UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais

Dissertação de Mestrado

**Estudo da degradação do trimetoprim e do
sulfametoxazol utilizando peróxido de hidrogênio
(H₂O₂) eletrogerado por eletrodos de difusão
gasosa (EDG)**

Fernando Lindo Silva

Orientador: Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

São Carlos

2012

FERNANDO LINDO SILVA

Estudo da degradação do trimetoprim e do
sulfametoxazol utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2)
eletrogerado por eletrodos de difusão gasosa (EDG)

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química Analítica e Inorgânica

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

São Carlos

2012

*Dedico este trabalho aos meus pais, Valmir
e Maria, ao meu irmão Filipe, e a todos
os amigos que estiveram comigo nessa
jornada*

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente ao Professor Marcos pela orientação e paciência nesses dois anos de trabalho;
- Aos meus pais, Valmir e Maria, que sempre apoiaram minhas decisões, lutaram pelos meus sonhos e nunca mediram esforços para que minha formação fosse completa, mesmo estando longe;
- Ao meu irmão, Filipe, pelo carinho e conversas jogadas fora;
- Aos meus avós, primos, primas, tios e tias, pelas orações e por acreditarem no meu trabalho, em especial à Giovana, pela paciência de morar comigo no início de desenvolvimento desse trabalho;
- À minha grande amiga Gabi, que está junto comigo desde 2007, seja nas disciplinas, no circo, me ajudando com as referências bibliográficas ou ouvindo meus problemas e anseios;
- Ao Thiago que, aos poucos se tornou uma pessoa muito especial e que me ajudou muito, de forma direta e indireta, na realização desse trabalho;
- A todos meus amigos do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Ambientais pelo apoio e ajuda durante a realização de experimentos;
- À Suellen, ao Willyam e à Tanare, de modo especial, pelo conhecimento trocado, pelas ajudas com os equipamentos e pela amizade;
- Ao Robson, que me ajudou desde o começo a 'me situar' no laboratório até a disposição de me ajudar a montar peça a peça do reator;
- À Ju, pela ajuda na elaboração da rota de degradação dos meus compostos e pela amizade e risadas no laboratório;
- As queridas alunas de IC, Micha, Fran e Poli, pelo carinho, risadas e companhia;
- Aos amigos da época de graduação, e que permanecem até hoje: Fernando (Buru), Ju (Pixuxu) e Gabriel (Perdigo) por estarem presentes dia a dia no meu trabalho, mesmo que muitas vezes alguns estivessem distantes fisicamente, e em especial à Nadia por aguentar todas minhas crises, por me atender de madrugada quando precisei, pela cumplicidade e carinho;
- À Rita e à Márcia (Mau), amigas que se tornaram ainda mais especiais esse ano, dividindo desde uma boa conversa e um copo de chope até as horas sofridas da academia;

- Aos amigos bragantinos de muitos anos, que sempre me acompanham, mesmo com a enorme distância: Tássia, Flávia, Camila, Felipe, Cindy, Imoto, Larissa, e em especial ao Baratella por todas as conversas diárias no facebook;
- Aos Professores Álvaro, Ana e Janice por estarem presentes na minha “qualificação”, me orientando quando necessário;
- Às bibliotecárias que sempre me socorriam seja com a orientação em uma referência como no empréstimo de um clipe. Agradeço principalmente à Bernadete, por todas as horas de paciência com meus atrasos e esquecimentos;
- Aos amigos, ex-rondonistas, que são parte do que sou hoje: Tiago, Du, Mariana e Mayra;
- Aos meus amigos e parceiros nas horas de diversão dos congressos: Wesley, Ricardo e Pâmela;
- Aos meus amigos: Karina, Guilherme (Morcego), Gabriela (Feliz), Carol, Carina;
- Ao circo e tudo que conquistei com ele, minha válvula de escape pra todas as horas;
- Ao Instituto de Química de São Carlos e aos funcionários;
- À FAPESP pela bolsa concedida;
- E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para esse trabalho.

RESUMO

Atualmente a classe dos antibióticos se destaca pelo grande consumo e também pelo risco à saúde quando administrado de forma equivocada, esse aumento deve-se ao destaque cada vez maior da indústria de produtos farmacêuticos. Outra questão a ser levantada é a contaminação do meio ambiente por essa classe substâncias, pois após o uso pelo ser humano ocorre a eliminação natural de parte da concentração administrada, assim sendo liberadas nos esgotos e, posteriormente, contaminando os corpos d'água, a fauna e flora local. Assim, foi proposto um métodos diferente para a degradação desses compostos, utilizando a eletrodos de difusão gasosa (EDG) capazes de gerar peróxido de hidrogênio *in situ* e em meio ácido, precursores dos radicais hidroxila, responsáveis pela degradação. Foram estudados EDG's não catalisados e catalisados, com diferentes porcentagens de ftalocianina de ferro II, com relação à quantidade de peróxido produzido, melhor potencial de produção e cinética do processo. Os resultados revelaram que a incorporação de 0,5% de Ft-Fe no eletrodo apresentou os melhores resultados. Esse eletrodo foi escolhido então para realizar as degradações dos antibióticos sulfametoxazol e trimetoprim. Na célula eletroquímica utilizou-se o processo Fenton, as reações ocorreram em uma faixa de potencial ($-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$) e no reator foi utilizado um potencial fixo ($-1,75 \text{ V}$) mas utilizando processos de Fenton e Foto-Fenton. As amostras degradadas foram avaliadas por técnicas analíticas de espectroscopia no ultravioleta (UV), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e teor de carbono orgânico total (TOC). Os resultados mostraram que, na célula eletroquímica, o melhor potencial de degradação foi de $-1,1 \text{ V}$, com uma taxa de redução de 25,5% para o trimetoprim e 96,0% do sulfametoxazol e uma diminuição do teor de carbono orgânico total de 10,4%. Para o reator o melhor resultado foi obtido para o processo de Foto-Fenton onde houve uma redução de 16,9% do teor de carbono orgânico total e uma redução de 99,7% do sulfametoxazol e 11,3% do trimetoprim, em um potencial de $-1,75 \text{ V}$. Considerando a formação de subprodutos foi elaborada uma rota de degradação com os possíveis compostos formados.

Palavras-chave: degradação eletroquímica, eletrodo de difusão gasosa, sulfametoxazol, trimetoprim, processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

Currently the class of antibiotics is notable for the large consumption and also the risk to health when administered in error, this increase is due to the growing prominence of the pharmaceutical industry. Another issue to be addressed is the environmental contamination by substances that class, because after use by humans part of the concentration administered is naturally eliminated, thus being released into sewers and subsequently contaminating water bodies, the local fauna and flora. Thus, different methods has been proposed for the degradation of these compounds, using gas diffusion electrodes (GDE) capable of generating hydrogen peroxide in situ and in acid medium, precursors of hydroxyl radicals, responsible for degradation. We studied GDE's not catalyzed and catalyzed with different percentages of iron phthalocyanine II, with respect to the amount of peroxide produced better yield potential and kinetic process. The results revealed that the incorporation of 0.5% of Ft-Fe in the electrode showed the best results. This electrode was then chosen to perform the degradation of the antibiotic sulfamethoxazole and trimethoprim. In the electrochemical cell used in the Fenton process, the reactions occurred in a potential range ($-0.4\text{ V} \leq E \leq -1.4\text{ V}$) and in the reactor was used a fixed potential (-1.75 V) but using Fenton and photo-Fenton processes. Degraded samples were analyzed by analytical techniques, ultraviolet spectroscopy (UV), high performance liquid chromatography (HPLC) and total organic carbon content (TOC). The results showed that in the electrochemical cell, the best degradation potential was -1.1 V , with a reduction rate of 25.5% for trimethoprim and 96.0% for sulfamethoxazole and a decreased carbon content total of 10.4%. For the reactor the best result was obtained for the photo-Fenton process where there was a reduction of 16.9% of the total organic carbon content and a reduction of 99.7% of sulfamethoxazole and 11.3% of trimethoprim, in a potential of -1.75 V . Considering the formation of byproducts was drafted a route with the possible degradation compounds formed.

Keywords: electrochemical degradation, gas diffusion electrodes, sulfamethoxazole, trimethoprim, advanced oxidation processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural de uma sulfonamida.....	5
Figura 2 - Fórmulas estruturais do (a) Sulfametoxazol e (b) Trimetoprim.....	6
Figura 3 – Reação de redução do oxigênio.....	14
Figura 4 - Representação esquemática da estrutura de um eletrodo de difusão gasosa.....	15
Figura 5 – Fotografia do eletrodo de difusão gasosa.....	16
Figura 6 - Esquema da célula eletroquímica de bancada: (A) eletrodo de trabalho (EDG); (B) eletrodo de referência de Ag/AgCl; (C) contra-eletrodo de platina, (D) Agitador mecânico e (E) Suporte fixador para eletrodo de referência e contra-eletrodo (F) Passagem de gás (oxigênio e nitrogênio). Eletrólito suporte: 450 mL.....	23
Figura 7 – Representação esquemática do reator de fluxo.....	23
Figura 8 - Representação esquemática do sistema de recirculação do reator eletroquímico, sendo: (1) reator eletroquímico, (2) medidor de vazão, (3) reservatório, (4) amostrador e (5) bomba hidráulica.....	24
Figura 9 - Célula eletroquímica de bancada em funcionamento (a) e reator eletroquímico em fluxo (b).....	24
Figura 10 - Voltametrias lineares de oxigênio e nitrogênio realizadas, EDG (Ft-Fe 0,5%) na célula de bancada (a) e EDG (Ft-Fe 0,5%) no reator de fluxo (b).....	29
Figura 11 – Eletrólise realizada em potencial de $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no EDG (a), EDG (Ft-Fe 0,5%) (b), EDG (Ft-Fe 3,0%) (c) e EDG (Ft-Fe 5,0%) (d).....	32
Figura 12 - Concentração final de peróxido ao final de 90 minutos <i>versus</i> potencial aplicado ($-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) no EDG (a), EDG (Ft-Fe 0,5%) (b), EDG (Ft-Fe 3%) (c) e EDG (Ft-Fe 5%) (d).....	34
Figura 13 – Constante cinética global para os 25 primeiros minutos de experimento em função do potencial aplicado para as diferentes porcentagens de Ft-Fe.....	36
Figura 14 - Consumo de Energia (eixo direito) e concentração de peróxido de hidrogênio (eixo esquerdo) na faixa de potencial de $-0,7 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para (a) EDG, (b) EDG (Ft-Fe 0,5%), (c) EDG (Ft-Fe 3,0%) e (d) EDG (Ft-Fe 5,0%).....	38
Figura 15 – Eletrólise realizada em potencial de $-0,55 \text{ V} \leq E \leq -1,95 \text{ V}$ vs Pt//Ag/AgCl em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no EDG (Ft-Fe 0,5%) em reator de fluxo.....	40

Figura 16 – Eletrólise realizada em potencial de -1,75 V vs Pt//Ag/AgCl em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} no EDG (Ft-Fe 0,5%) em reator de fluxo durante 7 h.....	40
Figura 17 - Concentração final de peróxido ao final de 90 minutos <i>versus</i> potencial aplicado ($-0,55 \text{ V} \leq E \leq -1,95 \text{ V}$ vs Pt//Ag/AgCl em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}) no EDG (Ft-Fe 0,5%) em reator de fluxo.....	41
Figura 18 – Constante cinética global para os 90 minutos de experimento em função do potencial aplicado.....	42
Figura 19 - Consumo de Energia (EC, eixo direito) e concentração de peróxido de hidrogênio formado (eixo esquerdo) utilizando o eletrodo de difusão gasosa (EDG) catalisados na faixa de potencial de $-0,55 \text{ V} \leq E \leq -1,95 \text{ V}$ vs Pt//Ag/AgCl em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}	43
Figura 20 - Cromatograma obtido para os padrões de sulfametoxazol (2) e trimetoprim (1), ambos na concentração de 100,0 mg mL^{-1}	44
Figura 21 - Curva de calibração para o trimetoprim.....	45
Figura 22 - Curva de calibração para o sulfametoxazol.....	45
Figura 23 – (a) Espectros de absorção no ultravioleta para o experimento de degradação em célula realizado no potencial de -1,1 V. (b) Zoom na região de absorção ($\lambda = 270 \text{ nm}$).....	48
Figura 24 – Cromatogramas dos tempos experimentais de 0, 30, 60 e 90 minutos para a degradação realizada em -1,1 V.....	49
Figura 25 – Taxa de degradação do trimetoprim e do sulfametoxazol obtida para o potencial de -1,1 V.....	50
Figura 26 – Espectros de absorção no ultravioleta para os experimentos de degradação em reator utilizando: (a) N_2 , (b) N_2/UV , (c) O_2 , (d) $\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton), (e) O_2/UV e (f) $\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (Foto-Fenton).....	54
Figura 27 – Cromatogramas dos tempos experimentais de 0, 30, 60 e 90 minutos para a degradação realizada com N_2 no potencial de -1,75 V.....	56
Figura 28 – Cromatogramas dos tempos experimentais de 0, 30, 60 e 90 minutos para a degradação realizada com N_2/UV no potencial de -1,75 V.....	57
Figura 29 – Cromatogramas dos tempos experimentais de 0, 30, 60 e 90 minutos para degradação realizada com H_2O_2 potencial de -1,75V.....	57
Figura 30 – Cromatogramas dos tempos experimentais de 0, 30, 60 e 90 minutos para degradação realizada com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ potencial de -1,75 V.....	58

Figura 31 – Cromatogramas dos tempos experimentais de 0, 30, 60 e 90 minutos para a degradação realizada com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ no potencial de -1,75 V.....	58
Figura 32 – Cromatogramas dos tempos experimentais de 0, 30, 60 e 90 minutos para a degradação realizada com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ no potencial de -1,75V.....	59
Figura 33 – Cromatograma do tempo experimental de 20 minutos para a degradação realizada com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ no potencial de -1,75 V.....	60
Figura 34 – Taxa de degradação do trimetoprim e do sulfametoxazol obtida para o processo Fenton (a) e Foto-Fenton (b) no potencial de -1,75 V.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações médias de sulfametoxazol e trimetoprim detectados em ambientes aquáticos.....	7
Tabela 2 – Potencial redox de alguns oxidantes.....	16
Tabela 3 - Sistemas de Processos Oxidativos Avançados.....	17
Tabela 4 - Dados para a geração de peróxido de hidrogênio <i>in situ</i> em um potencial de -0,4V, em célula de bancada.....	31
Tabela 5 – Dados obtidos para a degradação do trimetoprim e sulfametoxazol em célula eletroquímica no potencial de -1,1 V.....	46
Tabela 6 – Comparação entre os valores de corrente e potencial de célula para o processo de geração de peróxido e degradação.....	47
Tabela 7 - Percentual de degradação para todos os potenciais trabalhados na degradação do trimetoprim e do sulfametoxazol.....	50
Tabela 8 – Valores do teor de carbono orgânico total inicial e final para o trimetoprim e o sulfametoxazol.....	51
Tabela 9 – Dados obtidos para a degradação do trimetoprim e sulfametoxazol em reator eletroquímica para o processo de Foto-Fenton.....	52
Tabela 10 – Comparação entre os valores de corrente e potencial de célula para o processo de geração de peróxido e degradação em reator.....	53
Tabela 11 – Valores do teor de carbono orgânico total inicial e final para o trimetoprim e o sulfametoxazol no reator.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS

ONU – Organização das Nações Unidas
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
PABA – Ácido para-aminobenzóico
DNA – Ácido desoxirribonucleico
RNA – Ácido ribonucleico
LMR – Limite máximo de resíduo
EDG – Eletrodo de difusão gasosa
UV – Ultravioleta
POA – Processo oxidativo avançado
BV – Banda de valência
BC – Banda de condução
HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência
TOC – Teor de carbono orgânico total
PTFE – Politetraflúoretilenoteflon
Ft-Fe – Ftalocianina de Ferro
UV-VIS – Ultravioleta visível

LISTA DE SÍMBOLOS

R – Espécie orgânica a ser degradada

RO_x – Forma oxidada da espécie R

S [] – Sítio ativo na superfície do eletrodo

e⁻ - elétron

V – Volts

Ton – Toneladas

nm – comprimento de onda

pH – Potencial hidrogeniônico

ppm – Parte por milhão

t_r – Tempo de retenção

L – Litro

mL - mililitro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2.1 A água.....	3
2.2 Antibióticos.....	3
2.3 Sulfonamidas e pirimidinas	4
2.4 Sulfametoxazol e trimetoprim.....	5
2.5 Tratamento de efluentes orgânicos.....	7
2.6 Uma tecnologia não-convencional	8
2.7 A tecnologia eletroquímica aplicada ao meio ambiente	8
2.7.1 Os processos produtivos ecológicos.....	9
2.7.2 Os tratamentos eletroquímicos	9
2.7.2.1 Versatilidade.....	9
2.7.2.2 Eficiência energética	10
2.7.2.3 Facilidade de automação.....	10
2.7.2.4 Relação custo/benefício	10
2.7.3 Natureza dos processos eletroquímicos	10
2.7.3.1 Processos eletroquímicos diretos	10
2.7.3.2 Processos eletroquímicos indiretos	13
2.8 Eletrodos de difusão gasosa	14
2.9 Processos Oxidativos Avançados (POA)	16
2.9.1 Sistemas de POA.....	16
2.9.3 Sistemas homogêneos	17
2.9.3.1 Fotólise direta com ultravioleta (UV).....	18
2.9.4 Sistemas heterogêneos	18
2.9.5 Mecanismos de formação dos radicais hidroxila.....	19
2.9.5.1 H_2O_2	19
2.9.5.2 H_2O_2 / UV	19
2.9.5.3 H_2O_2 / Fe^{2+} (Fenton)	20
2.9.5.4 H_2O_2 / Fe^{2+} / UV (Foto-Fenton)	20
3 OBJETIVOS	21
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	21
4.1 Etapas de desenvolvimento	21

4.1.1 Projeto, construção e operação de uma célula de bancada e um reator de fluxo	22
4.1.1.1 Célula eletroquímica de bancada	22
4.1.1.2 Reator eletroquímico em fluxo	22
4.2 Produção do eletrodo de difusão gasosa (EDG)	25
4.2.1 Preparo da massa de carbono	25
4.2.2 Confeção do eletrodo	25
4.3 Ensaios de voltametria linear	25
4.4 Eletrólises na célula de bancada e no reator de fluxo	26
4.5 Análise cromatográfica e curva padrão	26
4.6 Degradação dos fármacos	27
4.6.1 Degradação em célula de bancada	27
4.6.1.1 Preparo da solução	27
4.6.1.2 Condições utilizadas	27
4.6.2 Degradação em reator de fluxo	28
4.6.2.1 Preparo da solução	28
4.6.2.2 Condições utilizadas	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 Construção e operação da célula de bancada e do reator de fluxo	29
5.2 Voltametria linear	29
5.3 Ensaios de eletrólise	30
5.3.1 Geração de peróxido na célula de bancada	30
5.3.1.1 Gráficos de geração de peróxido para célula	31
5.3.1.2 Cinética do processo na célula	35
5.3.1.3 Consumo de energia durante as eletrólises em célula	36
5.3.2 Geração de peróxido no reator de fluxo	38
5.3.2.1 Gráfico de geração de peróxido para o reator	39
5.3.2.2 Cinética do processo no reator	42
5.3.2.3 Consumo de energia durante as eletrólises em reator	43
5.4 Curva padrão dos fármacos	43
5.4.1 Perfis cromatográficos do sulfametoxazol e do trimetoprim	43
5.4.2 Curva padrão	44
5.5 Degradação em célula	46
5.5.1 Análise dos dados obtidos	46

5.5.2 Eficiência da degradação.....	47
5.5.2.1 Absorção no ultravioleta (UV).....	47
5.5.2.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	49
5.5.2.3 Teor de carbono orgânico total (TOC).....	51
5.6 Degradação em reator	51
5.6.1 Análise dos dados obtidos	52
5.6.2 Eficiência da degradação.....	53
5.6.2.1 Absorção no ultravioleta (UV).....	53
5.6.2.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	56
5.6.2.3 Teor de carbono orgânico total (TOC).....	61
5.7 Possível rota de degradação	62
6 CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da sociedade moderna proporcionou uma contínua melhora na qualidade de vida da população, seja com o aumento da produção de alimentos através da utilização de agrotóxicos ou pelo uso de diversas classes de substâncias biologicamente ativas para o controle de enfermidades humanas ou veterinárias (1-3).

No caso da utilização de substâncias biologicamente ativas para o tratamento de doenças humanas, atualmente são utilizadas diversas classes, dentre estas, a classe dos antibióticos se destaca pelo grande consumo e também pelo risco à saúde quando administrado de forma equivocada (3). Tanto no cenário nacional quanto no internacional, a indústria de produtos farmacêuticos destaca-se cada vez mais, visto o volume de recursos destinados ao desenvolvimento e à produção de novos fármacos e medicamentos. Outra questão a ser levantada é a contaminação do meio ambiente por essa classe substâncias, pois após o uso pelo ser humano ocorre a eliminação natural de parte da concentração administrada (4,5), assim sendo liberadas nos esgotos e, posteriormente, contaminando os corpos d'água, a fauna e flora local. A contaminação de determinados ecossistemas foi apresentada por diversos trabalhos da literatura, na qual substâncias biologicamente ativas foram detectadas em águas superficiais, sendo, inclusive, detectadas em águas de pós-tratamento (6-9).

A água é um recurso natural imprescindível a um largo espectro de atividades humanas tais como; o abastecimento público e industrial, a irrigação agrícola, a produção de energia elétrica, atividades pecuárias, as atividades de lazer e recreação. Nesse sentido, as questões relacionadas à qualidade da mesma têm sido extensivamente discutidas. Alguns temas ganharam mais espaço e importância, como o tratamento de resíduos.

A presença de fármacos em ambientes aquáticos começou a ter destaque na década de 70, quando diversos estudos começaram a ser realizados sobre o assunto, identificando esse problema em várias regiões do mundo (10). Os resíduos da indústria farmacêutica provêm, principalmente, das áreas de produção, que começam na pesagem das matérias-primas até a embalagem e o acondicionamento do produto final. Mesmo com a otimização dos processos de produção, que visam minimizar a geração de efluentes líquidos e resíduos, muitos outros processos

operacionais dentro da indústria precisam de um tratamento específico antes que o efluente proveniente desta atividade seja descartado, pode-se destacar: as operações de lavagem e limpeza das áreas de pesagem e fabricação, lavagem e limpeza de linhas de tanques, reatores e equipamentos. Entretanto, existe outra possível fonte de efluente que muitas vezes é esquecida: a inutilização e/ou destruição de lotes de medicamentos com prazos de validade vencidos, que são recolhidos do mercado. O tratamento e/ou destino final dos resíduos e efluentes gerados nas indústrias farmacêuticas, segundo as Legislações Estadual e Federal, são de inteira responsabilidade da empresa, ficando a sua fiscalização a cargo do órgão de controle ambiental estadual (11,12).

Os efluentes aquosos contendo compostos orgânicos podem ser tratados por oxidação química ou digestão biológica. A utilização de processos químicos para o tratamento desses efluentes fica restrita, pois, além do alto consumo de produtos químicos altamente oxidantes e do aumento do volume final do efluente tratado, há o risco de formação de compostos organoclorados, de maior toxicidade. Neste caso, ainda há a desvantagem proporcionada pela armazenagem, transporte e manuseio dos produtos químicos utilizados durante todas as etapas do tratamento (10).

A aplicação do tratamento biológico nos efluentes gerados nas indústrias farmacêuticas também é restrita, pois a presença de substâncias orgânicas biologicamente ativas, sendo algumas organocloradas, pode provocar a mutação e/ou a morte do substrato bacteriológico responsável pelo processo fermentativo de degradação dos poluentes. A presença de princípios ativos utilizados como antibióticos, quimioterápicos, analgésicos e antiinflamatórios nos efluentes podem tornar este tipo de tratamento inócuo (10).

Diante desse cenário, a contaminação do meio ambiente por substâncias biologicamente ativas é um problema generalizado, pois, na maioria das cidades brasileiras, as técnicas de tratamento de água e esgoto utilizadas são ineficazes na remoção dessas substâncias (13,14), promovendo assim um fator de acúmulo em determinadas regiões. Esse acúmulo pode influenciar negativamente o meio ambiente, como a extinção de algumas espécies a partir, por exemplo, da feminilização de determinadas espécies de peixes, devido a ação específica dessas substâncias em organismos biológicos (6,7).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A água

A água é o constituinte inorgânico mais abundante na matéria viva; todas as formas conhecidas de vida necessitam de água para a sobrevivência (15). Segundo dados da ONU, a água contaminada causa, anualmente, em todo mundo a morte de 5,3 milhões de pessoas, a maioria crianças; além de oferecer riscos a ecossistemas externos às cidades, sendo que lençóis freáticos são bastante suscetíveis a contaminações de solos e corpos de água.

Por estar presente em todos os compartimentos ambientais, o ciclo hidrológico atinge todos os seres vivos; dessa forma, todos ficam suscetíveis a doenças ou até mesmo a morte quando um corpo de água está contaminado por elementos tóxicos ou organismos patógenos. Sendo assim, a preservação da boa qualidade da água se faz mandatória para a saúde pública.

Visando a sanar problemas ambientais e para a saúde humana, o Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, via resoluções como 357 e 396 informa a população sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, além de fornecer outras providências (16).

2.2 Antibióticos

Dentre os fármacos empregados na medicina humana e veterinária os antibióticos (17) estão entre os mais utilizados e podem ter duas funções: podem atuar como promotores de crescimento ou com propósitos terapêuticos. Esses compostos apresentam-se em baixas concentrações (ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$) em afluentes e efluentes de tratamento de esgotos. Estudos recentes mostraram que vários antibióticos de uso veterinário possuem uma moderada persistência em águas superficiais, tanto em condições aeróbias, como anaeróbias. Vários pesquisadores relatam que durante testes de biodegradação, certos antibióticos são ativos contra diferentes grupos de bactérias presentes (18,19).

Os antibióticos presentes na água promovem a resistência bacteriana e aumentam cada vez mais o número de discussões sobre a importância da remoção

destes em sistemas de tratamento de efluentes. Uma grande quantidade de trabalhos vem sendo realizados nos Estados Unidos e na Europa, para investigar a ocorrência e o destino de antibióticos em plantas de tratamento de esgotos e águas superficiais, incluindo antibióticos da classe das fluorquinolonas (ciprofloxacina, norfloxacina), sulfonamidas (sulfametoxazol), trimetoprim, antibióticos macrolidas (claritromicina, dehidro-eritromicina [metabólito da eritromicina]) e da classe das tetraciclinas (20-23).

As indústrias farmacêuticas além de contribuírem com a fabricação dos antibióticos para uso em tratamentos de humanos e de animais descartam resíduos que, futuramente, serão encontrados em sistemas naturais de água devido ao descarte de indústrias. Além do mais, uma vasta quantidade de antibióticos vem sendo utilizada indiscriminadamente pela pecuária como promotores de crescimento. Cerca de 90% dos antibióticos ingeridos por humanos e animais, são excretados através da urina e das fezes diretamente no sistema de esgotos. Por esta razão, uma grande quantidade destes fármacos é descartada no meio ambiente, seja no solo ou nos corpos hídricos. As sulfonamidas são um grupo de antibióticos sintéticos usados no tratamento de doenças infecciosas devidas a microorganismos.

2.3 Sulfonamidas e pirimidinas

As sulfonamidas são inibidoras competitivas da enzima bacteriana sintetase de dihidroperóxido (são análogos do seu substrato o ácido para-aminobenzoico (PABA)). A enzima catalisa uma reação necessária à síntese de ácido fólico (o ácido fólico é necessário para a síntese de precursores de DNA e RNA) nas bactérias. Como as células humanas obtêm o seu ácido fólico da dieta, e não possuem a enzima, não são afetadas. As bactérias, no entanto, são incapazes de absorvê-lo, e precisam produzi-lo, logo elas são afetadas nas doses usadas e param de se reproduzir. São compostos derivados do *p*-aminobenzenosulfonamida, caracterizados por um grupo arila contendo um grupo amino e um grupo sulfonamida em posição *para*, como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Fórmula estrutural de uma sulfonamida

Algumas sulfonamidas podem ser potencialmente carcinogênicas e estima-se ainda que aproximadamente 5% dos pacientes humanos que são tratados com sulfonamidas sofram efeitos colaterais (24). Por sua vez, o amplo uso de medicamentos veterinários pode ser responsável pelo aparecimento de cepas de bactérias resistentes. O limite máximo de resíduo (LMR) estabelecido pela Comunidade Européia para o total de sulfonamidas em músculo, fígado, rim e leite é de $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ (European Community, 1990). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária estabeleceu um LMR de $100 \mu\text{g kg}^{-1}$, como medida preventiva de saúde pública (24).

As pirimidinas são compostos orgânicos com estruturas semelhantes ao benzeno, mas seu anel é heterocíclico. Neste caso dois átomos de nitrogênio substituem dois átomos de carbono nas posições 1 e 3. Três das bases dos ácidos nucleicos, a citosina, a timina e a uracila, são derivados pirimídicos (11).

2.4 Sulfametoxazol e trimetoprim

A associação sulfametoxazol/trimetoprim é uma combinação de fármacos muito utilizada, sendo que o sulfametoxazol (Figura 2a) pertence ao grupo das sulfonamidas e o trimetoprim (Figura 2b), ao das pirimidinas. A associação de sulfametoxazol e trimetoprim em concentrações definidas (também chamada cotrimoxazol) é uma associação medicamentosa sinérgica (25), portanto racional, com espectro de atividade antimicrobiana muito extensa abrangendo um grande número de bactérias.

Figura 2 - Fórmulas estruturais do (a) Sulfametoxazol e (b) Trimetoprim

As propriedades farmacocinéticas das duas substâncias são muito semelhantes. Ambas são bem absorvidas por via oral, e o pico de concentração sérica do trimetoprim é de uma a três horas e do sulfametoxazol é de uma a quatro horas. As meias-vidas dos dois componentes são muito semelhantes (em média de 10 horas para o trimetoprim e 11 horas para o sulfametoxazol). Vale ressaltar que aproximadamente 50-70% da dose de trimetoprim e 10-30% da dose de sulfametoxazol são excretadas inalteradas na urina. Alguns metabólitos do trimetoprim são microbiologicamente ativos e os metabólitos do sulfametoxazol são inativos.

Esta associação tem ação bactericida e age sobre bactérias gram-positivas e gram-negativas como *N. gonorrhoeae*, *S. pneumoniae*, *E. coli*, *P. mirabilis*, *E. aerogenes*, *K. pneumoniae*, etc. O trimetoprim potencializa a atividade microbiana da sulfonamida, amplia seu espectro de ação e diminui o surgimento de resistência bacteriana adquirida, o que resulta em uma maior eficácia clínica. A sulfonamida interfere na incorporação do ácido p-aminobenzóico (PABA), e o trimetoprim bloqueia a conversão do ácido diidrofolico em ácido tetraidrofolico (ácido folínico) que é essencial à síntese de purinas e sua falta impede a formação do DNA bacteriano.

Essa combinação é indicada em casos de infecção do trato respiratório (bronquite, sinusite, otite), infecções do trato urinário e renal (cistites agudas e crônicas, uretrites, prostatites), infecções genitais em ambos os sexos, infecções gastrointestinais (*E. coli*) e infecções de pele.

Em consequência do grande consumo observa-se uma enorme produção industrial destes medicamentos, o que acarreta na formação de efluentes que

necessitam de tratamento visto que estudos mostraram a presença desses compostos em águas superficiais e subterrâneas (Tabela 1).

Tabela 1 - Concentrações médias de sulfametoxazol e timetoprim detectados em ambientes aquáticos

Fármaco (classe terapêutica)	Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz
Sulfametoxazol (antibiótico)	0,080	Efluente de ETE/França
	0,090	Efluente de ETE/Grécia
	0,010	Efluente de ETE/Itália
	0,020	Efluente de ETE/Suécia
	0,049	Efluente de ETE/Canadá
	0,58	Esgoto Bruto/Espanha
	0,25	Efluente de ETE/Espanha
	0,40	Efluente de ETE/Alemanha
	0,41	Água subterrânea/Alemanha
	0,05	Água superficial/EUA
Trimetoprim (antibiótico)	0,070	Efluente de ETE/Itália
	0,065	Efluente de ETE/Canadá
	0,15	Água superficial/EUA
	0,32	Efluente de ETE/Alemanha

Fonte: Adaptado, Melo, S.A.S., Trovó, A.G., Bautitz, I.R., Nogueira, R.F.P., *Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados*. Quim. Nova, Vol. 32, No 1, 188-197, 2009.

2.5 Tratamento de efluentes orgânicos

Os efluentes são gerados em operações de produção (síntese de medicamentos) e de limpeza de equipamentos, tais como: reatores e tanques de produção e mistura, áreas de fabricação, de pesagem e de embalagem. Os efluentes podem ser gerados também através do descarte de medicamentos com prazo de validade vencido. A contaminação ambiental pode ocorrer da disposição de resíduos provenientes de indústrias farmacêuticas em aterros sanitários, contaminando as águas do subsolo (25)

Os tratamentos convencionais de efluentes orgânicos baseiam-se em processos químicos, biológicos ou incineração térmica. O processo químico para o tratamento desses efluentes é restrito, pois além do alto consumo de produtos

químicos altamente oxidantes, há o risco de formação de compostos de maior toxicidade (11).

A aplicação do tratamento biológico também é restrito, pois a presença de substâncias orgânicas biologicamente ativas, sendo algumas organocloradas, pode provocar a mutação e/ou a morte do substrato bacteriológico responsável pelo processo fermentativo de degradação dos poluentes. A presença de princípios ativos utilizados como antibióticos, quimioterápicos, analgésicos e antiinflamatórios nos efluentes podem tornar este tipo de tratamento inócuo. Essas restrições tornam a incineração térmica o processo mais eficaz, apesar do seu elevado custo e da geração de outros tipos de efluentes, como as águas de lavagem dos gases que saem do incinerador (11).

2.6 Uma tecnologia não-convencional

Nesse sentido a tecnologia eletroquímica de tratamento de efluentes e resíduos industriais, sendo uma tecnologia não-convencional, oferece um meio eficiente de controle da poluição por meio de reações redox, seja através das reações diretas entre as espécies poluentes e as superfícies eletródicas ou do sinergismo desses processos com o poder de espécies altamente oxidantes ou redutoras geradas *in-situ*. Dentro deste escopo, a tecnologia eletroquímica oferece uma opção promissora para a prevenção e a minimização dos problemas de poluição industrial, podendo ser conjugada ou mesmo substituir os tratamentos convencionais de efluentes e resíduos industriais.

2.7 A tecnologia eletroquímica aplicada ao meio ambiente

Entre as tecnologias não-convencionais, a tecnologia eletroquímica de tratamento de resíduos e efluentes apresenta como grande vantagem a sua compatibilidade ambiental, considerando-se o fato de que o principal reagente, o elétron, é um “reagente limpo”. A aplicação deste tipo de tecnologia à cadeia produtiva pode seguir duas estratégias sinérgicas: o desenvolvimento de novos processos ou produtos que apresentem pequeno impacto ambiental (processos ecológicos) e o tratamento de resíduos e efluentes gerados na cadeia produtiva.

2.7.1 Os processos produtivos ecológicos

Nos processos produtivos ecológicos há uma integração entre as políticas e tecnologias de produção e a proteção ambiental. Neste caso, pode-se utilizar a recirculação e reutilização de materiais dentro do processo ou a substituição completa do processo gerador de resíduos por uma tecnologia eletroquímica “limpa” com a minimização ou a não produção de resíduos. Isso pode ser obtido pela alta seletividade de muitos processos eletroquímicos que previne a formação de subprodutos, que na maioria dos casos são tratados como resíduos ao final do processo industrial.

2.7.2 Os tratamentos eletroquímicos

Os tratamentos eletroquímicos de efluentes promovem a remoção ou a destruição de espécies poluentes, direta ou indireta, através de processos eletroquímicos de oxidação e/ou redução em células eletroquímicas, sem a adição de produtos químicos. Neste tipo de tratamento, as espécies poluentes podem ser removidas de gases, líquidos ou mesmo sólidos ao estágio final de um processo industrial. Os tratamentos eletroquímicos de resíduos e efluentes apresentam as seguintes vantagens (26-29):

2.7.2.1 Versatilidade

A versatilidade desses processos consiste na aplicação de reações de oxirredução, diretas e/ou indiretas. Esses processos são aplicáveis a uma grande variedade de meios, concentrados ou diluídos, e poluentes, biológicos ou não, encontrados em gases, líquidos e sólidos. Além disso, os tratamentos eletroquímicos podem ser adaptados a diferentes projetos, visando a otimização do espaço físico disponível para as instalações de tratamento, permitem o tratamento de pequenas quantidades (microlitros) até grandes volumes (milhões de litros).

2.7.2.2 Eficiência energética

Os processos eletroquímicos geralmente operam em temperaturas inferiores aos seus equivalentes não-eletroquímicos, como a incineração térmica. Os eletrodos e as células podem ser projetados para minimizar as perdas de potência decorrentes da queda ôhmica, da distribuição irregular de corrente e da presença de reações paralelas.

2.7.2.3 Facilidade de automação

As variáveis inerentes aos processos eletroquímicos, como a diferença de potencial entre eletrodos e a corrente aplicada à célula, tendem a facilitar a automação do processo de tratamento.

2.7.2.4 Relação custo/benefício

A construção de células e reatores eletroquímicos e a aquisição de equipamentos periféricos são geralmente simples e, se devidamente projetados, de baixo custo.

2.7.3 Natureza dos processos eletroquímicos

Os processos eletroquímicos oferecem um meio eficiente de controle da poluição por meio de reações redox, seja através das reações diretas entre as espécies poluentes e as superfícies eletródicas ou do sinergismo desses processos com o poder de espécies altamente oxidantes ou redutoras geradas *in-situ*, de forma indireta, como a eletrogeração de peróxido de hidrogênio no meio.

2.7.3.1 Processos eletroquímicos diretos

Nesse tipo de processo as reações de oxidação e/ou redução ocorrem na interface formada pela superfície de um material condutor (eletrodo) e um meio condutor iônico (eletrólito). Isto implica que a eficiência deste tipo de processo pode sofrer limitações de transferência de massa e de área eletródica disponível para que

as reações de interesse ocorram. Um ponto determinante é a estabilidade química dos componentes da célula ou reator em contato com um meio agressivo, e em particular a estabilidade química e o tempo de vida dos eletrodos.

No tratamento eletroquímico de efluentes orgânicos, como os gerados nas indústrias farmacêuticas, as moléculas orgânicas são degradadas por reações que ocorrem através da transferência de átomos de oxigênio das moléculas de água da fase solvente para a espécie a ser oxidada. O processo geral de transferência anódica de oxigênio, sobre qualquer material eletródico, pode ser representado pela Equação 1 (30,31):

Neste caso, R representa a espécie orgânica a ser oxidada e RO_x representa a forma oxidada dessa espécie. Em um caso extremo, a espécie R pode ser mineralizada segundo a Equação 2.

Nos processos de degradação oxidativa em meio aquoso, a primeira etapa é a descarga da água em sítios ativos da superfície do eletrodo ($S[]$), com a formação de radicais hidroxila ($\cdot OH$) que ficam fisicamente adsorvidos, segundo a Equação 3 (27,29).

Em uma etapa subsequente, as moléculas orgânicas R reagem com essas espécies altamente oxidantes adsorvidas na superfície, segundo a Equação 4, regenerando o eletrodo.

Esta etapa de desativação da superfície do eletrodo, com a oxidação da molécula orgânica R, ocorre simultaneamente com a reação de oxidação da água a

O₂, diminuindo a eficiência elétrica do processo (Equação 5). Deve-se salientar que neste mecanismo, a etapa na qual ocorre a transferência de cargas é a de ativação da superfície do eletrodo, a partir da reação de descarga da água, e o suprimento das espécies participantes desta fase (H₂O) é praticamente inesgotável, por se tratar de uma reação em meio aquoso.

Considerando-se que os processos eletroquímicos de tratamento de efluentes orgânicos baseia-se em reações anódicas na região de evolução de oxigênio (altos valores de potencial) com a formação de espécies oxidantes fisicamente adsorvidas, o desenvolvimento e a aplicação desta tecnologia estão vinculados à aplicação de materiais, para a confecção dos eletrodos, que tenham bom poder eletrocatalítico conjugado a uma elevada resistência à corrosão. Dentre os tipos materiais disponíveis, a tecnologia utilizada como os eletrodos de diamantes suportados sobre titânio são opções extremamente interessantes a serem consideradas neste tipo de aplicação.

Os processos eletroquímicos de oxidação na superfície dos eletrodos desse tipo ocorrem através da transferência de átomos de oxigênio das moléculas de água da fase solvente para a espécie a ser oxidada. O processo de transferência anódica de oxigênio pode ser representado pela equação geral (32,33):

Neste caso, R representa a espécie orgânica eletroativa e RO_x é o produto de reação (espécie oxidada). Em um caso extremo, a espécie R pode ser mineralizada segundo a equação 7. Esse processo é conhecido como reação de combustão.

Nesse mecanismo, para os processos de degradação oxidativa em meio aquoso, a primeira etapa é a descarga da água em sítios ativos do revestimento, com a formação de radicais hidroxila (•OH) que ficam adsorvidos na superfície do

eletrodo. No caso dos eletrodos do tipo DSA, o revestimento representado por MO_x forma espécies ativadas ($\text{MO}_x\text{-O}$ ou MO_{x+1}) a partir da descarga anódica de moléculas de H_2O , segundo as equações 8 e 9 (34,35):

A espécie MO_{x+1} , altamente reativa, é responsável pela oxidação da espécie eletroativa (equação 10) e pelo desprendimento de oxigênio (equação 11), em um processo competitivo, com a regeneração do revestimento, em um processo competitivo como descrito a seguir:

No processo de combustão eletroquímica, a espécie orgânica é totalmente mineralizada, segundo a equação 12:

Deve-se salientar que neste mecanismo, a etapa na qual ocorre a transferência de cargas é a de ativação da superfície do eletrodo, a partir da reação de descarga da água, e o suprimento das espécies participantes desta fase (H_2O) é praticamente inesgotável, por se tratar de uma reação em meio aquoso.

2.7.3.2 Processos eletroquímicos indiretos

No caso do processo eletroquímico indireto há a geração de espécies altamente oxidantes ou redutoras *in-situ* como, por exemplo, o peróxido de hidrogênio. Assim, esta espécie eletrogerada será a responsável pela degradação do composto em questão. Para a explicação da formação do peróxido de hidrogênio nesse caso temos a reação de redução de oxigênio da Figura 3.

Figura 3 – Reação de redução do oxigênio

Como mostrado na figura acima o caminho preferencial no caso da geração de peróxido de hidrogênio é a reação via dois elétrons. No caso, a reação via quatro elétrons acaba na geração de água, que não é interessante para o sistema, visto que se prioriza uma maior quantidade de peróxido que será utilizado na degradação dos fármacos.

Após a geração do peróxido de hidrogênio há, através de diversos mecanismos que serão apresentados nas próximas seções a formação do radical hidroxila que atuará de maneira direta na degradação do composto em estudo.

2.8 Eletrodos de difusão gasosa

Os eletrodos de difusão gasosa (EDG) atuam como um suporte para as reações eletroquímicas, favorecendo o contato entre os reagentes, facilitando a rápida remoção dos produtos de reação e transportando facilmente a corrente elétrica do/para o eletrodo. Estes eletrodos apresentam uma estrutura aberta e altamente porosa, com uma grande variedade de canais, interligando duas superfícies maiores de forma praticamente direta. Isto faz com que este tipo de eletrodo adsorva e promova um consumo de gás eficiente, a partir de um grande número de partículas catalíticas distribuídas no interior dessa estrutura porosa (36)

Na Figura 4 é apresentada uma representação esquemática de um eletrodo do tipo EDG (36).

Figura 4 - Representação esquemática da estrutura de um eletrodo de difusão gasosa.

Os eletrodos do tipo EDG são compostos por uma matriz condutora, uma fase hidrófoba e um coletor de corrente elétrica. A construção de um eletrodo de difusão gasosa necessita de uma matriz condutora, geralmente um pigmento grafítico condutor. Esse eletrodo deve permitir um contato íntimo das partículas catalíticas com a solução (parte hidrofílica), enquanto que a parte hidrofóbica impede que a solução escape pelo lado da fase gasosa.

A produção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em eletrodos do tipo EDG (Figura 4) baseia-se na redução catódica de moléculas de oxigênio em meio aquoso. Este tipo de eletrodo não sofre limitações impostas pela concentração do gás no meio e nem pela difusão das moléculas de O_2 do seio da solução até a superfície do eletrodo, como nos eletrodos convencionais.

Esse tipo de eletrodo vem sendo largamente utilizado não só na degradação de antibióticos, mas também na degradação de outras classes de medicamentos e alguns corantes, trabalhos realizados dentro do Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais. (37,38,39).

Figura 5 – Fotografia do eletrodo de difusão gasosa

2.9 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Nos processos oxidativos avançados há a mineralização da maioria dos contaminantes orgânicos, ou seja, o composto é destruído e transformado em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (menos tóxicos que os compostos iniciais). A vantagem desse processo é a eliminação total ou parcial do poluente e não a passagem do mesmo para outra fase como em outros tratamentos (40).

2.9.1 Sistemas de POA

A degradação nos processos oxidativos avançados envolvem espécies transitórias oxidantes como, por exemplo, o radical hidroxila que possui um potencial de oxidação muito alto (2,8 V) .

Tabela 2 – Potencial redox de alguns oxidantes

Espécie	Potencial Redox (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Domènech et al, 1999

Esse processo pode degradar inúmeros compostos orgânicos, que podem estar em fase aquosa ou em fase gasosa ou ainda adsorvidos em uma matriz sólida, em um processo considerado limpo e não seletivo. A geração do radical hidroxila pode ser processada de diversas maneiras, tais como: reações envolvendo oxidantes fortes: ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2); semicondutores: dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO); irradiação ultravioleta (UV).

Os POA's podem ser divididos em processos heterogêneos (presença de catalisador) e homogêneos (Tabela 3).

Tabela 3 - Sistemas de Processos Oxidativos Avançados

	Com Irradiação	Sem Irradiação
Sistemas Homogêneos	O_3/UV	O_3/H_2O_2
	H_2O_2/UV	O_3/OH^-
	Feixe de elétrons	H_2O_2/Fe^{2+} (fenton)
	US	-
	H_2O_2/US	-
	UV/US	-
	$TiO_2/O_2/UV$	Eletro-fenton
Sistemas Heterogêneos	$TiO_2/H_2O_2/UV$	-

Fonte: Huang et al, 1993

2.9.2 Vantagens dos POA's

A principal vantagem desse tipo de processo é o fato de que o poluente é mineralizado e não apenas transferido de fase como em alguns processos tradicionais de tratamento. Podem também ser utilizados acoplados a outros processos, como pré e pós-tratamento, além de possuir um forte poder oxidante que acarreta em uma cinética de reação elevada. Se for utilizada uma quantidade suficiente de oxidante pode não haver formação de subprodutos. Possibilita o tratamento *in situ* e geralmente consome menos energia, fazendo com que seja um processo mais barato (40).

2.9.3 Sistemas homogêneos

Nesse tipo de sistema não há presença de catalisador na forma sólida. A degradação pode ocorrer por dois caminhos.

2.9.3.1 Fotólise direta com ultravioleta (UV)

Neste processo apenas a luz é a fonte capaz de degradar o poluente. Quando comparada a processos que envolvam a produção do radical hidroxila, a fotólise direta possui uma eficiência menor. No entanto, são feitos estudos para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica quanto atuada com processos conjuntos como: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$.

2.9.3.2 Geração do radical hidroxila

O radical hidroxila é responsável pela oxidação dos compostos orgânicos, visto que possui um alto poder oxidante, porém possui também uma vida curta dentro do sistema. Sua geração ocorre normalmente devido à presença de oxidantes fortes, como o H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com irradiação, mas podem ser gerados também por oxidação eletroquímica, feixe de elétrons, ultrassom, radiólise e plasma.

2.9.4 Sistemas heterogêneos

Nesse tipo de sistema há a presença de catalisadores semicondutores na forma sólida. Esses catalisadores aumentam a velocidade da reação para que o equilíbrio químico seja atingido de forma mais rápida mas sem que haja alteração química.

Esses catalisadores possuem duas regiões de energia: a região com energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre. A região com energia mais alta é chamada de banda de condução (BC), nesta os elétrons possuem liberdade para se movimentarem, criando condutividade elétrica. A chama 'band-gap', zona entre essas duas regiões, é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menos energia para outra de maior energia. Os catalisadores podem ser classificados quanto a sua condutividade elétrica em:

- Condutores: possui níveis de energia contínuos, não há separação entre BV e BC;

- Semicondutores: existe uma descontinuidade de energia entre as bandas, mas que podem ser superadas, em alguns casos, pelos elétrons, podendo apresentar corrente elétrica;

- Não condutores: existe uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas e não há promoção eletrônica, portanto, nem corrente elétrica.

Dentre os catalisadores mais utilizados encontra-se o TiO_2 , que é o fotocatalisador mais ativo para degradar compostos orgânicos presentes em águas e efluentes. No entanto também são utilizados outros como: ZnO , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 (40)

2.9.5 Mecanismos de formação dos radicais hidroxila

Existem diversos mecanismos de produção do radical hidroxila, aqui serão apresentados apenas os modos utilizados nesse trabalho.

2.9.5.1 H_2O_2

O peróxido de hidrogênio é um dos mais poderosos agentes oxidantes como já foi mencionado e é cada vez mais produzido. Dentre as diversas aplicações pode-se citar: branqueamento de papel, na indústria têxtil, na produção de água potável, na manufatura de alimentos e nas indústrias petroquímica, eletrônica, de produção de energia e metalúrgica. Pode ser utilizado sozinho, para remoção de odor e controle de corrosão, ou combinado com outros oxidantes, catalisadores ou radiação UV.

Na maioria dos casos o peróxido de hidrogênio é acrescentado ao meio reacional em diversas proporções. No presente trabalho o mesmo é gerado *in situ* através da utilização de eletrodos de difusão gasosa (EDG), minimizando os riscos com transporte e manuseio deste agente oxidante.

2.9.5.2 H_2O_2 / UV

A combinação de peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta faz com que esse sistema seja muito mais eficaz, na produção de radicais hidroxila, do que quando utilizados separadamente. O mecanismo mais aceito para a fotólise do H_2O_2

com UV é a quebra da molécula de H_2O_2 (reação 13), mas há a possibilidade de recombinação dos radicais formados (reação 14)

2.9.5.3 H_2O_2 / Fe^{2+} (Fenton)

Na reação de Fenton, o radical hidroxila é gerado pela decomposição do peróxido de hidrogênio, porém catalisada por Fe^{2+} , em meio ácido, como mostrado na equação 15.

Se não houver substrato, o radical hidroxila oxida uma segunda molécula de íon ferroso:

E, finalmente, prótons devem ser adicionados para que haja a formação de água:

Nota-se pela última equação que a reação de Fenton depende do pH para que haja predominância do oxidante reativo $\text{OH}\cdot$, portando o pH da solução deve ser ácido.

O reagente de Fenton tem sido utilizado não apenas na degradação de diversos tipos de efluentes, mas também no aumento da biodegradabilidade do contaminante, visando um posterior tratamento biológico.

2.9.5.4 H_2O_2 / Fe^{2+} / UV (Foto-Fenton)

Neste processo aplica-se radiação ultravioleta à reação de Fenton. A incorporação da radiação pode aumentar a eficiência da degradação, visto que a

fotólise do peróxido de hidrogênio contribui na aceleração para a produção dos radicais hidroxila.

Existem outros métodos de formação dos radicais hidroxila; através do dióxido de titânio (TiO_2) e o ozônio e suas combinações como: O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e O_3/OH^- .

3 OBJETIVOS

O presente trabalho foi dividido em duas etapas. Primeiramente, estudou-se o processo de eletrogeração de peróxido de hidrogênio, através da reação de redução do oxigênio, utilizando eletrodos de difusão gasosa modificados com catalisador. Nessa primeira etapa visava-se encontrar a melhor quantidade de catalisador para o eletrodo e as melhores condições eletroquímicas, para que pudessem ser utilizadas nas degradações posteriores.

Após este estudo preliminar, realizou-se a degradação eletroquímica, empregando eletrodos de difusão gasosa (EDG), dos antibióticos Trimetropim e Sulfametoxazol. As degradações foram realizadas tanto em célula eletroquímica quanto em reator de fluxo. A eficiência dos processos de degradação foi avaliada por métodos analíticos como a absorção no ultravioleta (UV), análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e teor de carbono orgânico total (TOC). Assim pode-se propor uma rota de degradação para as moléculas estudadas.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O estudo do processo de degradação dos fármacos será realizado segundo as etapas descritas a seguir:

4.1 Etapas de desenvolvimento

Nessa etapa são apresentados os processos iniciais, como a construção e a apresentação de todos os itens que compõem tanto a célula eletroquímica quanto o reator.

4.1.1 Projeto, construção e operação de uma célula de bancada e um reator de fluxo

Os estudos da degradação eletroquímica dos compostos orgânicos serão realizados em uma célula eletroquímica e em um reator acoplado a um sistema de recirculação, que foi construído conforme representação esquemática mostrada nas Figuras 6 a 8. A modificação da superfície do carbono do EDG pode ser usada para estabelecer a relação entre a estrutura e atividade catalítica para a redução de O_2 e, em particular, para a produção de H_2O_2 . Muitos destes estudos têm utilizado eletrodos de carbono modificado com quinonas ou organometálicos através do método de redução eletroquímica e os resultados mostraram um aumento na velocidade da reação de redução de O_2 e melhor rendimento na produção de H_2O_2 (41-48)

4.1.1.1 Célula eletroquímica de bancada

Nesta célula (Figura 6) foram feitos os estudos voltamétricos (voltametria cíclica e de varredura linear), eletrogeração de peróxido de hidrogênio e eletrólise exaustiva em presença dos fármacos. As variáveis que foram avaliadas neste processo foram: a influência de potencial aplicado e da quantidade de ftalocianina de ferro em cada eletrodo na geração de peróxido. Além das medidas de corrente e potencial de célula para o cálculo do gasto energético e custo do processo.

4.1.1.2 Reator eletroquímico em fluxo

No reator demonstrado nas Figuras 7 e 8, foram utilizados catodos de EDG e o sistema de recirculação utilizou um volume de eletrólito de 1,5 L, sendo bombeado ao interior do reator por uma bomba hidráulica. O reator foi acoplado a um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 30 da AutoLab. Foram realizados também os estudos voltamétricos (voltametria cíclica e de varredura linear), eletrogeração de peróxido de hidrogênio e eletrólise exaustiva em presença dos fármacos, além das variáveis que também foram medidas na célula de bancada.

A Figura 9 mostra uma fotografia do reator e da célula de bancada em funcionamento, construída dentro do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Ambientais do Instituto de Química de São Carlos.

Figura 6 - Esquema da célula eletroquímica de bancada: (A) eletrodo de trabalho (EDG); (B) eletrodo de referência de Ag/AgCl; (C) contra-eletródo de platina, (D) Agitador mecânico e (E) Suporte fixador para eletrodo de referência e contra-eletródo (F) Passagem de gás (oxigênio e nitrogênio). Eletrólito suporte: 450 mL.

Figura 7 – Representação esquemática do reator de fluxo

Figura 8 - Representação esquemática do sistema de recirculação do reator eletroquímico, sendo: (1) reator eletroquímico, (2) medidor de vazão, (3) reservatório, (4) amostrador e (5) bomba hidráulica

Figura 9 - Célula eletroquímica de bancada em funcionamento (a) e reator eletroquímico em fluxo (b).

(a)

(b)

4.2 Produção do eletrodo de difusão gasosa (EDG)

4.2.1 Preparo da massa de carbono

Pesou-se 20g de carbono Printex 6L (Degussa) colocando-o em um béquer com aproximadamente 250 mL de água mili-Q. Agitou-se essa solução por 20 minutos. Quando foi necessário, durante a agitação, adicionou-se mais água afim de que uma solução homogênea fosse formada. Pesou-se 8,0g de Politetrafluoretilenoteflon (PTFE, dispersão de 60%). Este é um agente aglomerante e a massa pesada representa 20% da massa final. Adicionou-se o PTFE à solução e deixou-se sob agitação constante por mais 40 minutos. Após decorrido o tempo a solução foi filtrada à vácuo.

Para a massa do EDG modificado utilizou-se Ftalocianina de Ferro (Ft-Fe) na proporção de 0,5%, 3,0% e 5% em relação à massa do carbono. Ao final do preparo da massa calculou-se a umidade desta, colocando-a em uma estufa a 120 °C por 3 horas e fez-se a diferença entre o valor da massa úmida e a seca. Através desse cálculo, foi possível obter o valor de massa úmida a ser pesada para obter 8 g de massa seca, necessária para a confecção do eletrodo.

4.2.2 Confecção do eletrodo

A massa obtida é então pesada (~ 8,0 g) e colocada entre duas telas metálicas (coletor de corrente) e prensada (7,5 ton) durante 2h à 290°C. O eletrodo é deixado na prensa por mais 24 horas até que esteja frio para ser retirado da mesma.

4.3 Ensaios de voltametria linear

Inicialmente, cada um dos EDG (com e sem as quantidades avaliadas de catalisador (Ft-Fe) foram pressurizados com N₂ gasoso, sendo registrada a voltametria linear na faixa de potencial de -0,5 a -5,0 V vs Ag/AgCl. Na sequência, o N₂ foi substituído por O₂ e, após 30 minutos pressurizado com o oxigênio gasoso, foi realizada uma nova varredura na mesma faixa de potencial, sendo registrada voltametria linear.

4.4 Eletrólises na célula de bancada e no reator de fluxo

Os estudos de eletrogeração *in situ* de H_2O_2 foram realizados em uma célula eletroquímica de compartimento único em formato cilíndrico, com capacidade de 400 mL constituída de polipropileno e no reator eletroquímico em fluxo com capacidade de 1,5 L. Esta célula continha três eletrodos: eletrodo de trabalho (EDG), eletrodo de referência Ag/AgCl e um contra-eletrodo de platina, utilizando-se como eletrólito de suporte H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a 20°C com agitação mecânica no caso da célula e fluxo no caso do reator. Realizaram-se eletrólises em potenciais constantes ($-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl) durante 90 minutos, com O_2 pressurizado a 0,2 Bar. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato PGSTAT-30 (AUTOLAB) com módulo de alta corrente (BSTR-10A).

Para a quantificação do H_2O_2 produzido durante as eletrólises, as amostras (0,5 mL) foram adicionadas em uma solução (4 mL) de $2,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , produzindo uma solução de cor amarela, o complexo peroximolibdato, proporcional à concentração de H_2O_2 , o qual pode ser quantificado com uma curva de calibração em 350 nm. Para as análises das concentrações de H_2O_2 nas amostras foi utilizado um espectrofotômetro Cary 50 da Varian Inc.

4.5 Análise cromatográfica e curva padrão

Os fármacos foram determinados quantitativamente por HPLC utilizando um Shimadzu (Kyoto, Japan) Prominence LC 20 AT com um sistema modular contendo duas bombas CBM-20 A, um forno a CTO-10AS, um autosampler SIL 20A, um detector de comprimento de onda variável SPD-20A e um processador de dados LC-10 Workstation Class.

As separações foram efetuadas em uma coluna Phenomenex Luna C-18 (250 x 4.6 mm i.d.; 5 μm), protegida por uma pré-coluna Supelcosil C-18 column (4 x 3.0 mm i.d.; 5 μm). O comprimento de onda ajustado para as medidas do detector foi de 270 nm. A fase móvel utilizada foi ácido fórmico 0,5% em água (solvente A) e acetonitrila (solvente B) de acordo com a programação: 0 – 0,5 min, 15% B (isocrático); 0,50 - 0,51 min, 15 – 30% B, 0,51 – 7,50 min, 30 – 75% B (gradiente

linear); 7,5 – 12,00 min; 75 – 15% (gradiente linear). A temperatura do forno era de 40°C; o fluxo de 1 mL min⁻¹; volume de injeção de 20 µL e detecção no UV = 270 nm

4.6 Degradação dos fármacos

Tanto na degradação realizada em célula de bancada como a realizada em reator de fluxo utilizou-se um fármaco comercial que contém a mistura dos dois antibióticos estudados, trimetoprim e sulfametoxazol. O fármaco é o Bac-Sulfitrin do laboratório Neo Química apresentado em forma de ampola de 5 mL que possui 400 mg de sulfametoxazol e 160 mg de trimetoprim em um veículo contendo metabissulfito de sódio, propilenoglicol, água destilada, álcool etílico, trolamida, álcool benzílico e hidróxido de sódio.

4.6.1 Degradação em célula de bancada

4.6.1.1 Preparo da solução

Para degradação em célula eletroquímica preparou-se eletrólito de K₂SO₄ na concentração de 0,1 molL⁻¹ (a mesma concentração utilizada na geração de peróxido) e fez-se a solução com a concentração de 100 mgL⁻¹ de sulfametoxazol e 40 mgL⁻¹ de trimetoprim (0,5625 mL da formulação pronta) em 450 mL desse eletrólito. Acidificou-se a solução com H₂SO₄ 0,1 molL⁻¹ até pH ~ 2,5 para uma melhor eficiência do processo de Fenton. Adicionou-se 0,5 mmol de FeSO₄·7H₂O (0,0625 g) para que o processo Fenton pudesse ocorrer, liberando íons Fe²⁺.

4.6.1.2 Condições utilizadas

A célula continha três eletrodos: eletrodo de trabalho (EDG) modificado com 0,5% de Ft-Fe (previamente determinado nos estudos de geração de peróxido), eletrodo de referência Ag/AgCl e um contra-eletrodo de platina. Os experimentos foram realizados a 20 °C, com agitação mecânica e em potenciais constantes (-0,9 V ≤ E ≤ -1,4 V vs Ag/AgCl) durante 90 minutos, com O₂ pressurizado a 0,2 Bar. Alíquotas de 3,5 mL eram retiradas de 10 em 10 minutos na primeira hora e de 15 em 15 minutos nos últimos 30 minutos restantes. Do total retirado na alíquota 0,5 mL

era destinado à análise de peróxido de hidrogênio residual e o restante verifica-se o pH, absorção no UV e posteriormente filtradas para a análise em HPLC.

4.6.2 Degradação em reator de fluxo

4.6.2.1 Preparo da solução

Para degradação em reator de fluxo preparou-se eletrólito de K_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ (a mesma concentração utilizada na geração de peróxido) e fez-se a solução com a concentração de 100 mgL^{-1} de sultametoxazol e 40 mgL^{-1} de trimetoprim ($1,875 \text{ mL}$ da formulação pronta) nesse eletrólito. Acidificou-se a solução com H_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ até $\text{pH} \sim 2,5$ para uma melhor eficiência do processo de Fenton. Adicionou-se $0,5 \text{ mmol}$ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0,2085 \text{ g}$) para que o processo Fenton pudesse ocorrer, liberando íons Fe^{2+} .

4.6.2.2 Condições utilizadas

Este reator continha três eletrodos: eletrodo de trabalho (EDG) modificado com 0,5% de Ft-Fe (previamente determinado nos estudos de geração de peróxido), eletrodo de referência Pt//Ag/AgCl e um contra-eletrodo de platina. Os experimentos foram realizados a 20°C , com circulação da solução e em um potencial constante ($E = -1,75 \text{ V vs Ag/AgCl}$, determinado previamente em estudos da geração de peróxido) durante 90 minutos, com O_2 pressurizado a 0,2 Bar. Alíquotas de $3,5 \text{ mL}$ eram retiradas de 10 em 10 minutos na primeira hora e de 15 em 15 minutos nos últimos 30 minutos restantes. Do total retirado na alíquota $0,5 \text{ mL}$ era destinado à análise de peróxido de hidrogênio residual e o restante verifica-se o pH, absorção no UV e posteriormente filtradas para a análise em HPLC.

No caso da degradação em célula foram realizados 6 experimentos de Fenton variando o potencial ($-0,9 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V vs Ag/AgCl}$). Nesse caso, procurou-se fazer os experimentos nos potenciais nos quais observou-se uma maior geração de peróxido de hidrogênio. Para o reator utilizou-se o melhor potencial observado para a geração de peróxido e realizou-se 6 experimentos nas seguintes condições: N_2 , N_2/UV , O_2 , O_2/UV , $\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton) e $\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$. Visto que só há geração de peróxido de hidrogênio quando o gás utilizado é o O_2 .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Construção e operação da célula de bancada e do reator de fluxo

Como apresentado na metodologia fez-se a construção da célula eletroquímica de bancada e do reator eletroquímico em fluxo, ambos operantes e apresentados na Figura 9.

5.2 Voltametria linear

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente/potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica. O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. Na voltametria, o potencial aplicado a um eletrodo é o parâmetro de controle. A corrente, por outro lado, é resultante da transferência de elétrons que ocorre durante a redução ou a oxidação de espécies eletroativas; sobre a superfície do eletrodo. Os perfis parciais das voltametrias lineares de nitrogênio e oxigênio são apresentadas na Figura 10.

Figura 10 - Voltametrias lineares de oxigênio e nitrogênio realizadas, EDG (Ft-Fe 0,5%) na célula de bancada (a) e EDG (Ft-Fe 0,5%) no reator de fluxo (b)

Figura 10 (continuação) - Voltametrias lineares de oxigênio e nitrogênio realizadas, EDG (Ft-Fe 0,5%) na célula de bancada (a) e reator de fluxo (b)

Na Figura 10 são apresentados os voltamogramas lineares do EDG com 0,5% Ft-Fe para a célula de bancada e para o reator de fluxo. Observa-se o aumento da corrente em função do potencial aplicado, tanto no voltamograma linear do EDG com N_2 quanto com O_2 , nota-se também a ausência de picos e patamares de corrente na voltametria, isso se deve o tipo de fornecimento de gás do EDG, onde o O_2 é fornecido através de sua estrutura porosa e hidrofóbica até a interface eletrodo/eletrólito, impedindo assim a limitação por transporte de massa.

As correntes observadas podem estar associadas as diversas reações de redução que ocorrem no EDG, como a reação de redução do H^+ presentes no meio com a formação de H_2 , quando o EDG é pressurizado com N_2 ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$). Quando o EDG foi pressurizado com O_2 , o aumento de corrente observado pode estar associado com a reação de redução de H^+ e com a redução de O_2 com a formação de H_2O_2 , porém ocorrem reações paralelas, como por exemplo, a redução do O_2 para água (via $4e^-$), ou a formação da H_2O_2 (duas etapas, Figura 3).

5.3 Ensaios de eletrólise

5.3.1 Geração de peróxido na célula de bancada

O peróxido de hidrogênio eletrogerado foi utilizado para degradação dos antibióticos em processos de Fenton.

Os dados obtidos para as eletrólises em cada potencial foram organizados segundo o modelo da Tabela 4 (obteve-se uma tabela para cada potencial trabalhado e para cada eletrodo estudado, no entanto nesse texto apresentar-se-á apenas uma delas com caráter ilustrativo).

A tabela apresenta os dados para o tempo de eletrólise em minutos, a absorção no UV-VIS em ppm, o valor de absorbância e os valores para potencial de célula (Volts) e corrente (Ampére). Construiu-se uma tabela para cada potencial trabalhado ($-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl) e para cada eletrodo trabalhado: os eletrodos sem catalisador e catalisado com 0,5%, 3,0% e 5,0% de ftalocianina de ferro.

Tabela 4 - Dados para a geração de peróxido de hidrogênio *in situ* em um potencial de -0,4V, em célula de bancada

Geração <i>in situ</i> de peróxido de hidrogênio				
Potencial: - 0,4 V				
Tempo(min)	[UV-vis] (ppm)	Absorbância	Ecel (V)	I (A)
0	-	0,000	-	-
5	8,1879	0,004	-2,717	-0,12
10	11,425	0,009	-2,740	-0,12
15	14,735	0,015	-2,757	-0,11
20	18,069	0,020	-2,766	-0,11
25	20,558	0,024	-2,773	-0,11
30	22,660	0,028	-2,783	-0,11
40	27,540	0,036	-2,793	-0,11
50	30,995	0,042	-2,800	-0,11
60	34,135	0,047	-2,810	-0,11
75	39,547	0,056	-2,818	-0,11
90	44,693	0,065	-2,827	-0,11

5.3.1.1 Gráficos de geração de peróxido para célula

Os dados obtidos nas tabelas, iguais ao da Tabela 4, foram plotados em um gráfico de concentração de peróxido (gerado) *versus* tempo de eletrólise para cada potencial trabalhado. Os resultados são apresentados na figura a seguir (Figura 11) para todos os eletrodos estudados.

Figura 11 – Eletrólise realizada em potencial de $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no EDG (a), EDG (Ft-Fe 0,5%) (b) e EDG (Ft-Fe 3,0%) (c) e (Ft-Fe 5,0%) (d)

(a)

(b)

(c)

Figura 11 (continuação) – Eletrólise realizada em potencial de $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no EDG (a), EDG (Ft-Fe 0,5%) (b) e EDG (Ft-Fe 3,0%) (c) e (Ft-Fe 5,0%) (d)

Para uma melhor visualização da quantidade máxima de peróxido de hidrogênio gerada plotou-se um gráfico com as concentrações finais de peróxido para cada potencial e para cada eletrodo são apresentadas na figura 12. A partir dos gráficos das figuras 11 e 12 nota-se que a incorporação de um catalisador, no caso a Ftalocianina de Ferro II, no EDG faz com que a produção de peróxido aumente e desloque levemente o potencial de máxima produção do mesmo. Como evidenciado, o melhor rendimento na geração de peróxido ocorreu com o EDG com 0,5% de Ft-Fe no potencial de $-1,1 \text{ V}$ (confirmando o deslocamento, visto que o máximo de peróxido gerado no EDG sem catalisador foi no potencial de $-1,0 \text{ V}$), com a geração de 236 mg/L de peróxido de hidrogênio. Uma possível explicação para o deslocamento do potencial é que a incorporação de um catalisador ao EDG pode favorecer a reação de 2 elétrons dentro do esquema da reação de redução do oxigênio (Figura 3).

Como pode-se observar na reação o caminho preferencial no caso da geração de peróxido de hidrogênio é a reação via dois elétrons. No caso, a reação via quatro elétrons acaba na geração de água, que não é interessante para o sistema, visto que se prioriza uma maior quantidade de peróxido que será utilizado na degradação dos fármacos.

Figura 12 - Concentração final de peróxido ao final de 90 minutos *versus* potencial aplicado ($-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) no EDG (a), EDG (Ft-Fe 0,5%) (b), EDG (Ft-Fe 3,0%) (c) e EDG (Ft-Fe 5,0%) (d)

(a)

(b)

(c)

Figura 12 (continuação) - Concentração final de peróxido ao final de 90 minutos *versus* potencial aplicado ($-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) no EDG (a), EDG (Ft-Fe 0,5%) (b), EDG (Ft-Fe 3,0%) (c) e EDG (Ft-Fe 5,0%) (d)

5.3.1.2 Cinética do processo na célula

Pela Figura 11 nota-se que a variação da concentração do peróxido de hidrogênio é praticamente linear nos primeiros minutos de experimento e pode-se considerar uma cinética de ordem zero. Entretanto, a variação da concentração do H_2O_2 apresentada é uma resultante das reações paralelas à formação do peróxido, assim o processo de formação do H_2O_2 é uma resultante de todas as reações que ocorre paralelamente no catodo (EDG). Assim, a constante de velocidade da reação de formação de H_2O_2 foi calculada pelo coeficiente angular de cada experimento ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{mg L}^{-1}$ vs t/min), considerando os primeiros 25 minutos de experimento. Os valores da constante cinética global, em todos os experimentos, são apresentados na Figura 13.

Na Figura 13 pode-se observar a variação da constante cinética global para a geração de peróxido em função do potencial aplicado nos 25 primeiros minutos de reação para o carbono Printex 6L com e sem Ft-Fe. Nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento na velocidade de formação do H_2O_2 até o potencial de $-1,1 \text{ V}$ no caso do Printex 6L com $3,08 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. No caso do EDG catalisado com 0,5% de Ft-Fe observamos uma constante de $4,67 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, também no potencial de $-1,1 \text{ V}$, $5,85 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para o EDG catalisado com 3,0%

de Ft-Fe para o potencial de -1,2 V e $6,97 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para o EDG catalisado com 5,0%.

Figura 13 – Constante cinética global para os 25 primeiros minutos de experimento em função do potencial aplicado para as diferentes porcentagens de Ft-Fe

A diferença nos potenciais com maior geração de peróxido e com maior velocidade de formação pode ser atribuída à adição da Ft-Fe ao carbono Printex 6L, com a tendência de aumento da reação principal de formação de H_2O_2 e diminuição das reações paralelas.

5.3.1.3 Consumo de energia durante as eletrólises em célula

Um fator importante a ser considerado na eletrogeração de peróxido de hidrogênio é a quantidade de energia consumida no processo. O consumo de energia pode ser calculado a partir da equação abaixo (expressa em kWh/kg):

$$CE = i E t / 1000 m$$

Onde i representa a corrente (A), E o potencial de célula (V), t tempo (s) e m massa de peróxido de hidrogênio formado (kg). O gráfico abaixo (Figura 14) mostra o gasto energético em função do potencial aplicado comparando, simultaneamente, com a quantidade de peróxido gerada.

O consumo de energia tende a aumentar com o potencial aplicado. Um parâmetro para se escolher um melhor eletrodo é observar a maior diferença entre consumo energético e produção de peróxido, ou seja, observar qual deles gera uma maior quantidade de peróxido com um consumo energético menor, relativamente. Sendo assim, nota-se um melhor resultado no caso da utilização do EDG catalisado com 0,5% de Ftalocianina de Ferro no potencial de -1,1 V onde há uma maior geração de peróxido de hidrogênio e um menor consumo energético.

A partir da análise desses dados escolheu-se o eletrodo de Printex 6L catalisado com 0,5% de ftalocianina de ferro II para dar continuidade aos experimentos, isto é, tanto na degradação utilizando processo de Fenton na célula de bancada como na geração e degradação realizada no reator de fluxo.

Figura 14 - Consumo de Energia (eixo direito) e concentração de peróxido de hidrogênio (eixo esquerdo) na faixa de potencial de $-0,7 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para (a) EDG, (b) EDG (Ft-Fe 0,5%), (c) EDG (Ft-Fe 3,0%) e (d) EDG (Ft-Fe 5,0%)

Figura 14 (continuação) - Consumo de Energia (eixo direito) e concentração de peróxido de hidrogênio (eixo esquerdo) na faixa de potencial de $-0,7 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para (a) EDG, (b) EDG (Ft-Fe 0,5%), (c) EDG (Ft-Fe 3,0%) e (d) EDG (Ft-Fe 5,0%)

5.3.2 Geração de peróxido no reator de fluxo

O peróxido de hidrogênio eletrogerado foi utilizado para degradação dos antibióticos em processos de Fenton e Foto-fenton. Os dados obtidos para as eletrólises em cada potencial foram organizados segundo o modelo da Tabela 4, já apresentado anteriormente. A tabela apresenta os dados para o tempo de eletrólise em minutos, a absorção no UV-VIS em ppm, o valor de absorbância e os valores para potencial de célula (Volts) e corrente (Ampére). Construiu-se uma tabela para cada potencial trabalhado ($-0,55 \text{ V} \leq E \leq -1,95 \text{ V}$ vs Pt//Ag/AgCl), para o eletrodo

previamente escolhido, catalisado com 0,5 de ftalocianina de ferro. No caso do reator utilizou-se um pseudo-eletrodo de referência de Pt//Ag/AgCl.

A utilização de eletrodos de referência padrão, tais como Ag/AgCl ou eletrodos saturados de calomelano, em alguns estudos envolvendo sistemas eletroquímicos miniaturizados, ou aqueles que operam abaixo da pressão hidráulica positiva, é muitas vezes impraticável. Colocar o eletrodo de referência próximo ao eletrodo de trabalho é muitas vezes impossível devido às dimensões ou o layout da célula electroquímica. Assim estudou-se a funcionalidade de um pseudo-eletrodo de referência que consiste em um fio de platina, onde uma das extremidades é mantida em contato com a solução interna de um eletrodo de referência de Ag/AgCl, enquanto a outra extremidade é ligada, através de um conector, com uma sonda de platina localizado no interior da célula electroquímica. Estudos de voltametrias cíclicas e linear demonstraram que a funcionalidade do sistema de Pt//Ag/AgCl foi semelhante à de um eletrodo de referência convencional de Ag/AgCl. Apesar desse novo sistema apresentar uma funcionalidade parecida, os potenciais foram deslocados em +350 mV em relação ao sistema com o eletrodo de Ag/AgCl, como essa diferença de potencial é constante esse sistema pode ser aplicado (49).

Considerando o observado a cima e que o melhor potencial de geração de peróxido em célula para o eletrodo modificado com 0,5% de Ft-Fe (de -1,1 V) pode-se presumir que o melhor potencial de geração no reator seria de -0,75 V. No entanto além da mudança do eletrodo de referência há também o fato de que o sistema do reator é completamente diferente do sistema da célula em bancada o que pode deslocar mais ainda o potencial. Iniciou-se as eletrólises no potencial de -0,55 V e foi-se diminuindo 200 mV até que o melhor potencial pro reator fosse encontrado.

5.3.2.1 Gráfico de geração de peróxido para o reator

Os dados obtidos nas tabelas, iguais a tabela 4 foram plotados em um gráfico de concentração de peróxido (gerado) *versus* tempo de eletrólise para cada potencial trabalhado. Os resultados são apresentados na figura a seguir (Figura 15) para o melhor eletrodo estudado, catalisado com 0,5% de Ft-Fe.

Figura 15 – Eletrólise realizada em $-0,55 \text{ V} \leq E \leq -1,95 \text{ V}$ vs Pt//Ag/AgCl em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no EDG (Ft-Fe 0,5%) em reator.

Nota-se pelo gráfico que, diferentemente do observado nas eletrólises para a célula de bancada, não há uma tendência de estabilização da geração de peróxido próximo aos 90 minutos. Assim realizou-se uma eletrólise exaustiva, no melhor potencial de geração observado no gráfico acima, de $-1,75 \text{ V}$, afim de descobrir em qual tempo iniciava-se a estabilização da geração de peróxido (Figura 16).

Figura 16 – Eletrólise realizada em potencial de $-1,75 \text{ V}$ vs Pt//Ag/AgCl em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no EDG (Ft-Fe 0,5%) em reator de fluxo durante 7 h.

As concentrações finais de peróxido para cada potencial no eletrodo utilizado no reator são apresentadas a seguir, na figura 17.

Figura 17 - Concentração final de peróxido ao final de 90 minutos *versus* potencial aplicado ($-0,55 \text{ V} \leq E \leq -1,95 \text{ V}$ vs Pt//Ag/AgCl em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) no EDG (Ft-Fe 0,5%) em reator de fluxo

A partir dos gráficos das Figuras 14 e 16 nota-se que houve um grande deslocamento no melhor potencial de geração de peróxido. Como evidenciado, o melhor rendimento na geração de peróxido ocorreu com em 1,75 V. Uma possível explicação para o deslocamento do potencial é que a configuração do reator que é diferente do observado na célula.

Para todos os experimentos o reator eletroquímico utilizado era composto de duas placas de polipropileno, nas quais os eletrodos foram fixados, separados por um espaçador de borracha inerte com 2 mm de espessura. O ânodo dimensionamente estável Cl₂ (DSA-Cl₂; área geométrica = 20 cm²) foi obtido a partir de De Nora do Brasil Ltda e o eletrodo de difusão gasosa (EDG) confeccionado segundo o descrito na seção experimental. O fluxo do reator era de 50 L/h e a temperatura de 20°C.

5.3.2.2 Cinética do processo no reator

Pela Figura 15 nota-se que a variação da concentração do peróxido de hidrogênio é praticamente linear nos 90 minutos de experimento e pode-se considerar uma cinética de ordem zero, assim como na célula. Entretanto, a variação da concentração do H_2O_2 apresentada é uma resultante das reações paralelas à formação do peróxido, assim o processo de formação do H_2O_2 é uma resultante de todas as reações que ocorre paralelamente no catodo (EDG). Assim, a constante de velocidade da reação de formação de H_2O_2 foi calculada pelo coeficiente angular de cada experimento ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{mg L}^{-1}$ vs t/min), considerando os 90 minutos de experimento. Os valores da constante cinética global, em todos os experimentos, são apresentados na Figura 18.

Na Figura 18 pode-se observar a variação da constante cinética global para a geração de peróxido em função do potencial aplicado nos 90 minutos de reação para o EDG 0,5% Ft-Fe. Nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento na velocidade de formação do H_2O_2 até o potencial de -1,75 V com $0,78 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Observa-se uma constante menor que as observadas em célula visto que a geração de peróxido é mais lenta quando se utiliza o reator em fluxo.

Figura 18 – Constante cinética global para os 90 minutos de experimento em função do potencial aplicado

5.3.2.3 Consumo de energia durante as eletrólises em reator

Assim como na célula, um fator importante a ser considerado na eletrogeração de peróxido de hidrogênio é a quantidade de energia consumida no processo. O consumo de energia pode ser calculado a partir da equação: $CE = i E t / 1000 m$. O gráfico abaixo (Figura 19) mostra o gasto energético em função do potencial aplicado comparando, simultaneamente, com a quantidade de peróxido gerada.

Figura 19 - Consumo de Energia (EC, eixo direito) e concentração de peróxido de hidrogênio formado (eixo esquerdo) utilizando o eletrodo de difusão gasosa (EDG) catalisados na faixa de potencial de $-0,55 \text{ V} \leq E \leq -1,95 \text{ V}$ vs Pt//Ag/AgCl em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A partir da análise desses dados escolheu-se o potencial de $-1,75 \text{ V}$, nas degradações realizadas no reator eletroquímico.

5.4 Curva padrão dos fármacos

5.4.1 Perfis cromatográficos do sulfametoxazol e do trimetoprim

No cromatograma da figura abaixo (Figura 20) são apresentados os picos para o trimetoprim (1) e para o sulfametoxazol (2). Os tempos de retenção são, respectivamente, 4,983 e 7,091 minutos.

Figura 20 - Cromatograma obtido para os padrões de sulfametoxazol (2) e trimetoprim (1), ambos na concentração de $100,0 \text{ mg mL}^{-1}$

5.4.2 Curva padrão

Fez-se o preparo das soluções de ambos os fármacos nas concentrações de 0,5, 1, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 e 200 mg mL^{-1} . Utilizou-se, tanto para o sulfametoxazol quanto para o trimetoprim padrões Sigma Aldrich com 99,9% de pureza. As injeções foram feitas segundo o método descrito no procedimento experimental. As curvas padrão são apresentadas nas Figuras 21 e 22.

As seguintes equações de regressão foram obtidas para as retas da área do pico *versus* a concentração do analito ($\mu\text{g mL}^{-1}$): $y = 181,77 x + 70,77$ ($r = 0,9974$) para trimetoprim e $y = 1443,81 x + 388,36$ ($r=0,9979$) para sulfametoxazol. Os coeficientes de correlação (r) estimados demonstraram a boa linearidade do método para ambos os casos.

Figura 21 - Curva de calibração para o trimetoprim

Figura 22 - Curva de calibração para o sulfametoxazol

5.5 Degradação em célula

Os dados que serão apresentados nessa seção são referentes ao melhor potencial de degradação obtido para a célula, ou seja, aquele no qual a taxa de degradação foi a mais alta, no caso -1,1 V.

5.5.1 Análise dos dados obtidos

Os ensaios de degradação seguiram conforme o descrito no procedimento experimental entre os potenciais de $-0,9 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. Os dados foram obtidos, conforme mostra a Tabela 5. A tabela e os dados mostrados a seguir se referem ao potencial de -1,1 V, que foi o potencial que obteve a melhor taxa de degradação dos compostos estudados.

Tabela 5 – Dados obtidos para a degradação do trimetoprim e sulfametoxazol em célula eletroquímica no potencial de -1,1 V.

Degradação, potencial: -1,1 V					
Tempo (min)	E_{cel} (V)	I (A)	pH	Peróxido residual	
				Absorbância	[UV-vis] (ppm)
0	-6,327	-0,37	2,601	0,000	6,0135
10	-6,277	-0,37	2,620	0,039	28,965
20	-6,268	-0,37	2,613	0,081	53,874
30	-6,224	-0,36	2,603	0,119	76,802
40	-6,212	-0,36	2,609	0,166	104,49
50	-6,195	-0,36	2,606	0,198	123,33
60	-6,182	-0,36	2,586	0,240	148,31
75	-6,164	-0,36	2,604	0,284	174,79
90	-6,153	-0,36	2,590	0,340	208,11

Pode-se notar através da tabela acima que os valores de pH permanecem praticamente constantes, o que é de extrema importância para a eficácia do processo Fenton. Comparado aos valores obtidos na geração de peróxido não há grandes variações nos valores do potencial de célula, no entanto, as correntes para os experimentos de degradação são relativamente maiores que as obtidas durante a eletrogeração. Isso pode ser explicado devido à presença de outras substâncias no meio reacional, como os fármacos, que são substâncias orgânicas e podem

ocasionar em um aumento na condutividade e, conseqüentemente, um aumento nos valores de correntes, para um mesmo potencial.

A tabela 6 mostra uma comparação entre os valores médios de corrente e potencial de célula para geração de peróxido e degradação.

Tabela 6 – Comparação entre os valores de corrente e potencial de célula para o processo de geração de peróxido e degradação

Potencial	Geração de peróxido		Degradação		Variação	
	E _{cel} (V)	I (A)	E _{cel} (V)	I (A)	E _{cel} (V)	I (A)
-0,9 V	-5,709	-0,73	-4,649	-0,22	18,6%	30,1%
-1,0 V	-5,875	-0,81	-5,316	-0,28	9,5%	34,6%
-1,1 V	-6,038	-0,83	-6,222	-0,36	-3,0%	43,4%
-1,2 V	-6,641	-0,93	-6,281	-0,38	5,4%	40,9%
-1,3 V	-7,166	-1,02	-5,766	-0,38	19,5%	37,3%
-1,4 V	-7,965	-1,32	-6,270	-0,40	21,3%	30,3%

5.5.2 Eficiência da degradação

A eficiência do processo de degradação foi determinada através da absorção no ultravioleta (UV), análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e análises do teor de carbono orgânico total (TOC), após a determinação do pH das amostras.

5.5.2.1 Absorção no ultravioleta (UV)

A absorbância no ultravioleta foi medida em tempo real para as amostras de todos os intervalos tempo com o objetivo de observar se havia ou não a diminuição da absorbância no comprimento de onda específico das amostras ($\lambda = 270$ nm) com a evolução do experimento. Uma diminuição indicaria a eficiência do processo e a possível degradação do composto estudado e que seria confirmada mais adiante através das análises de HPLC.

Como a absorção dos antibióticos é alta fez-se uma diluição das amostras antes da leitura das mesmas. Colocou-se 0,5 mL de amostra juntamente com 2,5 mL do eletrólito utilizado (K_2SO_4 0,1 molL⁻¹). As bandas de absorção obtidas para o experimento realizado no potencial de -1,1 V são apresentadas na figura 23.

Figura 23 – (a) Espectros de absorção no ultravioleta para o experimento de degradação em célula realizado no potencial de -1,1 V. (b) Zoom na região de absorção ($\lambda = 270$ nm).

A figura 22 mostra a diminuição na absorbância na região ($\lambda = 270$ nm) de absorção dos compostos em estudo, mas também mostra um pequeno aumento na absorbância na região entre 300 – 330 nm, o que pode evidenciar a presença de

outros compostos que foram gerados durante a degradação, chamados produtos de degradação.

5.5.2.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

As amostras previamente filtradas foram injetadas no HPLC segundo a metodologia apresentada na parte experimental. A figura 23 mostra os cromatogramas obtidos para os tempos 0, 30, 60 e 90 minutos do experimento que obteve melhor resultado, ou seja, a -1,1 V.

A partir da figura 24 podemos observar a diminuição dos picos característicos tanto do trimetoprim quanto do sulfametoxazol com o decorrer do tempo. Ao final de 90 minutos de experimento o pico referente ao trimetoprim ($t_r = 4,983$) chega a praticamente zero, mas ainda há vestígios de sulfametoxazol. Através da área de cada pico e da curva de calibração construída e mostrada na seção 5.4.2 pode-se avaliar a taxa de degradação de cada composto. A taxa de degradação é apresentada na figura 25.

Figura 24 – Cromatogramas dos tempos experimentais de 0, 30, 60 e 90 minutos para a degradação realizada em -1,1 V.

Figura 25 – Taxa de degradação do trimetoprim e do sulfametoxazol obtida para o potencial de -1,1 V

Pode-se observar uma grande diminuição da concentração do sulfametoxazol, mas não tão grande em relação ao trimetoprim. A Tabela 7 mostra a taxa percentual de degradação para todos os potenciais trabalhados.

Tabela 7 - Percentual de degradação para todos os potenciais trabalhados na degradação do trimetoprim e do sulfametoxazol

Taxa de degradação em %		
Potencial (V)	Trimetoprim	Sulfametoxazol
-0,9	7,28	85,9
-1,0	15,7	86,9
-1,1	25,5	96,0
-1,2	21,4	90,0
-1,3	29,7	90,2
-1,4	11,7	87,5

Pode-se observar que a maior taxa de degradação ocorreu no potencial de -1,1 V, com redução de 25,5% da concentração do trimetoprim e 96,0% da concentração do sulfametoxazol. Esse potencial, como mostrado na seção 5.3.1.1, é o que apresentou a maior taxa de produção de peróxido de hidrogênio no eletrodo catalisado com 0,5% de Ft-Fe.

5.5.2.3 Teor de carbono orgânico total (TOC)

A análise do Teor de Carbono Orgânico Total (TOC) indica o grau de degradação de uma amostra pela determinação do teor de carbono orgânico na mesma. A diminuição dos valores de TOC é um indicativo dos compostos orgânicos, e esta diminuição pode ser usada como um parâmetro da eficiência do processo de tratamento. A taxa de mineralização foi acompanhada por um analisador de carbono orgânico total, Shimadzu TOC VCPN. Os dados são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 – Valores do teor de carbono orgânico total inicial e final para o trimetoprim e o sulfametoxazol

Teor de carbono orgânico total			
Potencial (V)	Trimetoprim / Sulfametoxazol		
	Inicial (mg/L)	Final (mg/L)	Redução (%)
-0,9	109,5	102,15	6,71
-1,0	110,6	106,65	3,57
-1,1	106,8	95,65	10,4
-1,2	112,15	100,55	10,3
-1,3	111,05	106,25	4,32
-1,4	110,8	108,25	2,30

A partir da tabela 8 observa-se que a redução no teor de carbônico orgânico total foi maior no potencial de -1,1 V, seguido do potencial de -1,2 V. No entanto, as taxas percentuais de redução foram muito baixas, com percentagem máxima em torno de 10%. Isso pode evidenciar que pode ter ocorrido a degradação dos compostos estudados, o trimetoprim e o sulfametoxazol, mas em paralelo a formação de subprodutos (que será discutida em uma seção posterior). As baixas taxas de redução de TOC também podem estar associadas ao veículo em que o fármaco é ministrado, que possui muitos compostos orgânicos tais como: propilenoglicol, trolamida e álcool benzílico.

5.6 Degradação em reator

Os dados que serão apresentados nessa seção são referentes ao melhor processo de degradação obtido para o reator, ou seja, aquele no qual a taxa de degradação foi a mais alta, no caso o processo de Foto-Fenton.

5.6.1 Análise dos dados obtidos

Os ensaios de degradação seguiram conforme o descrito no procedimento experimental no potencial de -1,75 vs Pt//Ag/AgCl. Os dados foram obtidos, conforme mostra a Tabela 9. A tabela e os dados mostrados a seguir se referem ao experimento de Foto-Fenton, que obteve a melhor taxa de degradação dos compostos estudados.

Tabela 9 – Dados obtidos para a degradação do trimetoprim e sulfametoxazol em reator eletroquímica para o processo de Foto-Fenton.

Degradação, Foto-Fenton					
Tempo (min)	E _{cel} (V)	I (A)	pH	Peróxido residual	
				Absorbância	[UV-vis] (ppm)
0	-5,735	-1,24	2,62	0,000	6,0135
10	-5,759	-1,20	2,59	0,010	11,739
20	-5,817	-1,21	2,53	0,014	14,228
30	-5,803	-1,22	2,61	0,018	16,664
40	-5,802	-1,21	2,56	0,022	19,734
50	-5,818	-1,22	2,55	0,027	22,080
60	-5,851	-1,25	2,58	0,030	24,061
75	-5,970	-1,27	2,58	0,036	27,733
90	-5,730	-1,22	2,57	0,042	31,212

Os valores de pH permanecem praticamente constantes, o que é de extrema importância para a eficácia no caso do processo Fenton. Comparado aos valores obtidos na geração de peróxido não há grandes variações nos valores do potencial de célula, no entanto, as correntes para os experimentos de degradação são relativamente maiores que as obtidas durante a eletrogeração. Isso pode ser explicado devido à presença de outras substâncias no meio reacional, como os fármacos, que são substâncias orgânicas e podem ocasionar em um aumento na condutividade e, conseqüentemente, um aumento nos valores de correntes, para um mesmo potencial.

A Tabela 10 mostra uma comparação entre os valores médios de corrente e potencial de célula para geração de peróxido e degradação. O aumento da corrente foi em torno de 60%, enquanto que o aumento observado para o potencial de célula não ultrapassou um aumento de 11,0%.

Tabela 10 – Comparação entre os valores de corrente e potencial de célula para o processo de geração de peróxido e degradação em reator

Processo (-1,75 V)	Geração de peróxido		Degradação		Variação	
	E _{cel} (v)	I (A)	E _{cel} (v)	I (A)	E _{cel} (v)	I (A)
N ₂	-5,942	-2,84	-5,647	-1,00	4,96%	64,8%
N ₂ /UV			-5,284	-0,85	11,0%	70,0%
O ₂			-5,793	-1,13	2,51%	60,2%
O ₂ /UV			-5,870	-1,15	1,21%	40,5%
O ₂ /Fe ²⁺			-5,809	-1,22	2,24%	57,0%
O ₂ /Fe ²⁺ /UV			-5,460	-0,83	8,11%	70,8%

5.6.2 Eficiência da degradação

A eficiência do processo de degradação foi determinada através da absorção no ultravioleta (UV), análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e análises do teor de carbono orgânico total (TOC), após a determinação do pH das amostras.

5.6.2.1 Absorção no ultravioleta (UV)

A absorbância no ultravioleta foi medida em tempo real para as amostras de todos os intervalos tempo com o objetivo de observar se havia ou não a diminuição da absorbância no comprimento de onda específico das amostras ($\lambda = 270$ nm) com a evolução do experimento. Como a absorção dos antibióticos é alta fez-se uma diluição das amostras antes da leitura das mesmas. Colocou-se 0,5 mL de amostra juntamente com 2,5 mL do eletrólito utilizado (K₂SO₄ 0,1 molL⁻¹).

As bandas de absorção mostradas na figura 26 mostram as absorções em todos os experimentos realizados. Os experimentos realizados apenas com N₂, quando não há geração de peróxido de hidrogênio, foram feitos para que se pudesse observar que os fármacos são ligeiramente degradados. Isso pode ocorrer pois, com o sistema está em recirculação, pode ocorrer a entrar de oxigênio no sistema e o mesmo ser reduzido na superfície do eletrodo gerando peróxido, mesmo que em pequena quantidade.

Figura 26 – Espectros de absorção no ultravioleta para os experimentos de degradação em reator utilizando: (a) N_2 , (b) N_2/UV , (c) O_2 , (d) O_2/Fe^{2+} (Fenton), (e) O_2/UV e (f) $O_2/Fe^{2+}/UV$ (Foto-Fenton)

Figura 26 (continuação) – Espectros de absorção no ultravioleta para os experimentos de degradação em reator utilizando: (a) N_2 , (b) N_2/UV , (c) O_2 , (d) O_2/Fe^{2+} (Fenton), (e) O_2/UV e (f) $O_2/Fe^{2+}/UV$ (Foto-Fenton)

5.6.2.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

As amostras previamente filtradas foram injetadas no HPLC segundo a metodologia apresentada na seção experimental. A Figura 27 mostra os cromatogramas obtidos para os tempos 0, 30, 60 e 90 minutos do experimento que foi realizado com N_2 , portanto sem a geração de peróxido de hidrogênio.

A Figura 28 mostra para os mesmos tempos a influência que a radiação UV possui na degradação, visto que o experimento é realizado apenas com N_2 /UV.

As figuras 29, 30, 31 e 32 mostram a diferença na degradação para os sistemas com H_2O_2 , H_2O_2 /UV, H_2O_2 / Fe^{2+} e H_2O_2 / Fe^{2+} /UV, respectivamente.

Todos os experimentos foram realizados a uma potencial de -1,75 V, previamente determinado.

Figura 27 – Cromatogramas dos tempos experimentais de 0, 30, 60 e 90 minutos para a degradação realizada com N_2 no potencial de -1,75 V.

Figura 28 – Cromatogramas dos tempos experimentais de 0, 30, 60 e 90 minutos para a degradação realizada com N_2/UV no potencial de -1,75 V.

Figura 29 – Cromatogramas dos tempos experimentais de 0, 30, 60 e 90 minutos para a degradação realizada com H_2O_2 no potencial de -1,75 V.

Figura 30 – Cromatogramas dos tempos experimentais de 0, 30, 60 e 90 minutos para a degradação realizada com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ no potencial de -1,75 V.

Figura 31 – Cromatogramas dos tempos experimentais de 0, 30, 60 e 90 minutos para a degradação realizada com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ no potencial de -1,75 V.

Figura 32 – Cromatogramas dos tempos experimentais de 0, 30, 60 e 90 minutos para a degradação realizada com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ no potencial de -1,75 V.

Como pode-se observar, a radiação UV da lâmpada acoplada ao reator tem grande influência na degradação dos compostos, visto que mesmo o experimento sem a geração de peróxido de hidrogênio há a degradação dos mesmos como mostra a figura 28, ou seja, há fotólise dos compostos. No entanto, deve-se salientar que a redução dos picos referentes ao trimetoprim e ao sulfametoxazol não devem ser os únicos aspectos considerados dentro do cromatograma.

Na degradação mostrada na figura 31, onde ocorre o processo de Fenton, a taxa de degradação é baixa se comparada aos processos que envolvem radiação UV, todavia, não são identificados picos de outros compostos durante a degradação. Os processos envolvendo radiação UV podem degradar rapidamente os fármacos em questão, mas possivelmente formam muitos outros produtos de degradação através, não só da oxidação química, como também da deformação de algumas moléculas. Esses produtos podem não ser interessantes para o resíduo final, visto que o foco do estudo é degradar os fármacos em questão e gerar a menor quantidade possível de substâncias ou poluentes no produto final.

A figura 33 mostra um exemplo no qual a radiação UV faz com que apareçam vários outros picos além dos picos do trimetoprim e do sulfametoxazol.

Figura 33 – Cromatograma do tempo experimental de 20 minutos para a degradação realizada com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ no potencial de -1,75 V.

Sendo assim fez-se um gráfico da taxa de degradação para o processo de Fenton no potencial de -1,75 V.

Figura 34 – Taxa de degradação do trimetoprim e do sulfametoxazol obtida para o processo Fenton (a) e Foto-Fenton (b) no potencial de -1,75 V

(a)

(b)

A partir dos valores do gráfico acima, observa-se que a taxa de degradação para o processo Foto-Fenton no reator é alta visto que 11,3% do trimetoprim e 99,7% do sulfametoxazol foram eliminados. A taxa de degradação para o processo Fenton no reator é menos eficaz que na célula de bancada, apenas 3,0% do trimetoprim e 37,8% do sulfametoxazol foram eliminados.

5.6.2.3 Teor de carbono orgânico total (TOC)

A taxa de mineralização foi acompanhada por um analisador de carbono orgânico total, Shimadzu TOC VCPN. Os dados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores do teor de carbono orgânico total inicial e final para o trimetoprim e o sulfametoxazol no reator

Teor de carbono orgânico total			
Processo (-1,75 V)	Trimetoprim / Sulfametoxazol		
	Inicial (mg/L)	Final (mg/L)	Redução (%)
N_2	346,9	346,0	0,26
N_2/UV	405,5	386,4	4,71
O_2	414,8	356,3	14,1
O_2/UV	424,9	358,7	15,5
$\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	415,9	355,8	14,5
$\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	403,2	334,7	16,9

A partir da Tabela 11 observa-se que a redução no teor de carbônico orgânico total foi maior no processo Foto-Fenton, seguido pelo processo Fenton. A redução no experimento com apenas N_2 foi insignificante e, para o experimento de N_2/UV , apesar da diminuição nas áreas referentes aos picos dos antibióticos em questão não houve significativa diminuição do teor de carbono orgânico total, o que pode evidenciar que a radiação UV quebrou as moléculas em outras moléculas orgânicas e de fato não foram degradadas.

Em geral, as taxas percentuais de redução foram muito baixas, podendo evidenciar que pode ter ocorrido a degradação dos compostos estudados, o trimetoprim e o sulfametoxazol, mas em paralelo a formação de subprodutos. As baixas taxas de redução de TOC também podem estar associadas ao veículo em que o fármaco é ministrado, que possui muitos compostos orgânicos tais como: propilenoglicol, trolamida e álcool benzílico.

5.7 Possível rota de degradação

Baseado nas análises de HPLC e TOC discutidas anteriormente, há a presença de outros picos, diferentes do trimetoprim e do sulfametoxazol, e o teor de carbono orgânico total não é reduzido à zero.

Essas informações podem evidenciar que a degradação dos compostos estudados pode ter gerado novos compostos, os quais são apresentados em uma rota de degradação proposta a seguir.

Ocorre, inicialmente, a ruptura da molécula entre a ligação do grupo sulfóxido e amina e, após esta quebra, a protonação do intermediário, visto que o meio reacional é um meio ácido e, finalmenteo rearranjo para formação do principal intermediário.

Neste ponto, o grupamento $S=O$ é eliminado e, conseqüentemente, deixa a posição 4 ativada, fazendo com que a possa haver a inserção do radical hidroxila. Ocorre então um rearranjo de elétrons gerando o principal produto.

Esta etapa é mostrada no esquema a seguir:

O sulfametoxazol pode ser representado por suas estruturas de ressonância

O nitrogênio tem elétrons desemparelhados que podem sofrer deslocamento, dessa forma torna-o suscetível para o ataque da espécie nucleofílica, como o radical hidroxila (visto que ele fica com densidade de carga positiva).

Assim o oxigênio substitui o hidrogênio no anel e fazendo com que haja a possibilidade de um novo ataque de radical hidroxila na dupla ligação do anel, causando a ruptura do mesmo.

Isso pode ser visto no esquema abaixo.

Como há abertura do anel, formação de dupla ligação e formação de carbonila (que sofre reações de adição nucleofílica), podem ocorrer adições nucleofílicas nesse subproduto 1, como mostra a segunda possibilidade:

Ainda ocorrendo adições nucleofílicas em duplas ligações, tem-se as possibilidades 3 e 4:

Possível subproduto 4

Na quinta possibilidade pode ocorrer a descarboxilação seguida da hidroxilação:

Possível subproduto 5

E a sexta possibilidade ocorre da seguinte maneira:

Possível subproduto 6

Pode-se ocorrer também algumas possibilidades envolvendo o anel anílico. Na primeira delas ocorre a hidroxilação do anel aromático:

Possível subproduto 7

Pode ocorrer a oxidação da amina primária gerando dois possíveis subprodutos nitro:

Possível subproduto 8

Possível subproduto 9

No caso do trimetoprim observa-se a formação de apenas um subproduto principal, como esquematizado a seguir:

Possível subproduto 10

Há a possibilidade de formação de até dez subprodutos de degradação e, se formados, podem interferir nos cromatogramas (como mostrado na Figura 33) e na análise de TOC, visto que também são compostos orgânicos. Como os fármacos em estudo não são passíveis de volatilização uma identificação mais precisa dos mesmos seria realizar uma análise em um LC-MS, assim todos os possíveis subprodutos poderiam ser identificados e quantificados, como uma proposta futura de trabalho.

6 CONCLUSÕES

Os estudos realizados com o eletrodo de difusão gasosa (EDG) mostraram que a incorporação de um catalisador na massa de carbono pode ocasionar um pequeno deslocamento no melhor potencial e um aumento da geração de peróxido durante as eletrólises. A incorporação de 0,5% de ftalocianina de ferro II no EDG proporcionou um aumento de 59,0% na eletrogeração de peróxido de hidrogênio. No entanto, esse foi o valor ótimo obtido, visto que a incorporação de 3,0% e 5,0% do mesmo catalisador, ocasionou um aumento de apenas 32,4% e 26,8%, respectivamente. Para a melhor quantidade de catalisador incorporado, de 0,5% de Ft-Fe, observou-se um deslocamento de -0,1 V no melhor potencial de eletrogeração, isso pode ocorrer pois a incorporação de um catalisador ao EDG pode favorecer a reação de dois elétrons na reação de redução do oxigênio.

Baseado nesses estudos, o melhor eletrodo catalisado foi escolhido para a realização das degradações na célula eletroquímica e para os estudos de eletrogeração e degradação em reator eletroquímico, no qual apresentou mais um deslocamento de potencial (-0,65 V), agora em relação à célula. Esse novo deslocamento é decorrente da utilização de outro sistema de eletrodo de referência, que passa de Ag/AgCl para Pt//Ag/AgCl.

Estabelecidas as melhores condições de eletrogeração de peróxido de hidrogênio nos dois sistemas, iniciou-se os ensaios de degradação do sulfametoxazol e do trimetoprim. As degradações foram realizadas nas mesmas condições dos experimentos de eletrogeração, utilizando um fármaco comercial com 100 mg L⁻¹ de sulfametoxazol e 40 mg L⁻¹, à 20°C durante 90 minutos.

Para a célula eletroquímica foram realizados processos de Fenton para seis potências (-0,9 V ≤ E ≤ -1,4 V vs Ag/AgCl) e, assim como observado para a

eletrogeração, o melhor potencial de degradação foi de -1,1 V com uma taxa de degradação de 25,5% para o trimetoprim e 96,0% do sulfametoxazol e uma diminuição do teor de carbono orgânico total de 10,4%.

Para o reator eletroquímico foram realizados diversos experimentos para um mesmo potencial, de -1,75V. Pode-se observar que a utilização de radiação ultravioleta nos experimentos pode diminuir a concentração dos compostos em estudo, no entanto há a geração de mais subprodutos, devido a possível deformação de algumas moléculas, de degradação que podem não ser interessantes para o resíduo final do tratamento. A melhor taxa de degradação foi observada no experimento de Foto-Fenton, onde houve uma redução de 16,9% do teor de carbono orgânico total e uma redução de 99,7% do sulfametoxazol e 11,3% do trimetoprim. Como existem diversas possibilidades de quebra e oxidação das moléculas em questão, elaborou-se uma possível rota de degradação dos antibióticos apresentando os principais subprodutos que podem ser gerados, que poderão ser identificados em futuros estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BADELINO, C.; RODRIGUES, C. A.; BERTAZZOLI, R. Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 856 - 864, 2006.
- 2 BENOTTI, M. J.; STANFORD, B.D.; WERT, E. C.; SNYDER, S. A. Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water. **Water Research**. n. 6, v. 43, p. 1513-1522, 2009.
- 3 NORONHA, T.; GONÇALEZ, R.; NASCIMENTO, C. Antibióticos: Responsabilidade de todos. **Revista do Farmacêutico**. n. 103, p. 28-32, 2011.
- 4 BERNE, R. M.; LEVY, M. N. **Fisiologia**. 4ª edição. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2000. 832 p.
- 5 GUYTON, A. C.; HALL, J. E. **Tratado de Fisiologia Médica**. 10ª edição. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2002. 1119 p.
- 6 HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K-L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Science of the Total Environment**, v. 225, p. 109-118, 1999.
- 7 TIŠLER, T.; ZAGORC-KONČAN, J. Toxicity evaluation of wastewater from the pharmaceutical industry to aquatic organisms. **Water Science Technology**, n. 10-11, v. 39, p. 71-76, 1999.
- 8 GITHINJI, L. J. M.; MUSEY, M. K.; ANKUMAH, R. A. Evaluation of the Fate of Ciprofloxacin and Amoxicillin in Domestic Wastewater. **Water, Air, & Soil Pollution**. n. 1-4, v. 219, p. 191-201, 2011.
- 9 TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; SIRTORI, C.; MALATO, S. Fouling control of a membrane coupled photocatalytic process treating greywater. **Water Research**. n. 16, v. 43, p. 3922-3939, 2009.
- 10 MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
- 11 BRASIL. Companhia Ambiental do Meio Ambiente. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais, 1993.
- 12 BRASIL. Legislação do Estado de S. Paulo, Lei 997 de 31 de maio de 1976.
13. STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Science of the Total Environment** v. 329, n. 1-3, p. 99-113, 2004.

14. STACKELBERG, P. E.; GIBS, J.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG S. D.; LIPPINCOTT, R. L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds **Science of the Total Environment**. v. 377, n.2-3, p. 255-272, 2007.
- 15 SPERLING, M. V. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. v. 1, 3ª Edição. Belo Horizonte: UFMG, 2005, 452 p.
- 16 BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de Março de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 de março de 2005, Seção 1, p. 58.
- 17 KRAUSE, L.G.T. **Degradação do antibiótico sulfometaxazol por ozonização e avaliação da atividade antimicrobiana**. 2009. 92 f. Tese (Doutorado Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- 18 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, n. 7, p. 701-710, 2000.
- 19 DOKIANAKIS, S. N.; KORNAROS, M.; LYBERATOS, G. On the Effect of Pharmaceuticals on Bacterial Nitrite Oxidation. **Water Science and Technology**. v. 50, n. 5, p. 341-346, 2004
- 20 HARTIG, C.; STORM, T.; JEKEL, M.; Detection and Identification of Sulphonamide Drugs in Municipal Waste Water by Liquid Chromatography Coupled with Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. **Journal Chromatography**. v. 854, n. 1-2, p. 163-173, 1999.
- 21 HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; Occurrence of Antibiotics in the Aquatic Environment. **Science Total Environmental**. v. 225, n. 1-2, p. 109-118, 1999.
- 22 GÖBEL, A.; THOMSEN, A.; McARDELL, C. S. Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides. Macrolideas and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment. **Environmental Science and Technology**. v. 39, n. 11, p. 3981-3989, 2005.
- 23 GOLET, E. M.; ALDER, A. C.; HARTMANN, A. Trace Determination of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Solid-Phase Extraction Urban Wastewater by and Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. **Analytical Chemistry**. v. 73,n. 15, p. 3632-3638, 2001.
- 24 MONTANARO, A. Sulphonamide allergy. **Immunology and Allergy Clinics of North America**, v.18, p. 843-850, 1998.
- 25 ALABURDA, J.; RUVIERI, V.; SHUNDO, L.; de ALMEILDA, A. P.; TIGLEA, P.; SABINO, M. Sulfonamidas em leite por cromatografia líquida de alta eficiência com derivação pré-coluna e detecção por fluorescência. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v.42, n.11, p. 1587-1592, 2007.
- 26 RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J.; **Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement**. Amsterdam: Academic Press, 1997, 776 p.

- 27 PLETCHER, D.; WALSH, F.C. **Industrial electrochemistry**. London: Blackie Academic & Professional, 1993, 676 p.
- 28 JÜTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. **Electrochimica Acta**. n. 15-16, v. 45, p. 2575-2594, 2000.
- 29 HINE, F. **Electrode Processes and Electrochemical Engineering**. New York e London: Plenum Press, 1983, 410 p.
- 30 COMNINELLIS, CH. **Environmental Oriented Electrochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1994, 718 p.
- 31 SAVALL, A. Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluents. **International Journal for Chemistry**. n.1-2, v.49, p.23-27, 1995.
- 32 COOPER, W. J.; ZIKA, R. G.; PETASNE, R. G.; PLANE, J. M. C. Photochemical formation of hydrogen peroxide in natural waters exposed to sunlight. **Environmental Science Technology**. n. 10, v. 22, p. 1156-1160, 1988.
- 33 BALDRY, M. G. C. The bactericidal, fungicidal and sporicidal properties of hydrogen peroxide and peracetic acid. **Journal of Applied Microbiology**. n.3, v. 54, p. 417-423, 1983.
- 34 BRILLAS, E.; BATISTA, R. M.; LLOSA, E.; CASADO, J. Electrochemical Destruction of Aniline and 4-Chloroaniline for Wastewater Treatment Using a Carbon-PTFE O_2 - Fed Cathode. **Journal of The Electrochemical Society**. v. 142, n. 6, p. 1733-1741, 1995
- 35 BRILLAS, E.; SAULELA, R.; CASADO, J. Peroxi-coagulation of Aniline in Acidic Medium Using an Oxygen Diffusion Cathode. **Journal of The Electrochemical Society**. v. 144, n. 7, p. 2374-2380, 1997.
- 36 HARRINGTON, T.; PLETCHER, D. The Removal of Low Levels of Organics from Aqueous Solutions Using Fe(II) and Hydrogen Peroxide Formed In Situ at Gas Diffusion Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**. v. 146, n. 8, p. 2983-2989, 1999.
- 37 ROCHA, R. S.; REIS, R.; BEATI, A. A. G. F.; LANZA, M. R. V. Desenvolvimento e avaliação de eletrodos de difusão gasosa (EDG) para a geração de H_2O_2 *in situ* e sua aplicação na degradação do corante reativo azul 19. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 1961-1966, 2012.
- 38 ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; OLIVEIRA J. G.; LANZA, M. R. V. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H_2O_2 /fenton em reator eletroquímico. **Química Nova**, v.32, n.2, p. 354-358, 2009
- 39 BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; OLIVEIRA J. G.; LANZA, M. R. V. Estudo da degradação de ranitidina via H_2O_2 eletrogerado/fenton em um reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa. **Química Nova**, v. 32, n.1, p. 125-130, 2009.

40. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Caderno Temático, v. 3. Campinas: UNICAMP, 2004, 82 p.
41. VAIK, K.; SCHIFFRIN, D. J.; TAMMEVESKI, K. electrochemical reduction of oxygen on anodically pre-treated and chemically grafted glassy carbon electrodes in alkaline solutions. **Electrochemistry Communications**. n. 1, v. 6, p. 1-5, 2004.
42. HUISSOUD A.; TISSOT P. Electrochemical reduction of 2-ethyl-9,10-anthraquinone on reticulated vitreous carbon and mediated formation of hydrogen peroxide. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 28, n. 6, p.653-657, 1998.
43. HUISSOUD A., TISSOT P. Electrochemical reduction of 2-ethyl-9,10-anthraquinone (EAQ) and mediated formation of hydrogen peroxide in a two-phase medium Part II: Production of alkaline hydrogen peroxide by the intermediate electroreduction of EAQ in a flow-by porous electrode in two-phase liquid-liquid flow. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 29, n. 1, p.17-25, 1999.
44. HUISSOUD A., TISSOT P. Electrochemical reduction of 2-ethyl-9,10-anthraquinone (EAQ) and mediated formation of hydrogen peroxide in a two-phase medium Part I: Electrochemical behaviour of EAQ on a vitreous carbon rotating disc electrode (RDE) in the two-phase medium. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 29, n. 1, p.11-16, 1999.
45. RABINOVICH, L.; GLEZER, V.; WU, Z.; LEV. O. Naphthoquinone-silicate based gas electrodes: chemical-electrochemical mode of operation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 504, n.2, p. 146-159, 2001
46. GOPAL, R., **Nome**. U.S. n. PI nº 6, 712, 949. 2004.
47. FORTI, J. C.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylanthraquinone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 601, p. 63-37, 2007.
48. REIS, R.; BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SANTOS, M. C.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Use of Gas Diffusion Electrode for the In Situ Generation of Hydrogen Peroxide in an Electrochemical Flow-By Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 51, p. 649-654, 2012.
49. BEATI, A. A. G. F.; REIS, R., ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Development and Evaluation of a Pseudoreference Pt//Ag/AgCl Electrode for Electrochemical Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 51, p. 5367-5371, 2012.