

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**  
**GRUPO DE ELETROQUÍMICA INTERFACIAL**

**Degradação eletroquímica de tetraciclina em meio  
alcoólico usando ADE-Cl<sub>2</sub>**

Isabela Fiori de Araujo

**Exemplar revisado**

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

São Carlos – SP

2022

**Isabela Fiori de Araujo**

**Degradação eletroquímica de tetraciclina em meio  
alcoólico usando ADE-Cl<sub>2</sub>**

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química de São Carlos da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título de Mestra  
em Ciências.

Área de concentração: Físico-química.

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos – SP

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

**Assinatura:** *Isabela Fiori*

**Data:** 20/10/2022

*Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC*

Araújo, Isabela Fiori de

Degradação eletroquímica de tetraciclina em meio alcoólico usando ADE-Cl<sub>2</sub> / Isabela Fiori de Araújo. — São Carlos, 2022.

67 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2022.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

1. Degradação eletroquímica. 2. Poluentes emergentes. 3. Tetraciclina. 4. Etanol. 5. Formação de radicais. I. Título.

*Wilneide do C. Marchi Maiorano - CRB: 3978/8*



Nome: Isabela Fiori de Araujo

Título: Degradação eletroquímica de tetraciclina em meio alcoólico usando ADE-Cl<sub>2</sub>.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestra em Ciências.

Aprovado em: 14 / 09 / 2022

#### **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo.

Instituição: Universidade de São Paulo.

Julgamento: aprovada.

Prof. Dra. Maria Olímpia de Oliveira Rezende.

Instituição: Universidade de São Paulo.

Julgamento: aprovada.

Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer-Malpass.

Instituição: Universidade Federal do Triângulo Mineiro.

Julgamento: aprovada.

*“Dedico este trabalho aos meus pais e irmão que sempre me incentivaram a correr atrás dos meus sonhos, e que mesmo nos meus momentos de cansaço acreditaram no meu potencial e me motivaram a não desistir”.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo, por confiar em mim e no meu trabalho, por toda ajuda, orientação, paciência e carinho durante este período, e principalmente por contribuir com o meu crescimento como pessoa e pesquisadora.

Aos meus pais, Rosane e Adelaíde, que nunca mediram esforços para me ajudar e sempre me apoiaram em cada escolha, acreditando mais que eu mesma na minha capacidade.

Ao meu irmão Caio, que sempre me acalmou em momentos de ansiedade com palavras sensatas e encorajadoras.

Aos meus avós, Bento e Célia, que se enchem de orgulho ao dizer que possuem uma neta cientista. Obrigada por cada oração, carinho, apoio e lições de vida.

Um agradecimento especial a Dawany Dionísio, pela ajuda e suporte no laboratório, pelos ensinamentos e discussões científicas, pela paciência, e acima de tudo por ter se tornado uma amiga.

Aos meus amigos, pelo carinho e palavras motivacionais que em muito me ajudaram nesse processo.

A todos os alunos do Grupo de Eletroquímica Interfacial, que em muitas ocasiões não hesitaram em me ajudar.

Ao Prof. Dr. Daniel Rodrigues Cardoso por permitir a utilização do EPR em seu laboratório e ao Antônio Roveda e Jennifer Chauca pela ajuda com a utilização do equipamento e montagem do sistema experimental.

Ao Prof. Eduardo de Azevedo Bessa e Prof. Dr. Paulo Olivi pelas correções e discussões apontadas na minha qualificação, no qual me permitiram melhorar aspectos importantes para a continuação desta pesquisa.

A Profa. Dra. Carla Cavalheiro, pela ajuda com os gráficos de cinética.

Ao Programa de Pós-Graduação, o setor de convênios e todos os funcionários do IQSC – USP que foram essenciais em algum momento.

E à CAPES, pela bolsa concedida para realização desta pesquisa.

*“Toda coragem precisa de um medo para existir.  
Uma estranha dependência complicada de sentir.  
A coragem de levantar vem do medo de cair.  
Use sempre a coragem para se fortalecer,  
e quando o medo surgir não precisa se esconder.  
Faça que seu próprio medo tenha medo de você”.*

**Bráulio Bessa**

## RESUMO

FIORI, Isabela. **Degradação eletroquímica de tetraciclina em meio alcoólico usando ADE-Cl<sub>2</sub>**. 2022, 66 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2022.

Baixas concentrações de poluentes em ambientes aquáticos são difíceis de detectar e isso tende a limitar a eficiência dos processos de tratamento eletroquímico. Uma estratégia que pode ser utilizada para contornar essa limitação envolve a pré-concentração do poluente através de métodos de adsorção/dessorção com materiais adsorventes. O processo de regeneração do adsorvente é realizado por dessorção com o auxílio de solventes orgânicos específicos que precisam ser posteriormente purificados para eliminar o contaminante removido em altas concentrações. Uma maneira de purificar o solvente é oxidando eletroquimicamente o contaminante, assim, é necessário compreender os processos que envolvem a oxidação de poluentes em meio de solvente orgânico. Recentemente foi publicado um estudo que utilizou metanol como solvente orgânico para avaliar a viabilidade da estratégia de pré-concentração e sua eficiência sob diferentes sistemas eletroquímicos. Com base nisto e considerando a toxicidade do metanol, este trabalho buscou avaliar o uso do etanol como solvente alternativo para a degradação de poluentes. Desta forma, foram realizadas análises minuciosas para avaliar a eletro oxidação de Tetraciclina (TC) utilizando ânodo do tipo ADE-Cl<sub>2</sub> em solução de etanol-água. Os efeitos da quantidade de água presente na mistura, pH e densidade de corrente também foram avaliados. A degradação da TC em meios de metanol-água e etanol-água resultou em taxas de remoção muito próximas, equivalentes a 95% e 90% em apenas 15 minutos de eletrólise a 10 mA cm<sup>-2</sup>. Para as degradações de TC em meio de etanol-água o aumento da densidade de corrente (de 10 para 25 mA cm<sup>-2</sup>) e da quantidade de água (de 10% para 20%) não resultou em mudanças significativas na eficiência das remoções. A análise da variação de pH mostrou que a melhor eficiência de remoção foi obtida para a degradação em pH neutro (com 90% de remoção), o que na verdade está relacionado à estrutura molecular da TC. Através da análise por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foi possível identificar a formação dos radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), hidroxietil ( $\text{CH}_3\bullet\text{CHOH}$ ) e etoxi ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet$ ) que contribuíram efetivamente para a oxidação do poluente.

**Palavras-chave:** degradação eletroquímica; tetraciclina; etanol; formação de radicais.

## ABSTRACT

FIORI, Isabela. **Electrochemical degradation of tetracycline in alcoholic medium using DSA-Cl<sub>2</sub>**. 2022, 66 p. Dissertation (Master degree in physical chemistry) – São Carlos Chemistry Institute, University of São Paulo, São Carlos – SP, 2022.

Low concentrations of pollutants in aquatic environments are difficult to detect, and this tends to limit the efficiency of electrochemical treatment processes. A good strategy that can be used to circumvent this limitation involves the pre-concentration of the pollutant through adsorption/desorption methods using adsorbents materials. The adsorbent regeneration process can be carried out by desorption with the aid of specific solvents which need to be subsequently purified so as to eliminate the contaminants removed in high concentrations. One way to purify the solvents is by electrochemically oxidizing the contaminants; thus, gaining a comprehensive understanding of the processes involving the oxidation of pollutants in organic solvents becomes essentially important. Studies reported recently have used methanol as organic solvent to evaluate the feasibility of this pre-concentration strategy and its efficiency under different electrochemical systems. With that in mind and considering the toxicity of methanol, this work sought to evaluate the use of ethanol as an alternative solvent for pollutants degradation. To this end, thorough analyses were performed in order to evaluate tetracycline (TC) electro-oxidation using DSA-Cl<sub>2</sub> anode in ethanol-water solutions. The effects of amount of water present in the mixture, pH and current density were also evaluated. TC degradation in methanol-water and ethanol-water media resulted in 95% and 90% removal rates after 15 min of electrolysis at 10 mA cm<sup>-2</sup> – the removal rates were very close. In ethanol solutions, the increase in current densities (from 10 to 25 mA cm<sup>-2</sup>) and of amount water (from 10% to 20) did not lead to significant changes in removal efficiency. The analysis of pH variation showed that the best removal efficiencies were obtained at neutral pH (with 90% removal), which is related to the molecular structure of TC. Through the application of electron paramagnetic analysis (EPR), we were able to observe the formation of hydroxyethyl (CH<sub>3</sub>•CHOH), hydroxyl (•OH) and ethoxy (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O•) radicals, which contributed effectively toward the pollutant oxidation.

**Keywords:** electrochemical degradation; tetracycline; ethanol; radical formation.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Vias de contaminação ambiental a partir da produção e aplicação de fármacos. Fonte: Adaptado de Billa e Dezotti<sup>8</sup>. .....18
- Figura 2:** Formação das espécies oxidantes de cloro durante eletrólise utilizando ADE-Cl<sub>2</sub>. Fonte: Autoria própria. ....24
- Figura 3:** Reação de captura de radicais orgânicos com DMPO. Fonte: Autoria própria. ....27
- Figura 4:** Interações magnéticas que ocorrem na RPE: a) acoplamento hiperfino; b) acoplamento super-hiperfino; c) interação spin-spin. Fonte: Duin<sup>57</sup>. ....27
- Figura 5:** Diferentes exemplos de interações hiperfinas. Fonte: Duin<sup>57</sup>. ....28
- Figura 6:** Representação do sistema eletroquímico utilizado nas degradações de tetraciclina. (1) reator de ADE-Cl<sub>2</sub>, (2) reservatório, (3) bomba peristáltica e (4) potenciostato. Fonte: Autoria própria. ....34
- Figura 7:** Espectro de absorção na região do UV-Vis de TC (100 mg L<sup>-1</sup>) em mistura de etanol-água (85:15% v:v). Fonte: Autoria própria. ....38
- Figura 8:** Espectros de absorção na região do UV-Vis da TC (100 mg L<sup>-1</sup>) em etanol-água (85:15% v:v) e NaCl mol L<sup>-1</sup> obtidos após 2 horas de eletrólise usando ADE-Cl<sub>2</sub> e  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ . (1) 0 min, (2) 2.5 min, (3) 5 min, (4) 15 min, (5) 120 min. ....39
- Figura 9:** Remoção de TC (100 mg L<sup>-1</sup>) em solução aquosa usando ADE-Cl<sub>2</sub> e NaCl 0.04 mol L<sup>-1</sup>. Densidade de corrente aplicada de 10 mA cm<sup>-2</sup>. Fonte: Autoria própria. ....40
- Figura 10:** Cinética de reação para a degradação de TC (100 mg L<sup>-1</sup>) em solução aquosa usando ADE-Cl<sub>2</sub>, NaCl 0.04 mol L<sup>-1</sup> e densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup>. Fonte: Autoria própria. ....40
- Figura 11:** Remoção de TC (100 mg L<sup>-1</sup>) em diferentes solventes usando ADE-Cl<sub>2</sub>, NaCl 0.04 mol L<sup>-1</sup> e densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup>. Solventes utilizados (●) água, (●) metanol-água (85:15% v:v) e (●) etanol-água (85:15% v:v). Fonte: Autoria própria. ...42
- Figura 12:** Deconvolução das bandas obtidas para a degradação da TC em etanol-água. (85:15% v/v). Tempo da eletrólise: (1) 0 min, (2) 2.5 min, (3) 5 min, (4) 15 min.
- Figura 13:** Remoções de TC (100 mg L<sup>-1</sup>) em etanol-água (85:15% v:v) usando (●) absorbâncias obtidas nos espectros experimentais e (●) absorbâncias equivalentes as bandas de deconvolução.
- Figura 14:** Cinética de reação para a degradação de TC (100 mg L<sup>-1</sup>) em diferentes solventes usando ADE-Cl<sub>2</sub>, NaCl 0.04 mol L<sup>-1</sup> e densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup>.

Solventes utilizados (●) água, (●) metanol-água (85:15% v:v) e (●) etanol-água (85:15% v:v). Fonte: Autoria própria.....44

**Figura 15:** Influência da quantidade de água presente na mistura etanol-água para a remoção de TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) usando ADE- $\text{Cl}_2$  e NaCl  $0.04 \text{ mol L}^{-1}$ . (●) etanol-água (90:10% v:v), (●) etanol-água (85:15% v:v) e (●) etanol-água (80:20% v:v). Fonte: Autoria própria. ....45

**Figura 16:** Efeito da densidade de corrente na remoção de TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) usando ADE- $\text{Cl}_2$  em NaCl  $0.04 \text{ mol L}^{-1}$  e etanol-água (85:15% v:v). Valores de densidade de corrente aplicados: (●) 10, (●) 15, (●) 20 e (●) 25  $\text{mA cm}^{-2}$ . Fonte: Autoria própria.....47

**Figura 17:** Remoção de TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em função da carga aplicada usando ADE- $\text{Cl}_2$  em NaCl  $0.04 \text{ mol L}^{-1}$  e etanol-água (85:15% v:v). Valores de densidade de corrente aplicados: (●) 10, (●) 15, (●) 20 e (●) 25  $\text{mA cm}^{-2}$ . Fonte: Autoria própria.....48

**Figura 18:** Grupos funcionais ionizáveis da tetraciclina. Fonte: Ge et al.<sup>77</sup> .....49

**Figura 19:** Remoção de TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em diferentes valores de pH usando ADE- $\text{Cl}_2$ , NaCl  $0.04 \text{ mol L}^{-1}$  e etanol-água (85:15% v:v). Valores de pH inicial de (●) 2, (●) 6 e (●) 11. Fonte: Autoria própria. ....50

**Figura 20:** Variação do pH durante a remoção de TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) usando ADE- $\text{Cl}_2$ , NaCl  $0.04 \text{ mol L}^{-1}$  e etanol-água (85:15% v:v). Valor do  $\text{pH}_{\text{ini}}$  de (●) 2, (●) 6 e (●) 11. Fonte: Autoria própria. ....51

**Figura 21:** Espectro de RPE dos adutos de DMPO em **a)** etanol e **b)** etanol-água (90:10% v:v) usando DMPO  $120 \text{ mmol L}^{-1}$ , NaCl como eletrólito suporte e aplicando  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  de densidade de corrente durante 5 minutos. Radicais formados: (■) hidroxietil ( $\text{CH}_3\bullet\text{CHOH}$ ), (○) hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e (▲) etoxi ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet$ ). .....52

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Propriedades físico-químicas do fármaco Tetraciclina. Fonte: Adaptado de PubChem. ....	20
<b>Tabela 2:</b> Concentrações detectadas de TC em diferentes compartimentos ambientais. Fonte: Autoria Própria. ....	21
<b>Tabela 3:</b> Composição das soluções de TC (100 mg L <sup>-1</sup> ) em diferentes misturas de solventes e NaCl 0.04 mol L <sup>-1</sup> . Fonte: Autoria própria. ....	33
<b>Tabela 4:</b> Potencial padrão de oxidação das espécies oxidantes formadas na degradação da TC em solução aquosa. Fonte: Barre-díaz, et al., (2014) <sup>37</sup> e Hurwitz, et al., (2014) <sup>63</sup> . ....	40
<b>Tabela 5:</b> Valores de remoção e constantes cinéticas obtidas para as degradações de TC (100 mg L <sup>-1</sup> ) em água, metanol-água e etanol-água. Misturas a 85:15% (v:v). Fonte: Autoria própria. ....	45
<b>Tabela 6:</b> Valores de remoção e constante cinética obtidos para as degradações de TC (100 mg L <sup>-1</sup> ) com variação da porcentagem de água presente na mistura. Fonte: Autoria própria.....	46
<b>Tabela 7:</b> Consumo de energia necessário para remover a TC (100 mg L <sup>-1</sup> ) usando ADE-Cl <sub>2</sub> em NaCl 0.04 mol L <sup>-1</sup> e etanol-água. ....	49
<b>Tabela 8:</b> Constantes de acoplamento hiperfino para os radicais formados como adutos do DMPO. Fonte: Autoria própria.....	53

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- PE** – Poluente Emergente
- IE** – Interferente Endócrino
- TC** – Tetraciclina
- ETE** – Estação de Tratamento de Esgoto
- ETA** – Estação de Tratamento de Água
- POA** – Processo Oxidativo Avançado
- PEOA** – Processo Eletroquímico Oxidativo Avançado
- ADE** – Ânodo Dimensionalmente Estável
- pH** – Potencial Hidrogeniônico
- UV-Vis** – Ultravioleta Visível
- RPE** – Ressonância Paramagnética Eletrônica
- CE** – Consumo Energético
- COT** – Carbono Orgânico Total
- DMPO** – 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido
- REH** – Reação de Evolução do Hidrogênio
- REO** – Reação de Evolução do Oxigênio
- ERH** – Eletrodo Reversível de Hidrogênio

## LISTA DE SÍMBOLOS

$E_{\text{cel}}$  – Potencial da célula eletroquímica

$E^\circ$  – Potencial padrão

$A$  – Área geométrica

$I$  – Corrente

$j$  – Densidade de corrente aplicada

$V$  – Volume

$t$  – Tempo

$k$  – Constante cinética

$\lambda$  – Comprimento de onda

$Q$  – Carga

$CE$  – Consumo Energético

$T_R$  – Tempo de residência

$t_{1/2}$  - Tempo de meia-vida

$J$  – Vazão

$A_N$  e  $A_H$  – Constantes de acoplamento hiperfino

$^\circ\text{C}$  – Graus Celsius

$\pi$  – pi

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1 Poluentes Emergentes: os fármacos.....	17
1.1.1 Tetraciclina.....	19
1.2 Tratamentos alternativos para remoção de fármacos.....	21
1.3 Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados .....	22
1.3.1 Ânodo Dimensionalmente Estável .....	23
1.4 Cinética de degradação da Tetraciclina .....	25
1.5 Efeito do solvente orgânico na degradação .....	26
1.6 Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	26
<b>Capítulo 2 – OBJETIVO E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>30</b>
2.1. Objetivo .....	30
2.2 Justificativa da pesquisa.....	30
<b>Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>32</b>
3.1 Reagentes e soluções .....	33
3.2 Degradação da tetraciclina.....	33
3.3 Técnicas analíticas e eletroquímicas .....	34
3.3.1 Espectroscopia por UV-Vis.....	35
3.3.2 Medidas de pH .....	35
3.3.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	35
<b>Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>37</b>
4.1 Quantificação da tetraciclina .....	37
4.2 Degradação de tetraciclina em solução aquosa.....	38
4.3 Degradação de tetraciclina em meio alcoólico .....	41
4.4 Avaliação de diferentes fatores na degradação de tetraciclina em etanol-água...45	
4.4.1 Influência da quantidade de água presente na mistura.....	45
4.4.2 Efeito da densidade de corrente .....	46
4.4.3 Influência do pH na degradação.....	49
4.5 Formação de radicais orgânicos.....	52
<b>Capítulo 5 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>56</b>
<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA .....</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>59</b>

# Capítulo 1

---

## INTRODUÇÃO

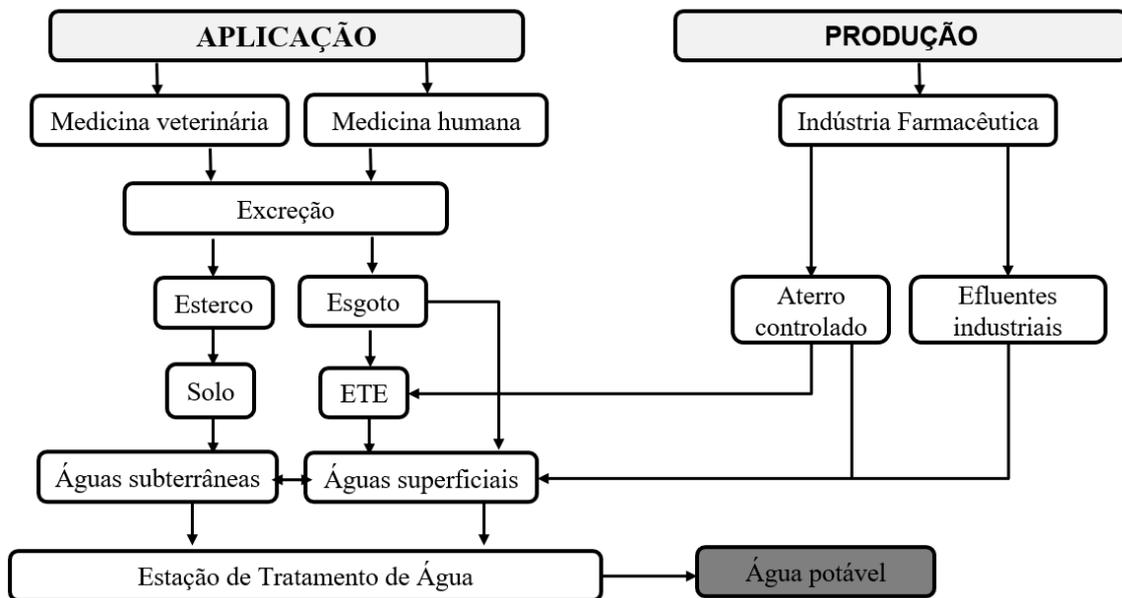
## Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados os principais conceitos necessários para o entendimento desta pesquisa.

### 1.1 Poluentes Emergentes: os fármacos

Os Poluentes Emergentes (PE) são compostos orgânicos que apresentam elevada toxicidade para o meio ambiente e à saúde humana e animal. Tais compostos estão presentes na formulação de diversos produtos de uso cotidiano, como cosméticos, produtos de higiene pessoal, produtos de limpeza, pesticidas, surfactantes, hormônios, fármacos, dentre outros<sup>1-4</sup>. O consumo destes produtos pela sociedade é inevitável o que acarreta na poluição de águas superficiais e subterrâneas, sedimentos, efluentes domésticos, indústrias e hospitalares, Estações de Tratamento de Água (ETA), Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) e da atmosfera<sup>5</sup>. Os efeitos nocivos relacionados a presença de PE no meio ambiente não estão descritos em regulamentações ou programas de monitoramento ambiental e poucas são as leis que estabelecem um limite para controlar os níveis desses compostos nos ambientes aquáticos. Desta forma, estudos que visem a remoção desses poluentes dos ambientes aquáticos são de extrema importância sendo um dos campos com maior destaque na área ambiental.

Dentre os PE citados, os fármacos merecem atenção devido à grande variedade de medicamentos existentes e o amplo consumo pela sociedade. As indústrias farmacêuticas têm investido cada vez mais na produção e desenvolvimento de novos medicamentos e a ausência de legislações para o monitoramento dessas substâncias facilita o descarte inadequado, resultando na contaminação do meio ambiente. Outra via de contaminação é através do esgoto doméstico e hospitalar. O organismo humano não é capaz de absorver totalmente os medicamentos ingeridos excretando a fração não metabolizada pelas fezes e urina<sup>6,7</sup>, o que torna os fármacos um poluente das ETE. A **Figura 1** mostra como os fármacos são inseridos em diferentes compartimentos ambientais a partir da produção industrial e da aplicação na medicina humana e veterinária.



**Figura 1:** Vias de contaminação ambiental a partir da produção e aplicação de fármacos. Fonte: Adaptado de Billa et al.<sup>8</sup>.

Note que os fármacos podem atingir várias vias de contaminação, o que é um problema visto que pouco se conhece sobre as transformações que esses compostos podem sofrer quando em contato com o ambiente, ETE e ETA. Segundo Bastos<sup>9</sup>:

*“A ocorrência desses compostos pode apresentar efeitos adversos em organismos aquáticos e terrestres, os quais provavelmente dependem do comportamento farmacocinético de cada medicamento, como meia-vida, metabolismo e excreção”. (BASTOS, 2012)<sup>9</sup>.*

As indústrias farmacêuticas elaboram os fármacos para serem altamente resistentes a qualquer tipo de alteração estrutural, o que mantém suas propriedades químicas intactas ao serem eliminados. Desse modo, a fração excretada pelos dejetos humanos pode persistir no meio ambiente por um longo período de tempo, acarretando em problemas como bioacumulação e alterações no ecossistema e na saúde humana e animal<sup>7,10</sup>. Além disso, esses compostos possuem mecanismos que são específicos para o tratamento de doenças, e quando em contato com o ambiente, podem atingir mecanismos distintos e incertos.

Algumas características distinguem os fármacos de compostos químicos convencionais o que os classificam como poluentes emergentes, sendo elas: (a) são moléculas quimicamente complexas que variam em peso molecular, estrutura, funcionalidade e forma; (b) possuem diferentes grupos funcionais em sua estrutura; (c) são moléculas polares, lipofílicas e com solubilidade moderada em água; (d) o grau de ionização e suas propriedades dependem do pH do meio; (e) podem persistir no ambiente por anos tornando-se bioacumulativos<sup>7</sup>.

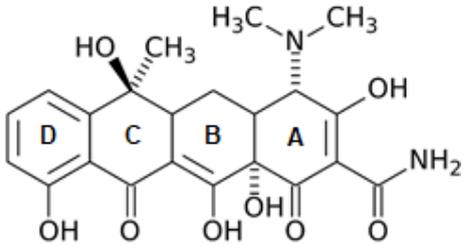
Além das características descritas, os fármacos também são considerados Interferentes Endócrinos (IE) pois alteram os mecanismos regulados por hormônios em seres vivos causando diferentes efeitos adversos<sup>11-13</sup>. Para os animais, a exposição a estes compostos resulta em infertilidade, irregularidades metabólicas e comportamentais, deformidades físicas, alteração de gênero, dentre outros. Já em seres humanos é observado infertilidade masculina, desregulação dos hormônios produzidos pela glândula tireoide, anomalias neurológicas e aumento na incidência de câncer no geral<sup>12,14</sup>.

Existe uma variedade enorme de fármacos, tais como os antidepressivos, anti-hipertensivos, anti-inflamatórios, esteroides, antibióticos, dentre outros. Os antibióticos são a classe de fármacos mais utilizada no mundo<sup>8</sup> o que causa preocupação à comunidade científica visto que eles são IE e promovem o desenvolvimento de bactérias e genes resistentes<sup>6,8</sup>. A Tetraciclina é um antibiótico amplamente utilizado e suas características e aplicações serão apresentadas a seguir.

### **1.1.1 Tetraciclina**

Cloridrato de tetraciclina, popularmente conhecido como Tetraciclina (TC), é um antibiótico globalmente utilizado devido ao seu amplo espectro de ação e baixo custo<sup>15-18</sup>. Na medicina humana, este antibiótico é aplicado para o tratamento de infecções bacterianas que acometem o estômago, pele, sistema respiratório, genital e ocular, e também para tratar doenças sistêmicas como a malária e a febre maculosa. Já na medicina veterinária, a TC é amplamente utilizada na pecuária para o tratamento de infecções em bovinos<sup>16,17</sup>. A utilização deste medicamento não acarreta muitos efeitos colaterais, o paciente pode sentir apenas náuseas e diarreia e por isso, é frequentemente prescrito pela comunidade médica e veterinária.

**Tabela 1:** Propriedades físico-químicas do fármaco Tetraciclina. Fonte: Adaptado de PubChem.

<b>Tetraciclina</b>	
	<b>Fórmula molecular:</b> C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
	<b>Peso molecular:</b> 444.43 g mol <sup>-1</sup>
	<b>Pressão de vapor:</b> 5.82 x10 <sup>-25</sup> mmHg (25 °C)
	<b>Ponto de ebulição:</b> 799 °C
<b>Fórmula estrutural</b>	<b>Solubilidade em água:</b> 231 mg L <sup>-1</sup>

A tetraciclina é um sólido de coloração amarela que possui diferentes grupos funcionais em sua estrutura química. Sua fórmula molecular, bem como as propriedades físico-químicas estão descritas na **Tabela 1**. O fármaco atua como inibidor da síntese proteica prevenindo a ligação do aminoacil-tRNA ao sítio A do ribossomo bacteriano, sendo considerada um fármaco ativo com meia-vida de 6 a 9 horas<sup>17</sup>. Por ser uma molécula lipofílica, a TC consegue atravessar a membrana celular por difusão passiva e pelo transporte ativo agindo de forma eficiente contra bactérias intracelulares<sup>17</sup>.

Apesar de eficiente no tratamento de infecções, apenas 30% do medicamento é absorvido pelo organismo humano e a fração não metabolizada acaba sendo eliminada pelas fezes e urina<sup>17,19</sup>. Desta forma, a principal via de entrada da TC no meio ambiente é devido ao lançamento de esgoto doméstico e hospitalar em cursos d'água. Além dessa via, a contaminação ambiental também ocorre através do descarte inadequado do antibiótico vencido, efluentes de indústrias farmacêuticas e pelo uso de estrume animal para adubação do solo na agricultura<sup>15-19</sup>

Pesquisas científicas frequentemente apontam a detecção de resíduos de TC em ETEs, águas superficiais, subterrâneas, solos e sedimentos. Geralmente, as concentrações quantificadas são baixas (ng L<sup>-1</sup> ou µg L<sup>-1</sup>), entretanto, o tempo de meia-vida (t<sub>1/2</sub>) deste fármaco é consideravelmente alto podendo persistir no ambiente por 60 dias. A **Tabela 2** mostra as concentrações de TC detectadas em alguns países para diferentes compartimentos ambientais, inclusive em reservatórios de água potável.

**Tabela 2:** Concentrações detectadas de TC em diferentes compartimentos ambientais.

Fonte: Autoria Própria

<b>Compartimento</b>	<b>País</b>	<b>Concentração</b>	<b>Referência</b>
Efluente doméstico e hospitalar	China	8580 ng L <sup>-1</sup>	(Zhi et al.; 2018) <sup>20</sup>
	Iran	17.3 ng L <sup>-1</sup>	(Kafaei et al.; 2018) <sup>21</sup>
Reservatório de água potável	Alemanha	21 ng L <sup>-1</sup>	(Burke et al.; 2016) <sup>22</sup>
	China	16.6 ng L <sup>-1</sup>	(Wang et al.; 2019) <sup>23</sup>
	Iran	8.1 ng L <sup>-1</sup>	(Javid et al.; 2016) <sup>24</sup>
Águas superficiais	Hong Kong	31.5 ng L <sup>-1</sup>	(Deng et al.; 2018) <sup>25</sup>
	China	12 ng L <sup>-1</sup>	(Hu et al.; 2018) <sup>26</sup>
	Brasil	2.5 ng L <sup>-1</sup>	(Locatelli et al.; 2011) <sup>27</sup>
Solo de agricultura	Espanha	600 µg L <sup>-1</sup>	(Conde-Cind et al.; 2018) <sup>28</sup>
	China	976.2 µg L <sup>-1</sup>	(An et al.; 2015) <sup>29</sup>

Os processos convencionais empregados para o tratamento de efluentes são ineficazes para remover os fármacos devido as baixas concentrações em que estão presentes nos recursos hídricos. Entretanto, mesmo em baixas concentrações a exposição a este poluente pode acarretar disfunções hormonais nos seres vivos e alterações no ecossistema de rios e lagos. Desta forma, a comunidade científica tem buscado desenvolver novas tecnologias que sejam capazes de remover os PE de forma eficiente.

## 1.2 Tratamentos alternativos para remoção de fármacos

Os processos convencionais são amplamente empregados no tratamento de efluentes, entretanto, não são capazes de remover os poluentes emergentes devido as baixas concentrações em que estão presentes. A adsorção com carvão ativado é um processo muito utilizado nas ETEs e ETAs, porém muitos poluentes não se adsorvem a este substrato impossibilitando a sua remoção<sup>30</sup>. Outra processo comumente empregado é o tratamento aeróbico e anaeróbico, no entanto, este processo é ineficaz para a remoção de compostos orgânicos que não são biodegradáveis<sup>31</sup>. Além destes, outros processos

também são aplicados na remoção de compostos orgânicos, entretanto, estudos mostram que a eficiência na remoção dos poluentes é baixa e produtos de maior toxicidade podem ser formados<sup>32-34</sup>.

Com base neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido estudados pela comunidade científica e apresentam resultados promissores para a degradação de compostos orgânicos. Nesse tipo de processo ocorre a formação de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), uma espécie altamente oxidante que proporciona a oxidação do poluente<sup>35</sup>. Dentre os POAs mais conhecidos destacam-se os do tipo Fenton (adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e sais de  $\text{Fe}^{2+}$ ), a ozonização ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) e os fotocatalíticos, como o  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  e  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Embora eficientes os POAs não conseguem degradar totalmente (mineralização) alguns compostos mais recalcitrantes, formando subprodutos de degradação que podem ser ainda mais nocivos<sup>1</sup>. Uma alternativa para esse problema é a associação entre os POA e processos eletroquímicos, uma combinação denominada de Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOA). Neste processo os radicais hidroxila são formados a partir da eletrólise da água e também podem ser geradas outras espécies oxidantes por meio da eletrólise do eletrólito suporte<sup>30,36</sup>.

### **1.3 Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados**

Os Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOAs) possibilitam a degradação eletroquímica de compostos orgânicos devido a formação de diferentes espécies oxidantes que promovem a oxidação destes compostos a produtos menos nocivos<sup>30,37</sup>. Além disso, os PEOAs apresentam diversas vantagens: (a) são processos versáteis pois podem ser aplicados a uma grande variedade de meios; (b) operam em temperatura ambiente o que favorece a eficiência energética; (c) apresentam facilidade de automação, visto que as variáveis inerentes à processos eletroquímicos, como corrente e potencial, são facilmente controláveis; (d) ótima relação custo/benefício, decorrente da construção de células e reatores utilizando materiais eficientes e de baixo custo<sup>38</sup>.

Alguns fatores podem influenciar na natureza e quantidade de espécies oxidantes formadas durante a eletrólise. Dentre esses fatores, a composição da solução (solvente e eletrólito suporte), o material do eletrodo e a densidade de corrente aplicada são

eminentes para o controle dessas espécies<sup>39</sup>. O material do eletrodo, em particular, é de extrema importância. Eletrodos com alto potencial para a reação de desprendimento de oxigênio (O<sub>2</sub>), como o Diamante Dopado com Boro (DDB), são denominados de anodos não ativos e geram maiores quantidades de radicais hidroxila (•OH) o qual é altamente reativo e fracamente adsorvido na superfície do eletrodo (fisio-adsorção). Enquanto isso, anodos ativos, como os Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADE) promovem a oxidação adicional de •OH à oxigênio menos reativo e covalentemente ligado quimicamente<sup>40</sup>. Além disso, os anodos ativos promovem a eletro geração de outras espécies oxidantes, como por exemplo, as espécies oxidantes de cloro<sup>41</sup> decorrentes da utilização de íons cloreto como eletrólito suporte.

Alguns exemplos de ânodos frequentemente utilizados nos processos de degradação eletroquímica são o RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-Sb, β-PbO<sub>2</sub> e DDB. De modo geral, os eletrodos ativos e não ativos apresentam oxidação indireta pois durante o processo são geradas espécies oxidantes que causam a oxidação da matéria orgânica. Entretanto, os anodos ativos podem promover a oxidação direta, ou seja, a troca de elétrons ocorrendo diretamente entre o poluente e o eletrodo. Este tipo de oxidação ocorre em eletrodos do tipo ADE e, portanto, ele será utilizado para a degradação da TC.

### 1.3.1 Ânodo Dimensionalmente Estável

O eletrodo do tipo Anodo Dimensionalmente Estável (ADE) é constituído por uma placa metálica sobre a qual é depositada uma mistura de óxidos metálicos que possuem propriedades eletrocatalíticas, como o RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e óxidos semicondutores como o TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e ZrO<sub>2</sub>. A combinação de óxidos eletrocatalíticos e semicondutores é feita afim de modular as propriedades do eletrodo e diminuir o custo comercial<sup>38</sup>. O eletrodo de ADE mais conhecido é o Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub>, no qual o óxido de rutênio é o agente catalítico e o titânio fornece estabilidade mecânica.

Os ADE são classificados como ânodos ativos. O mecanismo de oxidação de PE utilizando ânodos ativos foi proposto por Cominellis em 1994<sup>40</sup> e é aceito até hoje. Inicialmente ocorre a formação de radicais hidroxila quimio adsorvidos na superfície do eletrodo a partir da eletrólise da água (**Equação 1**). Em seguida, a interação entre os radicais hidroxila e o eletrodo resulta na formação de óxidos metálicos superiores (**Equação 2**). Esses óxidos metálicos atuam como mediador para a oxidação do poluente,

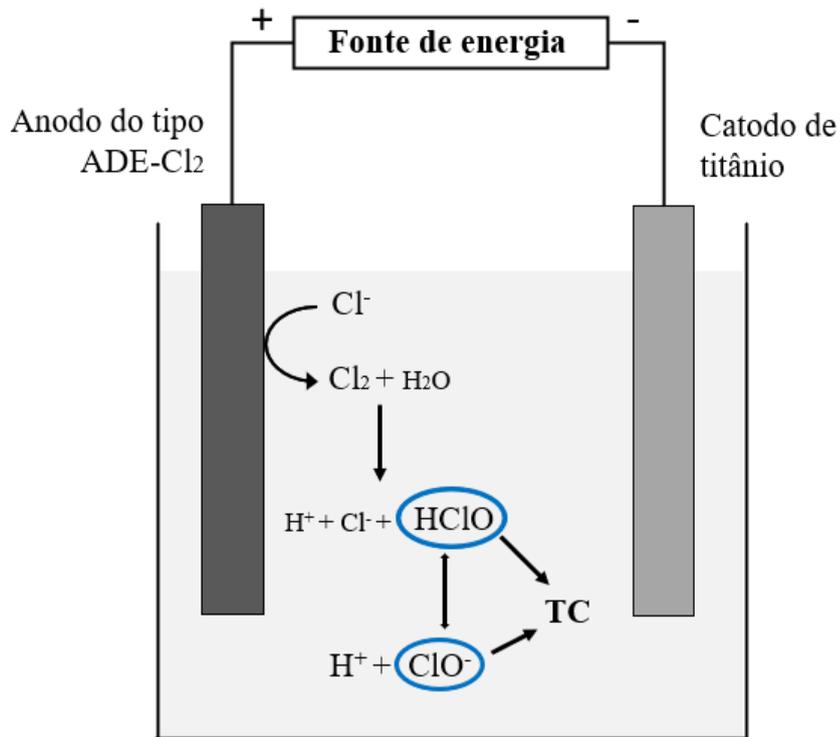
representado como R na **Equação 3**.



Após o poluente ser completamente removido pode ocorrer a reação de desprendimento de oxigênio, conforme **Equações 4 e 5**.



Sais contendo cloreto são eletrólitos frequentemente utilizados em eletrólise com ADE (Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub>) ou também denominada de ADE-Cl<sub>2</sub>, devido a sua alta solubilidade e por formarem fortes espécies oxidantes de cloro (Cl<sub>2</sub>, HClO e ClO<sup>-</sup>) que promovem a oxidação indireta do poluente<sup>42,43</sup> (**Figura 2**).



**Figura 2:** Formação das espécies oxidantes de cloro durante eletrólise utilizando ADE-Cl<sub>2</sub>. Fonte: Autoria própria.

A utilização de íons cloreto pode ser uma desvantagem quando não ocorre a completa mineralização do poluente visto que podem ser formados compostos organoclorados de alta toxicidade. No entanto, Malpass et al.<sup>44</sup> avaliaram a degradação do pesticida Atrazina em um reator de ADE-Cl<sub>2</sub> e utilizando NaCl como eletrólito, e não observaram a formação destes compostos. Além disso, muitos estudos discutem a utilização deste tipo de reator para a degradação de diferentes classes de compostos orgânicos, mostrando uma ampla versatilidade eletrocatalítica, estabilidade e eficácia<sup>10,45-47</sup>.

#### 1.4 Cinética de degradação da Tetraciclina

A degradação da tetraciclina se enquadra no modelo cinético de segunda ordem pois a reação depende da concentração do poluente e das espécies oxidantes formadas. A **Equação 6**<sup>48</sup> descreve essa relação, onde [C] é a concentração do poluente e [Ox] é a concentração das espécies oxidantes presentes em solução.

$$V = k [C]. [Ox] \quad (6)$$

No entanto, as espécies oxidantes são constantemente eletrogeradas ao longo da degradação o que torna sua concentração muito superior à do poluente. Dessa forma, pode-se assumir um *pseudo*-estado estacionário onde [Ox] é aproximadamente constante, o que resulta em um modelo cinético de *pseudo*-primeira ordem, conforme descrito pela **Equação 7**.

$$V = k [C] \quad (7)$$

A equação 7 pode ser reescrita conforme **Equação 8**, pois a degradação eletroquímica da TC é um processo de extrema complexidade que envolve a formação de diferentes espécies oxidantes e intermediários, ou seja, várias reações químicas ocorrem ao longo do processo. Desta forma, a constante cinética deve ser descrita como  $k_{obs}$ , que equivale a constante cinética observada para o processo total e  $V_R$  é a taxa de remoção do poluente.

$$V_R = k_{obs} \cdot [C] \quad (8)$$

Para determinar se a degradação da TC obedece ao modelo cinético de *pseudo*-primeira ordem o gráfico de  $\ln (C/C_0)$  versus tempo deve resultar em uma reta, conforme

estabelecido teoricamente<sup>48</sup> pela **Equação 9**, e a inclinação da reta corresponde ao valor de  $k_{obs}$  para o processo de degradação.

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k t \quad (9)$$

Alguns estudos mostram que o modelo cinético de *pseudo*-primeira ordem é observado para as degradações de TC em meio aquoso<sup>49-52</sup>. Entretanto, é necessário investigar se o mesmo modelo ocorre para a degradação de TC em meio alcóolico. Os resultados desse estudo serão apresentados no Capítulo 4.

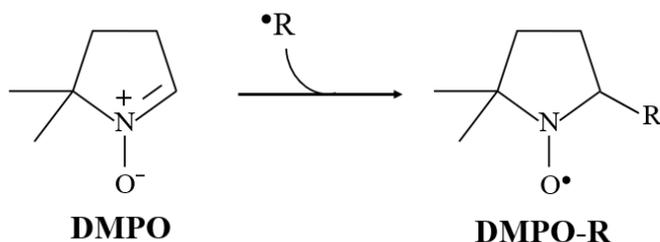
### 1.5 Efeito do solvente orgânico na degradação

A utilização de solventes orgânicos em degradações é uma área de estudo emergente. Muñoz-Moralez et al.<sup>53</sup> estudaram recentemente o tratamento de pré-concentração do poluente Clopiralide através dos processos de adsorção e dessorção com carvão ativado. Este pré-tratamento é considerado uma alternativa para a limitação da baixa concentração em que os poluentes são detectados em efluentes e pode ser empregado com o intuito de aumentar a eficiência energética do processo de eletro oxidação. Primeiramente ocorre a etapa de adsorção no qual uma solução aquosa do poluente é colocada em contato com o material adsorvente, neste caso, o carvão ativado. Sequencialmente, na etapa de dessorção é necessária a adição de um solvente orgânico para que o poluente se dessorva do material adsorvente, o que resulta em uma solução concentrada do poluente em meio de solvente orgânico. Essa solução é então submetida a degradação eletroquímica. Neste contexto, estudos que avaliem a eletro oxidação de poluentes em meio de solvente orgânico são de extrema importância, visto que é necessário investigar se o solvente orgânico é oxidado durante a eletrólise, a fim de determinar a eficiência e viabilidade de utilizá-los em processos de degradação eletroquímica, e também se ocorre a formação de outras espécies oxidantes.

### 1.6 Ressonância Paramagnética Eletrônica

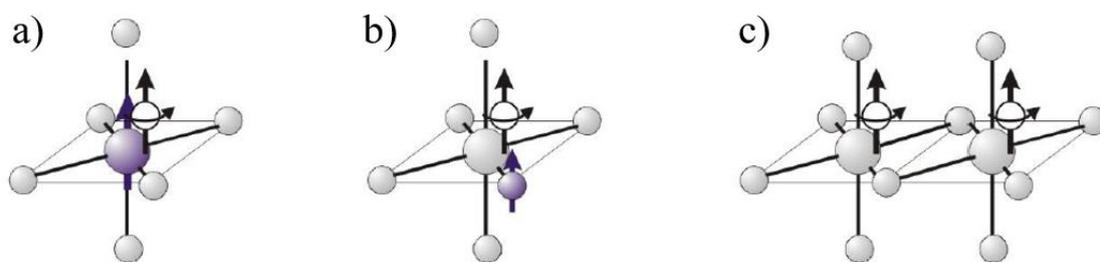
A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) permite detectar a presença de radicais orgânicos em solução. O método se baseia na captura dos radicais orgânicos através de uma molécula denominada de *spin-trap*. Os radicais orgânicos são moléculas

instáveis e com tempo de vida curto, entretanto, a adição de um *spin-trap* à solução resulta na formação de um aduto de maior estabilidade o que possibilita a identificação do radical de interesse. O composto orgânico 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido, conhecido como DMPO, é comumente utilizado neste método<sup>54-56</sup>. A **Figura 3** mostra a reação de captura do radical orgânico formando um aduto de maior estabilidade.



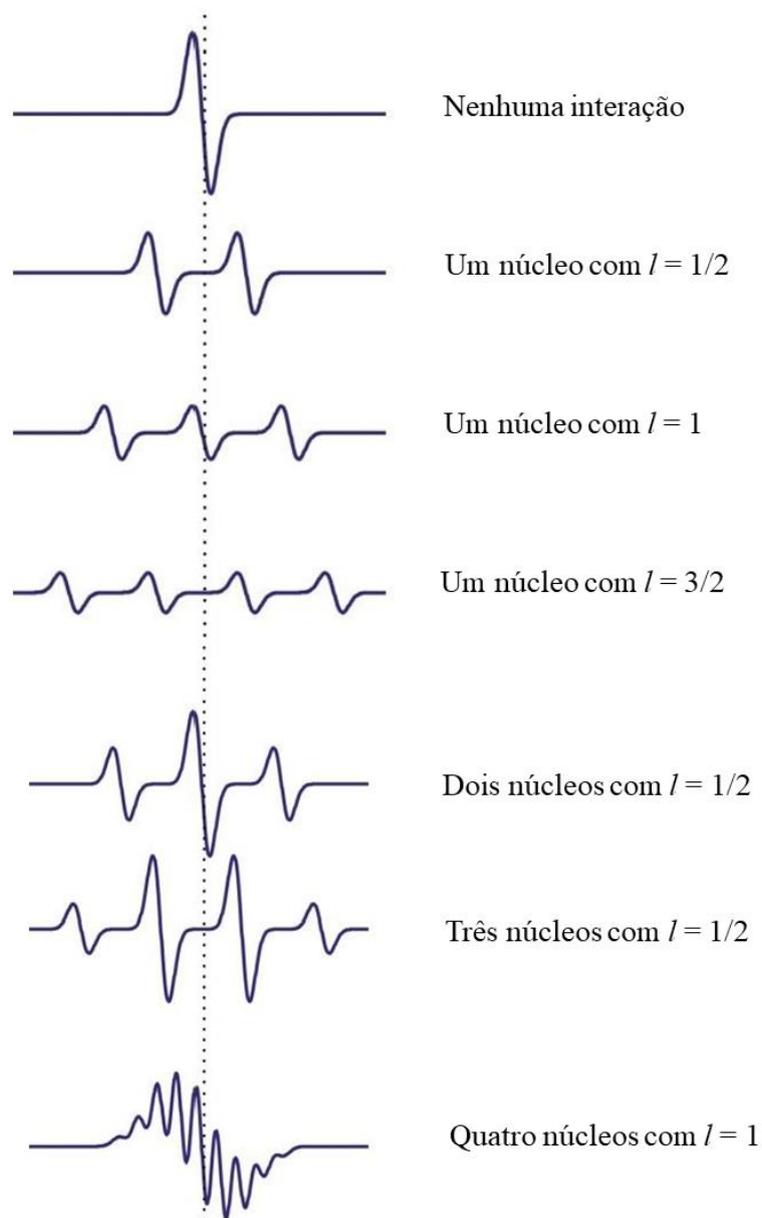
**Figura 3:** Reação de captura de radicais orgânicos com DMPO. Fonte: Autoria própria.

Durante a reação de captura podem ocorrer três diferentes tipos de interação. A interação entre o elétron desemparelhado e o momento magnético nuclear pode resultar em um acoplamento hiperfino, caso seja proveniente do núcleo de onde se origina o elétron desemparelhado (**Figura 4a**) e super-hiperfino, se vier de um núcleo vizinho (**Figura 4b**). Já a interação entre dois elétrons que estão desemparelhados em moléculas diferentes resulta em uma interação denominada de *spin-spin* (**Figura 4c**).



**Figura 4:** Interações magnéticas que ocorrem na RPE: a) acoplamento hiperfino; b) acoplamento super-hiperfino; c) interação *spin-spin*. Fonte: Duin<sup>57</sup>.

Os valores de *spin* ( $l$ ) do núcleo magnético determinam os padrões de divisão hiperfino que são observados nos espectros de RPE. Por exemplo, a interação entre um elétron e um núcleo com  $l = 1/2$  resulta em um espectro contendo duas linhas. A **Figura 5** mostra como as interações podem resultar em diferentes espectros dependendo do spin nuclear<sup>57</sup>. Desta forma, cada radical orgânico possui um espectro característico o qual é decorrente da interação entre os núcleos magnéticos presentes.



**Figura 5:** Diferentes exemplos de interações hiperfinas. Fonte: Duin<sup>57</sup>.

As interações de acoplamento hiperfino podem ser calculadas experimentalmente para cada sistema e resultam em valores denominados de constante de acoplamento hiperfino ( $A_N$  e  $A_H$ ). Tais valores também são específicos para cada radical orgânico o que possibilita sua identificação. Na literatura existem inúmeros trabalhos publicados que listam constantes hiperfinas já calculadas para diversos radicais.

# **Capítulo 2**

---

## **OBJETIVO E JUSTIFICATIVA**

## **Capítulo 2 – OBJETIVO E JUSTIFICATIVA**

### **2.1. Objetivo**

Esta dissertação aborda a degradação eletroquímica do fármaco tetraciclina em meio alcóolico utilizando reator de ADE-Cl<sub>2</sub>. Desta forma, o objetivo deste estudo foi verificar se a degradação de poluentes em meio alcóolico é viável e eficiente, para tal, a tetraciclina foi utilizada como molécula modelo. As degradações foram realizadas em misturas de metanol-água e etanol-água. Diferentes parâmetros foram avaliados, tais como densidade de corrente, pH e concentração de água presente na mistura, a fim de determinar a melhor condição experimental para o sistema proposto. Também foi investigada por Ressonância Paramagnética Eletrônica a formação de radicais orgânicos.

### **2.2 Justificativa da pesquisa**

A qualidade da água é essencial tanto para a saúde humana e animal quanto para o desenvolvimento social e econômico. Devido ao constante crescimento populacional o consumo de medicamentos, alimentos e outros produtos de uso cotidiano aumentou consideravelmente nos últimos anos. Como consequência desse aumento a quantidade de poluentes gerados pela sociedade também se tornou maior. Muitos produtos utilizados no cotidiano possuem compostos orgânicos em sua formulação, denominados de Poluentes Emergentes (PE), os quais são nocivos para o meio ambiente e para saúde humana e animal. Uma classe de PE que merece atenção são os fármacos devido a variedade de medicamentos existentes e ao amplo consumo pela sociedade. Além disso, estes compostos possuem baixa absorção pelo organismo e a parte não absorvida é eliminada pelas fezes e urina atingindo diretamente as ETE. A utilização de processos convencionais para o tratamento de água contaminada com fármacos é ineficiente, sendo necessária a aplicação de Processos Eletroquímicos específicos para removê-los. Os Processos Eletroquímicos são eficientes para a remoção de fármacos, no entanto, as baixas concentrações (na ordem de ng L<sup>-1</sup>, µg L<sup>-1</sup> ou mg L<sup>-1</sup>) em que estes compostos são detectados em efluentes torna o custo energético do processo pouco compensativo. A utilização de processos de adsorção e dessorção para concentrar a solução poluente antes de degradá-la é uma alternativa para essa limitação. Na etapa de dessorção é adicionado um solvente orgânico para regenerar o material adsorvente, que precisa ser

posteriormente purificado para eliminar o contaminante removido em altas concentrações. Uma maneira de purificar o solvente é oxidando eletroquimicamente o contaminante através de processos de degradação. Desta forma, pesquisas que buscam analisar o processo de degradação de PE em meio de solvente orgânico são necessárias e proeminentes, visto que até o momento poucos são os estudos publicados com essa temática. Além disso, é interessante analisar se ocorre a formação de espécies oxidantes a partir da oxidação do solvente orgânico, as quais podem ser mais ou menos reativas que as espécies oxidantes de cloro.

# Capítulo 3

---

## MATERIAIS E MÉTODOS

## Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados o sistema eletroquímico utilizado para estudar a degradação da tetraciclina em meio alcoólico e os métodos analíticos aplicados para verificar a eficiência do processo.

### 3.1 Reagentes e soluções

Cloridrato de tetraciclina (95%) e 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido (99%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Metanol (99,9%) e etanol (99,9%) da Êxodo Científica. Cloreto de sódio (99,9%) e ácido clorídrico (37%) da Synth e hidróxido de sódio (99%) da Merck. Água deionizada (Millipore Milli-Q system, resistividade:  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) foi usada quando necessário. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, sem purificações adicionais.

Para as degradações foram preparadas três soluções de estudo contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de tetraciclina em diferentes misturas de solvente-orgânico/água, conforme descrito na **Tabela 3**. O volume total de cada solução foi  $0.15 \text{ L}$  e  $\text{NaCl } 0.04 \text{ mol L}^{-1}$  foi utilizado como eletrólito suporte. A presença de água na mistura é necessária devido à baixa solubilidade do  $\text{NaCl}$  em etanol puro. As soluções A e B possuíam  $\text{pH} = 6$  e não foram feitos estudos da influência do  $\text{pH}$  nestes meios. Já para o sistema etanol-água a variação de  $\text{pH}$  foi investigada. Para tal, foram preparadas três soluções distintas com valores de  $\text{pH}$  equivalentes a 2, 6 e 11. O ajuste de  $\text{pH}$  foi feito adicionando  $1 \text{ mL}$  das soluções aquosas de  $\text{HCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , previamente preparadas.

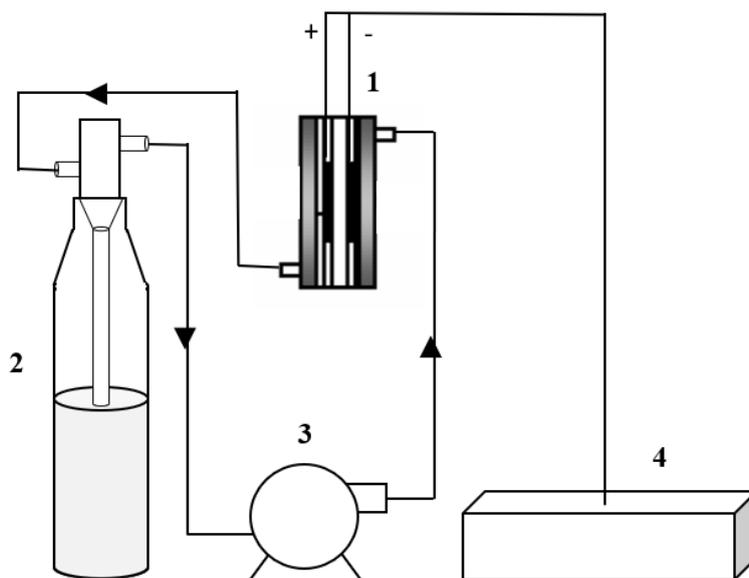
**Tabela 3:** Composição das soluções de TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em diferentes misturas de solventes e  $\text{NaCl } 0.04 \text{ mol L}^{-1}$ . Fonte: Autoria própria.

Soluções	Solventes (% V:V)	pH
A	água	6
B	metanol (85) + água (15)	6
C	etanol (85) + água (15)	2, 6 e 11

### 3.2 Degradação da tetraciclina

As degradações de TC em diferentes meios foram realizadas em um reator filtro-

prensa contendo um ânodo do tipo ADE-Cl<sub>2</sub> (composição Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub>) fornecido pela De Nora do Brasil e uma placa de titânio como cátodo, ambos com 14,81 cm<sup>2</sup> de área geométrica. O sistema eletroquímico foi submetido ao seguinte tratamento de limpeza antes de cada experimento: o volume de 1 L de água deionizada foi recirculado pelo reator, em seguida, o ânodo foi ativado com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 mol L<sup>-1</sup> aplicando densidade de corrente de 40 mA cm<sup>-2</sup> durante 20 minutos. Após o término da ativação, mais 1 L de água foi recirculado para remoção do ácido. Feito isso, as soluções de estudo foram submetidas a degradação utilizando um potenciostato PGSTAT 128N (Metrohm Autolab) para aplicar densidades de corrente equivalentes a 10, 15, 20 e 25 mA cm<sup>-2</sup> durante 2 horas. Uma bomba peristáltica (Solar, modelo SL-64) foi utilizada para manter a vazão da solução em 36 L h<sup>-1</sup>. A **Figura 6** mostra uma representação do sistema experimental utilizado, composto pelo reator eletroquímico de ADE-Cl<sub>2</sub>, um reservatório de vidro (contendo 0.15 L de solução), um potenciostato e uma bomba peristáltica (com vazão fixa em 36 L h<sup>-1</sup>). Alíquotas de 1 mL foram retiradas durante tempos específicos da degradação para análises posteriores.



**Figura 6:** Representação do sistema eletroquímico utilizado nas degradações de tetraciclina. (1) reator de ADE-Cl<sub>2</sub>, (2) reservatório, (3) bomba peristáltica e (4) potenciostato. Fonte: Autoria própria.

### 3.3 Técnicas analíticas e eletroquímicas

As amostras de cada degradação foram avaliadas pelas técnicas analíticas descritas a seguir, de modo a quantificar as concentrações removidas de TC e os oxidantes formados.

### 3.3.1 Espectroscopia por UV-Vis

A espectroscopia na região do Ultravioleta-vísivel (UV-Vis) foi utilizada para quantificar a concentração de TC em cada amostra de degradação. A análise foi realizada em um equipamento de modelo UV-1800 fornecido pela Shimadzu. As alíquotas submetidas a leitura possuíam volume total de 2.4 mL, sendo 0.7 mL da amostra de degradação e 1.7 mL de solvente (água, metanol ou etanol). Para cada condição avaliada foi feita uma curva de calibração e utilizou-se as equações da reta obtidas para calcular a concentração de TC ao longo das degradações.

### 3.3.2 Medidas de pH

As medidas de pH foram feitas utilizando um papel indicador de pH fornecido pela Merck.

### 3.3.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foi realizada em um equipamento EMX fornecido pela Bruker, a fim de verificar a formação de radicais orgânicos. A molécula 5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido (DMPO) foi utilizada como *spin-trap* para captura dos radicais. Duas soluções foram preparadas: uma contendo etanol puro e NaCl 9 mmol L<sup>-1</sup> e outra contendo uma mistura de etanol-água (85:15% V:V) e NaCl 0.04 mol L<sup>-1</sup>. A linha de base foi feita utilizando estas soluções, que posteriormente foram submetidas a eletrólise. A formação de radicais foi investigada adicionado 120 mmol L<sup>-1</sup> de DMPO em 1 mL de solução e aplicando densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> durante 5 minutos. Os eletrodos utilizados foram um ânodo do tipo ADE-Cl<sub>2</sub> e uma placa de aço inoxidável como cátodo, ambos com 1 cm<sup>2</sup> de área geométrica. Os parâmetros aplicados no equipamento foram: campo central (3480 G), frequência (9.81 GHz), potência de micro-ondas (6.3 mW), amplitude de modulação (1 G) e frequência de modulação (100 kHz). Os espectros experimentais obtidos foram plotados nos softwares Origin® e Matlab® e os valores das constantes de acoplamento hiperfino foram calculados para cada radical formado.

# Capítulo 4

---

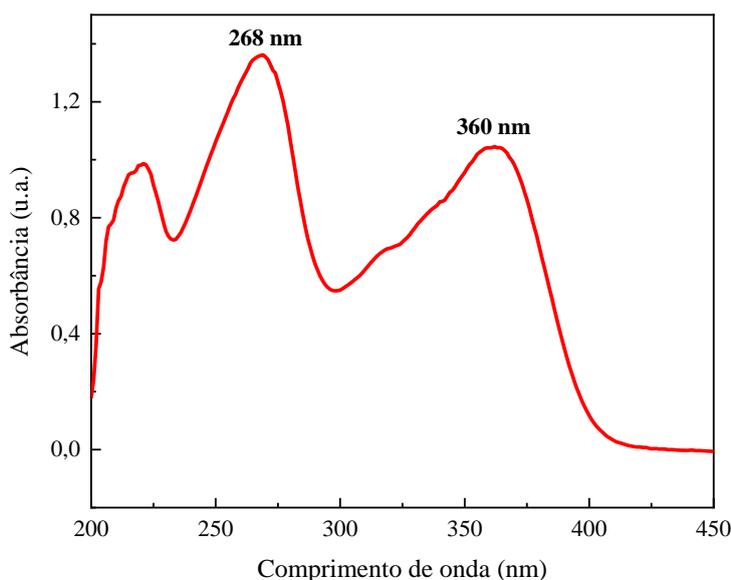
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

## Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para as degradações de tetraciclina em solução aquosa e meio alcoólico. Todas as degradações foram realizadas utilizando um reator filtro-prensa contendo como ânodo o ADE-Cl<sub>2</sub> e uma placa de titânio como cátodo. De modo geral, buscou-se avaliar a influência do solvente na eletrooxidação do poluente e quais espécies oxidantes são formadas.

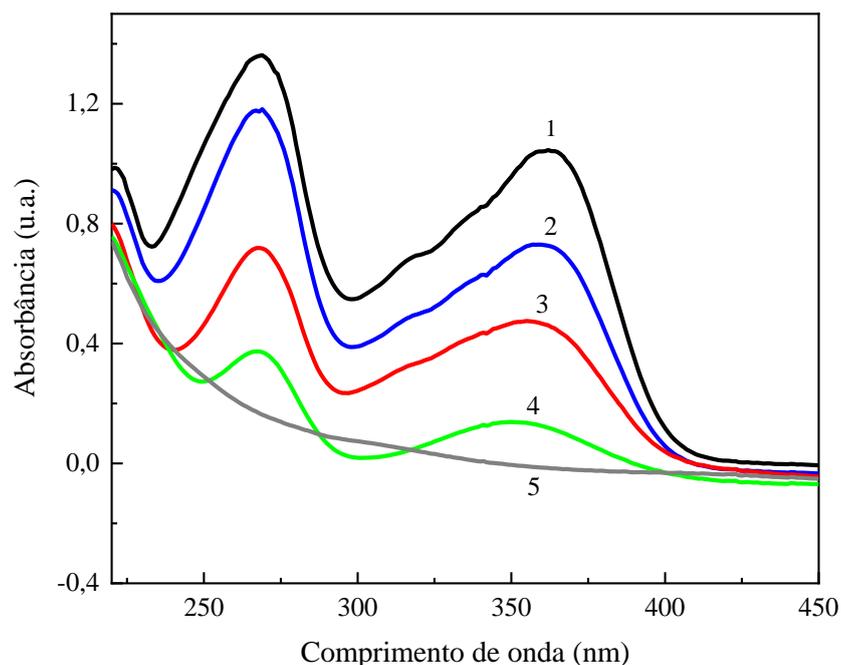
### 4.1 Quantificação da tetraciclina

A **Figura 7** mostra o espectro da TC (100 mg L<sup>-1</sup>) obtido por espectroscopia no UV-Vis no qual é possível observar duas bandas com absorvâncias em 268 e 360 nm. A banda equivalente a 360 nm possui maior estabilidade e por isso foi utilizada para acompanhar o decaimento nos valores de absorvância ao longo das degradações.



**Figura 7:** Espectro de absorção na região do UV-Vis de TC (100 mg L<sup>-1</sup>) em mistura de etanol-água (85:15% v:v). Fonte: Autoria própria.

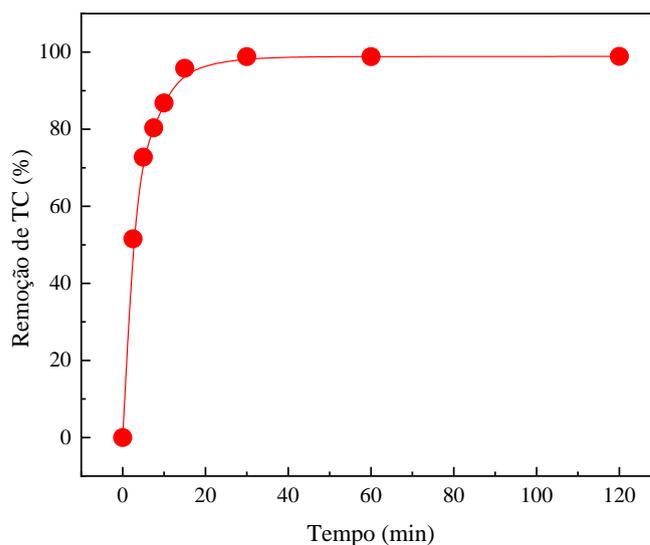
A **Figura 8** mostra os espectros obtidos para a degradação de TC em etanol-água em diferentes tempos de eletrólise. A intensidade das bandas de absorção diminui conforme a TC é degradada, quase desaparecendo em apenas 15 minutos de degradação. Esse decaimento é denominado de efeito hipocrômico e indica que a TC foi oxidada durante a eletrólise. O mesmo comportamento foi observado em todas as degradações realizadas nesta pesquisa.



**Figura 8:** Espectros de absorção na região do UV-Vis da TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em etanol-água (85:15% v:v) e  $\text{NaCl mol L}^{-1}$  obtidos após 2 horas de eletrólise usando ADE- $\text{Cl}_2$  e  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ . (1) 0 min, (2) 2.5 min, (3) 5 min, (4) 15 min, (5) 120 min.

#### 4.2 Degradação de tetraciclina em solução aquosa

A degradação eletroquímica de tetraciclina em solução aquosa é amplamente descrita na literatura<sup>49,52,62,63</sup>, dessa forma, este experimento foi realizado apenas com o intuito de compará-lo aos resultados obtidos para as degradações de TC em meio alcóolico. Para tal, uma solução aquosa de volume equivalente a 0.15 L contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$  do fármaco e  $\text{NaCl } 0.04 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte foi submetida a eletrólise pela aplicação de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  de densidade de corrente durante 2 horas. A degradação foi realizada em um reator filtro-prensa contendo ânodo do tipo ADE- $\text{Cl}_2$  e cátodo de titânio, ambos com  $14.81 \text{ cm}^2$  de área geométrica, e a vazão do sistema experimental foi mantida em  $36 \text{ L h}^{-1}$ . Nessas condições foi possível remover 98% da TC em apenas 30 minutos de eletrólise, conforme mostra a **Figura 9**.



**Figura 9:** Remoção de TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em solução aquosa usando ADE- $\text{Cl}_2$  e  $\text{NaCl } 0.04 \text{ mol L}^{-1}$ . Densidade de corrente aplicada de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Fonte: Autoria própria.

O ADE- $\text{Cl}_2$  é um eletrodo ativo que proporciona a oxidação indireta de compostos orgânicos através da formação de espécies oxidantes de cloro durante a eletrólise. A reação envolve três etapas: (i) oxidação dos íons cloreto presentes na solução formando gás cloro (**Equação 10**); (ii) formação de ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) a partir da hidrólise dos íons cloreto dissolvidos na solução (**Equação 11**); (iii) ionização do ácido hipocloroso gerando hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) (**Equação 12**)<sup>30,64,65</sup>. A etapa três é dependente do pH da solução, sendo favorecida em meio básico.



A formação das espécies oxidantes de cloro ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ) ocorre majoritariamente sobre a superfície do ânodo, entretanto, uma parte destes oxidantes pode ser transportada para o seio da solução de trabalho<sup>14</sup>. Além dos oxidantes clorados também são formados radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) devido a eletrólise da água. Os radicais  $\bullet\text{OH}$  podem interagir com o cloreto presente na solução formando radicais  $\bullet\text{Cl}$ , conforme **Equação 13**<sup>66</sup>.



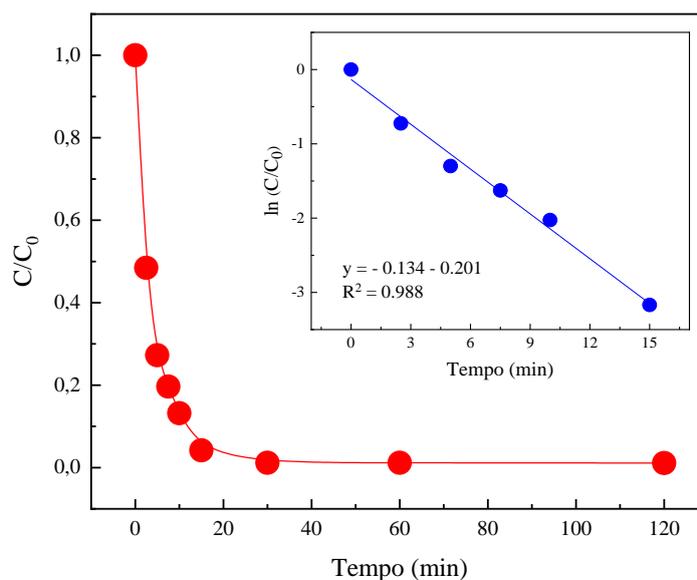
A **Tabela 4** apresenta os valores dos potenciais padrão de oxidação para as espécies oxidantes formadas neste sistema. Embora os radicais  $\bullet\text{OH}$  apresentem o maior potencial

de oxidação, eles encontram-se quimio-adsorvidos sobre a superfície do eletrodo, enquanto os oxidantes de cloro estão dispersos pela solução permitindo um contato direto com o composto orgânico, o que possibilita uma oxidação mais rápida e efetiva<sup>14</sup>. Desta forma, a oxidação de tetraciclina em solução aquosa é predominantemente mediada pelas espécies oxidantes de cloro<sup>62,63</sup>.

**Tabela 4:** Potencial padrão de oxidação das espécies oxidantes formadas na degradação da TC em solução aquosa. Fonte: Barrera-Diaz et al.<sup>37</sup> e Hurwitz, et al.<sup>67</sup>.

Espécie	E° (V)
•OH	+2.80
•Cl	+2.50
HClO	+1.49
ClO <sup>-</sup>	+1.43
Cl <sub>2</sub>	+1.36

A **Figura 10** mostra que a degradação da TC em solução aquosa se enquadra no modelo cinético de *pseudo*-primeira ordem, assim como explicado anteriormente na sessão 1.4. Após 15 minutos de degradação a concentração de poluente é muito baixa e a reação atinge um estado estacionário. O valor de  $k_{obs}$  foi equivalente a  $0.201 \text{ min}^{-1}$  e condiz com a literatura<sup>49-52</sup>.



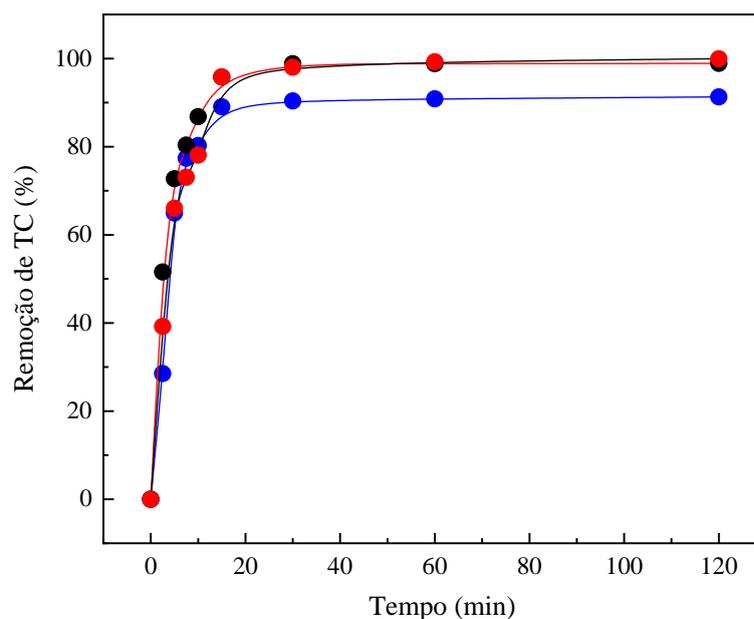
**Figura 10:** Cinética de reação para a degradação de TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em solução aquosa usando ADE-Cl<sub>2</sub>, NaCl  $0.04 \text{ mol L}^{-1}$  e densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Fonte: Autoria própria.

### 4.3 Degradação de tetraciclina em meio alcoólico

A degradação de TC em meio majoritariamente alcoólico foi avaliada com o intuito de verificar se além das espécies oxidantes de cloro, outros oxidantes podem ser formados. Além disso, processos de adsorção e dessorção com materiais adsorventes têm sido recentemente aplicados como tratamento de pré-concentração de poluentes antes de submetê-los a remoção pelos processos eletroquímicos<sup>53,68</sup>. Essa metodologia visa aumentar a concentração do poluente presente em solução e assim, melhorar a eficiência energética do processo. Contudo, na fase de dessorção do poluente é necessário a adição de um solvente orgânico, o que resulta em uma solução final do poluente em meio de solvente orgânico que posteriormente é submetida a degradação eletroquímica. Desta forma, é necessário estudar a degradação de poluentes em um meio não aquoso afim de determinar a eficiência do processo e os intermediários formados.

Neste contexto, a degradação de TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em misturas de metanol-água e etanol-água (ambas a 85:15% v:v) foi realizada em um reator filtro-prensa de ADE- $\text{Cl}_2$  e utilizando  $\text{NaCl } 0.04 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte. As soluções continham um volume de 0.15 L, a vazão do sistema foi mantida em  $36 \text{ L h}^{-1}$  e uma densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  foi aplicada durante 2 horas de eletrólise. Os resultados obtidos neste estudo foram comparados com a remoção de TC em meio aquoso, previamente discutida na sessão 4.2.

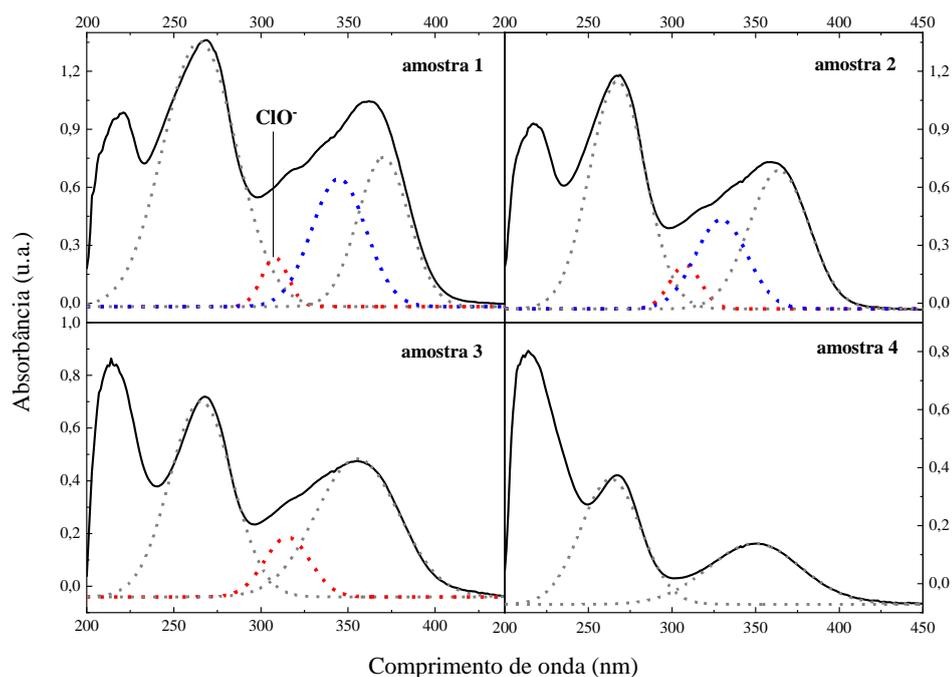
A **Figura 11** mostra as remoções de TC obtidas em cada meio. Em 15 minutos de eletrólise foram alcançadas remoções de 95%, 95% e 90% para a degradação em solução aquosa, metanol-água e etanol-água, respectivamente. Os valores de remoção são muito próximos, mostrando que a degradação de poluentes em meio alcóólico é possível e apresenta bons resultados. Mello et al.<sup>69</sup> estudaram a degradação de TC em mistura de metanol-água e reator do tipo ADE- $\text{Cl}_2$  utilizando os seguintes parâmetros: volume de 0.7 L,  $\text{NaCl } 0.05 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte, vazão foi de  $42 \text{ L h}^{-1}$  e densidade de corrente aplicada de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Nestas condições, os autores relataram que 91% da TC foi removida em 10 minutos de eletrólise. Todavia, no presente estudo foi obtido 95% de remoção em 15 minutos, uma diferença que pode ser explicada pela utilização de um menor volume de solução (0.15 L) e uma vazão alta ( $36 \text{ L h}^{-1}$ ). Nestas condições a quantidade de vezes que a solução entra em contato com o reator eletroquímico é maior, o que possibilita uma oxidação mais ativa devido ao maior contato com o anodo.



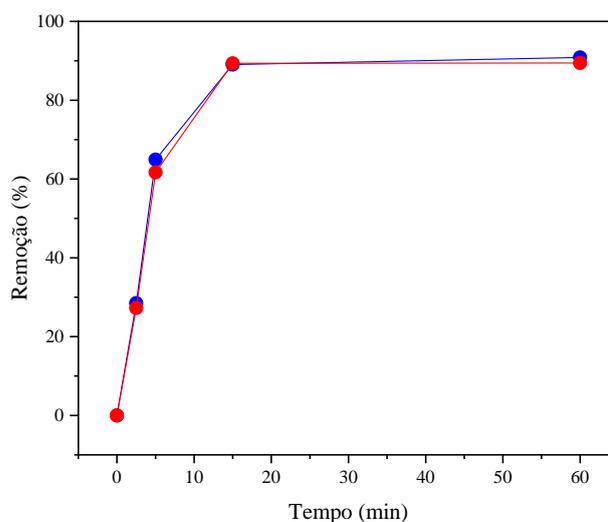
**Figura 11:** Remoção de TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em diferentes solventes usando ADE- $\text{Cl}_2$ , NaCl  $0.04 \text{ mol L}^{-1}$  e densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solventes utilizados (●) água, (●) metanol-água (85:15% v:v) e (●) etanol-água (85:15% v:v). Fonte: Autoria própria.

A degradação de poluentes em solução aquosa, especialmente usando ADE- $\text{Cl}_2$ , resulta na formação de espécies oxidantes de cloro ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  e  $\text{ClO}^-$ )<sup>42,45,70</sup>, conforme já discutido anteriormente. Embora não tenha sido feita nenhuma identificação analítica das espécies oxidantes de cloro, o odor característico de  $\text{ClO}^-$  foi reconhecido durante as degradações de TC em metanol-água e etanol-água. A **Figura 12** apresenta a deconvolução das bandas da TC para cada amostra de degradação em etanol-água. É possível observar a presença de duas bandas acopladas a aquela atribuída ao poluente, que equivalem ao  $\text{ClO}^-$  e a forma protonada da molécula. Isso indica que mesmo com uma baixa porcentagem de água (15%) nas misturas, ocorre a oxidação do  $\text{Cl}^-$  produzindo poderosas espécies oxidantes que degradam o poluente.

Com o intuito de verificar a precisão da técnica de UV-Vis, utilizada para quantificar as remoções de TC em cada degradação, as concentrações do poluente foram recalculadas utilizando os valores de absorvância obtidos pelas deconvoluções. A **Figura 13** mostra uma remoção semelhante a que foi obtida utilizando os dados experimentais, portanto, a presença das bandas acopladas a TC não prejudicaram a precisão da análise.



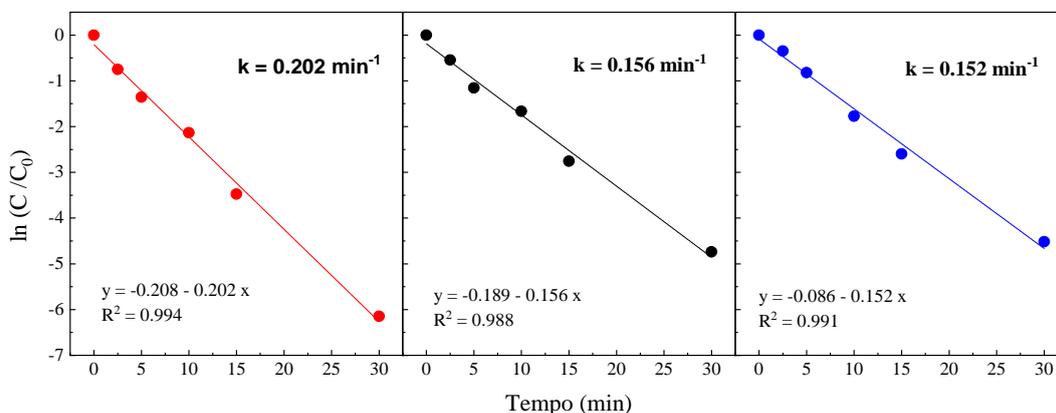
**Figura 12:** Deconvolução das bandas obtidas para a degradação da TC em etanol-água. (85:15%).



**Figura 13:** Remoções de TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em etanol-água (85:15% v:v) usando (●) absorbâncias obtidas nos espectros experimentais e (●) absorbâncias equivalentes as bandas de deconvolução.

O modelo cinético de *pseudo*-primeira ordem é comprovado para a degradação de poluentes em solução aquosa<sup>42,45,71,72</sup>. Entretanto, Mello et al.<sup>69</sup> descreveram o mesmo comportamento para a degradação de TC em metanol-água. Com base nisto, a cinética de reação também foi avaliada neste estudo e a **Figura 14** apresenta os resultados obtidos. De fato, a degradação de TC em meio alcóolico obedece ao modelo cinético de *pseudo*-

primeira ordem. Os valores das constantes cinéticas ( $k_{obs}$ ) obtidos foram 0.202, 0.156 e 0.152  $\text{min}^{-1}$  correspondente a degradação de TC em água, metanol-água e etanol-água, respectivamente. As degradações foram realizadas em um período total de 2 horas, entretanto, após 15 minutos a concentração de TC em solução se torna extremamente baixa e a reação atinge um estado estacionário.



**Figura 14:** Cinética de reação para a degradação de TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em diferentes solventes usando ADE- $\text{Cl}_2$ , NaCl  $0.04 \text{ mol L}^{-1}$  e densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solventes utilizados (●) água, (●) metanol-água (85:15% v:v) e (●) etanol-água (85:15% v:v). Fonte: Autoria própria.

Os valores das constantes cinéticas obtidos para as degradações de TC em metanol-água e etanol-água são similares, sugerindo forte coincidência dos mecanismos cinéticos envolvidos nas degradações. Para a degradação de TC em meio aquoso o valor de  $k_{obs}$  é maior, consistente com maior formação de espécies oxidantes de cloro neste meio<sup>42</sup>. Este resultado mostra que as espécies de cloro ativo desempenham um papel importante na degradação da TC mesmo em meio de solvente-orgânico/água. Apesar da constante cinética ser maior em solução aquosa, a porcentagem de remoção do poluente foi igual a obtida em metanol-água (95%) e próxima a obtida em etanol-água (90%), conforme resume a **Tabela 5**. Isso sugere que além das espécies oxidantes de cloro, outros oxidantes podem ter sido formados, os quais serão discutidos na sessão 4.5. Embora a remoção de TC tenha sido maior (95%) utilizando a mistura metanol-água, é mais interessante utilizar o etanol em processos de degradação visto que ele possui menor toxicidade e é proveniente de matéria prima renovável<sup>73</sup>. Além disso, um valor equivalente a 90% de remoção é considerado alto para processos eletroquímicos e não minimiza a eficiência desse solvente. Desta forma, os demais estudos desenvolvidos nesta pesquisa, os quais serão discutidos adiante, foram realizados utilizando a mistura etanol-água.

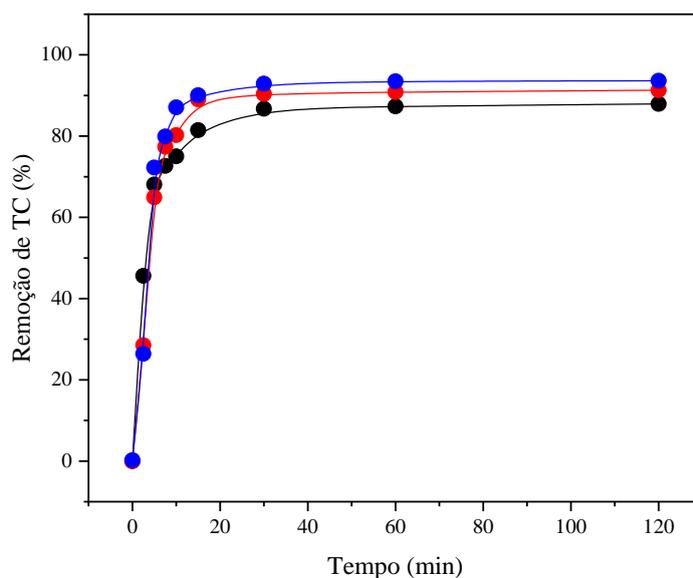
**Tabela 5:** Valores de remoção e constantes cinéticas obtidas para as degradações de TC (100 mg L<sup>-1</sup>) em água, metanol-água e etanol-água. Misturas a 85:15% (v:v). Fonte: Autoria própria

Solventes	Remoção (%)	k <sub>obs</sub> (min <sup>-1</sup> )
Água	95	0.202
Metanol-água	95	0.156
Etanol-água	90	0.152

#### 4.4 Avaliação de diferentes fatores na degradação de tetraciclina em etanol-água

##### 4.4.1 Influência da quantidade de água presente na mistura

Neste tópico é avaliado se a quantidade de água presente na mistura etanol-água provoca alguma alteração no processo de degradação da TC. Desta forma, três soluções de TC (100 mg L<sup>-1</sup>) com volume de 0.15 L foram preparadas utilizando 10, 15 e 20% de água, conforme descrito na **Tabela 6**. As degradações foram realizadas utilizando um reator filtro-prensa de ADE-Cl<sub>2</sub>, vazão de 36 L h<sup>-1</sup> e a densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> foi aplicada durante 2 horas.



**Figura 15:** Influência da quantidade de água presente na mistura etanol-água para a remoção de TC (100 mg L<sup>-1</sup>) usando ADE-Cl<sub>2</sub> e NaCl 0.04 mol L<sup>-1</sup>. (●) etanol-água (90:10% v:v), (●) etanol-água (85:15% v:v) e (●) etanol-água (80:20% v:v).

A **Figura 15** mostra as remoções de TC para cada degradação. A variação na quantidade de água proporcionou remoções de 86%, 90% e 92% em 30 minutos de eletrólise para as misturas que continham 10%, 15% e 20% de água, respectivamente. As constantes cinéticas ( $k_{obs}$ ) também aumentaram com a adição de água à mistura, conforme mostra a **Tabela 6**. Tais resultados são esperados visto que a formação das espécies oxidantes de cloro ( $Cl_2$ ,  $HClO$  e  $ClO^-$ ) é favorecida em meio aquoso<sup>41,43</sup>, e portanto, a adição de água à mistura pode aumentar a formação destas espécies. Entretanto, apesar das constantes cinéticas terem aumentado com a adição de água, o aumento na porcentagem de remoção da TC não foi tão significativo. Este fato evidencia que além das espécies oxidantes de cloro, outros oxidantes são formados e podem favorecer a degradação do poluente, conforme já discutido anteriormente.

**Tabela 6:** Valores de remoção e constante cinética obtidos para as degradações de TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) com variação da porcentagem de água presente na mistura. Fonte: Autoria própria

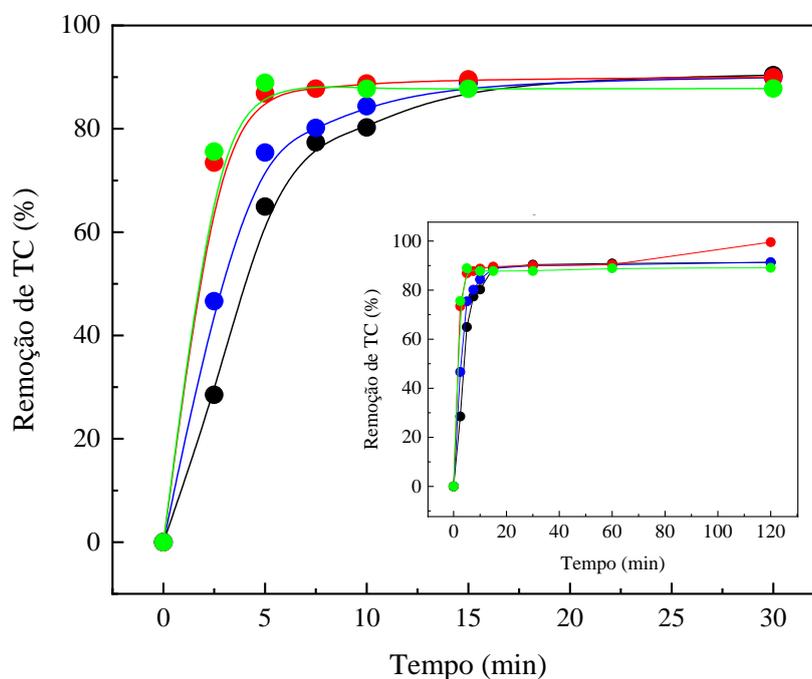
Mistura (% v:v)	Remoção (%)	$k_{obs}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Etanol-água (90:10)	86	0.136
Etanol-água (85:15)	90	0.150
Etanol-água (80:20)	92	0.216

#### 4.4.2 Efeito da densidade de corrente

A **Figura 16** mostra a degradação de TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em etanol-água (na proporção 85:15 v:v) para eletrólises realizadas durante 2 horas com aplicação de 10, 15, 20 e 25  $\text{mA cm}^{-2}$  de densidade de corrente. Todas as soluções continham um volume de 0.15 L e  $\text{NaCl } 0.04 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte. A vazão de  $36 \text{ L h}^{-1}$  foi utilizada em todas as degradações.

Para as eletrólises realizadas a 20 e 25  $\text{mA cm}^{-2}$  a degradação ocorre mais rapidamente nos primeiros 2.5 minutos atingindo um valor de 75% de remoção. Em seguida, aos 15 minutos a remoção atinge um valor máximo (90%) e nenhuma alteração é observada até o fim da eletrólise. Por outro lado, a eletrólise a 10 e 15  $\text{mA cm}^{-2}$  é mais lenta nos primeiros minutos quando comparadas as demais. Note que para remover 75%

de TC foram necessários 5 e 7.5 minutos de eletrólise a 10 e 15 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Entretanto, todas as degradações atingiram a mesma porcentagem de remoção (90%) aos 15 minutos de eletrólise, onde é possível observar um platô após esse tempo.



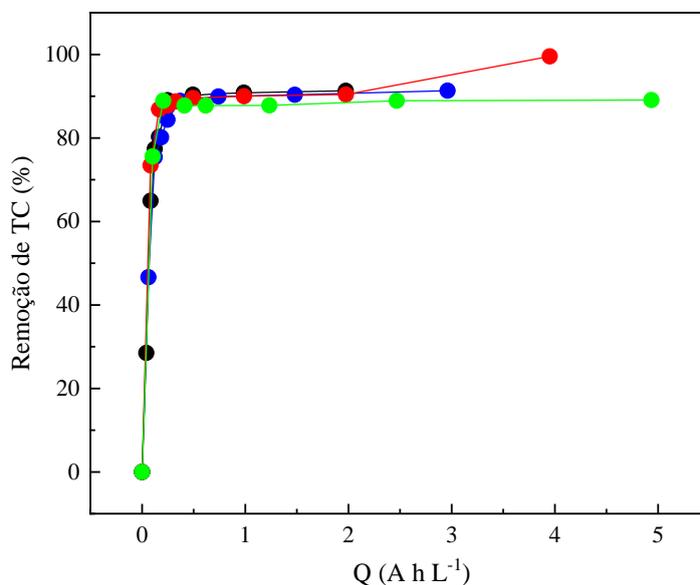
**Figura 7:** Efeito da densidade de corrente na remoção de TC (100 mg L<sup>-1</sup>) usando ADE-Cl<sub>2</sub> em NaCl 0.04 mol L<sup>-1</sup> e etanol-água (85:15% v:v). Valores de densidade de corrente aplicados: (●) 10, (●) 15, (●) 20 e (●) 25 mA cm<sup>-2</sup>. Fonte: Autoria própria.

A **Equação 14** foi utilizada para calcular a carga aplicada em tempos específicos da eletrólise, onde  $j_{app}$  é a densidade de corrente utilizada (mA cm<sup>-2</sup>),  $A$  é a área geométrica do ânodo (equivalente a 14.81 cm<sup>2</sup>),  $t$  é o tempo (horas) em que cada amostra foi coletada e  $V$  é o volume da solução (L).

$$Q = \frac{j_{app} \cdot A \cdot t}{V} \quad (14)$$

A **Figura 17** mostra que a remoção de TC atinge valores semelhantes mesmo aplicando cargas mais elevadas, isso significa que o mesmo grau de oxidação é alcançado em todas as degradações, independente da densidade de corrente aplicada. Este resultado indica que o processo é limitado pelo transporte de massa, o qual é uma resposta esperada para sistemas controlados por difusão<sup>41,74</sup>. Sob este regime, a remoção de TC é equivalente à sua conversão em outros compostos. Além disso, um aumento nos valores de densidade de corrente também pode resultar na ocorrência de reações paralelas, como

a evolução de oxigênio (**Equação 15**)<sup>75</sup>. Essa reação diminui a eficiência do processo, uma vez que a carga elétrica aplicada é desperdiçada em reações que não são interessantes para a degradação do poluente.



**Figura 8:** Remoção de TC (100 mg L<sup>-1</sup>) em função da carga aplicada usando ADE-Cl<sub>2</sub> em NaCl 0.04 mol L<sup>-1</sup> e etanol-água (85:15% v:v). Valores de densidade de corrente aplicados: (●) 10, (●) 15, (●) 20 e (●) 25 mA cm<sup>-2</sup>. Fonte: Autoria própria.

Para avaliar o processo do ponto de vista energético o consumo de energia (CE) foi calculado utilizando a **Equação 16**, onde  $E_{\text{cel}}$  é o potencial da célula eletroquímica (V),  $I$  é a corrente aplicada no sistema (A),  $t$  é o tempo da eletrólise (horas),  $V$  é o volume da solução (L),  $\text{TC}_i$  e  $\text{TC}_f$  são as concentrações inicial e final de TC (mg L<sup>-1</sup>). Essa equação foi adaptada de Dionísio et al.<sup>46</sup> onde ao invés de utilizar a concentração de carbono orgânico total (COT) presente nas amostras foram utilizadas as concentrações de TC quantificadas por UV-Vis. Vale ressaltar que neste estudo não foi possível quantificar as concentrações de COT uma vez que o solvente é majoritariamente orgânico.

$$\text{CE (kW h g}_{\text{TC}}^{-1}) = \frac{E_{\text{cel}} \cdot I \cdot t}{V \cdot (\text{TC}_i - \text{TC}_f)} \quad (16)$$

A **Tabela 7** mostra o CE calculado para cada condição estudada, bem como os valores de  $E_{\text{cel}}$  e  $I$  aplicada. É possível observar que quanto maior a corrente aplicada, maior é o consumo de energia. Esses resultados estão de acordo com as remoções

observadas na **Figura 16**. Embora densidades de correntes mais altas tenham apresentado remoções mais rápidas de TC nos primeiros minutos de eletrólise, os valores mais altos de CE tornam o processo pouco compensativo. Portanto, é mais vantajoso realizar a degradação da TC em mistura de etanol-água aplicando densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup>.

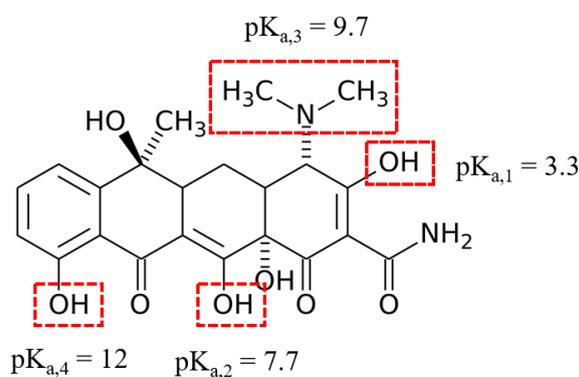
**Tabela 7:** Consumo de energia necessário para remover a TC (100 mg L<sup>-1</sup>) usando ADE-Cl<sub>2</sub> em NaCl 0.04 mol L<sup>-1</sup> e etanol-água ao aplicar diferentes densidades de corrente

$j_{app}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	I (A)	E <sub>cel</sub> (V)	CE (kW h g <sup>-1</sup> TC)
10	0.148	5.85	0.126
15	0.222	8.10	0.263
20	0.296	9.60	0.381
25	0.370	12.70	0.703

#### 4.4.3 Influência do pH na degradação

A tetraciclina é uma molécula anfótera com quatro grupos funcionais ionizáveis, conforme destacado na **Figura 18**. Em solução aquosa, esses grupos podem sofrer reações de protonação ou desprotonação dependendo do pH do meio<sup>76</sup>:

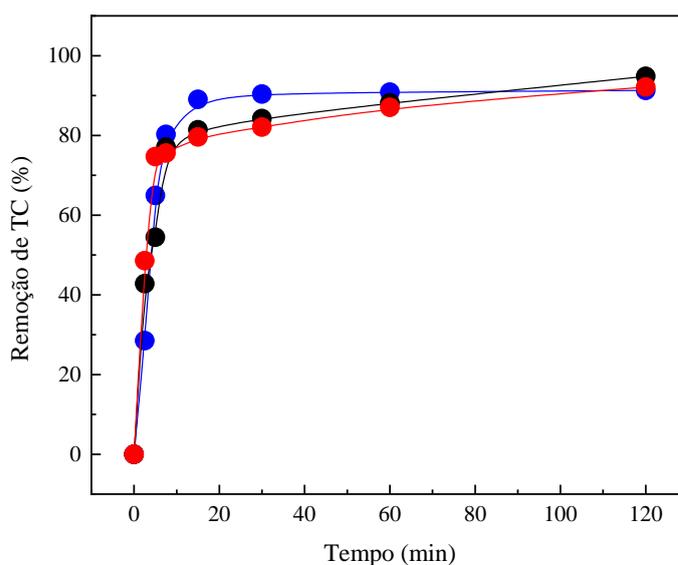
- Em pH < 3, a TC pode ser protonada uma vez;
- Em 3 < pH < 7.5, a TC predomina em solução na sua forma neutra;
- Em pH > 7.5, a TC pode desprotonar duas vezes: a primeira protonação ocorre em pH = 9 e a segunda protonação em pH = 10 – 12.



**Figura 9:** Grupos funcionais ionizáveis da tetraciclina. Fonte: Ge et al.<sup>77</sup>.

O pH da solução também influencia na formação das espécies oxidantes de cloro durante a eletrólise. Quando  $\text{pH} < 1$ , o  $\text{Cl}_2$  predomina no meio e em  $1 < \text{pH} < 7$  o ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) é predominante, o que resulta em um alto poder oxidante. Por outro lado, quando o  $\text{pH} > 7$  a espécie predominante é o hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) que é um agente oxidante mais fraco.

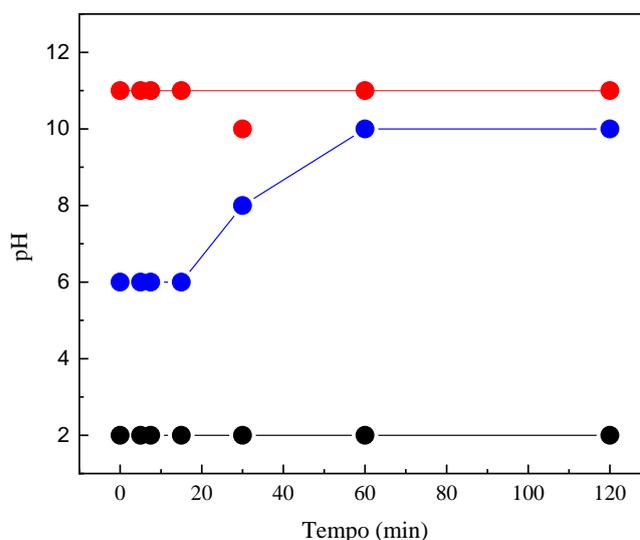
Baseado nisto, três soluções de trabalho com diferentes valores de pH foram preparadas e avaliadas nesse estudo: uma solução neutra ( $\text{pH}_{\text{ini}} = 6$ ), uma solução ácida ( $\text{pH}_{\text{ini}} = 2$ ) e uma solução alcalina ( $\text{pH}_{\text{ini}} = 11$ ). As soluções continham  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de TC,  $0.15 \text{ L}$  da mistura etanol-água (85:15% v:v) e  $0.04 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl como eletrólito suporte. O pH das soluções foi ajustado antes dos experimentos pela adição de  $1 \text{ mL}$  de HCl  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  ou NaOH  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . As degradações foram realizadas em um reator filtro-prensa de ADE- $\text{Cl}_2$  e a densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  foi aplicada durante 2 horas. A **Figura 19** mostra as remoções de TC obtidas para cada solução de estudo.



**Figura 10:** Remoção de TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em diferentes valores de pH usando ADE- $\text{Cl}_2$ , NaCl  $0.04 \text{ mol L}^{-1}$  e etanol-água (85:15% v:v). Valores de pH inicial de (●) 2, (●) 6 e (●) 11. Fonte: Autoria própria.

As porcentagens de remoção de TC em 30 minutos de eletrólise foram 90%, 84% e 82% para valores de  $\text{pH}_{\text{ini}}$  equivalentes a 6, 2 e 11, respectivamente. Em  $\text{pH}_{\text{ini}} = 6$ , após 30 minutos é observado um platô na quantidade de TC removida, permanecendo inalterada até o fim da eletrólise. Em  $\text{pH}_{\text{ini}} = 2$  e  $\text{pH}_{\text{ini}} = 11$  a remoção máxima é atingida (90%) somente após 2 horas de eletrólise.

A **Figura 20** mostra a variação de pH para cada solução ao longo da eletrólise. Na curva de  $\text{pH}_{\text{ini}} = 6$ , depois de 20 minutos de eletrólise o pH é alterado para um valor maior ( $\text{pH} = 8$ ) e no final da degradação a solução apresenta  $\text{pH} = 11$ . Essa alteração pode influenciar no poder oxidante da solução visto que já foi discutido anteriormente que espécies oxidantes de cloro são formadas neste sistema. Entretanto, nos primeiros 20 minutos de eletrólise 90% da TC já havia sido removida da solução, um valor muito superior aos obtidos para as degradações em solução ácida e alcalina. Isto indica que a molécula neutra (predominante entre  $3 < \text{pH} < 7.5$ ) é mais facilmente oxidada.



**Figura 20:** Variação do pH durante a remoção de TC ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) usando ADE- $\text{Cl}_2$ , NaCl  $0.04 \text{ mol L}^{-1}$  e etanol-água (85:15% v:v). Valor do  $\text{pH}_{\text{ini}}$  de (●) 2, (●) 6 e (●) 11. Fonte: Autoria própria.

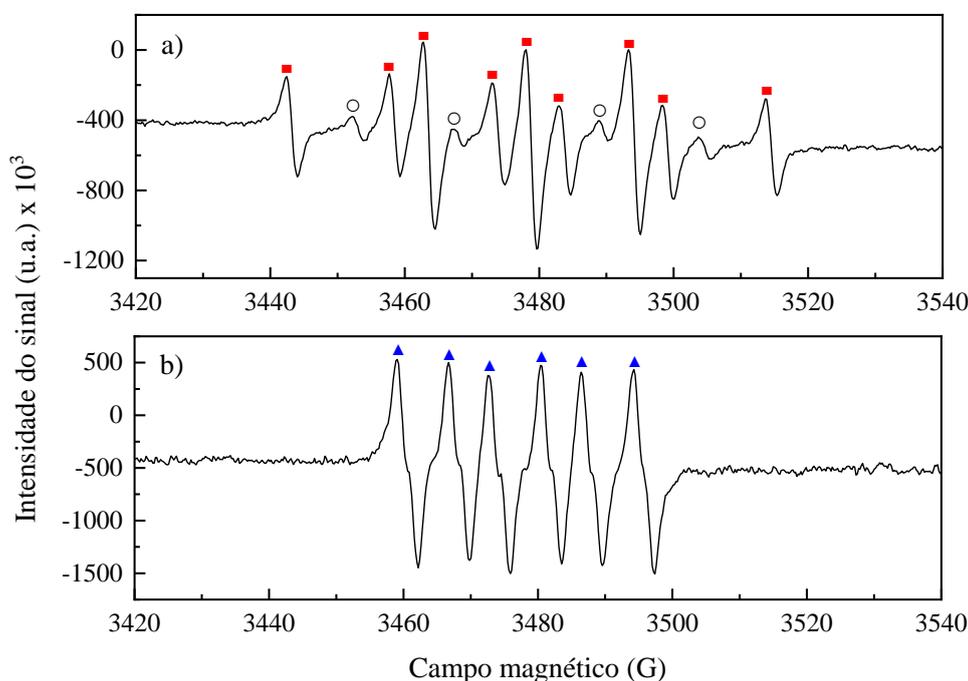
Por outro lado, em  $\text{pH}_{\text{ini}} = 2$  nenhuma variação de pH foi observada durante as 2 horas de eletrólise. Em solução aquosa com  $\text{pH} = 2$  as espécies oxidantes de cloro são mais eficientes<sup>43</sup> (predominando a formação de HClO e  $\text{Cl}_2$  que são altamente oxidantes). No entanto, nestas condições apenas 84% de TC foi removida, um valor consideravelmente inferior ao atingido na degradação em  $\text{pH}_{\text{ini}} = 6$ . Este resultado pode ser explicado por dois fatores: i) a presença de 15% de água na solução pode causar a protonação da TC formando uma espécie que é mais resistente a oxidação do que a molécula neutra; ii) outras espécies oxidantes podem se formar no sistema e suprimir o poder oxidante das espécies de cloro ativo.

Para a solução com  $\text{pH}_{\text{ini}} = 11$  também não foi observado nenhuma variação de pH ao longo da eletrólise e a menor remoção de TC (82%) foi obtida. Este resultado pode

estar relacionado com i) a formação de  $\text{ClO}^-$  (que é predominante em  $\text{pH} > 7.5$ )<sup>43</sup> o qual possui o menor poder oxidante dentre as espécies de cloro<sup>37</sup>; ii) a presença das formas desprotonadas da TC e/ou iii) a presença de outras espécies oxidantes e seu respectivo efeito em diferentes valores de pH.

#### 4.5 Formação de radicais orgânicos

Para entender melhor o sistema estudado e o efeito de utilizar etanol-água em processos de degradação eletroquímica, foi investigada a formação de radicais orgânicos através de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Os radicais orgânicos possuem um tempo de meia-vida muito pequeno e para conseguir capturá-los em solução foi utilizado DMPO como *spin-trap*. Para verificar quais radicais podem se formar no sistema, duas soluções foram preparadas: uma solução contendo apenas etanol e NaCl 9 mmol  $\text{L}^{-1}$  e uma solução contendo etanol-água (90:10% v:v) e NaCl 0.04 mol  $\text{L}^{-1}$ . As duas soluções foram submetidas a eletrólise por 5 minutos com aplicação de 10  $\text{mA cm}^{-2}$  de densidade de corrente. Os detalhes da configuração experimental estão descritos na sessão 3.3.3.



**Figura 21:** Espectro de RPE dos adutos de DMPO em **a)** etanol e **b)** etanol-água (90:10% v:v) usando DMPO 120 mmol  $\text{L}^{-1}$ , NaCl como eletrólito suporte e aplicando 10  $\text{mA cm}^{-2}$  de densidade de corrente durante 5 minutos. Radicais formados: (■) hidroxietil ( $\text{CH}_3\bullet\text{CHOH}$ ), (o) hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e (▲) etoxi ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet$ ).

O estudo mostrou que o etanol é oxidado formando os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e hidroxietil ( $\text{CH}_3\bullet\text{CHOH}$ ), conforme **Figura 21a**. Os radicais foram observados como adutos da interação com o núcleo magnético do *spin-trap* (DMPO- $\bullet\text{OH}$  e DMPO- $\text{CH}_3\bullet\text{CHOH}$ ). As interações entre os núcleos magnéticos presentes no aduto formado podem ser calculadas resultando em um valor denominado de constante de acoplamento hiperfino ou hiperfinas ( $A_N$  e  $A_H$ ). Os valores de hiperfinas para os adutos DMPO- $\bullet\text{OH}$  e DMPO- $\text{CH}_3\bullet\text{CHOH}$  foram calculados experimentalmente e estão descritos na **Tabela 8**. Buettner<sup>55</sup> apresentou valores similares para os adutos DMPO- $\text{CH}_3\bullet\text{CHOH}$  ( $A_N$ : 15,8 e  $A_H$ : 22,9 G) e DMPO- $\bullet\text{OH}$  ( $A_N$ : 14,9 e  $A_H$ : 14,8 G). Sudare et al.<sup>79</sup> e Shiga<sup>80</sup> também apresentaram valores semelhantes. Os valores obtidos nesse estudo condizem com a literatura o que comprova a formação dos radicais  $\text{CH}_3\bullet\text{CHOH}$  e  $\bullet\text{OH}$  a partir da oxidação do etanol.

**Tabela 8:** Constantes de acoplamento hiperfino para os radicais formados como adutos do DMPO. Fonte: Autoria própria.

Radical	$A_N$ (G)	$A_H$ (G)	Solução
$\text{CH}_3\bullet\text{CHOH}$	15.2	20.4	EtOH + NaCl
$\bullet\text{OH}$	14.8	14.8	EtOH + NaCl
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet$	13.6	7.9	EtOH (90%) + H <sub>2</sub> O (10%) + NaCl

Por outro lado, os radicais hidroxietil e hidroxila não foram observados para a oxidação da mistura etanol-água. O espectro obtido (**Figura 21b**) mostra a presença do radical etoxi ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet$ ) no qual o radical está centrado no átomo de oxigênio. Bosnjakovic et al.<sup>81</sup> determinaram os valores de hiperfinas para o aduto DMPO- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet$  ( $A_N$ : 13.6 e  $A_H$ : 7.8 G) e valores similares foram reportados por Dikalov et al.<sup>54</sup>. Os valores de hiperfina obtidos neste estudo estão descritos na **Tabela 8** e estão em acordo com a literatura o que prova a formação deste radical. A formação do radical  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet$  pode ser explicada da seguinte forma: a presença de 10% de água na mistura resulta na formação de radicais  $\bullet\text{OH}$  quimio-adsorvidos na superfície do eletrodo, estes radicais conseguem abstrair um hidrogênio do etanol formando o radical etoxi (**Equação 17**) que posteriormente é capturado pelo *spin-trap*.



Este estudo mostra que diferentes radicais orgânicos são formados a partir da oxidação do etanol e da mistura etanol-água, portanto, estas espécies proporcionam a degradação da TC.

# **Capítulo 5**

---

## **CONCLUSÕES**

## Capítulo 5 – CONCLUSÕES

Os resultados apresentados e discutidos nesta dissertação mostraram que a degradação eletroquímica do fármaco tetraciclina em meio alcoólico e utilizando eletrodo do tipo ADE-Cl<sub>2</sub> é eficiente. As degradações de TC em meio de metanol-água e etanol-água resultaram em 95% e 90% de remoção em 15 minutos de eletrólise a 10 mA cm<sup>-2</sup>. Apesar da taxa de remoção do poluente ter sido inferior em meio de etanol-água é mais interessante a utilização deste solvente, visto que ele possui menor toxicidade quando comparado ao metanol. Com base nisto, estudos sobre a variação da densidade de corrente, do pH e da quantidade de água foram feitos apenas para a degradação de TC em mistura de etanol-água.

A aplicação de diferentes densidades de corrente (10, 15, 20 e 25 mA cm<sup>-2</sup>) mostrou que o sistema é controlado pelo transporte de massa e que altas densidades de corrente tornam o consumo energético do processo elevado e pouco compensativo, já que a taxa de remoção do poluente permaneceu constante (90%). Por outro lado, o pH da solução mostrou ter influência no processo de degradação, uma vez que a taxa de remoção do poluente foi maior em meio neutro. Isso se deve a estrutura química da TC que pode ser protonada ou desprotonada em pH ácido ou básico, resultando em espécies mais ou menos resistentes a oxidação eletroquímica. A quantidade de água (10, 15 e 20%) presente na mistura etanol-água também foi avaliada e não apresentou influência na taxa da remoção do poluente. Com o aumento da quantidade de água ocorre a formação de mais espécies oxidantes de cloro e dessa forma, seria esperado um aumento na taxa de remoção do poluente. No entanto, esse resultado não foi observado o que indica que outras espécies oxidantes são formadas durante a eletrólise.

Análises por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foram realizadas para investigar a formação de outras espécies oxidantes no sistema. Os radicais hidroxila, hidroxietil e etoxi foram identificados e ambos são formados a partir da oxidação do etanol. De modo geral, a melhor condição para a degradação de tetraciclina em mistura de etanol-água foi observada utilizando 10% de água na mistura, pH = 6 e aplicando densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup>, onde foi possível remover 90% do poluente em apenas 15 minutos de eletrólise. Neste sistema, a oxidação do poluente ocorre devido a formação dos radicais orgânicos visto que a quantidade de etanol presente na solução é muito superior a quantidade de água, predominando a formação destas espécies.

Os PEOAs são amplamente aplicados para a degradação de compostos orgânicos, entretanto, a baixa concentração em que estas substâncias são detectadas torna a eficiência energética desses processos pouco compensativa. Recentemente, estudos publicados na literatura abordaram a utilização de técnicas de adsorção/dessorção com materiais adsorventes como uma alternativa para aumentar a concentração dos compostos orgânicos antes de submetê-los a degradação eletroquímica. Nesta técnica, é necessário a utilização de um solvente orgânico para dessorver o poluente do material adsorvente, resultando em uma solução concentrada do poluente em meio de solvente orgânico. A solução concentrada é submetida a degradação eletroquímica, portanto, estudos que investiguem a eletro oxidação de poluentes em meio de solvente orgânico são necessários e de extrema importância.

A degradação de TC em meio de metanol é descrita na literatura, entretanto, até o presente momento não existem estudos publicados sobre a degradação de poluentes em meio de etanol, sendo, portanto, um assunto inovador. Os resultados deste estudo mostram que a degradação de TC em meio de etanol-água é tão eficiente quanto a degradação de TC em meio de metanol-água, um resultado importante visto que a utilização de etanol é mais interessante do ponto de vista ambiental, já que este solvente apresenta menor toxicidade quando comparado ao metanol. Com base neste contexto, estudos futuros podem ser aplicados por terceiros, e uma sugestão é avaliar a degradação de compostos orgânicos em meio de etanol-água utilizando outro tipo de ânodo, como por exemplo, o Diamante Dopado com Boro.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- a) FIORI, I.; SANTACRUZ, W.; DIONÍSIO, D.; MOTHEO, A. J. Electro-oxidation of tetracycline in ethanol-water mixture using DSA-Cl<sub>2</sub> anode and stimulating/monitoring the formation of organic radicals. **Chemosphere**, Oxford, v. 308, 2022.
  
- b) SANTACRUZ, W.; FIORI, I.; MELLO, R.; MOTHEO, A. J. Detection of radicals produced during electro-oxidation of atrazine using commercial DSA<sup>®</sup>-Cl<sub>2</sub> in methanol media: keys to understand the process. **Chemosphere**, Oxford, v. 307, 2022.

## REFERÊNCIAS

1. ALVES, T.; GIRARDI, R.; PINHEIRO, A. Micro poluentes orgânicos: ocorrência, remoção e regulamentação. **Rev. Gestão Água da América Lat.**, Porto Alegre, v. 14, p. 1–1, 2017.
2. DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. **Int. J. Hyg. Environ. Health**, Jena, v. 214, p. 442–448, 2011.
3. GALINDO-MIRANDA, J. M.; GUÍZAR-GONZÁLEZ, C.; BECERRIL-BRAVO, E. J.; MOELLER-CHÁVEZ, G.; LEÓN-BECERRIL, E.; VALLEJO-RODRÍGUEZ, R. Occurrence of emerging contaminants in environmental surface waters and their analytical methodology - a review. **Water Sci. and Technol.**, Oxford, v. 19, p. 1871–1884, 2019.
4. MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, eco toxicológicos e regulatórios. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 40, p. 1094–1110, 2017.
5. TANG, Y.; ZHONG, Y.; LI, H.; HUANG, Y.; GUO, X.; YANG, F.; WU, Y. Contaminants of emerging concern in aquatic environment: Occurrence, monitoring, fate, and risk assessment. **Water Environ. Res.**, Hoboken, v. 92, p. 1811–1817, 2020.
6. FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquat. Toxicol.**, Amsterdam, v. 76, p. 122–159, 2006.
7. RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. A.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 93, p. 1268–1287, 2013.
8. BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 26, p. 523–530, 2003.
9. BASTOS, R. **Estudo da degradação do antibiótico Sulfametoxazol em solução aquosa por fotólise**. 98 p. (2012). Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2012.

10. DAO, K. C.; YANG, C. C.; CHEN, K. F.; TSAI, Y. P. Recent trends in removal pharmaceuticals and personal care products by electrochemical oxidation and combined systems. **Water**, Basel, v. 12, p. 2-30, 2020.
11. BERGMAN, A.; HEINDEL, J. J.; JOBLING, S.; KIDD, K. A.; ZOELLER, R. T. **Endocrine Disrupting Chemicals**. United Nations Environment Programme and the World Health Organization, 2013.
12. DIAMANTI-KANDARAKIS, E.; BOURGUIGNON, J. P.; GIUDICE, L. C.; HAUSER, R.; PRINS, G. S.; SOTO, A. M.; ZOELLER, R. T.; GORE, A. C. Endocrine-disrupting chemicals: an endocrine society scientific statement. **Endocr. Rev.**, Baltimore, v. 30, p. 293–342, 2009.
13. MENDES, A. J. J. The endocrine disrupters: a major medical challenge. **Food Chem. Toxicol.**, Oxford, v. 40, p. 781–788, 2002.
14. DIONÍSIO, D. **Efeito interferente de compostos orgânicos no tratamento de efluentes sintéticos contendo metil parabeno por processos eletroquímicos**. 174 p. (2019). Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2019.
15. CÁNOVAS, R.; SLEEGERS, N.; VAN-NUIJS, A. L. N.; DE WAEL, K. Tetracycline antibiotics: elucidating the electrochemical fingerprint and oxidation pathway. **Chemosensors**, Basel, v. 9, p. 1–17, 2021.
16. PO-HSIANG, C.; JIANG, W.; LI, Z.; JEAN, J. S. Antibiotic tetracycline in the environments: A review. **J. Pharm. Anal.**, Oxford, v. 4, p. 86–111, 2015.
17. BORGHI, A. A.; PALMA, M. S. A. Tetracycline: production, waste treatment and environmental impact assessment. **Brazilian J. Pharm. Sci.**, São Paulo, v. 50, p. 25–40, 2014.
18. FIAZ, A.; ZHU, D.; SUN, J. Environmental fate of tetracycline antibiotics: degradation pathway mechanisms, challenges, and perspectives. **Environ. Sci. Eur.**, Amsterdam, v. 33, p. 1-17, 2021.
19. PEREIRA-MAIA, E. C.; SILVA, P. P.; ALMEIDA, W. B.; SANTOS, H. F.; MARCIAL, B. L.; RUGGIERO, R.; GUERRA, W. Tetraciclina e gliciliclinas: uma visão geral. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 33, p. 700–706, 2010.
20. ZHI, S.; ZHOU, J.; YANG, F.; TIAN, LI; ZHANG, K. Systematic analysis of occurrence and variation tendency about 58 typical veterinary antibiotics during

- animal wastewater disposal processes in Tianjin-China. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, San Diego, v. 165, p. 376–385, 2018.
21. KAFAEI, R.; PAPARI, F.; SEYEDABADI, M.; SAHEBI, S.; TAHMASEBI, R.; AHMADI, M.; SORIAL, G. A. ASGARI, G.; RAMAVANDI, B. Occurrence, distribution, and potential sources of antibiotics pollution in the water-sediment of the northern coastline of the Persian Gulf, Iran. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v. 627, p. 703–712, 2018.
  22. BURKE, V.; RICHTER, D.; GRESKOWIAK, J.; MEHRTENS, A.; SCHULZ, L.; MASSMANN, G. Occurrence of antibiotics in surface and groundwater of a drinking water catchment area in Germany. **Water Environ. Res.**, Hoboken, v. 88, p. 652–659, 2016.
  23. WANG, Z.; CHEN, Q.; ZHANG, J.; DONG, J.; YAN, H.; CHEN, C.; FENG, R. Characterization and source identification of tetracycline antibiotics in the drinking water sources of the lower Yangtze River. **J. Environ. Manage.**, New York, v. 244, p. 13–22, 2019.
  24. JAVID, A.; MESDAGHINIA, A.; NASSERI, S.; MAHVI, A. H.; ALIMOHAMMADI, M.; GHARIBI, H. Assessment of tetracycline contamination in surface and groundwater resources proximal to animal farming houses in Tehran. **J. Environ. Heal. Sci. Eng.**, Dordrecht, v. 14, p. 1–5, 2016.
  25. DENG, W. J.; LI, N.; YING, G. G. Antibiotic distribution, risk assessment, and microbial diversity in river water and sediment in Hong Kong. **Environ. Geochem. Health**, Amsterdam, v. 40, p. 2191–2203, 2018.
  26. HU, Y.; YAN, X.; SHEN, Y.; DI, M.; WANG, J. Antibiotics in surface water and sediments from Hanjiang River, Central China: Occurrence, behavior and risk assessment. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, New York, v. 157, p. 150–158, 2018.
  27. LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, New York, v. 60, p. 385–393, 2011.
  28. CONDE-CID, M.; ÁLVAREZ-ESMORÍS, C.; PARADELO-NÚÑEZ, R.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; ARIAS-ESTÉVEZ, M.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; NÚÑEZ-DELGADO, A. Occurrence of tetracyclines and sulfonamides in manures, agricultural soils and crops from

- different areas in Galicia (NW Spain). **J. Clean. Prod.**, Oxford, v. 197, p. 491–500, 2018.
29. AN, J.; CHEN, H.; WEI, S.; GU, J. Antibiotic contamination in animal manure, soil, and sewage sludge in Shenyang, northeast China. **Environ. Earth Sci.**, Dordrecht, v. 74, p. 5077–5086, 2015.
  30. SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. a review. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, Dordrecht, v. 21, p. 8336–8367, 2014.
  31. LEFEBVRE, O.; MOLETTA, R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review. **Water Res.**, Oxford, v. 40, p. 3671–3682, 2006.
  32. LEICHTWEIS, J.; VIEIRA, Y.; WELTER, N.; SILVESTRI, S.; DOTTO, G. L.; CARISSIMI, E. A review of the occurrence, disposal, determination, toxicity and remediation technologies of the tetracycline antibiotic. **Process Saf. Environ. Prot.**, London, v. 160, p. 25–40, 2022.
  33. CRINI, G.; LICHTFOUSE, E.; WILSON, L. D.; MORIN-CRINI, N. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environ. Chem. Lett.**, Heidelberg, v. 17, p. 195–213, 2019.
  34. STACKELBERG, P. E.; GIBS, J.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; LIPPINCOTT, R. L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v. 377, p. 255–272, 2007.
  35. PUPO, N, R. F.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 30, p. 400–408, 2007.
  36. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRÉS, I.; SCIALDONE, O. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chem. Rev.**, Washington, v. 115, p. 13362–13407, 2015.
  37. BARRERA-DÍAZ C.; CANIZAREZ, P.; FERNÁNDEZ, F. J.; NATIVIDAD, R.; RODRIGO, M. A. Electrochemical advanced oxidation processes: an overview of the current applications to actual industrial effluents. **J. Mex. Chem. Soc.**, México, v. 58, p. 256–275, 2014.

38. SOUZA, F. L. D. **Processos eletro-oxidativos aplicados à degradação de dimetil ftalato**. 204 p. (2013). Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo São Carlos - SP, 2013.
39. GANIYU, S. O., MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. & OTURAN, M. A. Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. **Curr. Opin. Electrochem.**, Amsterdam, v. 27, p. 1-8, 2021.
40. COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochim. Acta**, Oxford, v. 39, p. 1857–1862, 1994.
41. CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Modeling of wastewater electro-oxidation Processes Part II. Application to Active Electrodes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Washington, v. 43, p. 1923–1931, 2004.
42. DIONISIO, D.; MOTHEO, A. J.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Effect of the electrolyte on the electrolysis and photoelectrolysis of synthetic methyl paraben polluted wastewater. **Sep. Purif. Technol.**, Amsterdam, v. 208, p. 201–207, 2019.
43. DIONISIO, D., RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of a methyl paraben and propylene glycol mixture: Interference effect of competitive oxidation and pH stability. **Chemosphere**, Oxford, v. 287, p. 1-8, 2022.
44. MALPASS, G. R.P.; MIWA, D. W.; SANTOS, R. L.; VIEIRA, E. M.; MOTHEO, A. J. Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl. **Environ. Chem. Lett.**, Heidelberg, v. 10, p. 177–182, 2012.
45. HUSSAIN, S.; STETER, J. R.; GUL, S.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of sulfamethoxazole using a Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> anode: Mechanistic and kinetic features of the process. **J. Environ. Manag.**, Laguna, v. 201, p. 153–162, 2017.
46. DIONISIO, D.; SANTOS, L. H. E.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Electro-oxidation of methyl paraben on DSA®-Cl<sub>2</sub>: UV irradiation, mechanistic aspects and energy consumption. **Electrochim. Acta**, Oxford, v. 338, p. 1-9, 2020.

47. DING, J.; BU, L.; ZHAO, Q.; KABUTEY, F. T.; WEI, L.; DIONYSIOU, D. D. Electrochemical activation of persulfate on BDD and DSA anodes: Electrolyte influence, kinetics and mechanisms in the degradation of bisphenol A. **J. Hazard. Mater.**, Amsterdam, v. 388, p. 1-9, 2020.
48. COMPTON, R. G. **Kinetic models of catalytic reactions**. Amsterdam, Elsevier, 1991.
49. DONG, H.; CHI, W.; GAO, A.; XIE, T.; GAO, B. Electrochemical degradation of tetracycline using a Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-IrO<sub>2</sub> anode: performance, kinetics and degradation mechanism. **Materials** Basel, v. 14, p. 2–17, 2021.
50. SANTOS, J. P. T. S.; TONHOLO, J.; ANDRADE, A. R.; DEL COLLE, V.; PAIVA, C. L.; DANTAS, S. The electro-oxidation of tetracycline hydrochloride in commercial DSA® modified by electrodeposited platinum. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, Dordrecht, v. 28, p. 23595–23609, 2021.
51. ZHI, D.; QIN, J.; ZHOU, H.; WANG, J.; YANG, S. Removal of tetracycline by electrochemical oxidation using a Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb anode: characterization, kinetics, and degradation pathway. **J. Appl. Electrochem.**, Amsterdam, v. 47, p. 1313–1322, 2017.
52. JEONG, J.; SONG, W.; COOPER, W. J.; JUNG, J.; GREAVES, J. Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. **Chemosphere**, Oxford, v. 78, p. 533–540, 2010.
53. MUÑOZ-MORALES, M.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. A new strategy for the electrolytic removal of organics based on adsorption onto granular activated carbon. **Electrochem. commun.**, New York, v. 90, p. 47–50, 2018.
54. DIKALOV, S. I.; MASON, R. P. Spin trapping of polyunsaturated fatty acid-derived peroxy radicals: Reassignment to alkoxy radical adducts. **Free Radic. Biol. Med.**, Washington, v. 30, p. 187–197, 2001.
55. BUETTNER, G. R. Spin Trapping: ESR parameters of spin adducts. **Free Radic. Biol. Med.**, New York, v. 3, p. 259–303, 1987.
56. ZHOU, Q.; LUO, Z.; LI, G.; LI, S. EPR detection of key radicals during cooking process of lignin monomer pyrolysis. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, New York, v. 152, p. 1-7, 2020.

57. DUIN, E. **Electron paramagnetic resonance theory**. 2012. Disponível em: [http://webhome.auburn.edu/~duinedu/epr/1\\_theory.pdf](http://webhome.auburn.edu/~duinedu/epr/1_theory.pdf). Acesso em: 5 jun. 2022.
58. FREITAS, R. G.; MARCHESI, L. F. P. Q.; FORIM, M. R.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C.; SANTOS, M. C.; OLIVEIRA, R. T. S. Ethanol electrooxidation using Ti/(RuO<sub>2</sub>)(x) Pt (1-x) electrodes prepared by the polymeric precursor method. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 22, p. 1709–1717, 2011.
59. SANTOS, J. P. T. S.; TONHOLO, J.; ANDRADE, A. R.; DEL COLLE, V.; PAIVA, C. L.; ZANTA, S. The electro-oxidation of tetracycline hydrochloride in commercial DSA® modified by electrodeposited platinum. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, Dordrecht, v. 28, p. 23595–23609, 2021.
60. FORTI, J. C.; RIBEIRO, J.; LANZA, M. R. V.; ANDRADE, A. R.; BERTAZZOLI, R. Electrochemical characterization of DSA®-type electrodes using niobium substrate. **Electrocatalysis, Washingtons**, v. 1, p. 129–138, 2010.
61. FORTI, J. C.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R. Electrochemical behavior of ethanol oxidation on a Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> electrode. **J. Electrochem. Soc.**, Pennington, v. 150, p. 1-5, 2003.
62. LI, G.; LI, Y.; CHEN, J. Degradation of tetracycline by electrochemical oxidation using composite DSA electrode. *In: International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring, 2012, China.* China: IEEE Computer Society, 2012, p. 1-4.
63. OTURAN, N.; WU, J.; ZHANG, H.; SHARMA, V. K.; OTURAN, M. A. Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: Effect of electrode materials. **Appl. Catal. B Environ.**, Amsterdam, v. 140–141, p. 92–97, 2013.
64. DIONISIO, D., SANTOS, L. H. E., RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Electro-oxidation of methyl paraben on DSA®-Cl<sub>2</sub>: UV irradiation, mechanistic aspects and energy consumption. **Electrochim. Acta**, Oxford, v. 338, p. 1-9, 2020.
65. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes. **Chem. Soc. Rev.**, Cambridge, v. 35, p. 1324–1340, 2006.

66. SOUZA, F. L.; AQUINO, J. M.; IRIKURA, K.; MIWA, D. W.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on a fluoride-doped Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anode. **Chemosphere**, Oxford, v. 109, p. 187–194, 2014.
67. HURWITZ, G.; PORNWONGTHONG, P.; MAHENDRA, S.; HOEK, E. M. V. Degradation of phenol by synergistic chlorine-enhanced photo-assisted electrochemical oxidation. **Chem. Eng. J.**, Amsterdam, v. 240, p. 235–243, 2014.
68. MUÑOZ-MORALES, M.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Improvement of electrochemical oxidation efficiency through combination with adsorption processes. **J. Environ. Manage.**, New York, v. 262, p. 1-7, 2020.
69. MELLO, R.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Electro-oxidation of tetracycline in methanol media on DSA®-Cl<sub>2</sub>. **Chemosphere**, Oxford, v. 273, p. 1-8, 2021.
70. SANTOS, G. O.S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Understanding the electrolytic generation of sulfate and chlorine oxidative species with different boron-doped diamond anodes. **J. Electroanal. Chem.**, Amsterdam, v. 857, p. 1-8, 2020.
71. ADDAMO, M.; AUGUGLIARO, V.; DI PAOLA, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; LODDO, V.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation. **J. Appl. Electrochem.**, Amsterdam, v. 35, p. 765–774, 2005.
72. GARCÍA-ESPINOZA, J. D.; NACHEVA, P. M. Degradation of pharmaceutical compounds in water by oxygenated electrochemical oxidation: Parametric optimization, kinetic studies and toxicity assessment. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v. 691, p. 417–429, 2019.
73. POHANKA, M. Toxicology and the biological role of methanol and Ethanol: Current view. **Biomed. Pap.**, República Tcheca, v. 160, p. 54–63, 2016.
74. CAÑIZARES, P.; DÍAZ, M.; DOMÍNGUEZ, J. A.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes on synthetic diamond thin-film electrodes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Washington, v. 41, p. 4187–4194, 2002.

75. NAITO, T.; SHINAGAWA, T.; NISHIMOTO, T.; TAKANABE, K. Recent advances in understanding oxygen evolution reaction mechanisms over iridium oxide. **Inorg. Chem. Front.**, London, v. 8, p. 2900–2917, 2021.
76. ZHAO, Y.; GENG, J.; WANG, X.; GU, X.; GAO, S. Tetracycline adsorption on kaolinite: pH, metal cations and humic acid effects. **Ecotoxicology**, Amsterdam, v. 20, p. 1141–1147, 2011.
77. GE, L.; DONG, Q.; HALSALL, C.; CHANG-ER L. C.; LI, J.; WANG, D.; ZHANG, P.; YAO, Z. Aqueous multivariate photo transformation kinetics of dissociated tetracycline: implications for the photochemical fate in surface waters. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, Oxford, v. 25, p. 15726–15732, 2018.
78. OLIVEIRA, M. C. Q.; LANZA, M. R. V.; JARA, J. L. P.; SOTOMAYOR, M. D. P. T. Online monitoring of electrochemical degradation of Paracetamol through a biomimetic sensor. **Int. J. Electrochem.**, Belgrade, v. 2011, p. 1–11, 2011.
79. SUDARE, T.; UENO, T.; WATTHANAPHANIT, A.; SAITO, N. Verification of radicals formation in ethanol-water mixture based solution plasma and their relation to the rate of reaction. **J. Phys. Chem. A**, Washington, v. 119, p. 11668–11673, 2015.
80. SHIGA, T. An electron paramagnetic resonance study of alcohol oxidation by Fenton's reagent. **J. Phys. Chem. A**, Washington, v. 69, p. 3805–3814, 1965.
81. BOSNJAKOVIC, A.; SCHLICK, S. BOSNJAKOVIC, A.; SCHLICK, S. Spin trapping by 5,5-Dimethylpyrroline-N-Oxide in fenton media in the presence of nafion perfluorinated membranes: limitations and potential. **J. Phys. Chem. B**, Washington, v. 110, p. 10720–10728, 2006.