos intermediários na degradação da TeC pelo processo foto-Fenton em mistura salina

Os intermediários de degradação da tetraciclina foram analisados por CLAE-EM. Vários experimentos foram conduzidos para avaliar os intermediários formados durante o processo de foto-Fenton. Nos processos de Fenton e foto-Fenton, o radical hidroxila é a espécie principal para degradar a tetraciclina, então, alguns intermediários semelhantes obtidos nos processos Fenton e foto-Fenton. A Figura 5.6 apresenta o espectros que está relacionado à caracterização da tetraciclina, com os respectivo m/z = 445, discutidos anteriormente nas análises de caracterização da tetraciclina utilizando-se o processo Fenton. Baseando-se nos resultados dos espectros de massas foram identificados os seguintes produtos de degradação da tetraciclina por meio de processo foto Fenton: m/z = 388 e m/z = 371 (Figura 6.8) Já discutidos anteriormente.

De acordo com resultados obtidos, sabe-se que a tetraciclina em meio aquoso pode reagir com radicais hidroxila ([•]OH), através de um processo de adição radicalar à duplas ligações C=C, assim o fragmento m/z = 461 (Figura 6.9) detectado, corresponde à hidroxilação da tetraciclina, possivelmente, em uma das duplas ligações do anel aromático presente na molécula. A partir do fragmento m/z = 461, pode ocorrer a perda de um grupamento CONH₂ que resulta na formação do fragmento m/z = 417 o espectro de massas referente a este fragmento esta apresentada na Figura 6.10.

Similarmente considerando-se a molécula TeC, é possível ocorrer uma eliminação do grupamento NH₂ na forma de NH_{3(g)}, e forma produto relacionado ao m/z = 431, seguida por uma perda de um molécula de H₂O, de tal forma que o intermediário m/z = 413 pode ser detectado e observado na Figura 6.11. Os mecanismos propostos são mostrados na Figura 6.12. De acordo

com estes resultados de CL/EM e COT, a tetraciclina parcialmente mineralizado por processo foto Fenton.

Figura – 6.8 Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 388$ e 371 .

Figura – 6.9 Espectros de massas dos intermediários, referente à $m/z = 461$.

Figura – 6.10 Espectros de massas dos intermediários, corresponde à $m/z = 417$.

Figura – 6.11 Espectros de massas dos intermediários, relacionado à $m/z = 431$, 413.

Esquema 6.1 - Possível rota de degradação e transformação da TeC por processo foto-Fenton.

6.5 Conclusões parciais

Esse trabalho demonstrou que o processo de foto-Fenton pode ser aplicado para o tratamento de TeC em uma mistura salina, pois a degradação satisfatória foi obtida em um pequeno intervalo de tempo, utilizando reagentes simples em baixas concentrações. Sob condições otimizadas, mais de 95% de TeC foi degradada e 53% mineralizada em mistura salina após 2 horas de experimento. Quando o processo é comparado utilizando NaCl, a remoção de TeC obtida foi de 95% e a mineralização alcançada foi de 50%. Este estudo é de grande importância, pois permite avaliar a eficiência do processo mesmo na mistura de sais contidos na composição da urina artificial. A oxidação não é prejudicada nesse meio, contudo, o processo é mais lento (devido à complexidade de meio), em comparação ao meio de NaCl.

Outro parâmetro importante avaliado é a concentração de H_2O_2 , pois este reagente influencia significativamente nos tratamentos de Fenton e foto-Fenton. É importante destacar que utilizando as dosagem controladas de H_2O_2 , pôde-se levar a degradação comparável do antibiótico com um menor consumo de peróxido. A concentração de ferro também demonstra ter influência no processo de degradação. A utilização de uma maior concentração de Fe^{2+} prejudica o processo de degradação. A concentração de Fe^{2+} de 10 mg L^{-1} foi escolhida, e foi a que apresentou bons resultados e diminui os custos de tratamento, entretanto, necessita-se de estudos mais detalhados para avaliar a eco toxicidade da matéria orgânica remanescente. A remoção de COT (mineralização) não é completa nos dois meios reacionais, devido à formação de intermediários refratários, os quais são mais resistentes à degradação. Além disso, o efeito de inibição por íons cloreto é principalmente devido à complexação de espécies de ferro e íons cloreto.

No entanto, algumas vantagens devem ser consideradas. Menores concentrações de reagentes são necessárias em ambos os meios reacionais. O processo Foto-Fenton precisa utilizar uma lâmpada artificial como fonte de energia, mas tem a possibilidade de utilizar o luz solar como fonte de energia. De um modo geral, estes fatores devem ser considerados antes de se escolher um processo para o tratamento.

A partir dos resultados de CLAE-EM foi possível identificar seis intermediários tais como $m/z = 461, 431, 413, 417, 371$ e 388 da degradação incompleta da tetraciclina. Dois destes com

m/z 371 e 388 já foram previamente relatados como produtos do processo Fenton. Portanto, as análises por CLAE-EM mostraram-se adequadas para o monitoramento dos intermediários em mistura salina por processo foto-Fenton.

Capítulo 7

Conclusões e perspectivas futuras

7.1 Conclusões

Nesse trabalho em que foi realizado o estudo de degradação do antibiótico TeC utilizando os processos eletroquímico, eletroquímico foto-assistido, Fenton e foto-Fenton, foram obtidos resultados efetivos no que se refere a degradação do composto. Estes mostraram que a TeC pode ser removida com sucesso utilizando o eletrodo comercial de ADE, mesmo em mistura de sais contidos na composição de urina, uma vez que o eletrodo é eficiente para reação de desprendimento de cloro, e é disponível comercialmente.

A degradação foi efetiva, uma vez que 91% de TeC foi removida, porém a mineralização alcançada foi baixa (17%) devido à formação de intermediários cíclicos e ácidos carboxílicos durante a oxidação. Quando o processo foi comparado na presença de NaCl, uma oxidação completa (~100%) foi atingida em pouco tempo de reação e, uma mineralização que apresentou um melhor grau de combustão (mineralização de 27%).

A tecnologia eletroquímica foto-assistida mostra um melhor desempenho no tratamento do antibiótico TeC, mostrando um ligeiro aumento na oxidação, uma vez que 98 % de remoção do

composto foi obtida em mistura salina. A taxa de mineralização foi baixa (17%), indicando que houve a geração dos intermediários recalcitrantes que resistem a mineralização. O processo foi mais rápido em meio aquoso contendo NaCl e, a remoção completa foi atingida em todas as densidades de corrente. Entretanto o tratamento é considerado relativamente caro devido ao consumo de energia associado à fonte de radiação UV utilizada durante o tratamento.

Este trabalho demonstra que o uso de POAs (Fenton e foto-Fenton) é de grande interesse, pois a degradação satisfatória foi alcançada em curto período de tempo em mistura de sais contidos na composição de urina. A degradação da TeC é fortemente influenciada pela presença de íons inorgânicos presentes nesse meio. O processo Fenton é independente de concentração inicial de H_2O_2 no intervalo de 50-150 mg L^{-1} . A concentração inicial de Fe^{2+} utilizado no intervalo de 2,5-15 mg L^{-1} , mostra a forte influencia no processo de degradação. O maior desempenho de mineralização (57%) foi observado na mistura salina nas condições otimizadas. No entanto uma redução ainda maior de COT não foi observada, provavelmente devido à geração de compostos clorados mais recalcitrantes e a presença de um alto teor de carbono orgânico.

Porém uma ligeira diminuição na degradação é observada durante o processo foto-Fenton, em comparação com processo Fenton. Além disso, o processo Foto-Fenton pode ser realizado utilizando radiações solar em vez de radiações UV artificial, com a finalidade de evitar um maior gasto de energia. Estes estudos reforçam a ideia de que POAs como Fenton e foto-Fenton são melhores opções no tratamento para a degradação da TeC mesmo na mistura de sais contidos na composição da urina.

Para os processos estudados a ordem de eficiência de oxidação de TeC foi a seguinte:

Fenton > eletroquímico foto-assistido > foto-Fenton > eletroquímico

A ordem de eficiência de mineralização de TeC foi seguinte:

Fenton > Foto-Fenton > eletroquímico foto-assistido > eletroquímico

Também nestes estudos, foi possível identificar os intermediários de degradação da TeC durante os processos Fenton e foto-Fenton, CLAE-EM, enquanto que os intermediários formado nos processos eletroquímico e eletroquímico foto-assistidos não foi possível determinar por método instrumental empregado (CLAE-EM).

Pôde-se observar maior números dos intermediários foram identificados no processo Fenton e apresentam várias vias de degradação. A presença dos intermediários de baixo peso molecular como ($m/z = 257, 142, 125$), podem ser transformados para ácidos alifáticos e, subsequentemente para CO_2 e H_2O . Todavia, foi interessante a formação de 4 intermediários em comum ($m/z = 371, 388, 413$ e 432) em ambos os processos Fenton e foto-Fenton.

Esses resultados oferecem a possibilidade de tratamento dos efluentes hospitalares contendo antibiótico como tetraciclina, utilizando técnicas eletroquímica e eletroquímica foto assistida, Fenton e foto-Fenton.

7.2 Perspectivas Futuras

Esta tese apresenta os resultados sobre degradação do antibiótico TeC pelos processos eletroquímicos e POAs. Vários parâmetros de degradação são estudados durante diferentes tratamentos. Após a degradação da TeC por diferentes métodos, o foco principal do trabalho foi estudar os mecanismos de degradação, buscando identificar quais foram os diferentes intermediários formados em tempos diferentes, utilizando cromatografia líquida com detecção por espectrometria de massas.

Além disso, considerando os resultados promissores relatados na literatura, um objetivo de trabalho futuro é o estudo de degradação da TeC por sistema eletro-Fenton (EF). Uma vez que essa tecnologia é muito promissora devido à sua simplicidade, baixo custo e excelente desempenho, qual é principalmente devido à rápida e eficiente regeneração catódica, do catalisador de ferro.

É de suma importância analisar esses tratamentos para degradação de outros antibióticos ou misturas de antibióticos na composição de urina, uma vez que os antibióticos são frequentemente absorvidos pelos intestinos e em sua maior parte são eliminados pelo sistema urinário.

Outro foco de trabalho futuro, seria utilizar reatores em escala piloto pela combinação de diferentes processos, tais como POAs com os processos biológicos, como uma boa alternativa de tratamento. Por exemplo, neste caso, pode ser utilizado o processo foto-Fenton posteriormente combinado com processos biológicos. Os estudos de toxicidade devem-se realizados em soluções

após o tratamento eletroquímico, particularmente em soluções salinas contendo NaCl, para avaliar formação de intermediários com potencial antimicrobiano.

Referência bibliográfica

ABDULLAH, M.; LOW, G. K. C.; MATTHEWS, R. W. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 17, p. 6820–6825, 1990.

ABO-FARHA, S. A. Comparative study of oxidation of some azo dyes by different advanced oxidation processes: fenton, fenton-like, photo-fenton and photo-fenton-like. **Journal of American Science**, v. 6, n. 10, p. 128–132, 2010.

ADDAMO, M.; AUGUGLIARO, V.; PAOLA, A. D.I.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; LODDO, V.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 7-8, p. 765–774, 2005.

AL-RASHEED, R.; CARDIN, D. J. Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 1. Artificial seawater: influence of TiO₂, temperature, pH, and air-flow. **Chemosphere**, v. 51, n. 9, p. 925–33, 2003.

ALVARES, A. B.; DIAPER, C.; PARSONS, S. A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters--a review. **Environmental Technology**, v. 22, p. 409–427, 2001.

AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA[®] compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2039–2045, 2009.

AQUINO NETO, S.; ANDRADE, A. R. Electrochemical degradation of glyphosate formulations at DSA[®] anodes in chloride medium: an AOX formation study. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 10, p. 1863-1870, 2009.

ARSLAN-ALATON, I.; GURSES, F. Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 165, n. 1-3, p. 165–175, 2004.

AUERBACH, E. A.; SEYFRIED, E. E.; MCMAHON, K. D. Tetracycline resistance genes in activated sludge wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 41, p. 1143–1151, 2007.

BACARDIT, J.; STÖTZNER, J.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. Effect of salinity on the photo-fenton process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 7615–7619, 2007.

BAI, J.; LIU, Y.; LI, J.; ZHOU, B.; ZHENG, Q.; CAI, W. A novel thin-layer photoelectrocatalytic (PEC) reactor with double-faced titania nanotube arrays electrode for effective degradation of tetracycline. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 3-4, p. 154-160, 2010.

BARNES, K. K.; KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; ZAUGG, S. D.; MEYER, M. T.; BARBER, L. B. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States-I) groundwater. **The Science of the Total Environment**, v. 402, n. 2-3, p. 192–200, 2008.

BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R. F. . Photodegradation of lincomycin and diazepam in sewage treatment plant effluent by photo-Fenton process. **Catalysis Today**, v. 151, p. 94–99, 2010.

BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process—Solar irradiation and matrix effects. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 187, n. 1, p. 33–39, 2007.

BAUTITZ, IVONETE ROSSI; NOGUEIRA, R. F. P. Photodegradation of lincomycin and diazepam in sewage treatment plant effluent by photo-Fenton process. **Catalysis Today**, v. 151, n. 1-2, p. 94–99, 2010.

BAXENDALE, J. H.; WILSON, J. A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. **Transactions of the Faraday Society**, v. 53, p. 344, 1957.

BEKBOLET, M.; BOYACIOGLU, Z.; OZKARAOVA, B. The influence of solution matrix on the photocatalytic removal of color from natural waters. **Water Science and Technology**, v. 38, n. 6, p. 155–162, 1998.

BELKHEIRI, D.; FOURCADE, F.; GENESTE, F.; FLONER, D.; AÏT-AMAR, H.; AMRANE, A. Feasibility of an electrochemical pre-treatment prior to a biological treatment for tetracycline removal. **Separation and Purification Technology**, v. 83, p. 151–156, 2011.

BHATKHANDE, D. S.; KAMBLE, S. P.; SAWANT, S. B.; PANGARKAR, V. G. Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light. **Chemical Engineering Journal**, v. 102, p. 283–290, 2004.

BIGDA, R. J. Consider fenton's chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, v. 91, n. 2, p. 62–66, 1995.

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

BONFATTI, F.; DE BATTISTI, A.; FERRO, S.; LODI, G.; OSTI, S. Anodic mineralization of organic substrates in chloride-containing aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 2-3, p. 305–314, 2000.

BRITTO-COSTA, P. H.; RUOTOLO, L. A. M. Phenol removal from wastewaters by electrochemical oxidation using boron doped diamond (BDD) and Ti/Ti_{0.7}Ru_{0.3}O₂ DSA[®] electrodes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 4, p. 763–773, 2012.

BUXTON, G. V.; SUBHANI, M. S. Radiation chemistry and photochemistry of oxychlorine ions. Part 1.—Radiolysis of aqueous solutions of hypochlorite and chlorite ions. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 68, p. 947, 1972a.

BUXTON, G. V.; SUBHANI, M. S. Radiation chemistry and photochemistry of oxychlorine ions. Part 2.—Photodecomposition of aqueous solutions of hypochlorite ions. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 68, p. 958, 1972b.

BERYL C.; M.; PEAKE, M. J.; EHRHARDT, V. Reference range and method comparison studies for enzymatic and jaffé creatinine assays in plasma and serum and early morning urine. **Clinical laboratory**, v. 46, n. 1-2, p. 53, 2000.

CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; FERNÁNDEZ DE MARCOS, I.; RODRIGO, M. A.; LOBATO, J. Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique. **Journal of Chemical Education**, v. 83, n. 8, p. 1204, 2006.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA[®] electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, n. 3-4, p. 193–200, 2006a.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29 n. 5, p. 983-989, 2006.

CHAPMAN, O. L. Spectrometric identification of organic compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 20, p. 3316–3316, 1963.

CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 2-3, p. 186–205, 2005.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11–41, 2004.

CHEN, K.-H.; SHIH, Y.-J.; HUANG, Y.-H. Mineralization of citric acid wastewater by photo-electrochemical chlorine oxidation. **Journal of environmental management**, v. 121, p. 1–5, 2013.

CHEN, R. Z.; PIGNATELLO, J. J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. **Environmental Science & Technology**, v. 31, p. 2399–2406, 1997.

CHEN, Y.; LI, H.; WANG, Z.; TAO, T.; WEI, D.; HU, C. Photolysis of Chlortetracycline in aqueous solution: Kinetics, toxicity and products. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 2, p. 254–260, 2012.

CHIANG, L.-C.; CHANG, J.-E.; WEN, T.-C. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 671–678, 1995.

CHOPRA, I.; ROBERTS, M. Tetracycline antibiotics: mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance. **Microbiology and molecular biology reviews**, v. 65, p. 232–260, 2001.

CLEUVERS, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicology Letters**, v. 142, p. 185–194, 2003.

COSTA, C. R.; MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; OLIVI, P. Electrochemical oxidation of synthetic tannery wastewater in chloride-free aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1-3, p. 429–35, 2010.

CUNNINGHAM, V. L. Special characteristics of pharmaceuticals related to environmental fate. **Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks**. p.13–24, 2004.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 11, n. 3, p. 209–227, 2013.

DALMÁZIO, I.; ALMEIDA, M. O.; AUGUSTI, R.; ALVES, T. M. A. 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. 679–87, 2007.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? **Environmental Health Perspectives**, v. 107 Suppl , p. 907–938, 1999.

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

DENG, A.; HIMMELSBACH, M.; ZHU, Q.-Z.; FREY, S.; SENGL, M.; BUCHBERGER, W.; NIESSNER, R.; KNOPP, D. Residue analysis of the pharmaceutical diclofenac in different water types using ELISA and GC-MS. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 3422–3429, 2003.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by the fenton process. **Water Research**, v. 40, p. 3683–3694, 2006.

U.S. DEPARTMENT OF DEFENSE (DoD). **Emerging Contaminants**. 2006. Disponível em: <<http://www.denix.osd.mil/denix/Public/Library/MERIT/merit.html>> Acesso em: 31 jul. 2013.

DUTTA, K.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHURI, B.; MUKHOPADHYAY, S. Oxidative degradation of malachite green by fenton generated hydroxyl radicals in aqueous acidic media. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 38, n. 7, p. 1311–1326, 2003.

ELMOLLA, E.; CHAUDHURI, M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2-3, p. 666–72, 2009.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 1476–1481, 2009.

FAVIER, M.; SENA, R. F.; JOSÉ, H. J.; BIELING, U.; SCHRÖDER, H. F. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the screening of pharmaceuticals and metabolites in various water bodies in Florianópolis, Santa Catarina, Brazil. INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE SANITATION, FOOD AND WATER SECURITY FOR LATIN AMERICA, 1. 2007, Fortaleza, **Anais**. Fortaleza: A.B dos Santos Ed, 2007. p. 1-9.

FENG, Y.; BOLTON, J. R.; SMITH, D. W. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 6, n. 3, p. 277–284, 2007.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899, 1894.

GARRISON, A.; POPE, J. D.; ALLEN, F. R. **GC/MS analysis of organic compounds in domestic wastewaters. identification and analysis of organic pollutants in water**. 2. Aufl. Ann Arbor Science Publishers, 1976. p.517–556.

GOMATHI DEVI, L.; GIRISH KUMAR, S.; MOHAN REDDY, K.; MUNIKRISHNAPPA, C. Effect of various inorganic anions on the degradation of congo red, a di azo dye, by the photo-assisted fenton process using zero-valent metallic iron as a catalyst. **Desalination and Water Treatment**, v. 4, n. 1-3, p. 294–305, 2009.

GONZÁLEZ, O.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p. 459–64, 2007.

JONES H.; O. A.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J. N. Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 401–427, 2005.

HAAVISTO, K.; ANDREA, T. **Human pharmaceuticals, hormones and fragrances the challenge of micropollutants in urban water management**. London: IWA, 2006. p.15-36.

HALLING-SØRENSEN, B.; NORS NIELSEN, S.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN LÜTZHØFT, H. C.; JØRGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-a review. **Chemosphere**, v. 36, p. 357–393, 1998.

HAMSCHER, G.; SCZESNY, S.; HÖPER, H.; NAU, H. 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, p. 1509–1518, 2002.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, p. 5–17, 2002.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sciences**, v. 20, p. 337–341, 1977.

HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K. L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 109–118, 1999.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-a review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2304–47, 2011. Elsevier Ltd.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa nacional de saneamento Básico-PNSB/2000**. Rio de Janeiro, 2002. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/pnsb.pdf>>. acesso em: 24 jan. 2014.

JIAO, S.; ZHENG, S.; YIN, D.; WANG, L.; CHEN, L. Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 7, p. 806–813, 2008.

JIAO, S.; ZHENG, S.; YIN, D.; WANG, L.; CHEN, L. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria. **Chemosphere**, v. 73, n. 3, p. 377–82, 2008a.

JIAO, S.; ZHENG, S.; YIN, D.; WANG, L.; CHEN, L. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria. **Chemosphere**, v. 73, n. 3, p. 377–82, 2008b.

JOSS, A.; ZABCZYNSKI, S.; GÖBEL, A.; HOFFMANN, B.; LÖFFLER, D.; MCARDELL, C. S.; TERNES, T. A.; THOMSEN, A.; SIEGRIST, H. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. **Water Research**, v. 40, p. 1686–1696, 2006.

JÜTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2575–2594, 2000.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, n. 9, p. 1235–43, 2004.

KHAN, M. H.; BAE, H.; JUNG, J-Y. Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase: Proposed degradation intermediates and pathway. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 659-665, 2010.

KIMURA, K.; HARA, H.; WATANABE, Y. Elimination of selected acidic pharmaceuticals from municipal wastewater by an activated sludge system and membrane bioreactors. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 3708–3714, 2007.

KITAZONO, Y.; IHARA, I.; YOSHIDA, G.; TOYODA, K.; UMETSU, K. Selective degradation of tetracycline antibiotics present in raw milk by electrochemical method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 112-116, 2012.

KIWI, J.; LOPEZ, A; NADTOCHENKO, V. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). **Environmental Science & Technology**, v. 34, p. 2162–2168, 2000.

KÜMMERER, K. Significance of antibiotics in the environment. **The Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 52, n. 1, p. 5–7, 2003.

KÜMMERER, K. Resistance in the environment. **The Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 54, n. 2, p. 311–20, 2004.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment--a review-part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417–34, 2009.

KÜMMERER, K. Pharmaceuticals in the environment. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 35, p. 57-75, 2010.

KÜMMERER, K.; AL-AHMAD, A.; MERSCH-SUNDERMANN, V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. **Chemosphere**, v. 40, p. 701–710, 2000.

DE LAAT, J.; LE, T. G. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 1-2, p. 137–146, 2006.

DE LAAT, J.; TRUONG LE, G.; LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. **Chemosphere**, v. 55, p. 715–723, 2004.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia líquida moderna-HPLC/CLAE**. Campinas: Editoria Átomo, 2009. p. 241-244.

LARSEN, T. A.; LIENERT, J.; JOSS, A.; SIEGRIST, H. How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Biotechnology**, v. 113, p. 295–304, 2004.

LAUBE, N.; MOHR, B.; HESSE, A. Laser-probe-based investigation of the evolution of particle size distributions of calcium oxalate particles formed in artificial urines. **Journal of Crystal Growth**, v. 233, n. 1-2, p. 367–374, 2001.

LEVY, S. B.; MARSHALL, B. Antibacterial resistance worldwide: causes, challenges and responses. **Nature Medicine**, v. 10, p. S122–S129, 2004.

LI, K.; YEDILER, A.; YANG, M.; SCHULTE-HOSTEDE, S.; WONG, M. H. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. **Chemosphere**, v. 72, p. 473–478, 2008.

LINDQVIST, N.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. **Water Research**, v. 39, p. 2219–2228, 2005.

LISHMAN, L.; SMYTH, S. A.; SARAFIN, K.; KLEYWEGT, S.; TOITO, J.; PEART, T.; LEE, B.; SERVOS, M.; BELAND, M.; SETO, P. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. **The Science of the Total Environment**, v. 367, n. 2-3, p. 544–558, 2006.

LIU, S.; ZHAO, X.; SUN, H.; LI, R-P.; FANG, Y-F.; HUANG, Y-P. THE DEGRADATION OF TETRACYCLINE IN A photo-electro-Fenton system. **Chemical Engineering Journal**, v. 231, p. 441–448, 2013.

LIU, Y.; GAN, X.; ZHOU, B.; XIONG, B.; LI, J.; DONG, C.; BAI, J.; CAI, W. Photoelectrocatalytic degradation of tetracycline by highly effective TiO₂ nanopore arrays electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 678–83, 2009.

LU, M.-C.; CHANG, Y.-F.; CHEN, I.-M.; HUANG, Y.-Y. Effect of chloride ions on the oxidation of aniline by Fenton's reagent. **Journal of Environmental Management**, v. 75, p. 177–182, 2005.

LU, M.-C.; CHEN, J.-N.; CHANG, C.-P. Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 35, n. 10, p. 2285–2293, 1997.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p. 236–244, 2006.

LUNA, A. J.; CHIAVONE-FILHO, O.; MACHULEK, A.; DE MORAES, J. E. F.; NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton oxidation of phenol and organochlorides (2,4-DCP and 2,4-D) in aqueous alkaline medium with high chloride concentration. **Journal of Environmental Management**, v. 111, p. 10–7, 2012.

MACHULEK, A.; VAUTIER-GIONGO, C.; MORAES, J. E. F.; NASCIMENTO, C. A. O.; QUINA, F. H. Laser flash photolysis study of the photocatalytic step of the photo-fenton reaction in saline solution. **Photochemistry and Photobiology**, v. 82, n. 1, p. 208–12, 2006.

MACIEL, R.; SANT'ANNA, G. L.; DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, v. 57, p. 711–719, 2004a.

MACIEL, R.; SANT'ANNA, G. L.; DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, v. 57, n. 7, p. 711–9, 2004b.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. SnO(2)-based materials for pesticide degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1-3, p. 145–151, 2010.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; OLIVI, P.; MOTHEO, A. J. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 565–72, 2006.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MIWA, A. C. P.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical oxidation of atrazine on a commercial Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA electrode. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 7120–7125, 2007.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; SANTOS, R. L.; VIEIRA, E. M.; MOTHEO, A. J. Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl. **Environmental Chemistry Letters**, v. 10, n. 2, p. 177–182, 2011.

MALPASS, G. R. P.; SALAZAR-BANDA, G. R.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Comparing atrazine and cyanuric acid electro-oxidation on mixed oxide and boron-doped diamond electrodes. **Environmental Technology**, v. 34, n. 8, p. 1043–1051, 2013.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324–40, 2006.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. 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.

MAVRONIKOLA, C.; DEMETRIOU, M.; HAPESHI, E.; PARTASSIDES, D.; MICHAEL, C.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Mineralisation of the antibiotic amoxicillin in pure and surface waters by artificial UVA- and sunlight-induced Fenton oxidation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, p. 1211–1217, 2009.

MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. **Water Research**, v. 44, p. 589–595, 2010.

MIWA, D. W.; MALPASS, G. R. P.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes. **Water Research**, v. 40, p. 3281–3289, 2006.

MIYATA, M.; IHARA, I.; YOSHIDA, G.; TOYODA, K.; UMETSU, K. 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. 456–61, 2011.

MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment International**, v. 35, p. 803–814, 2009.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1452–1462, 2011.

MORAES, J. E. F.; QUINA, F. H.; NASCIMENTO, C. A. O.; SILVA, D. N.; CHIAVONE-FILHO, O. Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 1183–1187, 2004.

NADTOCHENKO, V. A.; KIWI, J. Photolysis of FeOH²⁺ and FeCl²⁺ in aqueous solution. photodissociation kinetics and quantum yields. **Inorganic Chemistry**, v. 37, n. 20, p. 5233–5238, 1998.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 33–50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. DA; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. DE. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

OPPENHEIMER, J.; STEPHENSON, R.; BURBANO, A.; LIU, L. Characterizing the passage of personal care products through wastewater treatment processes. **Water Environment Research**, v. 79, p. 2564–2577, 2007.

OTURAN, N.; WUB, J.; ZHANG, H.; SHARMA, K. V.; OTURAN, M. A. Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: Effect of electrode materials. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140-141, p. 92–97, 2013.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical reviews**, v. 109, n. 12, p. 6541–69, 2009.

PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE ANDRADE, A. R.; REYES, J.; DURÁN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, n. 2, p. 83–90, 1999.

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

PELEGRINI, R. T.; FREIRE, R. S.; DURAN, N.; BERTAZZOLI, R. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the e1 bleach kraft mill effluent. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 13, p. 2849–2853, 2001.

PÉREZ-ESTRADA, L. A.; MALATO, S.; GERNJAK, W.; AGÜERA, A.; THURMAN, E. M.; FERRER, I.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photo-fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 8300–8306, 2005.

PÉREZ-MOYA, M.; GRAELLS, M.; CASTELLS, G.; AMIGÓ, J.; ORTEGA, E.; BUHIGAS, G.; PÉREZ, L. M.; MANSILLA, H. D. Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process. **Water Research**, v. 44, n. 8, p. 2533–40, 2010.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted iron⁽³⁺⁾-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 944–951, 1992.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

PINHEDO, L.; PELEGRINI, R.; BERTAZZOLI, R.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical degradation of humic acid on a (TiO₂)_{0.7}(RuO₂)_{0.3} dimensionally stable anode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, n. 2, p. 75–81, 2005.

PRUDEN, A.; PEI, R.; STORTEBOOM, H.; CARLSON, K. H. Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: studies in northern Colorado. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 7445–7450, 2006.

PUPO NOGUEIRA, R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 895–901, 2000.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 387, p. 1365–1377, 2007.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Advanced mass spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, p. 1132–1144, 2007.

RAJKUMAR, D.; GUK KIM, J.; PALANIVELU, K. Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment. **Chemical Engineering & Technology**, v. 28, n. 1, p. 98–105, 2005.

RIGA, A.; SOUTSAS, K.; NTAMPEGLIOTIS, K.; KARAYANNIS, V.; PAPAPOLYMEROU, G. Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes. **Desalination**, v. 212, p. 72–86, 2007.

ROH, H.; SUBRAMANYA, N.; ZHAO, F.; YU, C-P.; SANDT, J.; CHU, K-H. Biodegradation potential of wastewater micropollutants by ammonia-oxidizing bacteria. **Chemosphere**, v. 77, p. 1084–1089, 2009.

ROSSI, A.; ALVES, V. A.; DA SILVA, L. A.; OLIVEIRA, M. A.; ASSIS, D. O. S.; SANTOS, F. A.; MIRANDA, R. R. S. Electrooxidation and inhibition of the antibacterial activity of oxytetracycline hydrochloride using a RuO₂ electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 3, p. 329–337, 2008.

SANIN, F. D.; CLARKSON, W. .; VESILIND, P. **Sludge engineering: the treatment and disposal of wastewater sludges**. Pennsylvania: Destech, 2011. p. 131.

SANTOS, I. D. DOS; AFONSO, J. C.; DUTRA, A. J. B. Electrooxidation of Phenol on a Ti/RuO₂ anode: effect of some electrolysis parameters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 5, p. 875–883, 2011.

SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, n. 1-2, p. 1–8, 2010.

SIEDLECKA, E. M.; WIECKOWSKA, A.; STEPNOWSKI, P. Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 497–502, 2007.

ŠIMA, J.; MAKÁŇOVÁ, J. Photochemistry of iron (III) complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 160, p. 161–189, 1997.

SIRTORI, C.; ZAPATA, A.; GERNJAK, W.; MALATO, S.; LOPEZ, A.; AGÜERA, A.; Solar photo-Fenton degradation of nalidixic acid in waters and wastewaters of different composition. Analytical assessment by LC-TOF-MS. **Water Research**, v. 45, p. 1736–1744, 2011.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto 2010 Décima sexta edição do “Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos”**. 2010. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/PaginaCarrega.php?EWRErterterTERTer=95>> Acesso em 24 jan. 2014.

SOLICH, P.; POLÁŠEK, M.; KARLÍČEK, R.; VALENTOVÁ, O.; MAREK, M. Spectrophotometric flow-injection determination of urea in body fluids by using an immobilized urease reactor. **Analytica Chimica Acta**, v. 218, p. 151–155, 1989.

SPEER, B. S.; SHOEMAKER, N. B.; SALYERS, A. A. Bacterial resistance to tetracycline: mechanisms, transfer, and clinical significance. **Clinical Microbiology Reviews**, v. 5, p. 387–399, 1992.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R. D.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 135–141, 1999.

SUN, S.-P.; GUO, H.-Q.; KE, Q.; SUN, J.-H.; SHI, S.-H.; ZHANG, M.-L.; ZHOU, Q. Degradation of antibiotic ciprofloxacin hydrochloride by photo-fenton oxidation process. **Environmental Engineering Science**, v. 26, n. 4, p. 753–759, 2009.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2377–2385, 2000.

TROVÓ, A. G.; MELO, S. A. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process—Application to sewage treatment plant effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 198, n. 2-3, p. 215–220, 2008.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; SIRTORI, C.; MALATO, S.; Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. **Water Research**, v. 43, n. 16, p. 3922–31, 2009.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; MALATO, S. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process--chemical and toxicological assessment. **Water Research**, v. 45, p. 1394–1402, 2011.

TURRO, E.; GIANNIS, A.; COSSU, R.; GIDARAKOS, E.; MANTZAVINOS, D.; KATSAOUNIS, A. Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DSA electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 460–5, 2011.

VEDENYAPINA, M. D.; EREMICHEVA, Y. N.; PAVLOV, V. A.; VEDENYAPIN, A. A. Electrochemical degradation of tetracycline. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 81, p. 800-802, 2008.

VIEIRA, K. M.; NASCENTES, C. C.; MOTHEO, A. J.; AUGUSTI, R. Electrochemical Oxidation of Ethinylestradiol on a Commercial Ti/Ru_{0.3} Ti_{0.7}O₂ DSA Electrode. **ISRN Environmental Chemistry**, v. 2013, p. 1–7, 2013.

WANG, P.; HE, Y.-L.; HUANG, C.-H. Reactions of tetracycline antibiotics with chlorine dioxide and free chlorine. **Water research**, v. 45, p. 1838–1846, 2011.

WANG, S. A. Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 714-720, 2008.

WATTS, C. D.; CRATHORNE, B.; FIELDING, M.; KILLOPS, S. D. Nonvolatile organic compounds in treated waters. **Environmental Health Perspectives**, v. 46, p. 87–99, 1982.

WU, J.; ZHANG, H.; OTURAN, N.; WANG, Y.; CHEN, L.; OTURAN, M. A. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode. **Chemosphere**, v. 87, n. 6, p. 614–20, 2012.

ZAINAL, Z.; LEE, C. Y.; HUSSEIN, M. Z.; KASSIM, A.; YUSOF, N. A. Effect of supporting electrolytes in electrochemically-assisted photodegradation of an azo dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 172, n. 3, p. 316–321, 2005.

ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOLGNE, J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-fenton reaction. **Environmental Science & Technology**, v. 26, p. 313–319, 1992.

ZHANG, H.; LIU, F.; WU, X.; ZHANG, J.; ZHANG, D. Degradation of tetracycline in aqueous medium by electrochemical method. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 4, p. 568–573, 2009.

ZHU, X.-D.; WANG, Y.-J.; SUN, R.-J.; ZHOU, D.-M. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO₂. **Chemosphere**, v. 92, p. 925–32, 2013.

ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; FANELLI, R.; REITANO, G.; BAGNATI, R.; CHIABRANDO, C.; POMATI, F.; ROSSETTI, C.; CALAMARI, D. Pharmaceuticals in the environment in Italy : causes, occurrence, effects and control. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 13, p. 15–21, 2006.