VERONICA BOCALON LIMA

**Degradação do antibiótico ciprofloxacina por H_2O_2
eletrogerado eletroquimicamente em eletrodo de
difusão gasosa**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

São Carlos – SP

2020

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais

Tese de doutorado

**Degradação do antibiótico ciprofloxacina por H_2O_2
eletrogerado eletroquimicamente em eletrodo de
difusão gasosa**

Veronica Bocalon Lima

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

São Carlos

2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço por todas as orações e incentivos feitos pela minha família e por Deus permitir e caminhar comigo até o final desse sonho.

Ao Prof. Dr. Marcos Lanza, pelas orientações concedidas ao longo do doutorado, pela confiança em me aceitar na área de eletroquímica e pelos desafios propostos durante o doutorado.

Às novas amigas do grupo GPEA que Deus me presenteou com tanto carinho: Paulo, Thaynara, Murilo, Mateus Kronka, Leandro, Aline, Juliana e Jussara. Thaís, Lorena, Fernando e Alysson, agradeço pelas lembranças memoráveis que levarei para a vida, dentre elas: as inúmeras vezes que rimos, conversamos, choramos e dançamos juntos.

Aos técnicos do laboratório GPEA, Guto e Benê, e à funcionária do IQSC, Dona Edivânia, pelas conversas mais edificantes que uma aluna de doutorado poderia ouvir e aprender quando mais precisava.

À CAPES pela bolsa concedida.

A corrida da vida

Na corrida dessa vida
é preciso entender
que você vai rastejar,
que vai cair, vai sofrer
e a vida vai lhe ensinar
que se aprende a caminhar
e só depois a correr.

A vida é uma corrida
que não se corre sozinho.
E vencer não é chegar,
é aproveitar o caminho
sentindo o cheiro das flores
e aprendendo com as dores
causadas por cada espinho.

Aprenda com cada dor,
com cada decepção,
com cada vez que alguém
lhe partir o coração.
O futuro é obscuro
e às vezes é no escuro
que se enxerga a direção.

Bráulio Bessa

*“A morte não é lá adiante. A morte é o
ontem. É cada dia que você não viveu.
Cada dia que você não foi feliz. Cada dia
que você não foi sensato e real com a sua
essência, com seus sonhos, com o que te
move”*

Fernando Conrado

RESUMO

Os poluentes emergentes são extremamente resistentes aos processos clássicos de tratamento de efluentes, porém podem ser removidos pelo uso dos processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA) que se baseiam na geração de espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila, a partir de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que degradam os poluentes persistentes. O H_2O_2 pode ser eletrogerado *in situ* pela reação de redução de oxigênio (RRO) no meio reacional utilizando eletrodos de difusão gasosa (EDG) utilizando carbono Printex 6L. Este trabalho objetivou estudar a degradação do antibiótico, ciprofloxacina, por diferentes sistemas PEOA. Os ensaios de degradação foram realizados em uma célula eletroquímica, investigando os processos eletroquímicos diretos (N_2) e indiretos nos sistemas H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, fotólise direta (UV), eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton. O decaimento da concentração do fármaco estudado foi avaliado em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) e a mineralização dos compostos orgânicos foi avaliado pelo teor de carbono orgânico total (COT). Dentre os sistemas estudados, o que apresentou melhor eficiência de degradação da ciprofloxacina foi o fotoeletro-Fenton em uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} (-1,0 A), seguindo de uma porcentagem de 54,8% da molécula mineralizada, aproximadamente 100% da taxa de degradação da ciprofloxacina e um consumo energético de $4.110,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ COT. Os acoplamentos dos sistemas H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton apresentaram aproximadamente 100 % da taxa de remoção, variando os valores da mineralização (%) e consumo energético (kWh kg^{-1} COT) do composto orgânico, alcançando 26,0 % e $7.908,2 \text{ kWh kg}^{-1}$ COT para o sistema com H_2O_2 ; 28,0 % e $8.694,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ COT para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e 28 % e $7.845,8 \text{ kWh kg}^{-1}$ COT para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Diante desse cenário, os resultados mostraram melhor a relevância dos processos eletroquímicos na degradação da ciprofloxacina, dispondo de uma elevada taxa de oxidação do fármaco e baixo consumo energético via processo fotoeletro-Fenton, tornando-se um excelente catalisador para a geração de radicais hidroxilas no meio, possivelmente sendo favorável para o tratamento de efluentes envolvendo poluentes orgânicos.

Palavras-chaves: Ciprofloxacina, reação de redução de oxigênio, processos eletroquímicos oxidativos avançados, eletrodo de difusão gasosa e peróxido de hidrogênio.

ABSTRACT

Emerging pollutants are extremely resistant to classic effluent treatment processes, but can be removed by using advanced oxidative electrochemical processes (AOEP) that are based on the generation of highly reactive species (hydroxyl radicals), from hydrogen peroxide (H_2O_2), which degrade persistent pollutants. H_2O_2 can be electrogenerated in situ by the oxygen reduction reaction (ORR) in the reaction medium using gas diffusion electrodes (GDE). This work aimed to study the degradation of the antibiotic, ciprofloxacin, by different AOP systems. The degradation tests were performed in an electrochemical cell, investigating the direct (N_2) and indirect electrochemical processes in the H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, direct photolysis (UV), electro-Fenton and photoelectron-Fenton systems. The decay of the concentration of the studied drug was evaluated in a high performance liquid chromatograph (HPLC) and the mineralization of the organic compounds was evaluated by the total organic carbon content (TOC). Among the systems studied, the one that showed the best degradation efficiency of ciprofloxacin was the photoelectric-Fenton, following a percentage of 54.8% of the mineralized molecule, approximately 100% of the degradation rate of ciprofloxacin and an energy consumption of 4,110.0 kWh kg^{-1} TOC. The couplings of the H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, electro-Fenton and photoelectron-Fenton systems showed approximately 100% of the removal rate, varying the values of mineralization (%) and energy consumption (kWh kg^{-1} TOC) of the organic compound, reaching 26.0% and 7,908.2 kWh kg^{-1} TOC for the H_2O_2 system; 28.0% and 8,694.0 kWh kg^{-1} TOC for the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ system and 28% and 7,845.8 kWh kg^{-1} TOC for the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ system. Given this scenario, the results demonstrated the relevance of the electrochemical processes in the degradation of ciprofloxacin, having a high rate of drug oxidation and low energy consumption via the photo-Fenton process, making it an excellent catalyst for the generation of hydroxyl radicals in the possibly favoring the treatment of effluents involving organic pollutants.

Keywords: Ciprofloxacin, oxygen reduction reaction, advanced oxidative processes, gas diffusion electrode and hydrogen peroxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fontes e destinos dos poluentes orgânicos nos corpos hídricos.....	11
Figura 2: Estrutura química da ciprofloxacina.....	21
Figura 3: Mecanismo de redução do $O_{2(g)}$ em superfícies do carbono	28
Figura 4: Provável mecanismo da reação de redução do O_2 em sítios ativos de carbono com grupamentos quinona.....	30
Figura 5: Representação esquemática da estrutura de um eletrodo de difusão gasosa (EDG).....	33
Figura 6: Prensa: (a) chapas condutoras de calor; (b) EDG sendo prensado.....	38
Figura 7: Eletrodo de difusão gasosa (EDG).....	38
Figura 8: Célula Eletroquímica: (a) agitador; (b) contra-eletrodo; (c) eletrodo de referência e (d) EDG no suporte da base da célula.....	39
Figura 9: Voltamogramas de varredura linear do EDG saturado com nitrogênio e oxigênio gasosos, em velocidade de 5 mV s^{-1} , $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$, pH 2,5 (H_2SO_4).....	44
Figura 10: Gráficos da concentração de H_2O_2 eletrogerado em função do tempo aplicando-se diferentes densidades de correntes ($10, 20, 35, 50, 60, 75, 85$ e 100 mA cm^{-2}) em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 2,5 (H_2SO_4), sob pressão de 0,2 bar de O_2 . (a) EDG (1), (b) EDG (2) e (c) EDG (3).....	46
Figura 11: Comparação entre as constante de velocidade de eletrogeração de H_2O_2 para os primeiros 15 minutos de experimentos para diferentes densidades de corrente aplicadas ($10, 20, 35, 50, 60, 75, 85$ e 100 mA cm^{-2}) em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 2,5 (H_2SO_4), sob pressão de 0,2 bar de O_2 . (a) EDG (1), (b) EDG (2) e (c) EDG (3).....	49

Figura 12: Gráficos da comparação do consumo energético (C.E.) e a concentração de peróxido de hidrogênio gerado por EDG em função das densidades de corrente aplicada (10, 20, 35, 50, 60, 75, 85 e 100 mA cm ⁻²) em eletrólito K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 2,5 (H ₂ SO ₄), sob pressão de 0,2 bar de O ₂ . (a) EDG (1), (b) EDG (2) e (c) EDG (3).....	51
Figura 13: Gráficos da concentração de H ₂ O ₂ eletrogerado em diferentes EDGs em função do tempo; t = 6 horas, j = 50 mA cm ⁻² entre -0,5 a -2,0 V (Ag/AgCl) em eletrólito K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 2,5 (H ₂ SO ₄), sob pressão de 0,2 bar de O ₂	52
Figura 14: Espectro de absorção da ciprofloxacina (30 mg L ⁻¹) em K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e pH 2,5.....	54
Figura 15: Espectrofotometria UV/Vis para a degradação da ciprofloxacina via H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (30mgL ⁻¹) em eletrólito K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e pH 2,5.....	55
Figura 16: Taxa de degradação da ciprofloxacina (30 mg L ⁻¹) obtida nos processos oxidativos em EDG, na densidade de corrente de -50 mA cm ⁻² , em K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ em pH 2,5, durante 90 min.....	56
Figura 17: Decaimento linear da concentração da ciprofloxacina pelo tempo.....	60
Figura 18: Consumo de energia (C.E.) e variação de COT em diferentes sistemas de degradação do Cloridrato de Ciprofloxacina® (30 mg L ⁻¹) utilizando o EDG como eletrodo de trabalho, em eletrólito K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 2,5 (H ₂ SO ₄).....	62
Figuras 19: Taxa de degradação da ciprofloxacina (30 mg L ⁻¹) obtida nos processos oxidativos em EDG, na densidade de corrente de 50 mA cm ⁻² , eletrólito K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ em pH 2,5, durante 360 min.....	63
Figura 20: Decaimento da concentração da ciprofloxacina em função do tempo (6h) em solução eletrolizada durante a oxidação eletroquímica (foto-Fenton) em uma célula de eletroquímica para densidade de corrente de 50 mA cm ⁻²	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Níveis de concentração de micropoluentes detectados em águas brasileiras.....	14
Tabela 2. Concentração média da ciprofloxacina em meio aquático.....	22
Tabela 3. Potencial padrão de oxidação de alguns agentes oxidantes.....	22
Tabela 4: Sistemas de Processos Oxidativos Avançados.....	23
Tabela 5: Comparação de porcentagens de degradação e mineralização para os diferentes sistemas de degradação utilizando EDG, em 90 min e 360 min*	57
Tabela 6: Valores de k calculados para os diferentes sistemas.....	59
Tabela 7: Porcentagem de degradação e consumo energético para os diferentes sistemas de degradação, em 90 minutos e 360 min*	61

SUMÁRIO

1. Introdução.....	11
1.1 Ocorrência de micropoluentes orgânicos em águas no Brasil.....	12
1.2 Antibióticos fluoroquinolonas.....	17
1.2.1 Ciprofloxacina.....	19
1.3 Processos Oxidativos Avançados.....	22
1.4 Processos Eletroquímicos.....	25
1.4.1 Processos eletroquímicos indiretos.....	25
1.5 A eletrogeração de peróxido de hidrogênio.....	26
1.6 A Reação de Redução de Oxigênio (RRO) em sítios ativos de carbono.....	27
1.7 Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG).....	32
1.8 O uso de eletrodos não modificado e modificado de carbono para eletrogeração de peróxido de hidrogênio.....	33
2. Objetivos.....	36
3. Materiais e Métodos.....	37
3.1 Preparação da massa catalítica para a construção do EDG.....	37
3.2 Preparação do eletrodo de difusão gasosa (EDG).....	37
3.3 Montagem da célula eletroquímica para a eletrogeração de H_2O_2	39
3.3.1 Voltametria de varredura linear.....	39
3.4 Eletrólise a corrente constante e quantificação de H_2O_2	40
3.5 Degradação do antibiótico e os procedimentos de análises das degradações.....	41
3.6 Degradação eletroquímica em célula eletroquímica.....	42
4. Resultados e Discussão.....	43
4.1 Estudos de voltametria de varredura linear do carbono Printex 6L.....	43
4.2 Eletrogeração de H_2O_2 com EDG em célula eletroquímica de bancada.....	44
4.3 Cálculo da constante cinética aparente de reação.....	47
4.4 Cálculo do consumo energético.....	50

4.5	Degradação eletroquímica da ciprofloxacina em célula eletroquímica.....	53
4.5.1	Estudo da ciprofloxacina por espectrofotometria.....	53
4.5.2	Resultados da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e do carbono orgânico total (COT).....	55
4.5.3	Cálculo da cinética da degradação.....	58
4.5.4	Estudos exaustivos da degradação e mineralização da ciprofloxacina.....	60
4.5.5	Degradação exaustiva da ciprofloxacina em HPLC.....	63
5.	Conclusão.....	66
	Referências.....	68

1. INTRODUÇÃO

O aumento dos padrões de vida e do crescimento ininterrupto da população humana proporcionou uma crescente demanda por água doce. A presença de contaminantes orgânicos em águas residuárias, depois de passarem pelas estações de tratamento de água (ETA) para a produção de água potável, tende a ser uma questão ambiental relevante (BARNE *et al.* 2008).

O consumo de antibióticos nos últimos anos tem sido largamente estudado, devido ao número crescente de doenças e infecções bacterianas tornando-se resistentes aos tratamentos para seres humanos e animais. Contudo, uma vez ingerido, o fármaco é excretado via urina, fezes ou suor na sua forma inalterada ou na forma de metabólitos para o esgoto doméstico e, posteriormente lançadas em estações de tratamento de águas (ETA) (BALCIOGLU e ÖTKER, 2003; OSENGA, 2004; CHA *et al.* 2006; MOWERY e LOGANATHAN, 2008; PENG *et al.* 2008). As concentrações mais elevadas de antibióticos e outros produtos farmacêuticos, resultantes do descarte de resíduos urbanos têm impactos substanciais no ambiente e na saúde humana, que são muito difíceis de serem controlados utilizando práticas convencionais. Mais importante ainda, em ETA, estes compostos farmacêuticos são apenas parcialmente removidos e existe um potencial para que os resíduos de antibióticos sejam descartados por meio dos efluentes de estações de tratamento de águas residuárias para o ambiente aquático (CHA *et al.* 2006).

Os micropoluentes orgânicos emergentes são substâncias que não foram incluídas em programas nacionais ou internacionais de monitoramento e vêm sendo introduzidos no meio ambiente mediante ações antrópicas e sem nenhuma fiscalização. A maior parte destes compostos não são necessariamente recentes, mas a sua presença no meio ambiente e os seus efeitos ecotoxicológicos não haviam sido estudados até algum tempo. Dentre os poluentes emergentes destacam-se os fármacos, disruptores endócrinos, produtos de cuidado e higiene pessoal, retardadores de chama e plastificantes organofosforados (TERNES, 2006).

A variedade dos micropoluentes e as baixas concentrações resultam em dificuldade para sua detecção, quantificação e o tratamento de águas residuárias que os contêm (LUO *et al.* 2014; MOHAPATRA *et al.* 2014). Os micropoluentes são substâncias químicas sintéticas que comumente ainda não são monitoradas, porém

podem chegar ao ambiente causando efeitos preocupantes tanto para a saúde humana quanto a animal (GEISSEN *et al.* 2015). Por enquanto, não há nenhuma norma específica na Legislação Brasileira que determine as concentrações aceitáveis desses poluentes presentes nos mananciais superficiais e subterrâneos, como também nas estações de tratamento de água (ETA) (LUO *et al.* 2014; MOHAPATRA *et al.* 2014). À vista disso, é necessária uma avaliação urgente dos riscos e uma gestão adequada dos riscos para assegurar um controle vigoroso e resiliente das emissões de antibióticos tanto para os países desenvolvidos como para os países em desenvolvimento.

No Brasil, há poucos estudos sobre toxicidade desses micropoluentes, Jacob *et al.* (2016), estudaram a toxicidade de 30 produtos farmacêuticos usualmente ingeridos pela população. Devido à variedade de estruturas químicas e propriedades dos fármacos, é inviável fazer generalizações sobre o seu comportamento e o destino nos corpos hídricos. No entanto, acredita-se, que os recursos hídricos podem ser contaminados tanto por águas residuárias (origem doméstica) lançadas diretamente sem o tratamento adequado, hospitalar ou industrial (BOTTONI, 2010; MELO *et al.* 2009). Além disso, os fármacos podem alcançar os corpos hídricos via lançamentos de lixiviados dos aterros e drenagens superficiais, como o esquema apresentado na Figura 1.

Figura 1: Fontes e destinos dos poluentes orgânicos nos corpos hídricos.

Fonte: (Adaptado de BILA e DEZOTTI, 2003)

1.1 Ocorrência de micropoluentes orgânicos em águas no Brasil

Os parâmetros de potabilidade da água no Brasil são determinados pela Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, revogada pela Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, publicada pelo Ministério da Saúde. O documento esclarece seu anexo VII uma tabela de padrão de potabilidade direcionada às substâncias químicas que apresentam risco à saúde, como também em seu anexo XII há uma tabela de número mínimo de amostras e frequência direcionado ao controle da qualidade da água de sistema de abastecimento, dirigido de análises físicas, químicas e de radioatividade, em função do ponto de amostragem, da população abastecida e do tipo de manancial. As informações contidas no documento são omissas a valores máximos permitidos de fármacos em geral, o que indica que estes parâmetros não são tratados e avaliados regularmente na água tratada para consumo humano. Por conseguinte, é necessária uma avaliação urgente e uma gestão adequada dos riscos para assegurar um controle vigoroso e resiliente das emissões de antibióticos tanto para os países desenvolvidos como para os países em desenvolvimento.

As pesquisas e os acompanhamentos para detecção de micropoluentes nas principais águas brasileiras com capacidade de serem utilizadas para o abastecimento público e em águas tratadas nas ETA (estação de tratamento de água) foram estudados em diversos estados, ressaltando a região Sudeste (principalmente, MG, SP e RJ). Na Tabela 1 são apontados os níveis de concentrações de micropoluentes detectados em águas naturais e tratados do Brasil.

Tabela 1: Níveis de concentração de micropoluentes detectados em águas brasileiras

Composto	Min-Máx (ng L ⁻¹)	N	Tipo de água	Referência
Amoxicilina (AMP)	<0,46** - 8,92	2	AB	6
Cimetidine (CIM)	2,60 – 13,9	2	AB	4
Cefalexina (CEF)	<0,64** - 29,0	2	AB	6
Ciprofloxacina(CIP)	<0,41** - 2,5	2	AB	6
Diclofenaco (DCF)	0,14 – 400,0 <4,9* - 330,6	18 6	AT AB	1 a 5, 11 1
Etinilestradiol (EEZ)	0,29 – 4.390,0 <4,60 – 623,0	28 6	AT AB	1,3,4,7,8,9,10,12, 13,14, 1
Ibuprofeno (IBU)	0,02* - 4.155,5 <0,66* - 16,9	15 6	AT AB	1 a 5, 10 1
Levonorgestrel (LNG)	<19** - 663,0	2	AB	10
Naproxeno (NPX)	2,5* - 200,0	10	AB	2 a 5
Norfloxacina (NOR)	<0,40** - 2,2	2	AB	6
Prometazina (PTZ)	7,0 – 71,9	2	AB	3
Ranitidina (RAN)	8,3-15,8	2	AB	4
Sulfametoxazol (SMX)	<0,80** - 1.826,3 <1,10* - 2.592,6	8 4	AB AT	1,4,6 1

*Limite de detecção; **limite de quantificação; AB: água bruta; AT: água tratada. N: número de amostras

Fonte (adaptado): 1 Dias (2014); 2: Sanson (2012); 3: Quaresma (2014); 4: Rodrigues *et al.* (2012); 5: Stumpf *et al.* (1999); 6: Locatelli, Sodré e Jardim (2011); 7: Sodré *et al.* (2007); 8: Sodré *et al.* (2010a); 9: Moreira *et al.* (2011); 10: Montagner e Jardim (2011); 11: Jardim *et al.* (2012); 12: Souza *et al.* (2012); 13: Raimundo (2007); 14: Ghiselli (2006).

Os resultados apontados na Tabela 1 evidenciam uma gama de microcontaminantes (medicamentos e hormônios) presentes em águas naturais e tratadas. Uma possível justificativa para a presença desses poluentes seria a contaminação via lançamentos de efluentes industriais e drenagem urbana, incluindo os esgotos domésticos. Cabe destacar que a maioria destes medicamentos, apresentados na Tabela 1, são compostos presentes em medicamentos que podem ser obtidos diretamente pela população, à exceção dos antibióticos, sem prescrição médica ou limitação de quantidade. Com isso, associado ao fato de não haver políticas eficientes de recolhimento de remédios vencidos, oferece para o maior descarte ambiental desses compostos, expandindo a probabilidade de contaminarem e serem detectados nos recursos hídricos.

Um micropoluente pode ser caracterizado pelas seguintes propriedades físico-químicas: a constante de acidez (K_a), que determina o grau de dissociação de

grupos ácidos do poluente em meio aquoso; o coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}), que mede a lipofilicidade do composto; a constante de biodegração (K_{bio}), que indica a capacidade de micro-organismos em degradarem o contaminante; e o coeficiente de distribuição sólido-líquido (K_d), utilizado para estimar a adsorção do poluente em fases sólidas, por exemplo o lodo e sedimento (CARBALLA *et al.* 2008; CLOUZOT *et al.* 2008; JOSS *et al.* 2006; LAAK *et al.* 2005). Diante desse cenário, vale ressaltar que os micropoluentes presentes na Tabela 1 apresentam uma K_{bio} moderada ($0,1 < K_{bio} < 10$), o que pode ser explicado devido a sua toxicidade, como os antibióticos, ou pela baixa disponibilidade aos micro-organismos decompositores (elevado K_{ow}) (LIMA *et al.* 2013).

Devido aos processos de tratamento atuais não serem suficientes para remover efetivamente determinados micropoluentes, novas alternativas de tratamento desse tipo de resíduo são necessárias para solucionar esses problemas (MONTAGNER, VIDAL, ACAYABA, 2017; ALVARES *et al.* 2001). Uma possibilidade para aumentar a eficiência dos processos clássicos de tratamento seria o uso combinado com processos oxidativos avançados (PEOA). Dentre os PEOA, os processos baseados em reagentes químicos oxidantes com peróxido de hidrogênio tem merecido destaque na literatura (SILVA, 2019; KLAVARIOTT, MANTZAVINOS, KASSINOS, 2009).

Os PEOA são caracterizados por uma variedade de reações que envolvem combinações de agentes químicos (por exemplo: O_3 , H_2O_2 , metais de transição e óxidos metálicos) e fontes de energia auxiliares (por exemplo, radiação UV-Vis, corrente elétrica, radiação γ e ultra-som) para gerar espécies oxidantes à base de oxigênio, como o radical $\bullet OH$. Exemplos de PEOA incluem H_2O_2/UV , Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), eletro-Fenton, foto-Fenton e foto-oxidação heterogênea usando dióxido de titânio (TiO_2) entre outros (PETROVIC *et al.* 2011). O radical hidroxila ($\bullet OH$, $E^0 = 2,73$ V), por se tratar de um agente oxidante forte, é capaz de promover a mineralização total da matéria orgânica, formando dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, ou pelo menos uma conversão dos poluentes orgânicos em produtos altamente oxidados que são frequentemente susceptíveis a degradação (STASINAKIS, 2008).

Neste contexto, o emprego da tecnologia eletroquímica com propósito de sanar perturbações ambientais concede um promissor impacto a esta circunstância, particularmente por colaborar com os tratamentos de poluentes líquidos. A geração *in situ* de H_2O_2 , por meio do emprego de reatores eletroquímicos com eletrodos de difusão gasosa (EDG), propicia o tratamento de substâncias orgânicas, permitindo o uso como pré ou pós-tratamento (HARRIS, 2001; FORTI, *et al.* 2007).

Nos PEOA, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um dos reagentes mais utilizados, devido sua facilidade de ativação, na qual é gerado o radical $\bullet OH$. Este radical é um dos oxidantes mais versáteis que pode ser empregado de forma isolada quanto combinada e possui uma grande variedade de aplicação, especialmente nos tratamentos de efluentes (BARROS *et al.* 2013).

Diversos trabalhos publicados relatam que a degradação de compostos via H_2O_2 ocorre por meio do ataque do $\bullet OH$ na molécula orgânica, de modo que esse ataque é lento devido à baixa taxa de conversão de H_2O_2 em $\bullet OH$ (ROCHA, *et al.* 2009). Cabe ressaltar que recentes trabalhos em aplicações do tratamento eletroquímico de efluentes constataram uma eficiência elevada de alguns processos conjugados de tratamento de soluções contendo substâncias orgânicas que empregam eletrodos de difusão gasosa (EDG) como catodos, formando H_2O_2 *in situ* (SILVA *et al.* 2019; MOREIRA, 2018, HARRINGTON e PLETCHER, 1999). A eficiência foi notória na destruição de fenol, algumas anilinas, formaldeído, ácido acético e alguns azo-corantes (FORTI *et al.* 2008). A distinção entre esses processos está na produção dos EDG, no que refere à morfologia e/ou estrutura desses eletrodos e ao tipo de catalisador empregado (FORTI *et al.* 2007; PAZ *et al.* 2019).

Os processos que empregam uma combinação entre os tratamentos eletroquímicos e biológicos são uma solução de relevância, de modo que a remoção do poluente é potencializado e o custo operacional é reduzido, tornando-se um cenário atrativo, uma vez que as principais questões que retratam a implementação dos PEOA em larga escala é o consumo energético e o custo inicial para a implementação (GANZENKO *et al.* 2014).

Cabe ressaltar que o emprego do tratamento biológico para os efluentes gerados nas indústrias farmacêuticas é limitada, uma vez que a presença de substâncias orgânicas biologicamente ativas, sendo algumas organocloradas, é capaz de acarretar mutação e/ou a morte do substrato bacteriológico encarregado pelo processo fermentativo de degradação dos poluentes. A presença de antibióticos, quimioterápicos, analgésicos e anti-inflamatórios nos efluentes podem tornar este tipo de tratamento ineficiente (GERHARTZ, 1987)

1.2 Antibióticos fluoroquinolonas

O monitoramento dos antibióticos presentes no meio ambiente vem ganhando destaque ao longo dos anos pelo fato de muitos desses poluentes serem quase sempre encontradas nas estações de tratamento de efluentes (ETEs) e águas de mananciais em concentrações na faixa de $\mu\text{g/L}$ e ng/L . Bouki *et al.* 2013; Kümmer, 2009b; Rizzo *et al.* 2013 concerniram que a presença de fármacos residuais em águas superficiais podem ser um indicativo da ineficiência do tratamento do efluente doméstico pelas ETEs, pelo fato de que muitos fármacos residuais resistem a vários processos de tratamento convencional de água.

Na década de 1980, após intensas pesquisas realizadas a partir das primeiras quinolonas (ácido nalidíxico, flumequina e o ácido oxonílico) originaram as denominadas quinolonas de segunda geração, as fluoroquinolonas (APPELBAUM; HUNTER, 2000). Quimicamente, as fluoroquinolonas diferem da geração anterior por possuírem a combinação de um grupo piperazina ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$) ligada pelo nitrogênio no carbono 7 e um átomo de flúor no carbono 8.

Pesquisas sobre o monitoramento das quinolonas em águas superficiais são escassas na comunidade científica. As principais pesquisas sobre a ocorrência de quinolonas detectadas em matrizes aquosas foram realizadas na Europa (França, Espanha, Áustria, Holanda, Suíça, Grécia, Itália e Suécia), Ásia (China, Vietnã e Taiwan) e Estados Unidos (DORIVAL-GARCÍA *et al.* 2013; CHANG *et al.* 2010; KARTHIKEYAN e MEYER, 2006; BATT, KIM e AGA, 2007; BROWN *et al.*, 2006). Neste estudo, observou que das 15 quinolonas foram encontradas em águas superficiais e em estações de tratamento de esgoto (ácido nalidíxico, ácido

oxolínico, ácido pipemídico, ciprofloxacina, enoxacina, enrofloxacina, fleroxacina, flumequina, gatifloxacina, lomefloxacina, moxifloxacina, norfloxacina, ofloxacina, pefloxacina e sarafloxacina), sendo que 13 delas foram identificadas em ambas as matrizes na faixa de 1,3 a 9.660 ng L⁻¹. O aumento da concentração desses poluentes presentes nessas matrizes pode estar relacionada ao acentuado uso na medicina humana ou veterinária. Em águas superficiais, ácido pipemídico, ciprofloxacina e ofloxacina foram detectados em concentrações superiores a 245 ng L⁻¹. Ressalta-se ainda que a gatifloxacina, uma das quinolonas desenvolvida mais recentemente, foi detectada na China, tanto no esgoto como em águas superficiais, na faixa de 16 a 66 ng L⁻¹ (JIA *et al.* 2012; TAMTAM *et al.* 2011; KARCI e BALCIOGLU, 2009).

As fluoroquinolonas são de interesse de estudos, uma vez que são amplamente utilizadas em hospitais, domicílios e aplicações veterinárias (ADRIAENSSENS *et al.* 2011; GRAVE *et al.* 2012). Esta classe é o terceiro maior grupo de antibióticos utilizados, perdendo para a azitromicina (25,8%), amoxicilina-clavulanato (13,3%). As fluoroquinolonas representando 11% do uso, com uma venda de 7,1 bilhões de dólares em 2009 nos Estados Unidos. (HICKS *et al.* 2015)

Os antibióticos da classe das fluoroquinolonas (ciprofloxacino, norfloxacino, ofloxacino, delafloxacino, gemifloxacino, levofloxacino e moxifloxacino) são eliminados do corpo principalmente pela excreção renal (70%) e menor parte pelo metabolismo hepático. As fluoroquinolonas quando excretadas pelo rim não metabolizada e, quando liberadas no ambiente, podem promover a formação de resistência em populações microbianas. Há uma preocupação com os possíveis efeitos destes compostos farmacológicos em organismos aquáticos expostos, bem como com os diversos elos da cadeia trófica que possam alimentar-se destes organismos contaminados principalmente porque o ser humano encontra-se no topo desta cadeia (ROBINSON *et al.* 2005). A ciprofloxacina, por exemplo, de 45% a 62% é excretada na urina e apenas 15% a 25% nas fezes (GOLET, 2003). A falta de biodegradação e alta afinidade por adsorção resulta em tempo de residência no ambiente, com os tempos de meia-vida 10,6 dias em águas superficiais (ANDREOZZI *et al.* 2003) e até 580 dias em matrizes sólidas (ROSENDAHL *et al.* 2012).

As fluoroquinolonas estão dentro das classes de antibióticos de maior relevância ambiental e a ciprofloxacina (CIP), pertencente a esta classe, tem ganhado maior atenção da comunidade científica, por ser um composto com largo espectro de ação, atingindo grande número de microrganismos nas doses terapêuticas. A CIP é um dos antibióticos mais prescritos para o tratamento de várias infecções por agir contra uma vasta gama de bactérias gram-negativas e gram-positivas. Por outro lado, há um cuidado com este fármaco e seus resíduos presentes no meio ambiente, devido a sua dificuldade em remover ou degradar, e aos possíveis efeitos tóxicos sobre as bactérias (HALLING *et al.* 2000).

Doorslaer *et al.* (2014) compararam as águas residuais urbanas com as águas residuais hospitalares e concluíram que a ofloxacina, ciprofloxacina e norfloxacina foram encontradas em concentrações elevadas em efluente hospitalar (35,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ofloxacina, 44 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ciprofloxacina e 17 $\mu\text{g L}^{-1}$ de norfloxacina). O aumento das concentrações dessas fluoroquinolonas neste tipo de efluente, quando associada às concentrações detectadas em águas residuais urbanas, podem indicar um risco ao meio ambiente, devido seu largo uso em humanos para fins terapêuticos. Duong *et al.* (2008) evidenciaram que colônias de *E. coli* que foram investigadas em um efluente hospitalar contendo ciprofloxacina e norfloxacina tiveram sua população diminuída em duas escalas de grandeza; como também, identificaram bactérias resistentes a essas fluoroquinolonas.

Vieno *et al.* (2007) estudaram a remoção da ciprofloxacina, norfloxacina e ofloxacina em uma estação piloto de tratamento de água e concluíram que os processos de coagulação, floculação e sedimentação removeram apenas 3% da concentração das fluoroquinolonas presentes no efluente (com ressalva da ciprofloxacina que alcançou 30% de remoção). A filtração apresentou uma porcentagem de remoção de 10% dos compostos estudados. O baixo valor da remoção pode ser explicado devido ao fato das etapas de coagulação, floculação e sedimentação utilizarem reagentes químicos para proporcionar a aglutinação e precipitação dos poluentes suspensos do efluente e não na oxidação de poluentes presentes na fase aquosa. Batt *et al.* (2007) avaliaram a concentração de ciprofloxacina em quatro estações de tratamento de esgoto. Uma delas, havia tratamento terciário com etapa de cloração e/ou fotólise. Somente na etapa secundária do tratamento, onde são removidas as maiores cargas de matéria

orgânica e os sólidos, registrou-se 50% de degradação do antimicrobiano. Dos tratamentos terciários utilizados a cloração não ocasionou efeito e a fotólise foi ineficiente para o tratamento do efluente, sendo responsável por uma baixa remoção do fármaco constatado na entrada da estação, aproximadamente 25%.

Ge *et al.* (2010) estudaram a degradação fotoquímica aquática de antibióticos da classe das fluoroquinolonas. Neste estudo, oito fluoroquinolonas (ciprofloxacina, danofloxacina, levofloxacina, sarafloxacina, difloxacina, enrofloxacina, gatifloxacina e balofloxacina) foram expostas à luz solar simulada. O resultado da fotodegradação solar em água pura sugeriu que as fluoroquinolonas seriam fotodegradadas, rapidamente, em águas superficiais na presença da luz solar. No entanto, os autores descobriram que os constituintes de água doce e água do mar, como os ácidos húmicos (HA), Fe (III), NO_3^- e HA-Cl^- , inibiram a fotodegradação. Este estudo concluiu que a exposição à luz solar facilitou o decaimento das fluoroquinolonas em zona eufótica das águas superficiais. Entretanto, os mecanismos fotolíticos e o papel multivariado dos constituintes da água na fotólise das fluoroquinolonas devem ser levados em conta na avaliação do destino de fluoroquinolonas (GE *et al.* 2010).

Devido ao elevado consumo de fluoroquinolonas e a sua alta afinidade com o solo, a maioria destes compostos é adsorvido em lodos provenientes de estações de tratamento de águas residuárias. Com a prática comum em usar este lodo como fertilizante, as fluoroquinolonas podem ser transferidas para plantas, entrando na cadeia alimentar humana. Por esta razão, é necessário desenvolver tratamentos eficazes para a destruição ou inativação destes compostos, (FRADE *et al.* 2014; OLDENKAMP *et al.* (2014).

1.2.1 Ciprofloxacina

A ciprofloxacina (CIP), apresentada na Figura 2, faz parte da terceira geração de quinolonas pertencente à classe das fluoroquinolonas. Estes compostos são caracterizados por quatro constantes de dissociação: $\text{pK}_{a1} = 3,32$; $\text{pK}_{a2} = 5,59$; $\text{pK}_{a3} = 6,14$ e $\text{pK}_{a4} = 8,85$ (DOORSLAER *et al.* 2014). Atualmente, as quinolonas são uma das principais classes de antimicrobianas e, portanto, são utilizadas mundialmente

no tratamento de infecções de origem bacteriana: respiratórias, urinárias e entéricas (OTERO *et al.* 2001).

Lindberg *et al.* (2006) estudaram o comportamento da fluoroquinolona no decorrer do processo de filtração por membranas junto ao lodo ativado. Os pesquisadores concluíram que somente 70% da CIP foi removida. Em outro estudo, Muna *et al.* (2014), confirmaram que a ciprofloxacina é apenas transferida de uma fase para outra, não sendo efetivamente degradada após tratamentos convencionais de águas residuárias.

Figura 2: Estrutura química da ciprofloxacina

Fonte: (GUIMARÃES, MOMESSO e PUPO, 2010)

A presença de ciprofloxacina em meio aquático já foi comprovada por várias pesquisas, algumas destas, estão apresentadas na Tabela 2, o que reforça a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias capazes de mineralizar este antibiótico em processos de tratamento de água e efluentes (LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011; CASTIGLIONI *et al.* 2006; ANDREOZZI, MAROTTA; PAXÉUS, 2003; GOLET *et al.* 2001; KOLPIN *et al.* 2002.)

Tabela 2: Concentração média da ciprofloxacina em meio aquático

Concentração média (μL^{-1})	Matriz	Referência
0,199	Águas Superficiais/Brasil	1
0,260	Esgoto Bruto/Itália	2
0,097	Efluente de ETE/Itália	2
0,060	Efluente de ETE/França	3
0,070	Efluente de ETE/Grécia	3
0,030	Efluente de ETE/Suécia	4
0,020	Águas Superficiais/EUA	5

Fontes: (1) LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011; (2) CASTIGLIONI *et al.* 2006; (3) ANDREOZZI, MAROTTA; PAXÉUS, 2003; (4) GOLET *et al.* 2001; (5) KOLPIN *et al.* 2002.

1.3 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (PEOA) podem ser definidos como processos oxidativos que ocorrem em fase aquosa com a atuação de espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), em reações que levam a degradação do poluente alvo (BRITO e SILVA, 2012; KLAVARIOTTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009). O radical hidroxila apresenta alto poder oxidante (Tabela 3), o que o torna um oxidante forte e não seletivo, podendo atacar diversos tipos de moléculas. (NOGUEIRA *et al.* 2007; ANDREOZZI *et al.* 1999).

Tabela 3: Potencial padrão de oxidação de alguns agentes oxidantes

Agente oxidante	E^0 (V)
Flúor	3,06
Radical Hidroxila	2,80
Ozônio	2,08
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Cloro	1,36

Fonte: (BARRERA-DÍAZ *et al.* 2014)

Os PEOA podem ser classificados em processos homogêneos ou heterogêneos. O sistema homogêneo ocorre quando as reações de degradação acontecem no seio da solução e incluem os processos que podem acontecer com irradiação ultravioleta ou pela geração de radicais hidroxila, provenientes de oxidantes fortes (O_3 e H_2O_2), já no sistema heterogêneo as reações de degradação ocorrem na interface líquido-sólido, que é formada pela solução e a superfície de eletrodos ou de catalisadores (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Os principais tipos de processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos estão classificados e apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Sistemas de Processos Oxidativos Avançados.

Sistemas homogêneos	Com radiação	O_3/UV H_2O_2/UV $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (Foto-Fenton) $H_2O_2/Fe^{3+}/UV$ (Foto-“Like-Fenton”) $UV/ultrassom$
	Sem radiação	O_3/H_2O_2 H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton) H_2O_2/Fe^{3+} (“Like-Fenton”) O_3/OH^-
Sistemas heterogêneos	Com radiação	$TiO_2/O_2/UV$ $TiO_2/H_2O_2/UV$ Fotoeletrólise Fotoeleto-Fenton
	Sem radiação	Eletroquímico Eleto-Fenton

A partir da Tabela 4 se observa que a maioria dos PEOA usa como reagente principal o peróxido de hidrogênio para geração de radicais hidroxila. O peróxido de hidrogênio é um agente de oxidação comumente usado em setores de alimentos e bebidas, em produtos de uso pessoal e cosméticos, em desinfetantes de uso hospitalares e na produção de branqueamento do papel. O H_2O_2 não é

suficientemente forte para oxidar a maioria dos poluentes orgânicos por si só e, por isso, é frequentemente utilizado em combinação com outros reagentes, catalisadores ou irradiação que ativa o peróxido levando a formação dos radicais $\bullet\text{OH}$ (FINK, DROR, BERKOWITZ, 2012).

Pela alta reatividade do $\bullet\text{OH}$, os PEOA idealmente podem ser utilizados na degradação e remoção de uma vasta gama de compostos orgânicos, como corantes, fármacos, agrotóxicos, pesticidas, entre outros (TEIXEIRA, 2004; BARRERA-DÍAZ *et al.* 2014). Quando o agente de oxidação é suficientemente potente (Equação 1), tal como os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$, $E^\circ = 2,73 \text{ V}$), é possível uma mineralização total da matéria orgânica, formando dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, ou pelo menos uma conversão dos poluentes orgânicos em produtos altamente oxidados que são frequentemente susceptíveis a degradação (STASINAKIS, 2008).

Diferentes métodos podem ser aplicados para a produção de radicais hidroxila, entre eles incluem métodos químicos, eletroquímicos e fotoquímicos. A rápida geração de $\bullet\text{OH}$ por meio da decomposição de H_2O_2 por íons de ferro em condições ácidas tem sido amplamente divulgada na literatura (Equação 2). Essa técnica apresenta resultados promissores em termos de eliminação de poluentes recalcitrantes no ambiente (MARTINEZ-HUITLE, BRILLAS, 2009; PANIZZA, 2010)

Verificou-se que a presença de luz no processo de Fenton promove uma melhora significativa na eficiência desse sistema, tanto pela regeneração dos íons Fe^{2+} quanto pela formação de mais radicais hidroxila. Outra vantagem do uso da luz é a capacidade em contribuir para a degradação de poluentes orgânicos através da fotodecomposição de H_2O_2 , gerando radicais $\bullet\text{OH}$ e/ou pela fotodecomposição direta

do poluente orgânico (PO) (Equações 3 e 4) (PORRAS *et al.* 2016 e VILLEGAS-GUZMAN *et al.* 2017)

1.4 Processos Eletroquímicos

Os processos eletroquímicos podem ser destacados pela tecnologia eficiente na degradação de compostos orgânicos no tratamento de efluentes e águas. Estes processos podem ser classificados pela ação do componente eletroquímico ativo na degradação do composto/poluente. Desta forma, esses processos podem ser destacados em: processos diretos, isto é, quando existe uma reação entre o substrato e a superfície do eletrodo; e os indiretos, quando oxidantes são eletrogerados *in situ*, no meio reacional (SILVA, 2012; MARTINEZ-HUITLE e FERRO, 2006).

1.4.1 Processos eletroquímicos indiretos

Os processos eletroquímicos indiretos têm característica fundamental que é a geração de substâncias com elevado poder reativo que migram para o seio da solução, atuando na degradação dos poluentes. Além do mais, nos processos avançados de oxidação eletroquímica, como o processo eletro-Fenton, o íon Fe^{2+} pode ser regenerado pela redução eletroquímica dos íons Fe^{3+} . Nesse processo, também é possível obter o radical $\text{OH} \bullet$ diretamente no cátodo (TIAN *et al.* 2016).

A formação de H_2O_2 *in situ* nos processos eletro-Fenton via reação de redução de O_2 (RRO), resolve os problemas relacionados ao transporte e armazenamento desse reagente. No entanto, a eletrogeração constante de H_2O_2 é de extrema importância na degradação de poluentes nos processos eletro-Fenton,

de modo que, uma atenção tem sido dedicada ao estudo de cátodos capazes de produzir grandes quantidades de H_2O_2 (ZAREI *et al.* 2009 e YU *et al.* 2015).

Para a geração de peróxido de hidrogênio via RRO, eletrodos baseados em carbono foram muito estudado devido à seletividade e atividade para formação de H_2O_2 (YEAGER, 1984). Assim como são encontrados na literatura estudos que evidenciam a melhora desses eletrodos para reação de eletrogeração de H_2O_2 utilizando como modificadores quinonas (FORTI *et al.* 2007).

1.5 A eletrogeração de peróxido de hidrogênio

O H_2O_2 é produzido industrialmente pela reação de redução do O_2 pelo H_2 na presença da antraquinona como catalisador, sendo que a alquilantraquinona sofre redução na presença de H_2 formando antrahidroquinona. Seguidamente, ocorre a auto-oxidação da antrahidroquinona reduzindo o $\text{O}_{2(g)}$ para H_2O_2 (BARROS *et al.* 2013).

Outra forma de produzir o H_2O_2 é da redução eletroquímica do O_2 . A eletrogeração catódica *in situ* de peróxido de hidrogênio tem relevância devido aos riscos e dificuldades relacionados ao manuseio, manipulação e transporte do H_2O_2 , decorrentes do uso em larga escala. No entanto, a produção *in situ* supre estes tipos de riscos e proporciona uma nova concepção para o tratamento de efluentes, uma vez que o H_2O_2 gerado pode ser combinado com um catalisador, com intuito de potencializar sua eficiência na degradação de compostos orgânicos, ou ainda, o H_2O_2 gerado pode atuar na degradação de poluentes orgânicos diretamente (QIANG; CHANG; HUANG, 2002; FORTI *et al.* 2007).

Por outro lado, em determinados processos que empregam o H_2O_2 , pode ocorrer perda de eficiência quando a adição deste oxidante resultar altas concentrações, isso ocorre devido ao excesso de radicais $\bullet\text{OH}$ no meio reacional, que levam à reação entre os radicais hidroxila com o próprio H_2O_2 gerando radicais hidroperoxila ($\bullet\text{O}_2\text{H}$) de menor poder oxidante (Equação 5), comprometendo a eficiência destes processos (SALVADOR; MARCOLINO; ZAMORA, 2012, LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

No entanto, a formação de H_2O_2 é uma das etapas finais possíveis do mecanismo de reação de redução de oxigênio (RRO), de forma que, condições termodinâmicas e cinéticas são fundamentais para que suceda a formação de H_2O_2 , fazendo-se necessário os estudos da RRO e de materiais para cada mecanismo.

1.6 A Reação de Redução de Oxigênio (RRO) em sítios ativos de carbono

O H_2O_2 é produzido eletroquimicamente pela reação de redução de oxigênio (RRO) que pode ser descrito por dois mecanismos principais: mecanismo direto ou de 4 elétrons no qual se produz água; e o mecanismo de peróxido de hidrogênio ou de 2 elétrons em que se produz H_2O_2 (TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005).

A Figura 3 apresenta os possíveis mecanismos das reações de redução de oxigênio (RRO), propostos por Anastasijevic; Vesovic e Adzic, em 1987, que levam à formação da água ou peróxido de hidrogênio e também as constantes de velocidade (k), mostrando a importância do oxigênio se deslocar até a superfície do eletrodo e ser adsorvido para que as reações aconteçam.

Figura 3: Mecanismo de redução do $O_{2(g)}$ em superfícies do carbono

Fonte: Adaptado da literatura (Anastasijevic; Vesovic e Adzic, 1987)

Como evidenciado na Figura 3, o oxigênio solubilizado na solução é adsorvido na superfície do eletrodo, de modo que, a partir dessa etapa, existem três caminhos de reação que podem ocorrer. O primeiro caminho é o direto via 4 elétrons (k_1), gerando H_2O ; os caminhos indiretos (k_2 e k_3) formam H_2O_2 (k_2) via 2 elétrons, e posteriormente, H_2O (k_3), via 2 elétrons, e o sentido inverso (k_5) produz o O_2 (BARD, FAULKNER, 2001).

É importante salientar, diante desse cenário, que a homogeneidade dos sítios de uma certa superfície, a interação do O_2 com o sítio ativo, a quantidade de sítios ativos e a concentração de H^+ no meio reacional, é capaz de modificar os valores de 'k' de cada etapa da reação de redução de oxigênio (ROZENDAL *et al.* 2009; YEARGER, KROUSE, RAO, 1984). Portanto para a produção de H_2O_2 o mecanismo de interesse é a dessorção do H_2O_2 da superfície do eletrodo para o meio da solução (k_4 , difusão), gerando o H_2O_2 , via 2 elétrons.

A produção de H_2O_2 em eletrodos do tipo EDG baseia-se na redução catódica de moléculas de oxigênio a partir da fase gasosa, o que elimina o efeito difusivo de

controle da reação (FORTI, *et al.* 2007; HARRINGTON e PLETCHER, 1999). O processo de redução do oxigênio em meio ácido é apresentado nas Equações 6 e 7 (WENDT, 1994; e VIELSTICH, 1970) e em meio alcalino nas equações 8 e 9:

Há basicamente duas reações de redução de oxigênio, apresentados nas equações 6 a 9, com somente as equações 7 e 9 produzindo H_2O_2 . Diante deste cenário, é necessário o desenvolvimento de eletrodos ou catalisadores a serem incluídos que possam direcionar a reação de redução do oxigênio (RRO) por meio do mecanismo de 2e^- , produzindo H_2O_2 . Uma vez que a eletrogeração de H_2O_2 ocorre em meio ácido, o envolvimento da reação de redução de hidrogênio (RRH), como mostrado na Equação 10, também pode ocorrer. A Equação 10 representa a reação de redução do H^+ presente no meio aquoso com a formação de H_2 , quando o não há presença de O_2 no meio, portanto quando o EDG é pressurizado com N_2 .

Enquanto as técnicas eletroquímicas se apresentam mais flexíveis, impedindo ou reduzindo a formação de subprodutos sob o sobrepotencial aplicado, por outro lado, os reatores eletroquímicos que utilizam eletrodos convencionais apresentam limitações nos processos catódicos de geração de H_2O_2 , devidas ao fato de que este processo abrange a reação de redução de moléculas de oxigênio em meio aquoso. Particularmente, a dissolução de O_2 na solução apresenta um limite, que está relacionado à solubilidade do mesmo em meio aquoso, obtendo uma baixa eficiência nos processos de H_2O_2 .

Entretanto, essa limitação dos eletrodos convencionais consegue ser suprida pelo uso de eletrodos de difusão gasosa, desta forma, os EDG conseguem ser

empregados na produção de H_2O_2 catodicamente sem a necessidade do O_2 estar dissolvido na solução (FORTI *et al.* 1997; FORTI *et al.* 2007; ROCHA *et al.* 2009).

Materiais baseados em carbono foram muito estudados para a geração de peróxido de hidrogênio via RRO, devido à seletividade e atividade para formação de H_2O_2 (YEAGER, 1984). Desta forma, diversos estudos encontrados na literatura evidenciam compostos, como por exemplo, o emprego das quinonas como modificadores (Forti *et al.* 2007; Bao *et al.* 2010) catalisando a reação para eletrogeração de H_2O_2 (MOREIRA, 2018; ROCHA, 2016; SILVA 2012).

Yeager em 1984 propôs que há uma maior interação das moléculas de O_2 com a estrutura da macromolécula do carbono, podendo ser explicado por acontecer em sítios ativos de carbono vizinhos aos grupos quinona, conforme Figura 4. A presença do grupo funcional quinona na estrutura da macromolécula do carbono permite a transferência de densidade eletrônica no anel do carbono, sendo capaz de interagir com a molécula de O_2 e com os sítios ativos de carbonos vizinhos aos grupos quinona.

Figura 4: Provável mecanismo da reação de redução do O_2 em sítios ativos de carbono com grupamentos quinona. Adaptado de YEAGER (1986).

Fonte: MOREIRA (2018)

Os grupos quinonas são largamente estudados na literatura, pois atuam como catalisadores para a formação de H_2O_2 , sobretudo suportados em carbono, propiciando diversos mecanismos de redução de oxigênio (FORTI *et al.* 2007; BAO *et al.* 2010). O emprego de quinonas na eletrogeração de peróxido de hidrogênio foi estudado por Guin, Das e Mandal (2011) em meios neutros e ácidos (Equação 7) e básicos (Equação 9). Os mesmos autores relataram que em meio básico a eletrogeração de peróxido de hidrogênio é mais propícia, pois há baixa concentração de H^+ em solução, uma vez que, o aumento deste próton favorece a produção de moléculas de água.

Yeager (1986) relata que alguns autores propuseram um mecanismo para a RRO em eletrodo de carbono que gerasse H_2O_2 envolvendo a adsorção do O_2 (Equação 11), seguido da sua redução (Equação 12) e finalizando a reação com água formando o H_2O_2 (Equação 13).

Os estudos propostos por Yeager (1984) e Assumpção, Vesovic, Aszic (2011) reportam que a presença de grupos funcionais C-O, na matriz e de vários carbonos, referem-se às regiões ativas para RRO e seletivas para o mecanismo de geração de peróxido de hidrogênio. No entanto, a utilização apenas com carbono Printex, segundo e Assumpção, Vesovic, Aszic (2011), foi o que apresentou melhor resultado quando comparado com o Vulcan.

1.7 Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG)

A estrutura do EDG dispõe de características porosa e hidrofóbica, sendo constituído por uma interface tripla: sólida, sendo o próprio eletrodo; líquida, constituída pela solução eletrolítica e gasosa, compostos pelos gases O_2 e N_2 pressurizados não conjuntamente no meio líquido.

Os EDG são produzidos a partir de uma matriz carbonácea condutora, consistindo de um suporte catalítico poroso de pigmento grafitico, podendo ser modificado ou não e um composto hidrofóbico, politetraflúoretileno (PTFE), impedindo a solução eletrolítica de permear o EDG até a região que envolve a fase gasosa, conforme ilustrado na Figura 5.

A eletrogeração de H_2O_2 em eletrodos do tipo EDG baseia-se na redução catódica de moléculas de oxigênio. A RRO decorre quando o gás é pressurizado diretamente na interface eletrodo/eletrolito, uma vez que o O_2 não se encontra sob controle difusivo, sendo assim, define-se como etapa determinante da reação a transferência de cargas, permitindo um aumento na velocidade global da reação de redução do O_2 (TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005, FORTI *et al.* 2008).

Cabe ressaltar que recentes trabalhos que aplicaram o tratamento eletroquímico de efluentes domésticos constataram uma eficiência elevada de alguns processos conjugados de tratamento de soluções contendo substâncias orgânicas, empregando eletrodos de difusão gasosa (EDG) como catodos formando H_2O_2 in situ. A distinção entre esses processos está na produção dos EDG, no que refere à morfologia e/ou estrutura desses eletrodos e ao tipo de catalisador empregado (FORTI, *et al.* 2007).

Figura 5: Representação esquemática da estrutura de um eletrodo de difusão gasosa (EDG). Adaptado de BARROS *et al.* 2014.

Fonte: MOREIRA (2018)

1.8 O uso de eletrodos de carbono não modificados e modificados para eletrogeração de peróxido de hidrogênio

Várias técnicas têm sido apresentadas para a modificação da superfície do eletrodo de difusão gasosa. A abordagem usual é por meio da imobilização de materiais catalíticos sobre a superfície do eletrodo via adsorção física. Ultimamente, tem sido utilizada uma variedade de catalisadores para a modificação de eletrodos de carbono de modo a aumentar a taxa de reação de redução de oxigênio (TAMMEVESKI *et al.* 2001; VAIK, SCHIFFRIN, TAMMEVESKI, 2004; VAIK *et al.* 2004).

Evans e Kuwana (1979) sugeriram que grupos contendo oxigênio poderiam servir como mediadores entre o eletrodo e as espécies eletroativas. Garten e Weiss (1957) propuseram que as quinonas da superfície do carbono estão envolvidas na redução do oxigênio a peróxido de hidrogênio. Fagan *et al.* (1985) e Zhang *et al.* (1984) concluíram que as quinonas são possíveis mediadores para a catálise da redução do oxigênio. Para Nagaoka *et al.* (1953) relataram que os grupos quinona presentes na superfície poderiam ser ativos como mediadores para a reação de redução de oxigênio. Yeager (1984), sugeriu que os grupos quinona estão relacionados na redução do O_2 a H_2O_2 .

Segundo Ijickic *et al.* (2004) e Barros *et al.* (2013), mencionaram que mesmo na presença de elevados sobrepotenciais, necessários para a reação de redução de

O_2 para a geração de H_2O_2 , os modificadores são capazes de permanecerem adsorvidos na matriz de carbono, com intenção de produzir peróxido de hidrogênio de modo mais eficiente mediante aos valores de potenciais mais baixos, tornando um cenário de baixo custo energético. Neste contexto, Forti *et al.* (2008), concluíram que o uso dos modificadores, 2-etil-antraquinona, 2-terc-butilantraquinona e azobenzeno, foram responsáveis pelo aumento de 30% na geração de peróxido de hidrogênio em meio ácido, e o sobrepotencial da reação de redução de oxigênio atingiu valores menos negativos nos eletrodos de trabalho modificados com as quinonas, diminuindo o consumo de energia. Na literatura o emprego das quinonas é propícia, já que o uso de modificadores na RRO volta-se a geração de H_2O_2 , preferencialmente (GYENGE, OLOMAN, 2003). Valim *et al.* (2013), relataram que em EDG de carbono amorfo modificado com terc-butil-antraquinona provocou um aumento na produção de H_2O_2 sem que houvesse a modificação no sobrepotencial necessário para que a reação de redução do oxigênio viesse acontecer. Por meio da reação de redução de moléculas de O_2 (reação catódica) em meio aquoso, o H_2O_2 é eletroquimicamente gerado, podendo ser empregado diretamente no tratamento de soluções que apresentam poluentes orgânicos.

Os eletrodos deste tipo não sofrem limitações pela concentração do gás presente no meio aquoso nem pela difusão das moléculas de O_2 do seio da solução até a superfície do eletrodo. A aplicação desses eletrodos vem sendo amplamente estudado não somente na degradação de antibióticos, mas também na degradação de anti-inflamatórios, pesticidas, corantes como encontrado no Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais do IQSC da USP (MOREIRA *et al.* 2019; ROCHA *et al.* 2009; ROCHA *et al.* 2012). Neste contexto, esta pesquisa apresenta um estudo da eletrogeração de peróxido de hidrogênio *in situ*, utilizando eletrodos de difusão gasosa (EDG) sem modificador, visando estudar o potencial de reação, o consumo energético e da cinética desse processo.

O carbono Printex 6L é um material atraente mundialmente devido as suas propriedades e suas aplicações (GOERINGER *et al.* 2001) e além disso, têm algumas vantagens por serem relativamente baratos, por possuírem uma elevada área de superfície. Todas essas características tornam os carvões atraentes ou mesmo indispensáveis como suporte em muitos casos (GURRATH *et al.*, 2000; ASSUMPÇÃO *et al.*, 2015). Alguns autores (Román-Martínez *et al.*, 1995; Dong Jin

et al., 1993) afirmaram que os óxidos ácidos na superfície pode desempenhar um papel importante na adsorção e catálise como também uma boa dispersão e a resistência à sinterização está relacionada ao número de grupos de oxigênio na superfície presentes na superfície do carbono. Em relação à eletrogeração de H_2O_2 via reação de redução de oxigênio (RRO), o carbono é um material catódico bem conhecido para a redução de dois elétrons de oxigênio em peróxido de hidrogênio em uma solução alcalina (Qiang, 2002; Alvarez-Gallegos, 1999) sendo a melhor escolha para um eletrocatalisador devido a sua grande área superficial, resistência à corrosão e baixo custo (TANG et al., 2010).

Neste estudo, definiu-se o emprego do Printex e não modificá-lo, devido a larga aplicação do carbono para degradação de fármacos e uma produção de H_2O_2 elevado. No sistema utilizado para a eletrogeração do peróxido de hidrogênio foi otimizado com os aumentos da pressão para 11,5 ton na etapa da confecção dos eletrodos de difusão gasosa e do volume do PTFE em 40% (MOREIRA, 2019). Em paralelo, o estudo da degradação eletroquímica da ciprofloxacina via processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA) em uma célula eletroquímica de vidro.

2. OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho foram avaliar a produção de peróxido de hidrogênio à base de carbono Printex 6L, com a finalidade de incrementar a eficiência do processo de eletrogeração de H_2O_2 *in situ* em meio ácido e estudar o comportamento eletroquímico do EDG em diferentes densidades de correntes, analisando o potencial de reação, o consumo energético e a cinética desse processo. Em conjunto, foi estudada a degradação eletroquímica da ciprofloxacina em uma célula de vidro com eletrodo de difusão gasosa (EDG) acoplando as técnicas dos processos oxidativos avançados (PEOA), como: eletro-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$); fotoeletro-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$); fotólise direta (UV); H_2O_2 ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e N_2 .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais e as metodologias de preparação do material catalítico, dos eletrodos de difusão gasosa (EDG), os estudos eletroquímicos do EDG para a geração de peróxido de hidrogênio e a degradação eletroquímica da ciprofloxacina.

3.1 Preparação da massa catalítica para a construção do EDG

Para a construção do eletrodo de difusão gasosa (EDG), iniciou-se com a preparação da massa catalítica através da mistura do pigmento grafítico carbono Printex 6L (Evonik do Brasil Ltda.), atuando como a matriz eletrocondutora.

A massa catalítica foi preparada pela dispersão de 40 g de carbono Printex 6L em água ultrapura e homogeneizou-se a dispersão durante 20 minutos de agitação mecânica. Na etapa seguinte, acrescentou-se uma massa de 44,3 g (massa equivalente a 40% com relação à massa total da amostra) de dispersão de PTFE (DuPont Teflon®), sob agitação mecânica por 40 minutos. Concluindo esta etapa, a massa catalítica é filtrada a vácuo para a remoção da água.

3.2 Preparação do eletrodo de difusão gasosa (EDG)

Para a confecção do eletrodo de difusão gasosa (EDG), 8,0 g da massa de carbono preparada (massa catalítica) foi pesada e colocada entre duas telas metálicas de aço inox e encaixadas nas chapas de condução de calor, produzidas em latão (Figura 6), e prensada a 11,5 toneladas a temperatura ambiente e logo em seguida essa pressão foi retirada. A partir dessa etapa, o controlador de temperatura foi ligado a uma temperatura de 120 °C, de modo que, pela segunda vez foi aplicada a pressão de 11,5 toneladas e, então, esta foi mantida até a retirada do EDG. Quando a temperatura atingiu 290 °C, iniciou-se a contagem de duas horas. Ao finalizar essa etapa, o eletrodo se mantém na prensa por 24 horas até alcançar uma temperatura ambiente e, logo, foi retirado do molde.

Figura 6: Prensa: (a) chapas condutoras de calor; (b) EDG sendo prensado

Fonte: Autoria própria

As telas metálicas do eletrodo são compostas de aço inox perfuradas e apresentam uma área de 20 cm², que permanece em contato com a solução eletrolítica, e as partes metálicas atuam como coletores de corrente, atribuindo resistência mecânica ao eletrodo. O EDG apresenta 60 mm de diâmetro e 28,3 cm² de área total, apresentado na Figura 7.

Figura 7: Eletrodo de difusão gasosa (EDG)

Fonte: Autotria própria

3.3 Célula eletroquímica para a eletrogeração de H_2O_2

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica de bancada que é apresentada na Figura 8. A célula era composta por vidro temperado, um eletrodo de trabalho (EDG) localizado na base da célula; um contra-eletrodo (chapa de titânio platinizado de $\sim 60 \text{ cm}^2$), um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl saturado) e um agitador mecânico. A temperatura da célula foi mantida constante por banho termostático Nova Ética, modelo 521-3 a 20°C , conforme Figura 8. O volume do eletrólito utilizado foi 250 mL de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 2,5, acidificado com H_2SO_4 .

Figura 8: Célula Eletroquímica: (a) agitador; (b) eletrodo de referência; (c) contra-eletrodo e (d) EDG no suporte da base da célula

Fonte: Autoria própria

3.3.1 Voltametria de varredura linear

Ao iniciar o estudo com os eletrodos de difusão gasosa, previamente, foi feito um procedimento de ativação do eletrodo saturando com gás de N_2 . A pressão do gás é mantida constante a 0,2 bar na parte inferior do eletrodo, que situa-se oposta

à face de contato com a solução por 60 minutos, aplicando uma corrente de -0,2 A, que corresponde a uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻².

Após esta etapa, foram realizados os experimentos de voltametria de varredura linear com cinco varreduras, primeiramente saturando o eletrólito com N₂ a uma pressão mantida em todo o experimento de 0,2 bar em uma faixa de potencial entre -0,5 e -2,0 V vs Ag/AgCl. Seguidamente, o eletrólito foi saturado com O₂ a 0,2 bar (pressurização mantida em todo o experimento) em uma faixa de potencial de -0,5 e -2,0 V vs Ag/AgCl, de modo que, esses intervalos de potenciais favorecem a geração de peróxido de hidrogênio no EDG.

Para análise do comportamento eletroquímico dos EDG foram realizados experimentos de voltametria de varredura linear em uma célula eletroquímica com solução eletrolítica (0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄). O potenciostato/galvanostato utilizado nos experimentos foi o modelo PGSTAT-30 (Autolab) com módulo de alta corrente BSTR-10A.

3.4 Eletrólise a corrente constante e quantificação de H₂O₂

Os eletrodos de difusão gasosa (EDG) foram submetidos a técnica de cronopotenciometria com aplicação de diferentes densidades de correntes: 10; 20; 35; 50; 60; 75; 85 e 100 mA cm⁻². Nesta etapa iniciou-se com a saturação do eletrólito com oxigênio gasoso por 40 minutos e uma pressão mantida em todo o experimento de 0,2 bar, usando um volume de 250 mL de solução de eletrólito de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e pH 2,5 (H₂SO₄) durante noventa minutos. Posteriormente, foram retiradas alíquotas de 0,5 mL das eletrólises para análises em tempo zero (antes da alíquota), depois de 5 em 5 minutos nos primeiros 30 minutos, e cada 10 minutos nos 30 minutos subsequentes e, finalizando com duas alíquotas a cada 15 minutos, concluindo em doze amostras. Na etapa seguinte, foram adicionados 4 mL de solução de 2,4 mmol L⁻¹ molibdato de amônio (NH₄)₆Mo₇O₂₄ em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, para cada alíquota. A quantificação do peróxido de hidrogênio foi realizada por UV-vis (UV Mini-1240 UV-vis Spectrophotometer SHIMADZU). A absorbância foi determinada em 350 nm e o resultado foi calculado através da curva

de calibração (concentração vs absorção), baseada na lei de Lambert-Beer (SKOOG *et al.* 2014; MOREIRA, 2018; SILVA 2012).

Para a eletrólise exaustiva na geração de peróxido de hidrogênio foi aplicada a uma densidade de corrente de 50 mA cm⁻² com duração de 6 horas, de modo que, após 90 minutos de experimento, as alíquotas foram retiradas de 60 em 60 minutos.

3.5 Degradação do antibiótico e os procedimentos de análises das degradações

Primeiramente, estudaram-se as condições cromatográficas no sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), visando monitorar a concentração da molécula original da ciprofloxacina durante os experimentos.

Os experimentos de degradação foram realizados utilizando medicamento comercial, Cloridrato de Ciprofloxacino® de lote 150362, laboratório CIMED, apresentado em forma de comprimido de 500 mg que possui 582 mg de Cloridrato de Ciprofloxacino®, equivalente a 500 mg de ciprofloxacina. Como forma de quantificar o decaimento da concentração do composto comercial durante as degradações realizadas, foi construída uma curva analítica no HPLC. Para a construção da curva de calibração foi utilizado o reagente padrão da Sigma Aldrich com 99,9% de pureza de ciprofloxacina

O preparo para a diluição do medicamento iniciou-se com a pesagem do comprimido e, em seguida, foi macerado em um almofariz de ágata, de modo que, com o comprimido pilado calculou-se a massa da ciprofloxacina para uma concentração de 30 mg L⁻¹. Na etapa seguinte preparou-se uma solução eletrolítica em meio ácido (contendo 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄ e pH 2,5, acidificado com H₂SO₄) e em seguida, adicionou-se o medicamento triturado na solução, isolando-a da interferência radiação UV (radiação ambiente) em agitação mecânica por 2 horas. Após esse tempo a solução foi filtrada e armazenada na geladeira em um frasco âmbar por até 24 horas, evitando uma possível instabilidade da molécula.

O HPLC utilizado nas medidas analíticas foi o da Shimadzu 20A modelo SPD-20A e uma coluna C18 PHONEMEX 250 x 4.6 mm, sob temperatura de forno 40°C e detector UV/Vis com comprimento de onda setado em 249 nm. A fase móvel

utilizada foi 85% de água acidificada (2% ácido acético) (Synth®) - solvente A - com 15% de acetonitrila (Chromasol® Gradient HPLC Grade) - solvente B - em um fluxo de 0,8 mL min⁻¹ em eluição isocrática e 20 minutos de corrida. O volume de injeção utilizado no cromatógrafo foi de 20 µL.

As análises de Carbono Orgânico Total (COT) das mineralizações foram realizadas nas amostras iniciais e finais de cada experimento utilizando um analisador TOC-VCPN Shimadzu, pelo método NPOC (carbono orgânico não purgável) com curvas construídas de 1 a 50 ppm e 50 a 500 ppm. Todas as amostras coletadas durante o experimento foram filtradas usando filtros de nylon de 0,45 micrômetros antes da análise. No entanto, com os índices de degradação e mineralização da ciprofloxacina de cada ensaio foi possível determinar o processo mais eficiente para degradação do medicamento.

3.6 Degradação eletroquímica em célula eletroquímica

A degradação do antibiótico foi estudada pela influência dos processos oxidativos diretos e indiretos dentro do sistema eletroquímico. O estudo dos processos diretos foi realizado com o uso de gás N₂, buscando avaliar a degradação do medicamento apenas pela influência do eletrodo de trabalho (EDG). Nos estudos dos processos indiretos, com a presença de substâncias oxidantes no seio da solução, os ensaios foram realizados gerando H₂O₂ *in situ*. Na produção do radical hidroxila, utilizaram-se diferentes métodos, como o H₂O₂/UV e os processos Fenton e foto-Fenton. O tempo de degradação nestes estudos foi de 90 minutos e de 6 horas para os estudos de degradação exaustiva. A lâmpada utilizada nos processos que envolviam radiação UV foi uma lâmpada de mercúrio Pen-Ray 90-0012-01 (modelo 11SC-2.12) com emissão monocromática em 254 nm.

Nos processos Fenton e foto-Fenton foi utilizado 0,10 mmol de FeSO₄.7H₂O (Sigma Aldrich), para que o processo Fenton pudesse ficar disponível em Fe²⁺ para promover as reações (ROCHA *et al.* 2016).

Os ensaios eletroquímicos de degradação do Cloridrato de Ciprofloxacino® foram realizados em uma célula convencional, conforme descrito na seção 3.3 e apresentado na Figura 8.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados e discussão referentes aos experimentos eletroquímicos para geração de H_2O_2 , da voltametria de varredura linear com eletrodo de trabalho (EDG) e da degradação da ciprofloxacina via processos oxidativos avançados (PEOA).

4.1 Estudos de voltametria de varredura linear do carbono Printex 6L

O comportamento eletroquímico dos EDG foi analisado a partir da técnica de voltametria linear que foram iniciados após a saturação do eletrólito com $\text{O}_{2(\text{g})}$, com a finalidade de promover a reação de redução de oxigênio (RRO), obtendo a formação de água e de peróxido de hidrogênio em solução aquosa. Nesta técnica, realizou-se a varredura de potencial entre -0,5 V a -2,0 V, com velocidade de 5 m V s^{-1} . A Figura 9 representa o perfil de varredura linear em $\text{N}_{2(\text{g})}$ e $\text{O}_{2(\text{g})}$ para o EDG de matriz Printex 6L atuando como matriz condutora e catalítica. Todos os experimentos foram realizados em eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5, saturado com $\text{N}_{2(\text{g})}$ e com $\text{O}_{2(\text{g})}$ para a voltametria linear.

Figura 9: Voltamogramas de varredura linear do EDG saturado com nitrogênio e oxigênio gasosos, em velocidade de 5 mV s^{-1} , $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$, pH 2,5 (H_2SO_4).

Fonte: Autoria própria

Analizando o voltamograma de varredura linear, nota-se que o potencial aplicado gerou um aumento nos valores de corrente quando pressurizados com $\text{N}_{2(\text{g})}$ e $\text{O}_{2(\text{g})}$. Notou-se também, a ausência de picos nas correntes resultantes, podendo ser explicado pela presença de $\text{O}_{2(\text{g})}$ na estrutura porosa e hidrofóbica do EDG na interface eletrodo/solução, evitando a limitação por transporte de massa.

No voltamograma de varredura linear com fluxo de $\text{O}_{2(\text{g})}$ observa-se um aumento dos valores de corrente, se comparado com o voltamograma com fluxo de $\text{N}_{2(\text{g})}$. Quando o EDG é pressurizado com $\text{O}_{2(\text{g})}$, nota-se o aumento de corrente, isto pode estar associado com a introdução da RRO no sistema, isto é, com a reação de redução de H^+ e com a redução de $\text{O}_{2(\text{g})}$ com a formação de H_2O_2 , ocorrendo reações simultâneas, por exemplo: a formação de água por redução do O_2 , via 4 elétrons, enquanto para o peróxido de hidrogênio é formado via 2 elétrons.

4.2 Eletrogeração de H_2O_2 com EDG em célula eletroquímica de bancada

A produção de H_2O_2 na célula eletroquímica fundamenta-se na reação de redução de oxigênio (RRO) que ocorre no cátodo da célula (EDG). Assim, para a geração de H_2O_2 deve-se aplicar uma corrente capaz de promover o potencial de

redução de oxigênio, de modo que, a escolha da densidade de corrente é fundamental para uma boa atividade do eletrodo (MOREIRA, 2018).

Desta forma, com intuito de avaliar a melhor condição de geração de H_2O_2 utilizando o EDG como eletrodo de trabalho, foram estudados diferentes valores de densidades de correntes aplicada.

A eletrogeração de peróxido de hidrogênio foi feita em triplicata, utilizando três eletrodos de difusão gasosa preparados da mesma forma. As densidades de correntes estudadas foram: 10; 20; 35; 50; 60; 75; 85 e 100 mA cm^{-2} , a fim de comparar a geração de H_2O_2 e o consumo energético para cada eletrodo.

A partir destes estudos foi possível quantificar a geração de peróxido de hidrogênio durante 90 min. Os gráficos da concentração do H_2O_2 eletrodegerado em função do tempo nas diferentes densidades de correntes estudadas são apresentados na Figura 10.

Com base nos três eletrodos estudados, pode-se observar um comportamento semelhante entre eles, onde o aumento da corrente aplicada resulta em um aumento da quantidade de H_2O_2 . No entanto, a partir de 70 minutos de eletrólise a concentração de H_2O_2 permanece quase constante. Isso pode ser explicado devido ao equilíbrio estabelecido entre a reação de formação de H_2O_2 no eletrodo de trabalho e as reações de degradação do H_2O_2 , que pode ocorrer no próprio catodo em que ocorre uma segunda redução via 2 elétrons do H_2O_2 gerando água, ou ainda, pode ocorrer a oxidação do H_2O_2 no ânodo ou decomposição química no seio da solução como mostrado nas Equações 14 a 16 (AGLADZE *et al.* 2007)

As maiores concentrações de peróxido de hidrogênio eletrogerado foram para a densidade de corrente em 50 mA cm^{-2} para os três eletrodos estudados, atingindo

um valor médio de foi 741,7 mg L⁻¹, conforme Figura 10. Para a menor densidade de corrente de 10 mA cm⁻² foi gerado uma concentração de peróxido de hidrogênio média de 148,4 mg L⁻¹.

Figura 10: Gráficos da concentração de H₂O₂ eletrogerado em função do tempo aplicando-se diferentes densidades de correntes (10, 20, 35, 50, 60, 75, 85 e 100 mA cm⁻²) em eletrólito K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH = 2,5 (H₂SO₄), sob pressão de 0,2 bar de O₂. **(a)** EDG (1), **(b)** EDG (2) e **(c)** EDG (3).

Fonte: Autoria própria

Analisando as concentrações de H₂O₂ de maior densidade de corrente, 100 mA cm⁻², observou-se que as concentrações eletrogeradas de peróxido de hidrogênio foram próximas quando comparado com a menor densidade de corrente, 10 mA cm⁻². O valor médio de peróxido de hidrogênio eletrogerado para a densidade de corrente de 100 mA cm⁻² foi de 166,7 mg L⁻¹.

Diante desse cenário, pode-se dizer que para as densidades de correntes de 10 e 100 mA cm⁻² atingiram valores de concentrações de H₂O₂ não muito expressivos para o objetivo deste trabalho, que pode ser explicado devido as

reações que ocorrem em paralelo: reação de formação de H_2O_2 e a reação de redução formando H_2O , como mostrado na Figura 1 na Introdução.

Os resultados da eletrogeração de H_2O_2 com os três eletrodos de difusão gasosa mostraram que o método de obtenção dos EDG é reproduzível e que os eletrodos são mais eficientes na geração de peróxido a densidades de corrente de 50 mA cm^{-2} .

4.3 Cálculo da constante cinética aparente de reação

Diante do estudo da RRO, há duas etapas com diferentes constantes cinéticas de reação, entre elas: as reações de formação de peróxido de hidrogênio, a partir do $\text{O}_{2(g)}$ adsorvido na superfície do eletrodo (k_2) e dessorção do peróxido de hidrogênio da superfície do eletrodo para o meio da solução (k_4), apresentado na Figura 3, porém, no eletrodo de trabalho (EDG), a concentração de $\text{O}_{2(g)}$ presente pode ser ilimitada. Entretanto, o cálculo da constante cinética de geração de H_2O_2 pode ser chamada de constante aparente (k_{ap}). A “ k_{ap} ” é determinada mediante a soma das constantes cinéticas a partir da molécula de oxigênio até a dessorção da molécula de H_2O_2 do sítio ativo do carbono para o meio da solução (Figura 3).

O processo de eletrogeração de H_2O_2 a partir da reação de redução do $\text{O}_{2(g)}$, representado pela Equação 17, sugere que a velocidade da reação “v” seguiria uma cinética de segunda ordem, se consideradas as leis de velocidade (Equação 18).

Segundo Equação 17, as concentrações de moléculas de $\text{O}_{2(g)}$ e de íons $\text{H}^+_{(aq)}$ influenciariam diretamente na cinética do processo. No entanto, ao utilizar os EDG, pode-se assumir que a concentração de $\text{O}_{2(g)}$ na superfície do eletrodo é praticamente constante, assim como o suprimento de íons $\text{H}^+_{(aq)}$ que participam na reação, advindos da solução aquosa.

A partir destas considerações e assumindo-se que as concentrações de $O_{2(g)}$ e de íons $H^+_{(aq)}$ são praticamente constantes, a expressão da velocidade passa a ser representada pela Equação 19, na qual a velocidade da reação é proporcional à constante de velocidade aparente (k_{ap}), apresentando um comportamento cinético de pseudo-ordem zero e tendo um comportamento linear esperado para a concentração de H_2O_2 formado em função do tempo.

$$v = k [O_{2(g)}] [H^+]^2 \quad (18)$$

$$v = k_{ap} \quad (19)$$

onde: “v” é a velocidade de eletrogeração, $[O_2]$ é a concentração do O_2 , $[H^+]$ é a concentração de íons $H^+_{(aq)}$ e “ k_{ap} ” é a constante de velocidade aparente.

Para todas as densidades de correntes aplicadas um comportamento de uma possível estabilização da concentração do H_2O_2 em função do tempo de eletrólise foi observado, que pode ser explicado devido à oxidação do H_2O_2 na superfície do anodo.

Neste contexto, pode se aplicar uma regressão linear aos pontos colineares dos primeiros 15 minutos dos gráficos da Figura 11, e assim determina-se os coeficientes angulares que representam as constantes cinéticas aparentes de velocidade para cada densidade de corrente.

Figura 11: Comparação entre as constante de velocidade de eletrogeração de H_2O_2 para os primeiros 15 minutos de experimentos para diferentes densidades de corrente aplicadas (10, 20, 35, 50, 60, 75, 85 e 100 mA cm^{-2}) em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , $\text{pH} = 2,5$ (H_2SO_4), sob pressão de 0,2 bar de O_2 . (a) EDG (1), (b) EDG (2) e (c) EDG (3).

Fonte: Autoria própria

Observou-se a variação da constante de velocidade de eletrogeração do H_2O_2 em função da densidade de corrente aplicada, de modo que, com o aumento da corrente até 50 mA cm^{-2} houve um aumento da velocidade de geração de H_2O_2 para os três eletrodos. O maior valor da k_{ap} da reação foi obtida para a densidade de 50 mA cm^{-2} , e a partir desta velocidade, um decaimento da cinética de reação foi observado. Esse comportamento pode estar relacionado com a formação de água na solução. No entanto, as constantes cinéticas estão correlacionadas com a RRO, apresentada na Figura 3, podendo formar H_2O_2 via $2e^-$.

4.4 Cálculo do consumo energético

Os resultados da eletrogeração de peróxido de hidrogênio utilizando os três EDG evidenciaram que a massa catalítica que os compõem resultou em eletrodos com estrutura e atividade eficientes na geração de H_2O_2 . Neste contexto, faz-se necessário calcular o consumo energético no processo de eletrogeração do H_2O_2 . Este cálculo pode ser obtido a partir da Equação 20:

$$CE = \frac{i E t}{1000 m} \quad (20)$$

onde: “CE”: consumo energético (kWh kg^{-1}), “i”: corrente aplicada (A), “E”: potencial de célula (V), “t” tempo (h) e “m” massa de peróxido de hidrogênio gerado (kg).

A partir dos cálculos obtidos pela Equação 20 foram obtidos os gráficos da concentração de H_2O_2 e consumo energético em função da densidade de corrente aplicada, Figura 12.

Observou-se que o aumento da densidade de corrente de 10 a 35 mA cm^{-2} , resultou em um significativo aumento da produção de H_2O_2 . O consumo energético foi menos influenciado nestas condições variando de 29,3 a $49,0 \text{ kWh kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$.

A melhor condição experimental foi obtida para a densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} . Comparando a geração de H_2O_2 e o consumo energético para todos os eletrodos, nota-se que esta densidade de corrente foi a mais eficiente quando comparada com as demais correntes. Nesta condição os valores médios de H_2O_2 gerado e consumo energético foram $741,7 \text{ mg L}^{-1}$ e $86,4 \text{ kWh kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$.

Para as densidades de correntes 60 e 75 mA cm^{-2} , observa-se que os valores do consumo energético permanecem abaixo dos valores da geração de peróxido de hidrogênio, apresentando um cenário menos eficiente quando comparado com a densidade de 50 mA cm^{-2} . No entanto, observou-se que com o aumento das densidades de corrente, 85 e 100 mA cm^{-2} , apresentou uma geração insatisfatória

de H_2O_2 , de modo que os valores médios da geração de H_2O_2 e o consumo energético para a densidade de corrente de 85 mA cm^{-2} foram $365,6 \text{ mg L}^{-1}$ e $434,6 \text{ kWh kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$.

Figura 12: Gráficos da comparação do consumo energético (C.E.) e a concentração de peróxido de hidrogênio gerado por EDG em função das densidades de corrente aplicada (10, 20, 35, 50, 60, 75, 85 e 100 mA cm^{-2}) em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$ (H_2SO_4), sob pressão de $0,2 \text{ bar}$ de O_2 . (a) EDG (1), (b) EDG (2) e (c) EDG (3).

Fonte: Autoria própria

A densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} foi a que gerou a menor concentração de peróxido de hidrogênio, média de $166,7 \text{ mg L}^{-1}$, e o maior consumo energético foi a média de $1.216,5 \text{ kWh kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$. O que reforça mais que para altas densidades de correntes a RRO via de $4e^-$ é favorecida produzindo água em vez do H_2O_2 (via $2e^-$).

A densidade de corrente que apresentou um consumo energético favorável e maior geração de peróxido de hidrogênio foi de 50 mA cm^{-2} . Por isso, essa densidade foi a escolhida para experimentos exaustivos de 6 horas de eletrogeração de H_2O_2 . Este experimento foi realizado com o objetivo de compreender a eficiência do material eletródico na geração de peróxido de hidrogênio ao longo do tempo. Na Figura 13 é apresentado o gráfico da concentração do H_2O_2 eletrodegerado em função do tempo aplicando-se 50 mA cm^{-2} para os três EDG estudados.

Figura 13: Gráficos da concentração de H_2O_2 eletrogerado em diferentes EDGs em função do tempo; $t = 6$ horas, $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ entre $-0,5$ a $-2,0 \text{ V}$ (Ag/AgCl) em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$ (H_2SO_4), sob pressão de $0,2 \text{ bar}$ de O_2 .

Fonte: Autoria própria

Analisando os experimentos exaustivos da Figura 13, observa-se que os perfis dos três eletrodos foram semelhantes, de modo que, com o aumento do tempo a concentração de peróxido de hidrogênio teve um crescimento linear nos primeiros 50 min, quando começou a estabilizar, atingindo um patamar próximo dos 75 min e mantendo esse valor durante todo o experimento. Como já falado anteriormente, isso pode estar associado ao equilíbrio entre a reação de formação de peróxido de hidrogênio e as reações de consumo do peróxido de hidrogênio. Portanto, nos

primeiros 120 minutos de eletrólise os três eletrodos geraram 774,5 mg L⁻¹, 771,3 mg L⁻¹ e 751,4 mg L⁻¹ de H₂O₂.

Neste contexto, os eletrodos de difusão gasosa são uma alternativa para serem utilizados em PEOA que necessitem de altas concentrações de H₂O₂ e menor consumo de energia. Além disso, esses eletrodos são estáveis e reprodutíveis,

Para avaliar a aplicabilidade dos EDG desenvolvidos neste trabalho, estes foram aplicados na degradação do antibiótico ciprofloxacina.

4.5 Degradação eletroquímica da ciprofloxacina em célula eletroquímica

Nesta seção, serão apresentados os resultados referentes as degradações da ciprofloxacina preparadas com sulfato de potássio (eletrólito suporte) em uma célula eletroquímica de vidro, de modo que, os experimentos de degradação do antibiótico foram estudados em duas etapas: a primeira, resume-se em um tempo final de 90 min de degradação e a segunda etapa em 6 horas. Todos os experimentos foram realizados conforme descrito na metodologia no item 3.3.

4.5.1 Estudo da ciprofloxacina por espectrofotometria

Além das análises quantitativas, foi realizada a leitura do espectro UV/Vis (200 – 800 nm) de todas as degradações estudadas (N₂; H₂O₂; luz UV; H₂O₂/UV; H₂O₂/Fe²⁺ e H₂O₂/UV/Fe²⁺), permitindo identificar e monitorar a variação da concentração do fármaco por meio das suas bandas de máxima absorção.

Para uma leitura adequada das bandas de absorção do composto, foi necessária realizar uma diluição da amostra em 1,8 mL de eletrólito suporte de (0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ e pH 2,5, acidificado H₂SO₄) e 200 µL de solução eletrolítica com fármaco (30 mg L⁻¹) em solução, a qual o espectro de absorção é encontrado na Figura 14.

A ciprofloxacina em solução aquosa apresenta dois picos de absorção bem definidos nos comprimentos de ondas aproximadamente em 276 nm e 213 nm, Figura 14. Com isso, as duas bandas evidenciadas no espectro no UV-vis de

absorção são referentes aos grupos cromóforos presentes na molécula, uma amina e um grupo carboxílico (SOUZA, 2004, GARCIA-GALÁN, 2012, ANVISA).

Figura 14: Espectro de absorção da ciprofloxacina (30 mg L⁻¹) em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e pH 2,5.

Fonte: Autoria própria

Os intervalos das leituras das amostras no UV/vis forma determinadas na faixa entre 200 a 800 nm, e neste intervalo aplicou-se para todos os processos estudados na eletrólise na geração de H₂O₂. Na Figura 15 indica o espectro de luz UV visível para a degradação de H₂O₂/Fe²⁺/UV, que foi a degradação mais eficiente dentre os ensaios realizados. A diluição das amostras foram realizadas em 1,5 mL de solução eletrolítica (0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄, pH 2,5, acidificada H₂SO₄) e 250 µL da solução eletrolítica com ciprofloxacina (30 mg L⁻¹). Durante as leituras das amostras no UV/vis, não foi observada nenhuma outra banda inerente a grupamentos pertencentes à molécula orgânica ou a subprodutos de degradação entre os comprimentos de onda de 600 a 800 nm.

Figura 15: Espectrofotometria UV/Vis para a degradação da ciprofloxacina via $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (30 mg L^{-1}) em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 2,5.

Fonte: Autoria própria

Na Figura 15 nota-se que durante a degradação no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ a banda no comprimento de onda aproximada em 213 nm apresentou uma diminuição de absorvância conforme o tempo de experimento, apresentando uma redução significativa. O espectro de absorção em 276 nm também expressou uma diminuição, evidenciando um perfil quase sem picos ao longo do tempo. As diminuições das bandas podem estar relacionadas com a quebra do anel aromático presente na molécula da ciprofloxacina, indicando, portanto, uma relevante degradação do composto original.

4.5.2 Resultados da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e do carbono orgânico total (COT)

As degradações realizadas com o uso do EDG de carbono amorfo foram avaliadas inicialmente pelo decaimento da área do pico referente a ciprofloxacina pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Nesta técnica a área do pico cromatográfico é proporcional a concentração do composto no meio.

Os ensaios de degradação da ciprofloxacina foram realizados aplicando-se uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} , equivalente a uma corrente de $-1,0 \text{ A}$, determinada previamente no item 4.2, de modo que, para essa densidade de corrente foi a que apresentou a maior concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado e menor consumo energético dentre as densidades de corrente estudadas.

Na Figura 16 observa-se a tendência de decaimento da concentração da ciprofloxacina durante 90 minutos de degradação para uma corrente aplicada de $-1,0 \text{ A}$. Na construção do gráfico, foi utilizado valores de C/C_0 como concentração da ciprofloxacina, com a finalidade de normalizar os valores das concentrações iniciais e avaliar o decaimento direto de um mesmo ponto. Nesta relação, C é a concentração da ciprofloxacina em um determinado tempo e C_0 é a concentração inicial do fármaco, sendo que a relação C/C_0 pode variar de 1 (100% de ciprofloxacina na solução) a 0, resultando na degradação total do composto orgânico.

Figura 16: Taxa de degradação da ciprofloxacina (30 mg L^{-1}) obtida nos processos oxidativos em EDG, na densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} , em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2,5, durante 90 min.

Fonte: Autoria própria

A Tabela 5 mostra os valores finais em porcentagem de degradação da ciprofloxacina para cada ensaio, bem como as porcentagens de mineralização obtidas pelos valores de carbono orgânico total (COT). Os dados são referentes aos ensaios de 90 minutos.

Tabela 5: Comparação de porcentagens de degradação e mineralização para os diferentes sistemas de degradação utilizando EDG, em 90 min e 360 min*.

Sistemas	Remoção (%)	Mineralização (%)
Oxidação direta (N ₂)	99,3	25,3
UV	91,5	1,0
H ₂ O ₂	100	26,0
H ₂ O ₂ /UV	100	28,0
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	100	29,0
H ₂ O ₂ /UV/Fe ²⁺	100	54,8

O espectro de absorção emitida pela lâmpada UV, utilizada no experimento da Figura 16, apresenta baixa energia para a degradação da ciprofloxacina, sendo pouco eficiente na oxidação da molécula, o que pode ser explicado quando observado a composição e as características da lâmpada UV utilizada. Diante desse cenário, uma melhora da eficiência de degradação pela fotólise direta faz-se necessária a aplicação de radiação UV de maior energia, uma vez que o resultado da mineralização do carbono orgânico total (COT) foi pouco significativa (1,0 %).

Em relação aos valores obtidos pelas oxidações indireta e direta, notou-se que a aplicação do N₂ (direta) na degradação do poluente orgânico, apresentou uma porcentagem de 99,3% e 25,3% de mineralização, mostrando uma boa eficiência na remoção deste processo. Ao empregar o O_{2(g)} nos sistemas (H₂O₂, H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe²⁺, H₂O₂/UV/Fe²⁺), gerando H₂O₂ *in situ*, observou-se que a degradação do poluente alcançou valores a 100%, indicando que o •OH gerado é responsável pela oxidação do composto orgânico.

Outro ponto a ser considerado, para os sistemas que eletrogeram H₂O₂ *in situ*, são os valores percentuais das mineralizações da molécula de ciprofloxacina que aumentaram conforme os tipos dos processos oxidativos diretos aplicados no sistema.

A mineralização da ciprofloxacina quando aplicado somente o H_2O_2 no sistema, observou-se a menor eficiência dentre os processos oxidativos diretos, expressando um valor de 26%, respectivamente. Quando combinado com a radiação ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), notou-se um pequeno aumento na porcentagem, alcançando um valor de 28%, e para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ obteve um valor de 29%. Como observado, os resultados percentuais obtidos na mineralização da molécula do antibiótico para os processos oxidativos, H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, ficaram muito próximos. No entanto, para esses processos diretos quando ativados em H_2O_2 , pode-se dizer que ambos sistemas apresentaram eficiências muito parecidas.

Por último, realizou-se o ensaio de degradação da ciprofloxacina via processo foto-Fenton, acoplando duas técnicas na geração do $\bullet\text{OH}$, a adição de Fe^{2+} e a radiação UV. A Figura 16 evidencia que nos primeiros minutos de experimento os processos Fenton e foto-Fenton levaram a valores diferentes da redução da ciprofloxacina no meio. Após 10 minutos de degradação do antibiótico no sistema foto-Fenton, notou-se um aumento da porcentagem da mineralização do composto, este aumento de aproximadamente 26% pode estar ligado com a ativação do sistema tanto na cinética de geração de H_2O_2 *in situ*, quanto da obtenção da potência máxima da lâmpada UV.

No entanto, o processo foto-Fenton foi o mais eficiente em relação à redução da concentração da ciprofloxacina no meio, levando a uma redução percentual de 100% do medicamento e uma mineralização de aproximadamente 55%.

4.5.3 Cálculo da cinética da degradação

De acordo com os resultados experimentais mostrados no gráfico de decaimento exponencial, apresentado na Figura 16, propôs-se estudar a constante de velocidade (k). Neste perfil aplicou-se o logaritmo natural ($\ln$), de modo que as curvas estão associadas a uma cinética de pseudo primeira ordem, conforme a Equação 21 e Figura 16, (MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2016).

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (21)$$

onde “C” é a concentração em mg L⁻¹ da ciprofloxacina em um determinado tempo, “C₀” a concentração inicial da ciprofloxacina em mg L⁻¹, “k” a constante de velocidade e “t” o tempo em minutos.

O coeficiente angular, por sua vez, que representa o k foi calculado segundo a Equação 22 e os valores das constantes de velocidade se encontram na Tabela 6.

$$\ln(C_A/C_{A0}) = -kt \quad (22)$$

Tabela 6: Valores de k calculados para os diferentes sistemas

Sistemas	k (10 ⁻³ min ⁻¹)
Oxidação direta (N ₂)	0,8
H ₂ O ₂	1,0
H ₂ O ₂ /UV	1,3
Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	3,9
Foto-Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV)	4,5
Fotólise direta (UV)	0,3

Fonte: Autoria própria

Observa-se por meio dos valores apresentados que o processo foto-Fenton foi o que apresentou a maior constante de velocidade ($k = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) da degradação do fármaco ao longo do experimento, seguido do processo Fenton ($k = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). É importante salientar, que os valores de ‘k’ para esses dois processos foram calculados somente até 10 minutos de degradação, visto que após esse tempo a mineralização do composto foi praticamente total, chegando a 100%,

logo, tem-se $\ln(C/C_0) = 0$, isso explica a razão de existirem dois pontos na curva de decaimento linear apresentado na Figura 17.

Figura 17: Decaimento linear da concentração da ciprofloxacina pelo tempo

Fonte: Autoria própria

O emprego da fotólise direta (UV) na degradação do fármaco foi a que apresentou o menor valor da cinética de velocidade, $k = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, sendo compatível com a baixa porcentagem final da mineralização da ciprofloxacina (1,0%).

Por fim, para os processos oxidativos, H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, houve um aumento da constante cinética, devido a presença do $\bullet\text{OH}$ no sistema. Os valores das constantes cinética foram muito próximos entre elas, $k = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

4.5.4 Cálculo do consumo energético para a degradação da ciprofloxacina

Um dado de extrema importância associado aos potenciais aplicados nas células eletroquímicas para a degradação de poluentes orgânicos é o consumo energético, que neste trabalho foi calculado a partir da Equação 23.

$$CE = \frac{i \cdot E_{cel} \cdot t}{\Delta COT \cdot 1000} \quad (23)$$

onde: “CE”: consumo energético (kWh kg⁻¹ COT) “i”: corrente (A), “E”: potencial de célula (V), “t” tempo (h) e ΔCOT a diferença de concentração mineralizada (kg).

Os valores encontrados para o consumo energético para cada um dos sistemas de degradação estão apresentados na Tabela 7, onde também são apresentadas as porcentagens de degradação a fim de comparação.

Tabela 7: Porcentagem de degradação e consumo energético para os diferentes sistemas de degradação, em 90 minutos e 360 min*.

Sistemas	Remoção (%)	Mineralização	Consumo Energético (kWh kg ⁻¹ COT)
N ₂	99,3	25,3	7.426,7
UV	91,5	1,0	-
H ₂ O ₂	100	26,0	7.908,2
H ₂ O ₂ /UV	100	28,0	8.694,0
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	100	29,0	7.845,8
H ₂ O ₂ /UV/Fe ²⁺	100	54,8	4.110,0
H ₂ O ₂ /UV/Fe ²⁺ *	100	84,6	9.808,2

(*) Degradação em 6h (360 min)

O valor referente ao consumo energético (C.E.) no ensaio de fotólise direta não está presente na Tabela 7, uma vez que neste ensaio não há aplicação de corrente e o consumo é restringido no gasto energético relacionado à lâmpada UV.

A partir da Figura 18 foi possível analisar os valores do C.E. de cada processo de degradação da ciprofloxacina com a variação do carbono orgânico total (COT) ao longo do tempo para 90 minutos e 360 minutos de experimentos..

O ensaio de degradação N_2 foi o mais vantajoso em relação ao C.E ($7.426,7 \text{ kWh kg}^{-1}\text{COT}$), porém dentre os sistemas aplicados o N_2 foi o que apresentou o menor desempenho em relação a mineralização da molécula, 25,3%. Portanto, o sistema empregando o N_2 não é uma opção viável de degradação da ciprofloxacina. Em contrapartida, o experimento com H_2O_2 apresentou um aumento de 6% do C.E ($7.908,2 \text{ kWh kg}^{-1} \text{ COT}$) em relação ao N_2 e uma taxa de mineralização de 26%, respectivamente. Analisando o acoplamento H_2O_2 /UV, observou-se que o C.E aumentou aproximadamente 9% em relação ao sistema com H_2O_2 , por outro lado a mineralização da molécula do fármaco foi maior com 28%. No entanto, na condição de aplicação de luz UV juntamente com o processo de eletrogeração de H_2O_2 apresentou um cenário mais viável em relação o H_2O_2 .

Figura 18: Consumo de energia (C.E.) e variação de COT em diferentes sistemas de degradação do Cloridrato de Ciprofloxacina® (30 mg L^{-1}) utilizando o EDG como eletrodo de trabalho, em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$ (H_2SO_4).

Fonte: Autoria Própria

Em relação aos processos Fenton e foto-Fenton foi notado que o C.E do sistema H_2O_2 /Fe²⁺ o C.E foi maior ($7.845,8 \text{ kWh kg}^{-1}\text{COT}$) em relação ao sistema H_2O_2 /UV/Fe²⁺ ($4.110,0 \text{ kWh kg}^{-1}\text{COT}$) e a taxa de mineralização foi de aproximadamente 29% a 55%, respectivamente. No entanto, a partir das

comparações realizadas na Tabela 7 e na Figura 18, observou-se que dentre os processos oxidativos avançados utilizados para a degradação da ciprofloxacina, o sistema acoplado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$ foi o que apresentou melhor resultado na taxa de mineralização para o menor consumo energético relacionado.

4.5.5 Degradação exaustiva da ciprofloxacina em HPLC

A partir dos resultados de degradação da ciprofloxacina de tempo total de 90 min, apresentado na Figura 16, investigou-se a degradação exaustiva do composto orgânico em 6 horas (360 minutos) de experimento para o processo foto-Fenton, conforme a Figura 19. Este ensaio teve o intuito de verificar o tempo de degradação total da ciprofloxacina, bem como a porcentagem de remoção de carbono orgânico total obtido.

Figura 19: Taxa de degradação da ciprofloxacina (30 mg L^{-1}) obtida nos processos oxidativos em EDG, na densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} , eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2,5, durante 360 min.

Fonte: Autoria própria

Ao empregar o foto-Fenton no sistema, observou-se que o valor de mineralização da ciprofloxacina após 360 minutos de experimento foi aproximadamente 85% acompanhada de um consumo energético próximo a $10.000 \text{ kWh kg}^{-1} \text{ COT}$, apresentado na Tabela 7. Com esses resultados, nota-se que

comparado com a taxa de mineralização do processo foto-Fenton de tempo final de 90 minutos, o valor alcançado foi menor, aproximadamente 55%, em relação o tempo exaustivo, com isso, pode-se dizer que o aumento do valor da taxa de mineralização para um tempo maior de degradação pode resultar em valores satisfatórios, uma vez que a presença do radical hidroxila está presente ao longo de todo o experimento. Diante desse cenário, uma possível solução para a mineralização total seria o acoplamento com diferentes processos de tratamento, como os processos de tratamento biológicos.

A partir dos resultados de degradação exaustiva da ciprofloxacina para o processo foto-Fenton, estudou-se o decaimento do pico da ciprofloxacina em HPLC e a presença de picos de subprodutos em função do tempo de degradação, conforme Figura 20.

Figura 20: Decaimento da concentração da ciprofloxacina em função do tempo (6h) em solução eletrolizada durante a oxidação eletroquímica (foto-Fenton) em uma célula de eletroquímica para densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} .

Fonte: Autoria própria

Na Figura 20 observa-se que o pico da ciprofloxacina em 4,4 minutos diminui nos primeiros 5 minutos de degradação, chegando à zero em 10 minutos. Apesar da queda brusca do pico nos primeiros minutos de degradação, é possível notar o

aumento dos picos entre 2,0 a 3,3 minutos, possivelmente procedentes de subprodutos de degradação, como analisado e proposto por Ticianelli e Gonzalez (2005). Nota-se também que os picos dos subprodutos formados não aumentam durante a oxidação eletroquímica, o que pode ser explicado devido ao sistema foto-Fenton, reduzindo a matéria orgânica presente e não somente a ciprofloxacina. Com esses resultados, vê-se a necessidade de acoplar os PEOA para degradações de poluentes orgânicos com processos diferentes de oxidação, como processos biológicos, em busca da completa mineralização do fármaco e seus subprodutos de degradação orgânicos.

5 CONCLUSÃO

Os estudos realizados com os eletrodos de difusão gasosa (EDG) com carbono Printex 6L mostraram que a massa catalítica que os compõem apresentaram cenários favoráveis na geração de peróxido de hidrogênio e baixo consumo energético, a melhor condição para trabalho é quando aplicado a uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} . Os resultados obtidos nos três eletrodos (triplicata) na geração de H_2O_2 vs. durante 90 minutos, em 50 mA cm^{-2} , foram próximos, de modo que, os valores médios obtidos de geração de H_2O_2 foi de $741,73 \text{ mg L}^{-1}$ e de consumo energético de $86,4 \text{ kWh kg}^{-1}$.

A partir dos resultados alcançados em um cenário satisfatório na eletrogeração de peróxido de hidrogênio e menor consumo energético obtidos em uma densidade de corrente 50 mA cm^{-2} , foi realizado um experimento exaustivo em triplicata por 6 horas, a fim de estudar o comportamento da eficiência do material eletródico na formação de H_2O_2 . Conclui-se que todos os eletrodos de trabalho estudados geraram elevadas concentrações em até aproximadamente 120 minutos ($774,53 \text{ mg L}^{-1}$, $771,27 \text{ mg L}^{-1}$ e $751,43 \text{ mg L}^{-1}$) e a partir de 250 minutos a eletrogeração de H_2O_2 foi estabilizando e no tempo final em 360 minutos a concentração final de H_2O_2 chegou em $758,21$, $755,04$ e $747,33 \text{ mg L}^{-1}$, variando muito pouco entre eles, este cenário pode ser explicado devido a estabilidade dos EDG.

Os estudos de degradação da ciprofloxacina utilizando PEOA levaram a resultados satisfatórios, sendo que o sistema foto-Fenton foi o que apresentou os melhores resultados para o eletrodo de difusão gasosa (EDG). Neste sistema foram obtidas as melhores relações entre a porcentagem de redução da ciprofloxacina, a mineralização da carga orgânica total, aproximadamente 85%, e o consumo energético aproximadamente $10.000 \text{ kWh kg}^{-1}\text{COT}$ envolvido nas reações de 6 horas.

Portanto, o uso de EDG com carbono Printex 6L pode favorecer a uma maior produção de H_2O_2 e, assim permitindo o seu uso para a oxidação de poluentes presentes em efluentes doméstico e industrial quando lançados no meio ambiente.

Diante deste cenário, a contaminação ambiental por compostos, denominados poluentes emergentes, que são resistentes aos processos de tratamento físicos e químicos, têm ganhado atenção no âmbito científico, uma vez que ao serem lançados nas estações de tratamentos de efluentes (ETE), estes poluentes ainda persistem no sistema de tratamento e seu efeito no meio ambiente ainda é desconhecido. Estes poluentes emergentes são compostos que geralmente não remetem a restrições regulatórias, todavia, são possíveis candidatas a serem incluídas para futuras regulamentações, conforme aos estudos evidenciando seus potenciais efeitos ao meio ambiente e à saúde humana e do monitoramento de sua ocorrência.

REFERÊNCIAS

- ADRIAENSSENS, N., COENEN, S., VERSPORTEN, A., MULLER, A., MINALU, G., FAES, C., *et al.* European Surveillance of Antimicrobial Consumption (ESAC): outpatient quinolone use in Europe (1997–2009). **Journal Antimicrob Chemother**, v. 66, p. 47-56, 2013.
- AGLADZE, G.R., TSURTSUMIA, G.S., JUNG, B.I., KIM, J.S., GORELISHVILI, G. Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, n. 3, p. 375-383, 2007.
- ALVARES, A. B. C.; DIAPER, C.; PARSONS, S. A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewater – Review. **Environmental Technology**, v. 22, p. 409-427, 2001.
- ALVAREZ, G.; PLETCHER, D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: the removal of phenols and related compounds from aqueous effluents. **Electrochim. Acta**, v. 44(14), p. 2483–92, 1999.
- ANASTASIJEVIC, N. A.; VESOVIC, V.; ADZIC, R. R. Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the rotating ring-disk electrode: Part I. Theory. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 229, e. 1-2, p. 305-316, 1987.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/>> Acesso em: julho de 2018.
- ANDREOZZI, R.; CANTERINO, M.; MAROTTA, R.; PAXÉUS, N. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. **Journal of Hazardous Material**, v. 122, p. 243-250, 2005.
- ANDREOZZI, R., RAFFAELE, M., NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, p. 1319-1330, 2003.
- APPELBAUM, P.C.; HUNTER, P.A. The fluoroquinolone antibacterials: past, present and future perspectives. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v.16, p.5-15, 2000
- ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SOUZA, R. F. B. D.; RASCIO, D. C.; SILVA, J. C. M.; CALEGAOR, M. C. A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports. **Carbon**, v. 49, p. 1842-2851, 2011.
- BALCIOGLU, I.A., OTKER, M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes, **Chemosphere**, v. 50, p. 85–95, 2003.

BAO, D.; RAMUS, S.; CONTRERAS, A.; UPADHYAYULA, S.; VASQUEZ, J. M.; BERAN, G.; VULLEV, V. I. Electrochemical reduction of quinones: interfacial experiment and theory for defining effective radii of redox moieties. **Journal of Physical Chemistry B.**, v. 114, p. 14467-14479, 2010.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**: fundamentals and applications. 2 ed. New York, p718, 2001

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

BARRERA-DÍAZ, C; CAÑIZARES, P; FERNÁNDEZ F.J.; NATIVIDAD, R.; RODRIGO, M.A. Electrochemical advanced oxidation process: an overview of the current applications to actual industrial effluents. **Journal of the Mexican Chemical Society**. v. 58, n. 3. p. 256-275, 2014

BARROS, W. R. P. Degradação eletroquímica dos corantes alimetícios amaranth e tartrazina utilizando H_2O_2 eletrogerado *in situ* em eletrodo de difusão gasosa (EDG) modificado com ftalocianina de cobalto (II) e cobre (II). **Tese (Doutorado)**. Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos – SP. 2014.

BARROS, W.R.P.; FRANCO, P.C.; STETER, J.R.; ROCHA, R.S.; LANZA, M.R.V. Electro-Fenton degradation of the food dye amaranth using a gas diffusion electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine. *Journal of the electroanalytical Chemistry*. v. 723, p. 46-53, 2014.

BARROS, W. R. P., REIS, R. M.; ROCHA, R. S., LANZA, M. R. V. Electrogenation of hydrogen peroxide in acidic medium using gas diffusion electrodes modified with cobalt (II) phthalocyanine. **Electrochimica Acta**. v. 104, p. 12-18, 2013.

BATT, A. L.; KIM, S.; AGA, D. S.; Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations. **Chemosphere**. v. 68, p. 428, 2007.

BATT, A. L.; KIM, S.; AGA, D. S. Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations. **Chemosphere**. p. 428. 2007.

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, , p. 125-130, 2009.

BILLA, M. D; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BOTTONI, P., CAROLI, S., CARACCIOLO, A.B. (2010) Pharmaceuticals as priority water contaminants. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 92, n. 3, p. 549-565.

BOUKI, C., VENIERI, D., DIAMADOPOULOS, E. Detection and fate of antibiotic resistant bacteria in wastewater treatment plants: a review. **Ecotoxicol Environ. Saf.** v. 91, p. 1-9, 2013.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, vol. 1, n. 3, p. 36–47, 2012.

BROWN, K. D.; KULIS, J.; THOMSON, B.; CHAPMAN, T. H.; MAWHINNEY, D. B. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science Total Environmental*. p. 772, 2006.

CASTIGLIONI, S.; BACAGNATI, R.; FANELLI, R.; POMATI, F.; CALAMARI, D.; ZUCCATO, E. Removal of Pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 357-363, 2006.

CARBALLA, M.; FINK, G.; OMIL, F.; LEMA, J.M.; TERNES, T. Determination of the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. **Water Research**, v. 42, n. 1-2, p. 287-295, 2008.

CHA, J .M., YANG, S., CARLSON, K. H. Trace determination of -lactam antibiotics in surface water and urban wastewater using liquid chromatography combined with electrospray tandem mass spectrometry, **J. Chromatogr. A**. v. 115, p. 46–57, 2006.

CHANG, X.; MEYER, M. T.; LIU, X.; ZHAO, Q.; CHEN, H.; CHEN, J.; QIU, Z.; YANG, L.; CAO, J.; SHU, W. Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China. **Environmental Pollutant**. p. 1444-50. 2010.

CLOUZOT, L.; MARROT, B.; DOUMENQ, P.; ROCHE, N. 17a-Ethinylestradiol: an endocrine disrupter of great concern. Analytical methods and removal processes applied to water purification. A review. **Environmental Progress**, v. 27, n. 3, p. 383-396. 2008.

DIAS, R.V.A. Avaliação da ocorrência de microcontaminantes emergentes em sistemas de abastecimento de água e da atividade estrogênica do estinilestradiol. 158p. **Dissertação** (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2014

DOORSLAER, X.V., DEWULF, J., LANGENHOVE, H.V., DEMEESTERE, K. Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants. **Science of The Total Environment**. v. 500-501, p. 250-269, 2014.

DORIVAL-GARCÍA, N.; ZAFRA-GOMÉZ, A.; CANTARETO, S.; NAVALÓN A.; VILCHEZ J.L. Simultaneous determination of 13 quinolone antibiotic derivatives in wastewater samples using solid-phase extraction and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Microchemical Journal**. p. 323-333, 2013.

DONG, J.; TAE-JIN; P; SON-KI. Effect of surface oxygen groups of carbon supports on the characteristics of Pd/C catalysts. **Carbon**. v. 31(3), 427–35, 1993.

DUONG, H. A.; PHAM, A. N. H.; NGUYEN, H. T.; HOANG, T. T.; PHAM, H. V.; PHAM, V. C.; BERG, M.; GIGER, W.; ALDER, A. C. Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam. **Chemosphere**.v.72, p. 968. 2008.

EVANS, J. F., KUWANA, T. **Anal. Chem.** v.51, p.358, 1979.

FAGAN, D.T., HU, I., KUWANA, T. Vacuum heat-treatment for activation of glassy carbon electrodes, **Analytical Chemistry**, v. 57, p. 2759, 1985.

FINK, L., DROR, I., BERKOWITZ, B. Enrofloxacin oxidative degradation facilities by metal oxide nanoparticles. **Chemosphere**, v.86, p.144-149, 2012.

FORTI, J. C.; NUNES, J. A.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Azobenzene-modified oxygen-fed graphite/PTFE electrodes for hydrogen peroxide synthesis. **J. Appl. Electrochem.** v. 37, p. 527-532, 2007.

FORTI J. C.; ROCHA R. S.; LANZA M. R. V.; BERTAZZOLI, R., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 60, p. 63, 1997.

FORTI, J. C., VENÂNCIO, C. E., LANZA, M. R. V., BERTAZZOLI, R. Effects of the modification of gas diffusion electrodes by organic redox catalysts for hydrogen peroxide electrosynthesis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 19, n. 4, p. 643-650, 2008.

FRADE, V. M. F., DIAS, M., TEIXEIRA, A. C. S. C., PALMA, M. S. A. Environmental contamination by fluoroquinolones, v. 50, p. 41-51, 2014.

GARCÍA-GALÁN, M. J.; FRÖMEL, T.; MÜLLER, J.; PESCHKA, M.; KNEPPER, T.; DÍAZ-CRUZ, S.; BARCELÓ, D. Biodegradation studies of N4-acetylsulfapyridine and N4-acetylsulfamethazine in environmental water by applying mass spectrometry techniques. **Anal. Bioanal. Chem.** 402 (9), p.2885–2896, 2012.

GARTEN, V. A., WEISS, P. E, **Rev. Pure Appl. Chem.** v. 7, p. 69, 1957.

GAZENKO, O., HUGUENOT, D., VAN HULLEBUSCH, E.D., OTURAN M.A, ESPOSITO, G. Electrochemical advanced oxidation and biological process for wastewater treatment: a review of the combined approaches. **Eviron Sci Pollut Res.** v. 21, p: 8493-8524, 2014.

GE, L., CHEN, J., WEIL, X., ZHANG, S., QIAO, X., CAI, X., XIE, Q. Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents. **Environ. Sci. Technol.**, v .44, p. 2400-2405, 2010.

GEISSEN, V., MOL, H., LUMPP, E., UMLAUF, G., NADAL, M., VAN DER PLOEG, M., RITSEMA, C. J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3(1), p.57–65, 2015.

GERHARTZ, W.; **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**; V. A8; 5a Ed.; VCH Pub.; Cyano Compounds, Inorganic; p. 159-190; 1987

GHISELLI, G. & JARDIM, W.F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695-706. 2006.

GOERINGER, S; TACCONI, N.R.; CHENTHAMARAKSHAN, C.R; Redox characterization of furnace carbon black surfaces. **Carbon.** v. 39(4), p. 515–22, 2001.

GOLET, E.M.; XIFRA, I.; SIEGRIST, H.; ALDER, A.C.; GIGER, W.Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. **Environmental Science Technology**, v. 37, p. 3243-3249, 2003.

GOLET, E.M.; ALDER, A.C.; HARTMANN, A.; TERNES, T.A.; GIGER, W. Trace determination of Fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detector. **Analytical Chemistry**. v.73, p. 3632-3638, 2001.

GRAVE, K., GREKO C., KVAALE M.K, TORREN-EDO, J., MACKAY, D., MULLER, A., *et al.* Sales of veterinary antibacterial agents in nine European countries during 2005–09: trends and patterns. **J. Antimicrob Chemother**, v. 67, p. 3001-3008, 2012.

GUIN, P. S.; DAS, S. MANDAL, P. C.Electrochemical reduction of quinones in diferente media. **International Journal of Electrochemistry**. 2011.

GUIMARÃES, D.O., MOMESSO, L.S., PUPO, M.T. Antibióticos: Impotância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**. v. 33. p. 66-679, 2010.

GURATH, M; KURETZK, T; BOEHM, H.P.; OKLOPKOVA, L.B.; Palladium catalysts on activated carbon supports: influence of reduction temperature, origin of the

support and pretreatments of the carbon surface. **Carbon**. v. 38(8), p. 1241–55, 2000.

GYENGE, E. L., OLOMAN, C.W. Electrosynthesis of hydrogen peroxide in acid solutions by mediated oxygen reduction in a three-phase (aqueous/organic/gaseous) system Part I: Emulsion structure, electrode kinetics and batch electrolysis. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 33 p. 655-663, 2003.

HALLING-SØRENSEN, B.; LÜTZHOFT, H.C.H.; ANDERSEN, H.R.; INGERSLEV, F. Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and Ciprofloxacin. **J Antimicrob Chemother** v.46, p.53-58, 2000.

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. 8, p. 146, 1999.

HARRIS D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed. Ed. LTC: Rio de Janeiro, 2001.

HICKS, L.A.; BARTOCES, M.G.; ROBERTS, R.M.; SUDA, K.J.; HUNKLER, R.J.; JUNIOR, T.H.T.; SCHRAG, S.J. US Outpatient Antibiotic Prescribing Variation According to Geography, Patient Population, and Provider Specialty in 2011. **Clinical Infectious Diseases**. p.1308–1316, 2015.

IJUKIC, B.S., BANKS, C.E., MENTUSY, S, COMPTON, R.G. Modification of carbon electrodes for oxygen reduction and hydrogen peroxide formation: the search for stable and efficient sonoelectrocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 6, n. 5, p. 992-997, 2004.

JACOB, R.S.; SANTOS, L.V.S.; SOUZA, A.F.R.; LANGE, L.C. A toxicity assessment of 30 pharmaceuticals using *Aliivibrio fischeri*: a comparison of the acute effects of different formulations. **Environmental Technology**, v. 37, p. 2760-2767, 2016.

JARDIM, W.F.; MONTAGNER, C.C.; PESCARA, I.C.; UMBUZEIROB, G.A.; BERGAMASCO, A.M.D.D.; ELDRIDGE, M.L.; SODRÉ, F.F. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. **Separation and Purification Technology**, v. 84, p. 3-8.2012.

JOSS, A.; ZABCZYNSKI, S.; GÖBEL, A.; HOFFMANN, B.; LÖFFLER, D.; MCARDELL, C.S.; TERNES, T.A.; THOMSEN, A.; SIEGRIST, H. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. **Water Research**, v. 40, n. 8, p. 1686-1696. 2006.

JIA, A.; WAN, Y.; XIAO, Y.; HU, J. Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant. **Water Research**. v. 46, p. 387, 2012.

KARCI, A.; BALCIOGLU, I. A. Investigation of the tetracycline, sulfonamide, and fluoroquinolone antimicrobial compounds in animal manure and agricultural soils in Turkey. **Science Total Environment**. v. 407, p. 4652. 2009.

KARTHIKEYAN, K. G.; MEYER, M. T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. **Science Total Environmental**. p. 196. 2006.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**. v. 35, p: 402 – 417, 2009.

KOLPIN, D.W.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; THURMAN, E.M.; ZAUGG, S.D.; BARBER, L.B.; BUXTON, H.T. Pharmaceuticals hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environment Science Technology**, v. 36, p. 1202-1211, 2002.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – a review – Part II. **Chemosphere**, v.75, p.435-441, 2009b.

LAACK, T.L.; DURJAVA, M.; STRUIJS, J.; HERMENS, J.L.M. Solid phase dosing and sampling technique to determine partition coefficients of hydrophobic chemicals in complex matrixes. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 10, p. 3736-3742. 2005.

LEGRINI, O., OLIVEIROS, E., BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**. v. 93, n. 92, p. 671-698, 1993.

LIMA, D.R.S, TONUCCI, M.C., LIBÂNIO, M., AQUINO, S.F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção
Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in Brazilian waters: occurrence and removal techniques. **Eng Sanit Ambient**. v.22 n.6, p. 1043-1054. 2017.

LINDBERG, R. H; OLOFSSON, U.; RENDAHL, P.; JOHANSSON, M. I.; TYSKLIND, M.; ANDERSSON, B. A. V. Behavior of Fluoroquinolones and Trimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge. **Environmental Science Technology**, v. 40, n. 3, p.1042-1048, 2006.

LOCATELLI, M.A.F, SODRE, F.F., JARDIM, W.F. Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, n.3, p. 385-393. 2011.

LUO, Y., GUO, W., NGO, H. H., NGHIEM, L. D., HAI, F. I., ZHANG, J., LIANG, S., WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**. p. 619–641, 2014.

MARTINEZ-HUITLE, BRILLAS, E. Descontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.87, p. 105-145, 2009.

MARTINEZ-HUITLE, C. A., FERRO, S. Eletrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect process. **Chemical Society Reviews**, v. 35 p. 1324-1340, 2006.

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.

MOHAPATRA, D. P., BRAR, S. K., TYAGI, R. D., PICARD, P., SURAMPALLI, R. Y. Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. **Science of the Total Environment**, p. 58–75, 2014.

MONTAGNER, C.C., VIDAL, C., ACAYABA, R.D., Contaminantes emergente em matrizes aquáticas, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, vol. 40, p. 1094-1110, 2017.

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

MOREIRA, D.S.; AQUINO, S.F.; AFONSO, R.J.C.F.; SANTOS, E.P.P.C.; PÁDUA, V.L. Occurrence of endocrine disrupting compounds in water sources of Belo Horizonte Metropolitan Area, Brazil. **Environmental Technology**, v. 30, n. 10, p. 1041-1049. 2009.

MOREIRA, J.; LIMA, V.B.; GOULART, L.A.; LANZA, M.R.V., Eletrosynthesis of hydrogen peroxide using modified gas diffusion electrodes (MGDE) for environmental applications: Quinones and azo compounds employed as redox modifiers. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 248, p. 95-107, 2019.

MOREIRA, J. Eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em eletrodos de difusão gasosa (EDG) modificados com quinonas (metil-p-benzoquinona, antraquinona-2-ácido carboxílico e ácido antraflávic) e azocomposto (Sudan Red 7B). **Tese (Doutorado)**. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP. 2018.

MOWERY, H. R., LOGANATHAN, B. G. Persistent organic compounds in wastewater: Azithromycin and urobilin concentrations in wastewater treatment plant samples from Murray, Kentucky, USA, Final Paper, Department of Chemistry and Center for Reservoir Research, Murray State University, Murray, KY, p. 1– 4., 2008.

MUNA, S., Y., OTURAN, N., EL KACEMI, K., EL KARBANE, M., ARAVINDAKUMAR, C. T., OTURAN, M. A. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products. **Chemosphere**, v. 117, p. 447–454, 2014.

MURUGANANDHAM, M., SWAMINATHAN, M. TiO₂-UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1–3, p. 78–86, 2006.

NAGAOKA, T., SAKAI, T., OGURA, K., YOSHINO, T., **Anal. Chem.** v. 58, p.1953, 1986.

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

OLDENKAMP, R., HUIJBREGTS, M. A. J., HOLLANDER, A., RAGAS, A. M. J. Environmental impact assessment of pharmaceutical prescriptions: Does location matter? **Chemosphere**, 2014.

OSENGA, W. Antibiotics in the environment, **UWT J. Environ.** v. 2, p. 1–12, 2004.

OTERO, J. L., MESTORINO, N., ERRECALDE, J. O. Enrofloxacin: una fluoroquinolona de uso exclusivo en veterinaria – Parte I: Química, mecanismo de acción, actividad antimicrobiana y resistencia bacteriana. **Analecta Vet.**, v. 21, p.31-41, 2001.

PANIZZA, M. Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants. **Electrochemistry for the environment**. p. 25-54. New York, NY, 2010.

PAZ, E.; PINHEIRO, V.; AVEIRO, L.; SOUZA, F.; LANZA, M.; SANTOS, M. Hydrogen Peroxide Electrogenation by Gas Diffusion Electrode Modified With Tungsten Oxide Nanoparticles for Degradation of Orange II and Sunset Yellow FCF Azo Dyes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, p. 1964-1975, 2019.

PENG, X., TAN J., TANG, C., YU, Y. WANG, Z. Multiresidue determination of fluoroquinolone, sulfonamide, trimethoprim, and chloramphenicol antibiotics in urban waters in China, **Environ. Toxicol. Chem.** v. 27, p. 73–79, 2008.

PETROVIC, M.; RADJENOVIC, J.; BARCELO, D. Advanced oxidation process (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment. Elimination of pharmaceuticals. **Holistic Approach to Environment 1**, v.2, p.63-74, 2011.

PORTARIA Nº 2.914, de 12 de dezembro de 2012. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/uploads/file/asabesp_doctos/PortariaMS29141212201

1.pdf> Acesso em: junho de 2019. Revogada pela Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017.

QIANG, Z., CHANG, J., HUANG, C. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. **Water Research**. v. 36, n. 1, p. 85-94, 2002.

QUARESMA, A.V., Monitoramento de microcontaminantes orgânicos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massa e elementos inorgânicos por fluorescência de raios-X por reflexão total nas águas da bacia do Rio Doce. 186p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária) Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2014.

RAIMUNDO, C.C.M. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia. 108p. **Dissertação** (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2007.

RIZZO, L., MANAIA, C., MERLIN, C., SCHWARTZ, T., DAGOT, C., Ploy, M. C., *et al.* Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: a review. **Sci Total Environ**, v. 447, p. 345-360. 2013.

ROBINSON, T., McMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**. v. 77, p. 247-255, 2001.

ROCHA R. S.; BEATI, A. A. G. F.; OLIVEIRA J. G; LANZA M. R. V. **Química Nova**, v. 32, p. 354-358, 2009.

ROCHA, R. S.; SILVA, F. L.; VALIM, R. B.; BARROS, W. R. P.; STETER, J. R.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Effect of Fe²⁺ on degradation of the pesticide profenofos by electrogenerated H₂O₂. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 783, p. 100-105, 2016.

ROCHA, R.S., REIS, R.M., BEATI, A.G.F, LANZA, M.R.V, PILAR, M.D., SOTOMAYOR, M.D.P.T., BERTAZZOLI, R. Desenvolvimento e avaliação de eletrodos de difusão gasosa (EDG) para geração de H₂O₂ in situ e sua aplicação na degradação do corante reativo azul 19. **Química Nova**. v. 35, n. 10, p. 1961-1966, 2012.

RODRIGUES, K.L.T. Desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação simultânea de microcontaminantes emergentes em águas superficiais por cromatografia líquida acoplada à espectroscopia de massas. 156p. **Dissertação** (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2012.

ROMÁN-MATÍNEZ, M. C.; CAZORLA-AMARÓS, C.; LINARES-SOLANO, A. Metal-support interaction in Pt/C catalysts. Influence of the support surface chemistry and the metal precursor. **Carbon**, v. 33(1), 3–13, 1995.

ROSENDAHL, I., SIEMENS, J., KINDLER, R., GROENEWEG, J., ZIMMERMANN, J., CZERWINSKI, S., *et al.* Persistence of the fluoroquinolone antibiotic difloxacin in soil and lacking effects on nitrogen turnover. **Journal Environ Qual**, v. 41, p. 1275-1283, 2012.

SALVADOR, T., MARCOLINO, L.H., ZAMORA, P.P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton, e eletro-Fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 932-938, 2012.

SANSON, A.L., Estudo da extração e desenvolvimento de metodologia para determinação simultânea de microcontaminantes orgânicos em água superficial por GC-MS e métodos quimiométricos. 137 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2012.

SILVA, F.; SAEZ, C.; LANZA, M.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. The Role of Mediated Oxidation on the Electro-irradiated Treatment of Amoxicillin and Ampicillin Polluted Wastewater. **Catalysts**, v. 9, p. 9, 2019.

SKOOG, D. A., WEST, D. M. W., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R., **Fundamentos de química analítica**. 1ª ed. Editora Cengage Learning, p. 1070., 2014.

SODRÉ, F.F.; LOCATELLI, M.A.F.; JARDIM, W. F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 206, n. 1, p. 57-67. 2010a.

SODRÉ, F.F.; MONTAGNER, C.C.; LOCATELLI, M.A.F.; JARDIM, W.F. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 2, p. 187-196. 2007.

SOUZA, M. V. N., ALMEIDA, M. V., SILVA, A. D., COURI, M. R. C. Ciprofloxacin, an important fluoroquinolone against anthrax. **Rev. Bras. Farm.** v. 85, n. 1, p. 13-18, 2004.

SOUZA, R.R, MARTINS, E.A.J, OTOMO, J., FURUSAWA, H.A., PIRES, M.A.F., Determinação de plastificantes em água potável utilizando cromatografia gasosa e espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 35, n. 37, p. 1453-1458.2012.

SILVA, F.L. Estudo da degradação do trimetoprim e do sulfametoxazol utilizando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) eletrogerado por eletrodos de difusão gasosa (EDG).

Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2012.

STASINAKIS, A.S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – a mini review. **Global NEST Journal.** v. 10. p. 376-385, 2008.

STUMPF, M, TERNES, T.A., WILKEN, R.-D, RODRIGUES, S.V., BAUMANN, W. Polar drug in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of the Total Environment.** v. 225, n.1-2, p. 135-141, 1999.

TAMMEVESKI, K., KONTTURI, K., NICHOLS, R.J, POTTER, R., SCHIFFRIN, D.J, J. **Electroanal. Chem.** v. 515, p.101, 2001.

TAMTAM, F.; VAN OORT, F.; LE BOT, B.; DINH, T.; MOMPÉLAT, S.; CHEVREUIL, M.; LAMY, I.; THIRY, M. Assessing the fate of antibiotic contaminants in metal contaminated soils four years after cessation of long-term waste water irrigation. **Science Total Environment.** v. 409, p. 540, 2011.

TANG, S.; SUN, G.; QI, J.; GUO, J.; XIN, Q. Review of new carbon materials as catalyst supports in direct alcohol fuel cells. **Chin. J. Catal.** v. 31(1), 12–7, 2010.

TEIXEIRA, C.P.A.B., JARDIM, W.F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. Disponível em: <http://lqa.igmm.unicamp.br/cadernos/cadernos3.pdf>. Acesso em: 30 de maio de 2018.

TERNES, T., GIGER, W.; JOSS, A. Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management. **IWA Publishing**, London, 15-45, 2006.

TIAN, J., OLAJUYIN, A. M., MU, T., YANG, M., XING, J. Efficient degradation of rhodamine B using modified graphite felt gas diffusion electrode by electro-Fenton process. **Environment Science Pollutant**, v. 23, p. 11574-11583. 2016

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova.** V. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; **Eletroquímica**, 2a ed., São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005

VAIK, K., SARAPUU, A., TAMMEVESKI, K., MIRKHALAF, F., SCHIFFRIN, D. J., J. **Electroanal. Chem.** v. 564, p. 159, 2004.

VAIK, K., SCHIFFRIN, D. J., TAMMEVESKI, D. J. **Electrochem. Commun.** v. 6, p.1, 2004.

VALIM, R.B.; REIS, R. M., CASTRO, P. S.; LIMA, A. S., ROCHA, R. S., BERTOTTI, M., LANZA, M. R.V. Electrogenation of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes modified with tert-butyl-anthraquinone on carbon black support. **Carbon**. v. 61, p. 236-244, 2013.

VASCONCELOS, T. G. Antimicrobial ciprofloxacina em efluente hospitalar: exposição ambiental, avaliação de risco e degradação através de processos avançados de oxidação. Santa Maria, **Tese de Doutorado**, Faculdade de Ciências Exata e Natural, Universidade Federal de Santa Maria, p. 70, 2006.

VERLICCHI, P., GALLETTI, A., PETROVI, M., BARCELÓ, D. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. **Journal of Hydrology**. v. 389. p. 416-428. 2010.

VIELSTICH, W., Fuel Cells – Modern Processes for the Electrochemical Production of Energy; **Verlag Chem.**, 501 p. 1970.

VIENO, N. M.; HÄRKKI, H.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant. **Environment Science Technol.** v. 41, p. 5077, 2007.

WENDT, H., **Electrochimica Acta**,v.39, p. 1749, 1994.

YEAGER, E. Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochimica Acta**. v. 29, n.11, p. 1527-1537, 1984.

YU, F., ZHOU, M., YU, X. Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H₂O₂ electro-generation without external aeration. **Electrochimica Acta**. v. 163, p. 182–189. 2015.

ZAREI, M., SALARI, D., NIAEI, A., KHATAEE. Peroxi-coagulation degradation of C.I. Basic Yellow 2 based on carbon-PTFE and carbon nanotube-PTFE electrodes as cathode. **Electrochimica Acta**. v. 54, p.6651–6660. 2009

ZHANG, Z.W., TYRK, D., YEARGER, E., in: Sarangapani, S. A., Schumm, B. (Eds.), Proceedings of the Workshop on the Electrochemistry of Carbon The Electrochemical Society, Pennington, NJ. p. 158, 1984.