



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS E ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

JÉSSICA MATOS DO PRADO

DEGRADAÇÃO DO BETABLOQUEADOR ATENOLOL POR OXIDAÇÃO
ELETROQUÍMICA AVANÇADA EM ÂNODO DE Nb/DDB

Porto Alegre

Janeiro 2018

JÉSSICA MATOS DO PRADO

**DEGRADAÇÃO DO BETABLOQUEADOR ATENOLOL POR OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA
AVANÇADA EM ÂNODO DE Nb/DDB**

TRABALHO DE CONCLUSÃO APRESENTADO AO
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
ENGENHEIRA AMBIENTAL.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Andréa Moura Bernardes
Coorientador: MSc. Salatiel Wohlmuth da Silva

Porto Alegre
Janeiro 2018

JÉSSICA MATOS DO PRADO

**DEGRADAÇÃO DO BETABLOQUEADOR ATENOLOL POR OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA
AVANÇADA EM ÂNODO DE Nb/DDB**

Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul defendido e aprovado em **12 de janeiro de 2018** pela Comissão avaliadora constituída pelos professores:

Banca Examinadora:

.....
Prof^a. Dr^a. Andréa Moura Bernardes – Escola de Engenharia da UFRGS

.....
Prof^a. Dr^a. Jane Ferreira Zoppas – Escola de Engenharia da UFRGS

.....
Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues – Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas da
FEEVALE

Conceito:.....

Dedico este trabalho a meus pais, Alonço e Neusa, que sempre me apoiaram e especialmente durante o período do meu Curso de Graduação estiveram ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais, Neusa e Alonço, por toda dedicação e por me darem forças para enfrentar os desafios desta caminhada. Obrigada por sempre serem meu alicerce.

À minha orientadora Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes, pela orientação e pela oportunidade de realizar esse trabalho.

Ao doutorando Salatiel Wohlmuth da Silva, por compartilhar seus conhecimentos científicos e por não medir esforços para me auxiliar no desenvolvimento desse trabalho.

Ao Renato, por todo amor, incentivo, paciência e companheirismo ao longo desses anos. E principalmente, por acreditar em mim.

Aos meus grandes amigos, Bruna, Karine, Lucas e Marina, por todo apoio, incentivo e companheirismo. Ao Cássio e ao Guilherme, pela parceria nas indiadas e pela cumplicidade nesses infindáveis 7 anos. Ao Herbert, que mesmo distante se mostrou disponível quando precisei. A amizade de vocês me ajudou a trilhar esse caminho com um sorriso no rosto mesmo nos momentos mais difíceis.

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

“A água de boa qualidade é
exatamente como a saúde ou a liberdade:
ela só tem valor quando acaba”

Guimarães Rosa

RESUMO

A origem de muitos contaminantes de preocupação emergente (CPEs) está diretamente associada às águas residuais urbanas, visto que as estações convencionais de tratamento de efluentes (ETE) não são suficientemente eficazes na remoção desses contaminantes. O atenolol (ATN) é um fármaco betabloqueador pertencente aos CPEs, amplamente usado no mundo para o tratamento de doenças cardiovasculares, como a hipertensão. Nesse trabalho, o processo de oxidação eletroquímica avançada (OEA) na remoção do ATN foi avaliado utilizando um ânodo de diamante dopado com boro, com uma concentração de boro igual a 5000 ppm (Nb/DDB₅₀₀₀). Os ensaios de OEA foram realizados em triplicata, variando-se a intensidade de corrente (0,5 A, 1 A, 2 A e 3 A) e o pH inicial da solução (pH 3 e pH 10). Além disso, o ânodo foi caracterizado por voltametria cíclica (VC). Os resultados de VC demonstraram que o ânodo de Nb/DDB₅₀₀₀ apresenta baixo conteúdo de impurezas gráficas sp^2 , o que o caracteriza como um eletrodo de diamante policristalino de alta qualidade. Os resultados mostraram ainda que, para as correntes aplicadas de 0,5 A e 1 A, o decaimento do ATN foi semelhante e que o regime de decaimento do ATN é controlado pela corrente. Por outro lado, quando uma corrente de 2 A ou 3 A foi aplicada houve um aumento do decaimento do ATN e este foi limitado pelo transporte de massa. Além disso, um aumento na corrente aplicada levou a um aumento na mineralização. Para todas as correntes aplicadas uma cinética de primeira ordem foi verificada, seguindo o modelo de Langmuir-Hinshelwood. A eficiência de corrente para mineralização apresentou os melhores resultados para menores correntes, o que pode ser explicado pela menor concorrência com as reações paralelas de evolução de oxigênio. Além disso, o consumo energético foi maior para as correntes maiores porque foi necessário uma tensão maior para alcançar a corrente aplicada. O pH inicial da solução (pH 3 ou pH 10) não afetou os resultados de degradação e mineralização do ATN, mas afetou a rota de degradação. Assim, o processo de OEA mostrou-se uma opção viável na degradação e mineralização do atenolol, devido ao fácil escalonamento, evitando assim que esse contaminante seja lançado no meio ambiente.

Palavras-chave: Oxidação eletroquímica avançada, Atenolol, Nb/DDB, CPEs, POA.

ABSTRACT

The source of many contaminants of emerging concern (CECs) is directly associated with urban wastewater, since conventional wastewater treatment plants (WTP) are not sufficiently effective in the removal of such contaminants. Atenolol (ATN) is a beta-blocker drug belonging to CECs, world widely used in the treatment of cardiovascular diseases such as hypertension. In this work, the advanced electrochemical oxidation (AEO) process in ATN removal was evaluated using a boron doped diamond anode with a boron concentration of 5000 ppm (Nb/DDB₅₀₀₀). The AEO essays were performed in triplicate, varying the current intensity (0.5 A, 1 A, 2 A and 3 A) and the initial solution pH (pH 3 and pH 10). In addition, the anode was characterized by cyclic voltammetry (CV). The results of CV showed that the anode of Nb/DDB₅₀₀₀ has low content of *sp*² graphite impurities, which characterizes it as a high quality polycrystalline diamond electrode. The results showed that, for the applied currents of 0.5 A and 1 A, the decay of the ATN was similar and that the ATN decay regime was controlled by the current. On the other hand, when a current of 2 A or 3 A is applied there is an increase in ATN decay and this is limited by mass transport. Furthermore, an increase in the applied current leads to an increase in mineralization. For all the currents applied a first order kinetic was verified, following the Langmuir-Hinshelwood model. The current efficiency for mineralization showed the best results for lower currents, which can be explained by the lower competition with the parallel reactions of oxygen evolution. In addition, the energy consumption is higher for higher currents because a higher voltage is required to reach the applied current. The initial pH of the solution (pH 3 or pH 10) does not affect the degradation and mineralization results of ATN, but affects the route of degradation. Thus, the AEO process is presented as a viable option in the degradation and mineralization of atenolol, due to its easy scaling, preventing this contaminant from being released into the environment.

Key words: Advanced electrochemical oxidation, Atenolol, Nb/DDB, CECs, AOP.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Rotas de entrada dos produtos farmacêuticos no ambiente (Adaptado de HEBERER, 2002)..... | 5 |
| Figura 2 - Estrutura molecular do atenolol. | 7 |
| Figura 3 – (a) Foto da célula utilizada nos ensaios de VC, onde (1) Eletrodo de trabalho (Nb/DDB), (2) Contra eletrodo (Pt) e (3) Eletrodo de referência (Ag/AgCl) e (b) Esquema da célula. | 16 |
| Figura 4 – (a) Esquema da célula tipo filtro-prensa. (b) Foto da montagem do sistema operacional utilizado no processo de OEA (c) Esquema do processo operado em batelada com recirculação..... | 18 |
| Figura 5 – Perfil voltamétrico do eletrodo Nb/DDB ₅₀₀₀ em solução de fundo contendo 0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ . O gráfico inserido mostra o perfil voltamétrico do Nb/DDB ₅₀₀₀ apenas no sentido anódico. | 23 |
| Figura 6 – Influência da corrente aplicada no decaimento do atenolol. | 25 |
| Figura 7 – Redução do COT ao longo do processo de tratamento realizado com aplicação de correntes diferentes..... | 26 |
| Figura 8 – Cinética de reação para os ensaios OEA1, OEA2, OEA3 e OEA4. | 27 |
| Figura 9 – Eficiência de corrente para mineralização em função do tempo de tratamento para as diferentes condições de operação..... | 29 |
| Figura 10 – Consumo energético em função do tempo de tratamento para as diferentes condições de operação..... | 30 |
| Figura 11 – Evolução do pH da solução ao longo do tratamento para as diferentes condições de operação..... | 31 |
| Figura 12 – Geração de íons nitrato ao longo do tratamento para as diferentes correntes aplicadas. | 32 |
| Figura 13 - Influência do pH inicial no decaimento do atenolol..... | 33 |
| Figura 14 - Redução do COT ao longo do processo de tratamento realizado com soluções com pH inicial diferentes. | 34 |

Figura 15 – Geração de íons nitrato ao longo do tratamento para as soluções com diferentes pH iniciais.....35

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Potencial eletroquímico dos agentes oxidantes mais utilizados..... | 9 |
| Tabela 2– Condições experimentais dos ensaios de OEA. | 19 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATN – Atenolol

CI – Cromatografia Iônica

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

COT – Carbono Orgânico Total

CPE – Contaminantes de Preocupação Emergente

CVD – (Chemical Vapor Deposition) Deposição Química em Fase Vapor

DDB – Diamante Dopado com Boro

ECM – Eficiência de Corrente para Mineralização

EF – Eletro Fenton

Es – Energia Específica

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

HO[•] – Radical Hidroxila

HTHP – (High Temperature/High Pressure) Alta temperatura e Alta Pressão

k' – Constante cinética

LH – Langmuir-Hinshelwood

M – Superfície do Ânodo

CONP – Carbono Orgânico Não-Purgável

OEA – Oxidação Eletroquímica Avançada

pH – Potencial Hidrogeniônico

pKa – Constante de Acidez

POA – Processos Oxidativos Avançados

REO – Reação de Evolução de Oxigênio

USEPA – (U. S. Environmental Protection Agency) Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

UV – Radiação Ultravioleta

VC – Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 | OBJETIVOS | 3 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL | 3 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 3 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1 | CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE..... | 4 |
| 3.2 | COMPOSTOS FARMACÊUTICOS..... | 5 |
| 3.2.1 | Betabloqueadores | 6 |
| 3.2.2 | Atenolol | 7 |
| 3.3 | PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO | 8 |
| 3.4 | PROCESSOS AVANÇADOS DE TRATAMENTO..... | 9 |
| 3.5 | OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA | 10 |
| 3.6 | ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO (DDB)..... | 13 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 16 |
| 4.1 | ENSAIO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO | 16 |
| 4.2 | SOLUÇÕES DE TRABALHO..... | 16 |
| 4.3 | ENSAIOS DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA..... | 17 |
| 4.4 | ANÁLISES | 19 |
| 4.4.1 | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência | 19 |
| 4.4.2 | Carbono Orgânico Total | 20 |
| 4.4.3 | Cromatografia Iônica | 20 |
| 4.4.4 | pH | 20 |

| | | |
|---------|--|----|
| 4.4.5 | Cinética de reação | 20 |
| 4.4.6 | Eficiência de corrente para mineralização..... | 21 |
| 4.4.7 | Consumo energético | 22 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 23 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO DE Nb/DDB ₅₀₀₀ | 23 |
| 5.2 | ENSAIOS DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA..... | 24 |
| 5.2.1 | Influência da Corrente Aplicada | 24 |
| 5.2.1.1 | Remoção do COT | 25 |
| 5.2.1.2 | Cinética de mineralização | 27 |
| 5.2.1.3 | Eficiência de corrente para mineralização | 28 |
| 5.2.1.4 | Consumo energético | 29 |
| 5.2.1.5 | Mudanças no pH | 30 |
| 5.2.1.6 | Geração de espécies iônicas..... | 31 |
| 5.2.2 | Influência do pH inicial | 33 |
| 6 | CONCLUSÕES | 37 |
| 7 | TRABALHOS FUTUROS | 38 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 39 |

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, o aumento da produção, o consumo de diversos produtos químicos e a falta de gestão dos resíduos são os principais fatores responsáveis pela degradação ambiental e pelos efeitos adversos aos ecossistemas e à saúde pública. Nos últimos anos a contaminação ambiental por contaminantes de preocupação emergente (CPEs) tem recebido grande atenção. O estudo sobre contaminantes emergentes é recente e, por isso, as legislações ambientais vigentes ainda não os contemplam. Além disso, não há dados suficientes que possam subsidiar a regulação de muitos contaminantes emergentes (NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016).

Os CPEs abrangem os mais diversos produtos químicos, dentre eles se destacam os produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal. A maior preocupação em relação a presença de produtos farmacêuticos no ambiente é sua habilidade de induzir efeitos fisiológicos, mesmo que em baixas doses, em seres humanos e animais. De uma maneira mais ampla, a origem de muitos contaminantes de preocupação emergente está diretamente associada às águas residuais urbanas (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011). Os medicamentos ingeridos não são totalmente metabolizados no corpo humano, sendo excretados como metabolitos ou em sua forma inalterada através da urina e das fezes nos esgotos domésticos (BOXALL *et al.*, 2012). O atenolol (ATN) é um medicamento pertencente ao grupo dos betabloqueadores amplamente utilizado no tratamento de doenças cardiovasculares e devido ao seu uso disseminado podemos encontrá-lo em diversos compartimentos ambientais (ZUCCATO; CASTIGLIONI; FANELLI, 2005).

As estações convencionais de tratamento de efluentes (ETE) não são suficientemente eficazes na remoção desses contaminantes. Conseqüentemente, muitos desses compostos passam pelo tratamento sem sofrer uma degradação completa e chegam aos corpos hídricos na sua forma original ou como algum produto de degradação, que em muitos casos, pode ser ainda mais tóxico (TERNES, 1998). Estudos vêm mostrando que processos avançados de tratamento podem alcançar uma maior remoção desses contaminantes (SIRÉS *et al.*, 2014). Levando isso em consideração, a aplicação de sistemas avançados de oxidação para degradação de CPE associados ao tratamento convencional como uma etapa de polimento final pode resultar em uma eficiente opção (SUÁREZ *et al.*, 2008).

Os sistemas oxidativos avançados são baseados na geração de radicais HO[•], espécies altamente reativas e pouco seletivas, que promovem a degradação de compostos orgânicos (ANDREOZZI *et al.*, 1999). Alguns desses sistemas, como a oxidação eletroquímica avançada (OEA) com uso de ânodos de diamante dopado com boro (DDB), têm se destacado. Os processos eletroquímicos são considerados limpos, pois não há necessidade de adicionar produtos químicos como reagentes (URTIAGA; ORTIZ, 2009). Além disso, esses ânodos apresentam propriedades eletroquímicas únicas que garantem uma elevada eficiência na remoção de CPEs (COMNINELLIS *et al.*, 2005).

Assim, o presente trabalho tem como objetivo geral aplicar o processo de oxidação eletroquímica avançada utilizando um ânodo de Nb/DDB visando avaliar a degradação e mineralização do atenolol. A influência da corrente aplicada e do pH inicial da solução também foram avaliados no processo de OEA. Além disso, a cinética de reação, a eficiência de corrente para mineralização e o consumo energético específico também foram calculados.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a capacidade de degradação e mineralização do atenolol por oxidação eletroquímica avançada utilizando um ânodo do tipo Nb/DDB com dopagem de boro igual a 5000 ppm (Nb/DDB₅₀₀₀).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o eletrodo Nb/DDB₅₀₀₀ por voltametria cíclica;
- Avaliar a influência da corrente aplicada na degradação e mineralização do atenolol;
- Avaliar a influência do pH inicial da solução na degradação e mineralização do atenolol;
- Verificar os ânions gerados na mineralização do atenolol;
- Avaliar o comportamento da cinética de mineralização do atenolol;
- Calcular a eficiência de corrente para a mineralização do atenolol;
- Avaliar o consumo energético do processo de OEA na mineralização do atenolol.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

A contaminação ambiental por compostos denominados contaminantes emergentes tem sido um dos principais focos das comunidades científicas e regulatórias (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) definiu contaminantes emergentes como “produtos químicos ou materiais sem normas regulatórias caracterizados por serem uma ameaça detectada, potencial ou real para a saúde humana ou para o meio ambiente” (USEPA, 2014). Alguns autores defendem que, em vez dos contaminantes, o que deveria ser caracterizado como emergente seria a preocupação em relação ao comportamento desses resíduos no ambiente, pois não são necessariamente produtos recentemente descobertos. Portanto o termo “contaminantes de preocupação emergente” seria mais adequado para representar esse grupo (GLASSMEYER *et al.*, 2017; SAUVÉ; DESROSIERS, 2014).

Os contaminantes de preocupação emergente estão presentes no ambiente há algum tempo. Apesar disso, esses compostos são detectados em baixas concentrações, na ordem de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$. O impacto desses contaminantes no ambiente e nos seres humanos a médio e longo prazo ainda é desconhecido, visto que apenas com o recente desenvolvimento de novos métodos de detecção tornou-se possível ampliar as investigações acerca desses compostos (NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016).

Os CPEs provêm de produtos frequentemente utilizados no nosso cotidiano, como produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais, fragrâncias, surfactantes, retardantes de chama e pesticidas (GLASSMEYER *et al.*, 2017). As principais fontes de contaminação são os esgotos domésticos ou os efluentes industriais e hospitalares, dado que as estações de tratamento de esgotos convencionais não são projetadas para remover esses compostos (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011). Entre esses contaminantes, os produtos farmacêuticos são os que demandam especial preocupação, pois podem causar resistência bacteriana ou atuar como perturbadores do sistema endócrino de humanos e de diversos seres vivos (DAUGHTON; TERNES, 1999).

3.2 COMPOSTOS FARMACÊUTICOS

Os produtos farmacêuticos são compostos biologicamente ativos formulados para agir de forma específica com o organismo alvo na prevenção ou tratamento de doenças humanas e veterinárias. Após a administração, parte desses produtos é metabolizada pelo corpo humano ou animal, e posteriormente a excreção ocorre através da urina e das fezes, na forma inalterada ou como metabólito, diretamente nos sistemas de esgotos (BOXALL *et al.*, 2012).

As estações convencionais de tratamento de esgotos domésticos não são capazes de remover completamente esses contaminantes, assim esses compostos são direcionados aos corpos hídricos na sua forma original ou após sofrer pequenas alterações. Outras importantes rotas de entrada (Figura 1) desses contaminantes são os efluentes dos hospitais e das indústrias farmacêuticas, agricultura, aquicultura, descarte inadequado de medicamentos e lixiviados de aterros (TERNES, 1998).

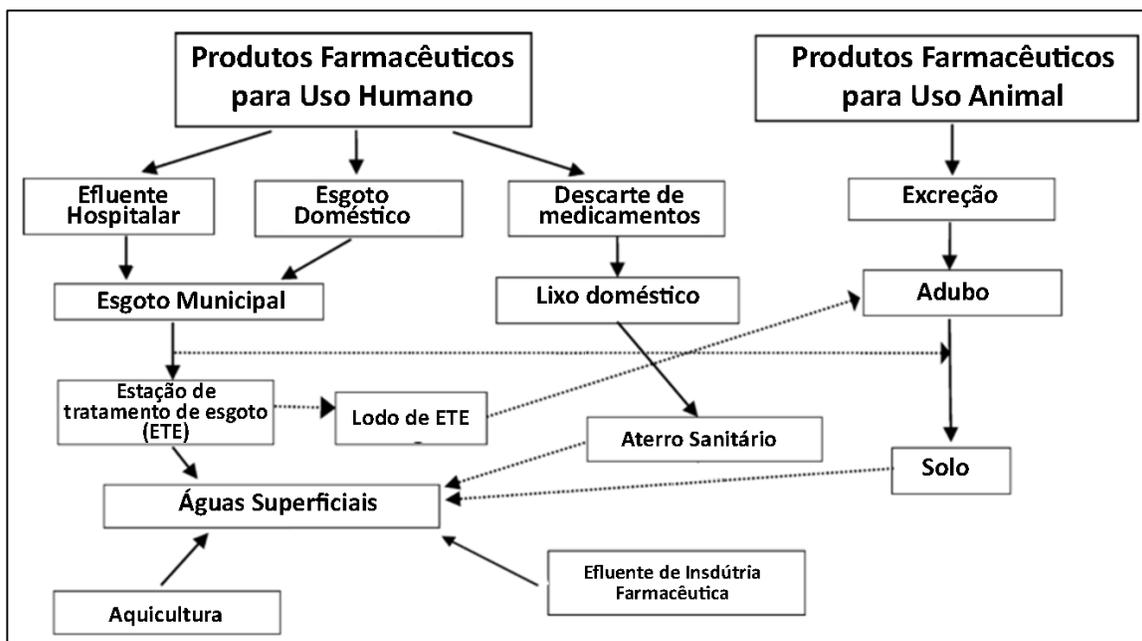


Figura 1 - Rotas de entrada dos produtos farmacêuticos no ambiente (Adaptado de HEBERER, 2002).

Normalmente, os resíduos farmacêuticos são encontrados em baixa concentração nas águas superficiais quando analisados individualmente. Entretanto, a presença de diferentes

compostos que apresentam os mesmos mecanismos de ação pode elevar de forma significativa o risco de ocorrência de efeitos deletérios aos organismos expostos (DAUGHTON; TERNES, 1999).

Embora os produtos farmacêuticos sofram diferentes processos de atenuação, como biodegradação, fotodegradação e adsorção em material particulado, o aporte contínuo desses resíduos no ambiente garante um caráter de “pseudo-persistência”. A principal preocupação com esses compostos decorre de sua toxicidade e de seu potencial bioacumulador. Além disso, os metabólitos e os produtos de degradação podem ser mais tóxicos que os compostos originais (EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2017).

3.2.1 Betabloqueadores

Os betabloqueadores são medicamentos prescritos em casos de doenças cardiovasculares, principalmente para o tratamento de pacientes acometidos por hipertensão arterial sistêmica (MAURER *et al.*, 2007). Por ser uma droga de baixo custo, os betabloqueadores são amplamente empregados como anti-hipertensivos de uso contínuo (SOUZA, 2006). Os betabloqueadores mais usados para tratar a hipertensão são: atenolol, propranolol, nadolol e metoprolol (HUGGETT *et al.*, 2003).

Estudos demonstram que as taxas de remoção de betabloqueadores e seus metabólitos nas ETEs são amplamente variáveis, podendo alcançar valores entre 10% e 96% de eficiência (FONO; SEDLAK, 2005; MAURER *et al.*, 2007; TERNES, 1998). Segundo Ternes (1998), apesar da remoção de alguns desses compostos ser elevada, a eliminação completa não ocorre.

Os efeitos toxicológicos desses compostos no ambiente ainda não estão bem compreendidos. Alguns estudos foram realizados visando investigar a ação dos betabloqueadores em peixes e moluscos. Os resultados demonstraram que os organismos estudados sofreram alteração na reprodução, crescimento, ritmo cardíaco, e em algumas espécies foi possível observar perturbações no sistema endócrino (MASSARSKY; TRUDEAU; MOON, 2011).

3.2.2 Atenolol

O atenolol (ATN) é um medicamento comumente utilizado pela população brasileira, sendo contemplado pelo Programa Farmácia Popular, que objetiva reduzir o preço para os cidadãos dos remédios essenciais através de subsídios governamentais (MS, 2012). Em 2013, esse foi o quarto medicamento genérico mais vendido no Brasil (PróGenéricos, 2013).

O anti-hipertensivo atenolol pertence à classe dos betabloqueadores. Constitui-se de um composto de fórmula molecular $C_{14}H_{22}N_2O_3$ e peso molecular $266,34 \text{ g.mol}^{-1}$, relativamente hidrofílico com solubilidade em água de $26,5 \text{ g.L}^{-1}$ a 37° (ANVISA, 2010). Apresenta pK_a de 9,6, portanto é um composto de caráter básico (SCHÜRMANN; TURNER, 1978). Sua estrutura molecular é mostrada figura 2:

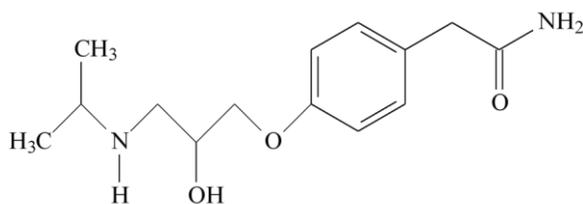


Figura 2 - Estrutura molecular do atenolol.

A absorção de ATN no corpo humano é rápida, porém incompleta. Após a administração oral, somente cerca de 51% da dosagem é absorvida. As taxas de eliminação através da urina variam de 41% a 56% e através das fezes de 49% a 58% do total da dose consumida. O metabolismo também é mínimo, sendo que 90% do material eliminado é o composto na sua forma inalterada (REEVES *et al.*, 1978).

Zuccato *et al.* (2005) realizaram um estudo no qual foram investigadas as concentrações de diversos compostos farmacêuticos nas ETEs e em corpos hídricos na Itália. A concentração de atenolol medida nas ETEs foi de 466 ng.L^{-1} em média, e nos rios Lambro e Po foi de 241 ng L^{-1} e $17,2 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente. Na época do estudo, o efluente doméstico de Milão era lançado sem nenhum tratamento no Rio Lambro (ZUCCATO; CASTIGLIONI; FANELLI, 2005).

A remoção de compostos farmacêuticos nas estações convencionais de tratamento de efluentes, baseadas na degradação biológica, é dependente do tempo de detenção hidráulica.

Isso explica a grande variação das eficiências de remoção encontradas na literatura (MAURER *et al.*, 2007). Segundo Castiglioni *et al.* (2006), essas taxas também são influenciadas pelas estações do ano. No inverno, a degradação do atenolol é menor, em torno de 10%, enquanto que no verão, quando as temperaturas são mais elevadas, a eficiência chega a 55%. Além disso, a atenuação natural desse composto nos corpos hídricos é baixa, cerca de 28% ao longo de um trecho de 1 km de rio. Considerando o constante lançamento desse resíduo no ambiente, a baixa eficiência de remoção das ETEs e a baixa taxa de atenuação natural, a remoção completa desse contaminante pode nunca ocorrer (CASTIGLIONI *et al.*, 2006).

Estudos determinaram que o betabloqueador atenolol apresenta baixa toxicidade aos organismos aquáticos, principalmente devido às baixas concentrações em que esse contaminante é encontrado no ambiente (CLEUVERS, 2005; WINTER *et al.*, 2008) e ao seu caráter lipofóbico, responsável por não permitir que ocorra bioacumulação (KUSTER *et al.*, 2009). Segundo Cleuvers (2005), mesmo esses compostos não causando efeitos adversos individualmente, eles contribuem para o aumento do risco ambiental causado pelo grupo que apresenta o mesmo modo de ação.

3.3 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO

As estações de tratamento de efluentes convencionais constituem-se em processos físicos, químicos e biológicos. Normalmente, o tratamento ocorre em duas etapas principais: primário e secundário. O tratamento primário ocorre por processos físicos, podendo ser associado a processos químicos para aumentar sua eficiência. Seu principal objetivo é remover gordura e sólidos suspensos. O tratamento secundário normalmente é baseado na remoção de matéria orgânica dissolvida através de processos biológicos (SUÁREZ *et al.*, 2008).

O tratamento primário baseia-se na separação dos sólidos e das gorduras por flotação ou sedimentação (CARBALLA *et al.*, 2004). Segundo Carballa *et al.* (2005), o uso de aditivos químicos que causam a aglomeração dessas partículas, como coagulantes e floculantes, pode auxiliar na remoção de produtos farmacêuticos presentes nos efluentes. No entanto, esse aumento de eficiência só é obtido para compostos que já apresentam tendência a sorção (SUÁREZ *et al.*, 2008). Nesta etapa do tratamento, não ocorre degradação ou mineralização dos

contaminantes, ocorre apenas a transferência entre fases. Dessa forma, os contaminantes ficam concentrados na fase sólida, e apesar de apresentar um volume muito menor ainda é necessário dispor o lodo de maneira correta para evitar problemas ambientais (FREIRE *et al.*, 2000). Além disso, o tratamento convencional é fortemente baseado em sistemas não destrutivos, o que não elimina o risco, já que os contaminantes não foram mineralizados e podem retornar ao ambiente (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; FREIRE *et al.*, 2000).

Assim, a associação de métodos convencionais com as novas tecnologias de tratamento, como os processos oxidativos avançados, vem sendo analisada como alternativa para remoção ou transformação desses contaminantes em compostos menos nocivos e mais facilmente biodegradáveis (SILVA *et al.*, 2015; SUÁREZ *et al.*, 2008).

3.4 PROCESSOS AVANÇADOS DE TRATAMENTO

Os processos oxidativos avançados (POAs) baseiam-se na utilização do alto potencial de oxidação do radical hidroxila (HO^\bullet) para degradar contaminantes orgânicos. O HO^\bullet é caracterizado por ser uma espécie muito reativa e pouco seletiva, que pode ser gerado a partir de uma grande variedade de sistemas reacionais, sendo capaz de degradar diversos compostos presentes tanto em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em matriz sólida (ANDREOZZI *et al.*, 1999). Dentre os agentes oxidantes mais comumente utilizados, o radical hidroxila é o que apresenta um dos maiores potenciais de oxidação (Tabela 1).

Tabela 1 - Potencial eletroquímico dos agentes oxidantes mais utilizados.

| Agente Oxidante | Potencial Eletroquímico (eV) |
|--------------------------|------------------------------|
| Flúor | 3,06 |
| Radical Hidroxila | 2,80 |
| Oxigênio Atômico | 2,42 |
| Ozônio | 2,08 |
| Peróxido de hidrogênio | 1,78 |
| Hipoclorito | 1,49 |
| Cloro | 1,36 |
| Dióxido de cloro | 1,27 |
| Oxigênio molecular | 1,23 |

Fonte: (EDDY, 2003)

A abstração de hidrogênio é o principal mecanismo que rege a oxidação de contaminantes orgânicos nos processos oxidativos avançados. Os radicais HO^{*} formados reagem com os compostos alvos e produzem radicais orgânicos que rapidamente se ligam ao oxigênio molecular formando radicais peróxidos. Esses radicais intermediários iniciam reações térmicas em cadeia que podem levar à completa destruição dos contaminantes. Neste caso, ocorre a mineralização e os produtos finais das reações são CO₂, H₂O e sais inorgânicos. Além desse mecanismo, a degradação pode ocorrer por adição eletrofílica, ou por transferência de elétrons para o radical hidroxila com subsequente transferência de um próton, formando um radical orgânico que segue a mesma sequência de reações em cadeia anteriormente descritas (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Os POAs são baseados em processos destrutivos, ou seja, são responsáveis pela degradação completa ou parcial dos contaminantes. A melhor situação é quando ocorre a mineralização dos compostos orgânicos, pois não há geração de resíduos secundários e, portanto, não é necessário pós-tratamento ou disposição final. A degradação parcial dos contaminantes pode transformar compostos refratários em compostos biodegradáveis. Entretanto, a desvantagem é que pode haver formação de subprodutos mais nocivos que os compostos originais (BHATTACHARJEE; SHAH, 1998; TAMBOSI, 2008).

Na busca por técnicas de prevenção e remediação da poluição ambiental por efluentes líquidos, os processos oxidativos avançados baseados na tecnologia eletroquímica ganham destaque. Esses sistemas apresentam diversas vantagens devido a sua alta capacidade de oxidação, versatilidade, facilidade de operação e eficiência energética (SIRÉS *et al.*, 2014).

3.5 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA

A oxidação eletroquímica avançada (OEA) é realizada por agentes oxidantes fortes gerados eletroquimicamente *in situ* (MARTINEZ-HUITLE; FERRO, 2006). O princípio desse processo encontra-se na geração de um campo elétrico através da aplicação de uma diferença de potencial ou densidade de corrente em uma célula eletrolítica composta por um ou mais pares de eletrodos. O fluxo de cargas gerado é responsável por causar a polarização dos eletrodos, e então, as reações de oxidação passam a ocorrer no ânodo, enquanto que reações de redução

acontecem no cátodo. Em sistemas convencionais de eletrólise, que fazem uso de eletrodos usuais, não há geração de radicais HO[•], portanto não se caracterizam como POAs. Com a utilização de materiais especiais como ânodo, pode-se produzir HO[•] sem que ocorra a perda ou dissolução do material anódico (XAVIER, 2012).

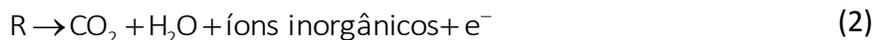
A degradação dos contaminantes orgânicos em uma célula eletrolítica pode ocorrer por dois mecanismos diferentes **(i)** oxidação direta e **(ii)** oxidação indireta ou mediada. Na oxidação direta, o contaminante é adsorvido na superfície do ânodo e a reação ocorre por transferência de elétrons. Já na oxidação indireta ou mediada as reações ocorrem mediadas por espécies geradas na superfície do eletrodo, tais como: radical HO[•] fisicamente adsorvido e oxigênio ativo quimicamente adsorvido na superfície do ânodo (CHIANG; CHANG; WEN, 1995). Além disso, a oxidação indireta pode ainda ser mediada por agentes oxidantes advindos de espécies inorgânicas presentes na solução, como cloreto (Cl⁻), hipoclorito (ClO⁻), ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio(H₂O₂), persulfato (S₂O₈²⁻), percarbonato (C₂O₆²⁻) ou perfosfato (P₂O₈⁴⁻) (PANIZZA; CERISOLA, 2009).

Segundo Comninellis (1994), a oxidação anódica de contaminantes orgânicos pode ocorrer por duas vias:

- Conversão eletroquímica: compostos de cadeias longas são transformados em compostos de cadeias menores que, em alguns casos, podem ser mais facilmente biodegradados, ou seja, ocorre oxidação parcial (Equação (1)) tornando necessária uma etapa subsequente de tratamento.



- Combustão eletroquímica: compostos orgânicos são transformados em água, dióxido de carbono e outros componentes inorgânicos, neste caso, obtém-se a mineralização completa (Equação (2)) dos contaminantes orgânicos.

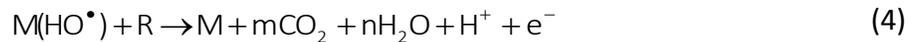


O material anódico desempenha forte influência sobre a seletividade e eficiência dos processos oxidativos avançados. Em diversos estudos, foi proposto um modelo simplificado das

reações que ocorrem durante a oxidação anódica de acordo com as características do ânodo: ativo ou não-ativo (COMNINELLIS, 1994; FÓTI *et al.*, 1999). Em ambos os casos, a primeira etapa do processo é composta pela descarga da água em meio ácido (ou OH⁻ em meio básico) no ânodo (M) com formação de radicais HO• adsorvidos em sua superfície, conforme a equação abaixo:



Nos ânodos não-ativos a interação entre os radicais hidroxila e a superfície do ânodo é bastante fraca, dessa forma a oxidação por radicais hidroxila ocorre mais facilmente (COMNINELLIS, 1994; FÓTI *et al.*, 1999).



Os radicais hidroxila, além de apresentarem um elevado poder de oxidação, ainda são capazes de formar agentes oxidantes mais estáveis, como os íons persulfato (S₂O₈²⁻). A formação de S₂O₈²⁻ mediada por radicais HO• resulta da reação entre radicais sulfato (SO₄^{•-}), formados através da oxidação de diferentes espécies de sulfato provenientes do eletrólito suporte presentes na solução, conforme as equações (5), (6) e (7). Outro mecanismo de formação de íons persulfato é a adsorção de HSO₄⁻ e SO₄⁻ nos sítios ativos formados pelas impurezas de carbono sp² para formar SO₄^{•-} como principal intermediário, o que favorece a geração de S₂O₈²⁻ (DAVIS; BAYGENTS; FARRELL, 2014).



Diferentemente, nos ânodos ativos a interação entre a superfície do ânodo e os radicais hidroxila é forte. Neste caso, o radical hidroxila adsorvido pode reagir com o oxigênio presente no ânodo conduzindo a transferência do oxigênio do radical HO• para a estrutura do eletrodo, assim formando um óxido superior (MO) (COMNINELLIS, 1994; FÓTI *et al.*, 1999).



O oxigênio ativo quimicamente adsorvido ao interagir com a matéria orgânica promove a conversão eletroquímica com formação de produtos de degradação (COMNINELLIS, 1994; FÓTI *et al.*, 1999):



As reações de oxidação competem com as reações de evolução de oxigênio de acordo com a equação (10) para ânodos não-ativos e com a equação (11) para ânodos ativos, respectivamente (COMNINELLIS, 1994; FÓTI *et al.*, 1999):



Ânodos ricos em vacâncias de oxigênio na estrutura do óxido facilitam a formação de óxidos superiores, no qual o oxigênio encontra-se quimicamente adsorvido, esses eletrodos são denominados ânodos ativos. Sendo assim, alguns materiais de eletrodos como carbono e grafite, óxidos de rutênio (RuO₂) e óxidos de irídio (IrO₂), são considerados como ativos (COMNINELLIS, 1994; PANIZZA; CERISOLA, 2009).

Os ânodos que apresentam elevada concentração de sítios ativos na sua superfície tendem a favorecer a geração de radicais HO[•] fisicamente adsorvidos, ou seja, esses radicais encontram-se livres para reagir com outros compostos ou espécies. Esses eletrodos são considerados ânodos não-ativos e, um dos materiais não ativos mais utilizado é o diamante dopado com boro (DDB) (COMNINELLIS, 1994; PANIZZA; CERISOLA, 2009).

3.6 ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO (DDB)

Os eletrodos de DDB são produzidos pelo método de deposição química em fase vapor (CVD – Chemical Vapor Deposition) ou de crescimento em altas pressões e altas temperaturas (HPHT – High Pressure High Temperature). Atualmente, o método mais utilizado é o CVD que baseia-se na deposição de um fino filme de diamante sobre diferentes tipos de substrato (silício,

titânio, tântalo, tungstênio, molibdênio e nióbio) sob condições metaestáveis (BARROS *et al.*, 2005).

O uso de silício como substrato garante a síntese de filmes com poucas imperfeições, entretanto este material não é o mais apropriado, devido a sua fragilidade e a dificuldade de produzir eletrodos com grades áreas. Nesse contexto, o nióbio, além de permitir a produção de eletrodos de diversos tamanhos, apresenta-se como o material com as características mais adequadas para passar pelo processo de deposição sem sofrer alterações (KRAFT, 2007; QUIROZ; BANDALA, 2011).

No caso do ânodo de DDB, o boro é adicionado à mistura com a finalidade de reduzir a sua resistividade. O boro atua como acceptor de elétrons devido à deficiência eletrônica em sua camada de valência (JONES; THROWER, 1991; SWAIN; RAMESHAM, 1993). Dependendo do nível de dopagem, o eletrodo pode adquirir um caráter semicondutor podendo chegar ao comportamento de um semimetal com a elevação da concentração de boro (PLESKOV, 1999; VAVILOV, 1994).

Além de favorecer o aumento da condutividade elétrica, elevadas concentrações de boro são responsáveis pelo surgimento de impurezas de carbono sp^2 (MIYATA *et al.*, 1993). A resposta eletroquímica dos eletrodos de DDB é diretamente influenciada pela relação carbono diamante/ carbono grafite (sp^3/sp^2). Eletrodos de diamante com elevados teores de impureza tendem à conversão eletroquímica, enquanto que filmes mais puros tendem à combustão eletroquímica (GUINEA *et al.*, 2009). De maneira geral, quanto maior a quantidade dessas impurezas menor será a janela de potencial de trabalho, visto que a presença de espécies de carbono sp^2 torna o eletrodo mais suscetível a adsorção molecular. Por consequência, a cinética das reações de oxidação e redução podem ser afetadas (BENNETT *et al.*, 2004). Normalmente, os eletrodos de diamante mais utilizados possuem uma concentração entre 500 ppm e 10000 ppm de boro (HAENNI *et al.*, 2004).

A combinação das características singulares de um eletrodo de DDB favorece seu uso nas mais variadas aplicações. A superfície inerte com considerável estabilidade à corrosão mesmo em meio ácido forte, com propriedades de baixa adsorção e elevado sobrepotencial de oxigênio possibilita a aplicação desses eletrodos no tratamento de águas (COMNINELLIS *et al.*, 2005;

PANIZZA; CERISOLA, 2005; RAO; FUJISHIMA; ANGUS, 2005). Muitos trabalhos estão sendo reportados na literatura nos quais se tem demonstrado que os ânodos de Si/DDB permitem a mineralização, com elevada eficiência de corrente, de diversos compostos farmacêuticos (CHOMISTEKOVÁ *et al.*, 2017; COLEDAM *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2009) e diversos outros compostos orgânicos, tais como fenóis (PERRET *et al.*, 1999), herbicidas (FLOX *et al.*, 2006), corantes sintéticos (CLEMATIS; CERISOLA; PANIZZA, 2017) e efluentes reais (PANIZZA; CERISOLA, 2006).

No entanto, poucos trabalhos utilizando nióbio (Nb) como substrato têm sido relatados. O nióbio possui como vantagens: maiores resistência mecânica e condutividade elétrica quando comparado com o silício (Si), que podem facilitar o escalonamento industrial e o transporte de elétrons, diminuindo o consumo energético. Com base nesses dados, o eletrodo Nb/DDB foi utilizado como ânodo na degradação do ATN.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ENSAIO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO

Os ensaios de voltametria cíclica (VC) foram realizados com uma solução contendo $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 (Panreac, pureza $\geq 98\%$). A célula (Figura 3) utilizada é composta por um compartimento de 300 mL e três eletrodos ligada a um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGCTAT 302N controlado por um computador. Como eletrodo de trabalho foi utilizado o Nb/DDB₅₀₀₀ com área exposta de $0,72 \text{ cm}^2$, prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência e platina (Pt) como contra eletrodo. Os experimentos voltamétricos foram realizados entre os potenciais -2 a 3 V vs. Ag/AgCl e velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} .

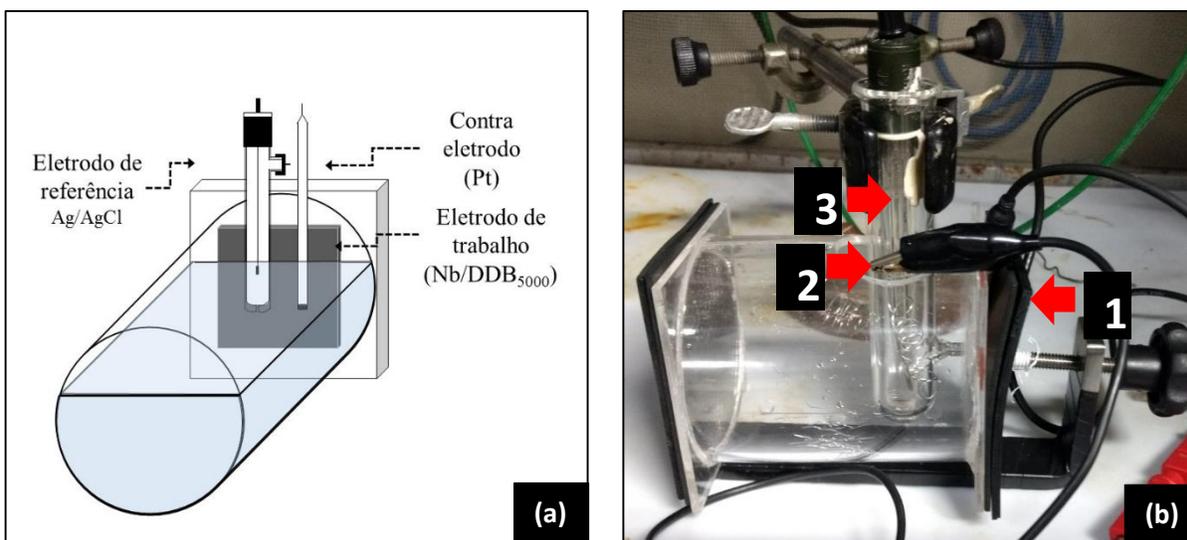


Figura 3 – (a) Foto da célula utilizada nos ensaios de VC, onde (1) Eletrodo de trabalho (Nb/DDB), (2) Contra eletrodo (Pt) e (3) Eletrodo de referência (Ag/AgCl) e (b) Esquema da célula.

4.2 SOLUÇÕES DE TRABALHO

Para o preparo das soluções de trabalho, utilizou-se o reagente atenolol comprado em uma farmácia local (pureza $\geq 98\%$). Primeiramente, foi elaborada uma solução mãe dissolvendo 8 g de atenolol em 1 L de água deionizada em temperatura ambiente. As soluções de trabalho foram preparadas a partir da diluição de uma alíquota de 12,5 mL da solução mãe em água deionizada para um volume final de 2 L obtendo uma concentração de 50 mg.L^{-1} . As

concentrações de CPEs encontradas em ambientes naturais (águas superficiais e subterrâneas) são menores (na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1}). Entretanto, tendo em vista o tratamento de efluentes, principalmente de indústrias farmacêuticas e de hospitais, buscou-se trabalhar com concentrações mais elevadas. Além disso, a concentração inicial de 50 mg.L^{-1} de ATN foi escolhida visando favorecer a avaliação dos processos e compreensão dos mecanismos de degradação do ATN.

A solução de trabalho apresenta uma baixa condutividade elétrica, portanto para atingir a densidade de corrente desejada seria necessário trabalhar com uma tensão muito elevada. Para evitar um alto consumo de energia, alguns sais podem ser utilizados como eletrólito de suporte, pois ao se dissociarem há a formação de íons que aumentam a condutividade da solução facilitando a transferência de carga (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). Uma concentração de 2 g.L^{-1} do eletrólito suporte Na_2SO_4 foi adicionada em todas as soluções de trabalho. O pH final da solução de trabalho foi de $10 \pm 0,5$.

4.3 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA

O sistema operacional utilizado constitui-se de uma célula tipo filtro-prensa operada em batelada com recirculação de compartimento único com $h = 10 \text{ cm}$, $L = 10 \text{ cm}$ e distância entre os eletrodos de 3 cm , o que resulta em uma capacidade de $0,27 \text{ L}$. A célula foi conectada a um reservatório com capacidade de 2 L .

Um volume de 2 L da solução de trabalho é colocado no reservatório, a qual é bombeada para a célula eletroquímica a um fluxo de 3 L.min^{-1} com o uso de uma bomba peristáltica. Uma fonte de alimentação modelo CEL PS-6000 foi utilizada para aplicar uma corrente entre os eletrodos. O ânodo utilizado foi o Nb/DDB₅₀₀₀ com área superficial geométrica de 100 cm^2 , fabricado pela Neocoat Sa, e o cátodo foi o AISI 304L com área superficial geométrica de 100 cm^2 . A célula está demonstrada no esquema 4(a) e o sistema experimental no figura 4(b) e no esquema 4(c).

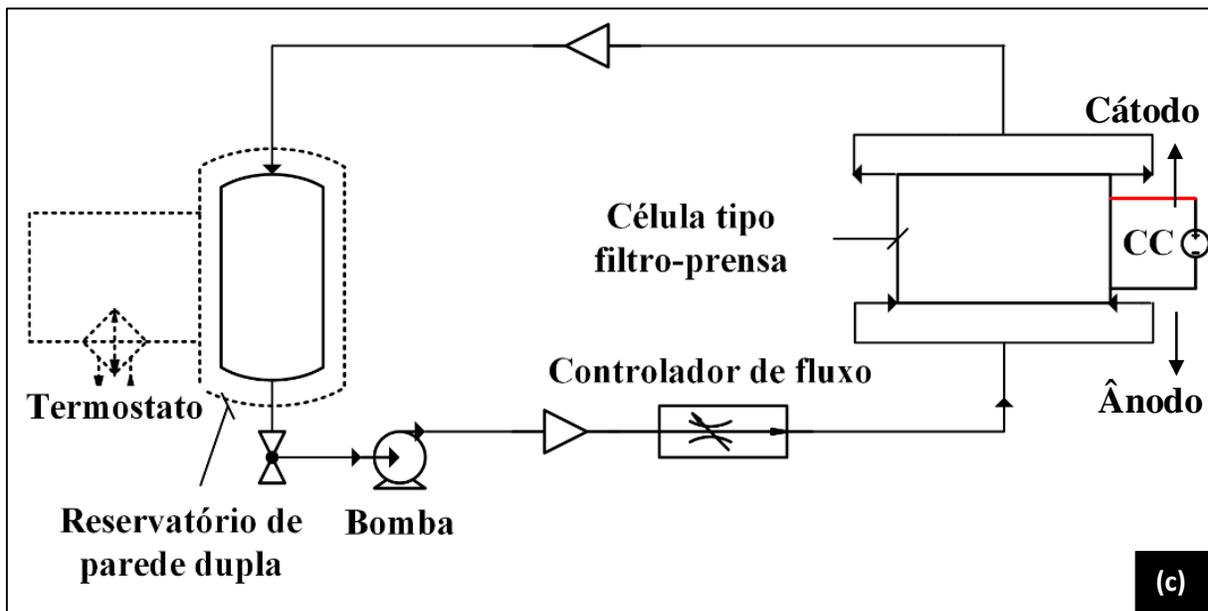
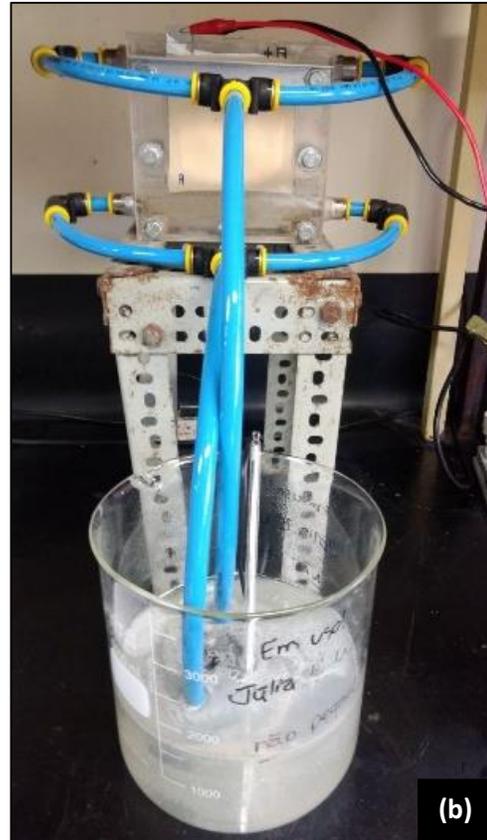
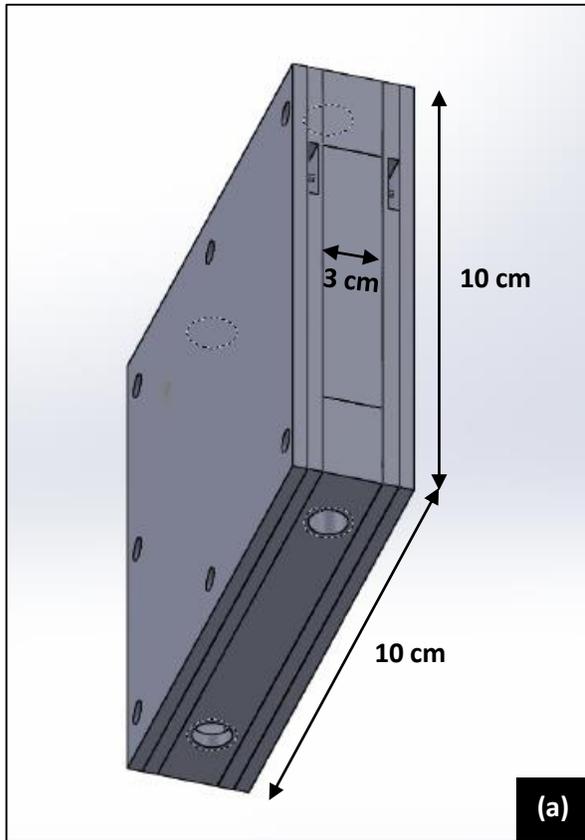


Figura 4 – (a) Esquema da célula tipo filtro-prensa. (b) Foto da montagem do sistema operacional utilizado no processo de OEA (c) Esquema do processo operado em batelada com recirculação.

Os parâmetros de processo avaliados foram a influência da corrente aplicada, o pH inicial da solução de trabalho e o tempo de tratamento. Assim, foi realizado um total de cinco experimentos, cada um em triplicata, obedecendo as condições de operação discriminadas na tabela abaixo:

Tabela 2– Condições experimentais dos ensaios de OEA.

| Experimento | I (A) | pH | Tempo (min) |
|-------------|-------|----|----------------------|
| OEA1 | 0,5 | 10 | 0, 60, 120, 180, 240 |
| OEA2 | 1 | 10 | 0, 60, 120, 180, 240 |
| OEA3 | 2 | 10 | 0, 60, 120, 180, 240 |
| OEA4 | 3 | 10 | 0, 60, 120, 180, 240 |
| OEA5 | 2 | 3 | 0, 60, 120, 180, 240 |

4.4 ANÁLISES

Em tempos pré-determinados, foram coletadas alíquotas da solução tratada. Estas foram analisadas por diferentes métodos analíticos, tais como: cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), carbono orgânico total (COT), cromatografia iônica (CI) e pH. Além disso, foram avaliados a cinética da reação de mineralização, eficiência de corrente para mineralização e o consumo energético.

4.4.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

O monitoramento da variação da concentração de atenolol foi realizada por CLAE em um cromatógrafo DIONEX ICS-3000 acoplado ao Ultimate 3000 da Thermo Scientific e detector UV-visível. A fase estacionária empregada na detecção foi uma coluna C18 da DIONEX (120 Å, 4,6 × 10 mm e 3 µm). A fase móvel foi constituída por 78% de tampão pH 3 e 12% de Acetonitrila. O CLAE foi operado em modo isocrático com uma vazão de 0,750 mL.min⁻¹. O ATN foi monitorado

em um comprimento de onda (λ) de 225 nm. Nessas condições, o ATN apresentou um tempo de retenção de 3,140 minutos.

4.4.2 Carbono Orgânico Total

As análises de carbono orgânico total foram realizadas para monitorar a mineralização do atenolol. O método utilizado para a determinação do COT foi o carbono orgânico não purgável (CONP) em aparelho TOC-L CPH Shimadzu. O CONP refere-se a átomos de carbono orgânico que estão presentes em uma amostra sob a forma não volátil (SILVA, 2013).

4.4.3 Cromatografia Iônica

As análises de cromatografia iônica foram realizadas em um equipamento DIONEX ICS 3000 acoplado a um detector de condutividade. Para separação de cátions foi usada a coluna IonPac® AS23 2 × 250 mm e para os ânions a coluna IonPac® CS12A 2 × 250 mm. O eluente utilizado consiste em uma mistura de 4.5 mmol.L⁻¹ de Na₂CO₃ e 0.8 mmol.L⁻¹ de NaHCO₃ para a detecção dos ânions e 11 mmol.L⁻¹ de H₂SO₄ para identificação dos cátions.

4.4.4 pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um pHmetro DM-22 Digimed, calibrado previamente com soluções tampões.

4.4.5 Cinética de reação

O modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH) é o mais utilizado para descrever a cinética de reação de compostos orgânicos em processos heterogêneos a partir dos resultados experimentais de variação de concentração de COT, podendo ser simplificado a uma cinética de primeira ordem quando as concentrações iniciais de COT são muito baixas (KUMAR; PORKODI; ROCHA, 2008). O valor de 100 mg.L⁻¹ é o limite usualmente adotado para determinar se a

concentração é alta ou baixa, no entanto esse valor pode variar significativamente de acordo com o sistema (BOLTON *et al.*, 2001). Para uma reação de primeira ordem, a taxa de mineralização de um composto pode ser dada por:

$$\ln\left(\frac{COT}{COT_0}\right) = -k't \quad (12)$$

onde COT é o COT da amostra coletada em um determinado tempo de tratamento (mg.L^{-1}), COT_0 é o COT da amostra coletada no início do tratamento (mg.L^{-1}), t é o tempo de tratamento (min) e k' é a constante de reação (min^{-1}).

Nos casos em que a plotagem de um gráfico com os valores de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo forem lineares, a reação poderá ser de primeira ordem. Esse gráfico permitirá a obtenção do coeficiente angular da reta, que corresponde ao valor numérico da constante de reação. A validade desse método é constatada pela verificação da correlação apresentada pela reta (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004).

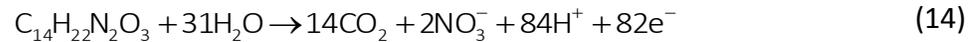
4.4.6 Eficiência de corrente para mineralização

Essa grandeza leva em consideração a relação entre a carga elétrica experimental e teórica necessária para converter um mol de um composto orgânico a CO_2 , água e íons inorgânicos (COLEDAM, 2016). Segundo Skoumal *et al.* (2008), a eficiência de corrente para mineralização (ECM) em um determinado tempo t (h) pode ser calculado pela equação (1313):

$$\text{ECM}(\%) = \frac{nFV_s(\Delta\text{COT})}{4,32 \times 10^7 \text{ mIt}} \times 100 \quad (13)$$

onde n é o número de elétrons consumido na reação de mineralização ($n = 82$), F é a constante de Faraday (96487 C.mol^{-1}), V_s é o volume da solução (L), ΔCOT é o decaimento experimental do COT (mg.L^{-1}), $4,32 \times 10^7$ é o fator de conversão ($3600 \text{ s.h}^{-1} \times 12000 \text{ mg de C. mol}^{-1}$), m é o número de átomos de carbono na molécula ($m = 14$) e I é a corrente aplicada (A). O número de elétrons

consumidos na mineralização do atenolol foi 82 considerando a conversão em dióxido de carbono e íons nitrato seguindo a reação (144):



4.4.7 Consumo energético

Um processo de tratamento não se torna viável somente por apresentar uma elevada eficiência na remoção de contaminantes. A viabilidade econômica é tão importante quanto a viabilidade técnica, portanto o consumo energético é um fator de extrema relevância para avaliar a exequibilidade de um sistema de tratamento proposto (CHOU; WANG; CHANG, 2009). A partir dos valores de COT, calculou-se a energia específica (E_s) consumida em kW.h.kg⁻¹ conforme a equação (15) (GARCÍA-GABALDÓN *et al.*, 2006).

$$E_s = \frac{\int_0^t U(t) \cdot I(t) dt}{6000 \cdot V_L \cdot (COT_0 - COT)} \quad (15)$$

onde U é a tensão da célula (V) e 6000 é o fator de conversão (min para hora, W para kW, mg para kg).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO DE Nb/DDB₅₀₀₀

Conforme Einaga *et al.* (2014) a proporção diamante - sp^3/sp^2 - grafite dos eletrodos de DDB podem ser caracterizados qualitativamente pela resposta eletroquímica fornecida pela análise de voltametria cíclica.

O aumento do conteúdo de impurezas gráficas carbono- sp^2 resulta em um aumento da corrente de fundo e em uma redução da janela de potencial, devido à presença de sítios ativos carbono- sp^2 que favorecem a adsorção molecular. A figura 5 mostra que o voltamograma obtido para o eletrodo de Nb/DDB₅₀₀₀ é similar aos apresentados por Einaga *et al.* (2014) para os eletrodos com baixo teor de impurezas gráficas sp^2 . Estes eletrodos, são classificados como eletrodos policristalinos de alta qualidade (alta proporção diamante- sp^3) por apresentarem baixa corrente de fundo e ampla janela de potencial. Além disso, é possível verificar que o Nb/DDB₅₀₀₀ possui um alto sobrepotencial para a reação de evolução de oxigênio (REO), o que indica que esse eletrodo é não-ativo para a REO possuindo alto poder de oxidação (geração de HO^{*}).

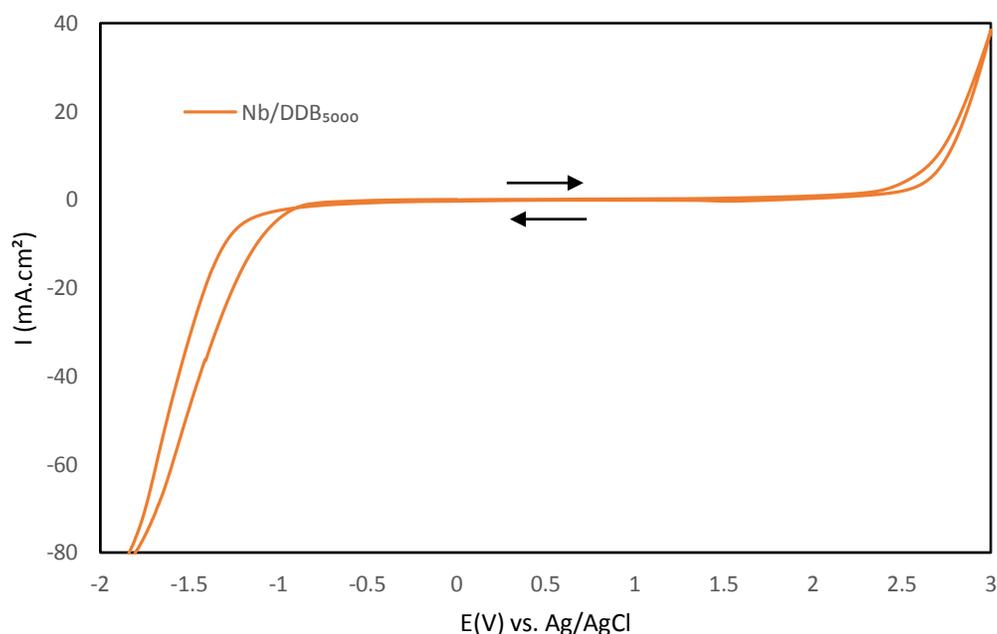


Figura 5 – Perfil voltamétrico do eletrodo Nb/DDB₅₀₀₀ em solução de fundo contendo 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄. O gráfico inserido mostra o perfil voltamétrico do Nb/DDB₅₀₀₀ apenas no sentido anódico.

5.2 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA

5.2.1 Influência da Corrente Aplicada

A degradação do atenolol foi monitorada pelo decaimento da sua concentração inicial ao longo do processo por CLAE. Esse parâmetro mede toda a parcela de atenolol que foi degradada, mesmo que tenham sido formados produtos intermediários. Assim, a diminuição da concentração não representa a combustão do ATN a CO₂, água e íons inorgânicos.

A figura 6 apresenta o decaimento de atenolol ao longo do tempo de tratamento aplicando diferentes intensidades de corrente (0,5 A, 1 A, 2 A e 3 A). É possível observar que para as correntes aplicadas de 0,5 A e 1 A a degradação do ATN é linear. Por outro lado, para maiores intensidades de corrente 2 A e 3 A, a degradação do ATN é exponencial. Segundo Panizza *et al.* (2001), o regime de degradação linear é observado quando o processo é controlado pela corrente aplicada e esse regime ocorre apenas quando a intensidade da corrente aplicada é menor do que a corrente limite. Para o caso em que a corrente aplicada é maior que a corrente limite, um regime de degradação exponencial será observado, cujo controle ocorre pelas limitações no transporte de massa.

Para os ensaios aplicando uma corrente de 0,5 A e 1 A, observa-se uma evolução da concentração de atenolol muito semelhante. Em ambos os casos, a degradação obtida foi em torno de 60% após os 240 minutos de tratamento. Já nos ensaios aplicando uma corrente de 2 A e 3 A verificou-se que a degradação ocorreu mais rapidamente, alcançando uma degradação total > 95% aos 240 minutos de tratamento, ou seja, quando aplicado maiores correntes, essas resultaram em maior degradação. Esse fato pode ser explicado porque aplicando correntes mais elevadas o processo está cineticamente limitado pelo transporte de massa e é possível gerar mais radicais hidroxila e íons persulfato conduzindo a uma maior degradação (MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2015). No entanto, para as correntes aplicadas de 0,5 A e 1 A o processo pode estar sendo controlado pela corrente aplicada, conduzido a OEA a uma menor geração de radicais HO• e íons persulfato, resultando em uma menor degradação (FLOX *et al.*, 2006).

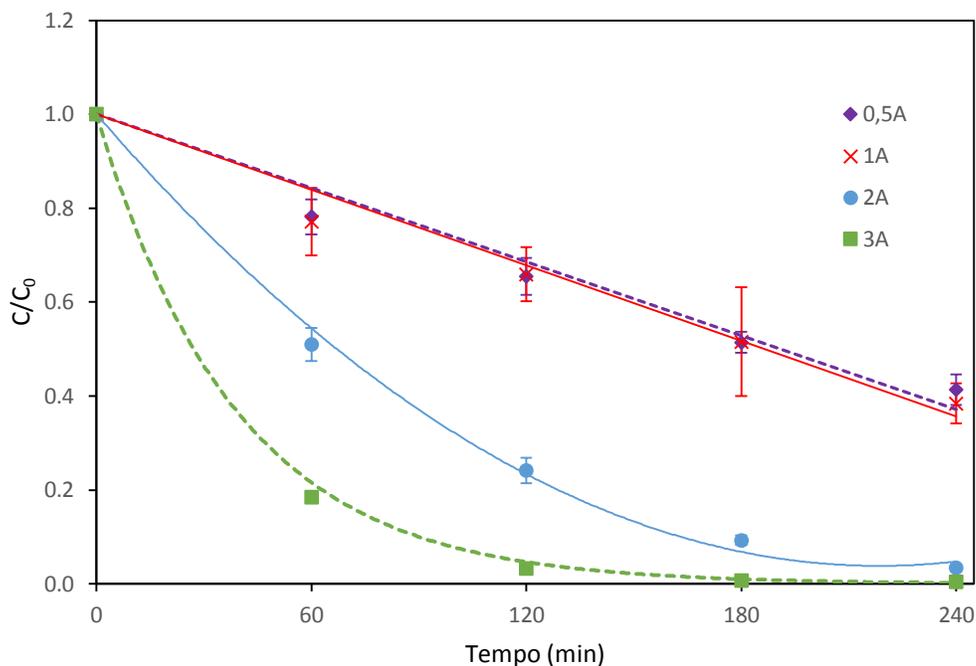


Figura 6 – Influência da corrente aplicada no decaimento do atenolol.

5.2.1.1 Remoção do COT

O carbono orgânico total é o parâmetro que mede a massa de carbono orgânico por unidade de volume de uma amostra. A remoção do COT representa a mineralização dos contaminantes orgânicos, ou seja, a transformação total do composto em CO₂, água e compostos inorgânicos.

Observa-se na figura 7 que a mineralização de ATN aumenta com o aumento da corrente e os valores obtidos ao final do tratamento para as correntes de 0,5 A, 1 A, 2 A e 3 A foram de 28%, 33%, 54% e 65%, respectivamente. Portanto, podemos verificar que, mesmo no ensaio que apresentou um decaimento de ATN de 100 %, não ocorreu a degradação completa do ATN a CO₂, água e íons inorgânicos, ou seja, houve formação de produtos intermediários de reação. A degradação ocorre mais rapidamente que a mineralização, pois a transformação de ATN em produtos intermediários de reação é mais fácil que sua degradação completa. Além disso, os

produtos intermediários formados podem ser mais resistentes que seus precursores, assim exigindo maior energia e um maior tempo de tratamento (MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2015).

Em seu estudo, Isarain-Chávez *et al.* (2010) obtiveram mineralização de ATN de 77% em um processo de eletro fenton (EF) utilizando ânodo de DDB em um tempo total de tratamento de 360 minutos. A tendência linear da redução de COT para a corrente aplicada de 0,5 A do presente trabalho permite calcular qual seria a mineralização alcançada em um determinado tempo de tratamento. Nesse caso, a mineralização aos 360 minutos seria de 56%. Apesar do EF ter apresentado uma maior mineralização, a necessidade de adicionar reagentes químicos, como íons Fe^{2+} e soluções contendo ácido sulfúrico (H_2SO_4) para o controle do pH, podem ser desvantagens quando comparado à OEA, considerada um processo limpo por não utilizar produtos químicos como reagentes (URTIAGA; ORTIZ, 2009).

O ensaio realizado aplicando uma corrente de 0,5 A apresentou uma redução de COT de 28% aos 240 minutos e uma tendência linear, o que pode implicar que o ATN poderá alcançar a completa mineralização aos 400 minutos de tratamento nessas condições de operação. Levando isso em consideração, é possível que a corrente aplicada de 0,5 A possa ser a mais adequada para realizar esse tratamento. No entanto, é necessário analisar outros parâmetros de processo.

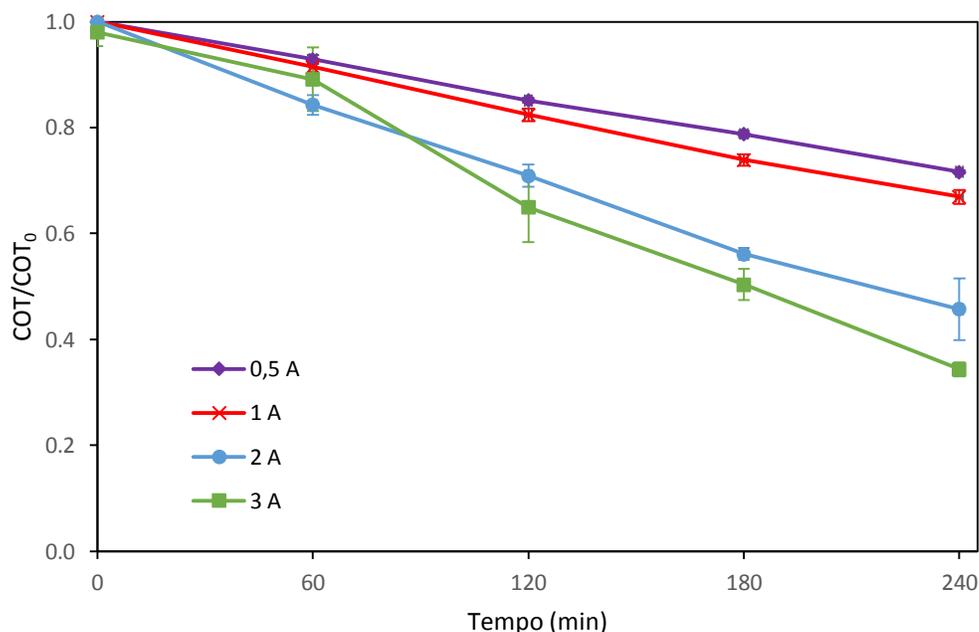


Figura 7 – Redução do COT ao longo do processo de tratamento realizado com aplicação de correntes diferentes.

5.2.1.2 Cinética de mineralização

A Figura 8 demonstra que o $\ln(COT/COT_0)$ ao longo do tempo apresenta uma tendência linear para todas as correntes aplicadas. Assim, a cinética de reação de mineralização do ATN para todas as correntes aplicadas é provavelmente de primeira ordem, seguindo o modelo de reação de Langmuir-Hinshelwood. Observa-se ainda na figura 8, que um aumento na corrente aplicada leva a um aumento na constante cinética e esse fato pode ser atribuído a maior geração de espécies oxidantes, como o radical HO^* (DIRANY *et al.*, 2012).

Os tratamentos realizados aplicando uma corrente de 0,5 A, 1 A e 2 A foram os que mais se adequaram ao modelo proposto com um excelente coeficiente de regressão linear ($R^2 > 0,99$). O tratamento em que a corrente aplicada foi de 3 A apresentou um R^2 menor, na ordem de 0,95, dessa forma podemos assumir que, com a elevação da corrente, a cinética de mineralização do atenolol poderá se distanciar do modelo de primeira ordem. Esse fato pode ser explicado porque a altas intensidades de corrente, íons persulfato podem estar sendo gerados pela oxidação do sulfato através da interação com radicais hidroxila. Depois, esses íons persulfato interagem com o ATN, levando a degradação e conseqüente mineralização (PANIZZA; CERISOLA, 2009). Nesse caso, a reação seria de segunda ordem.

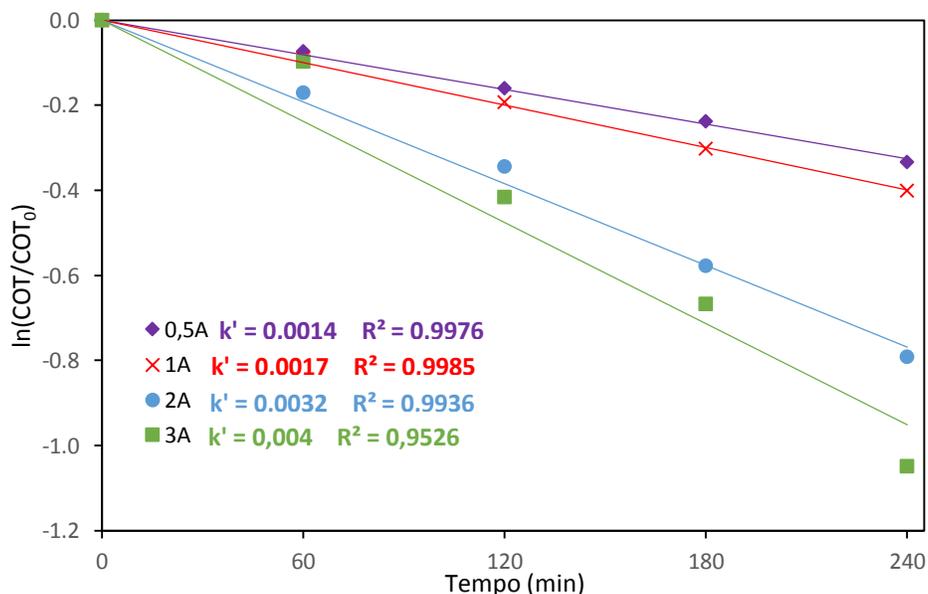


Figura 8 – Cinética de reação para os ensaios OEA1, OEA2, OEA3 e OEA4.

5.2.1.3 Eficiência de corrente para mineralização

Além dos parâmetros de monitoramento do decaimento da concentração e da mineralização do atenolol, é necessário avaliar outras variáveis para determinar as melhores condições de operação do processo. A eficiência de corrente para mineralização (ECM) fornece a fração da corrente total aplicada que foi realmente utilizada na mineralização do composto.

Na figura 9 estão apresentadas as eficiências de corrente para mineralização durante o processo de tratamento para as diferentes correntes aplicadas. Pode-se observar que a ECM se manteve constante com pequenas variações ao longo do tempo para todas as correntes aplicadas e os valores obtidos para as correntes aplicada de 0,5 A, 1 A, 2 A e 3 A se mantiveram em torno de 13%, 8%, 7% e 5%, respectivamente.

Os valores de ECM verificados nos ensaios estão muito distantes de uma eficiência desejada (~100%), o que mostra que uma grande parcela da corrente aplicada está sendo utilizada em reações paralelas, como as reações de desprendimento de O_2 e geração anódica de H_2O_2 e a evolução de H_2 no cátodo.

Conforme observado anteriormente (Figura 6), as correntes aplicadas de 2 A e 3 A apresentaram um decaimento exponencial (controlado pelo transporte de massa) da concentração de ATN. Esse regime favorece o desenvolvimento de reações secundárias resultando em uma menor ECM. Por outro lado, nos ensaios realizados utilizando correntes de 0,5 e 1 A, a oxidação ocorreu seguindo um regime linear (transporte de massa controlado pela corrente) o que leva a um menor desenvolvimento de reações secundárias (O_2 e H_2O_2). Isso significa que, para a corrente de 0,5 A, a corrente aplicada está sendo mais efetivamente utilizada na mineralização do ATN do que para as outras correntes aplicadas (1 A, 2 A e 3 A).

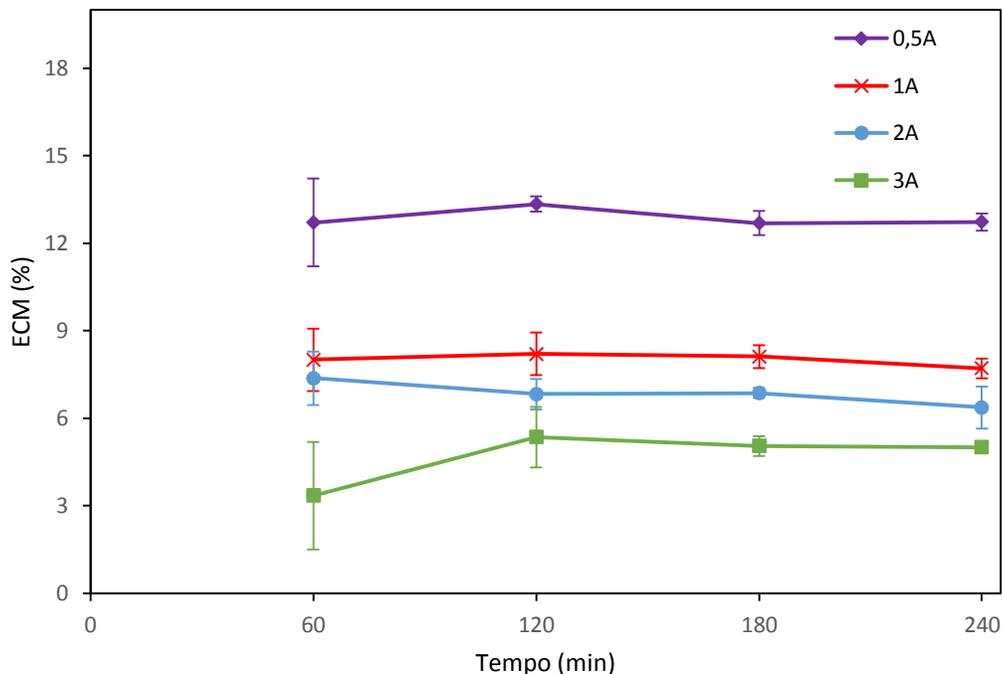


Figura 9 – Eficiência de corrente para mineralização em função do tempo de tratamento para as diferentes condições de operação.

5.2.1.4 Consumo energético

A energia específica é um parâmetro bastante importante, pois fornece o consumo energético associado ao processo, permitindo realizar uma melhor comparação entre as eficiências de mineralização obtidas para as diferentes correntes aplicadas.

A figura 10 demonstra as curvas de energia específica ao longo do tratamento para as diferentes correntes aplicadas. Observa-se que a energia específica é maior para as correntes mais elevadas, visto que o aumento da corrente favorece a REO, diminuindo a eficiência de corrente, e por consequência, aumentando o consumo energético. Entretanto a remoção de COT também é maior nessas condições, pois a oxidação dos contaminantes orgânicos não é controlada pela corrente, sendo limitada apenas pela transferência de massa (MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2015).

As taxas de remoção de COT obtidas para os ensaios realizados com corrente aplicada de 1 A e 2 A apresentaram valores próximos, sendo 54% e 65%, respectivamente. No entanto, o consumo energético é significativamente maior nessas condições para a corrente aplicada de

1 A, quando comparado ao ensaio de menor corrente analisada (0,5 A). Sendo assim, o prolongamento do tempo de tratamento aplicando uma corrente de 0,5 A poderá permitir o alcance da mesma mineralização alcançada quando foi aplicado uma corrente de 3 A, com o benefício de um menor consumo energético.

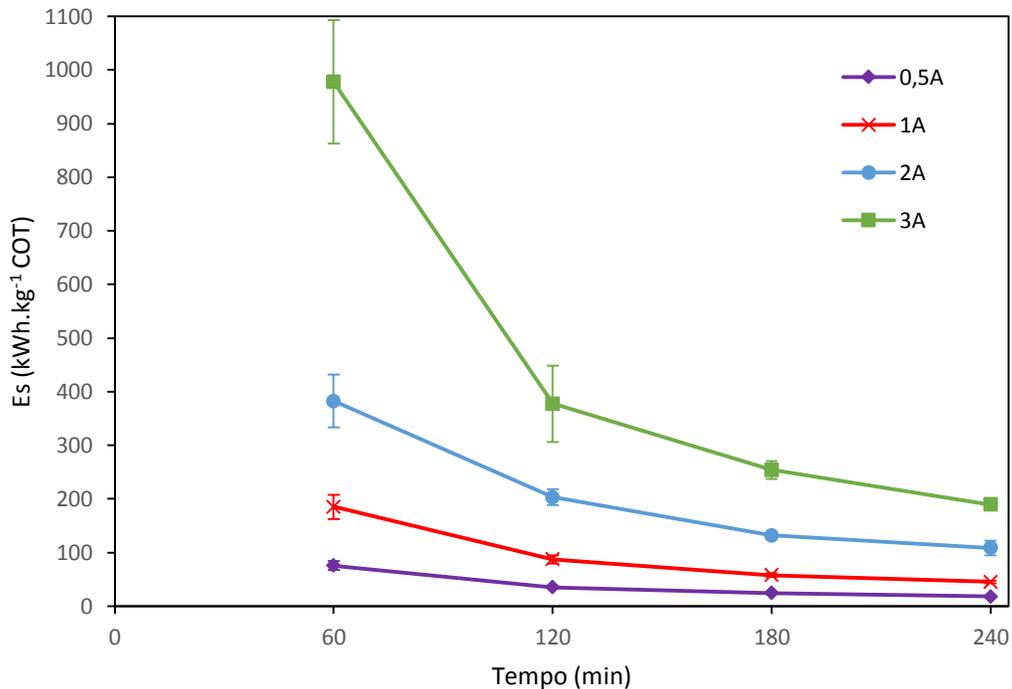


Figura 10 – Consumo energético em função do tempo de tratamento para as diferentes condições de operação.

5.2.1.5 Mudanças no pH

Os ensaios foram conduzidos em pH alcalino (~ 10) resultante da diluição da alíquota da solução mãe (pH 12). Na figura 11, está apresentada a evolução do comportamento do pH ao longo do tratamento nas diferentes condições de operação.

O comportamento do pH foi bastante semelhante para todas as correntes aplicadas. Inicialmente o pH sofreu um decréscimo acentuado até os 60 minutos, a partir desse ponto é possível observar uma certa estabilidade com pequenas variações, e por fim, aos 240 minutos verificou-se que o pH em todos os ensaios foi de aproximadamente 7,5.

A acidificação das soluções submetidas ao processo de tratamento pode ter ocorrido devido à formação de produtos intermediários, tais como ácidos orgânicos (ISARAIN-CHÁVEZ *et al.*, 2010). Outra possível explicação para a diminuição do pH é que ao ocorrer a descarga anódica de água, íons H^+ são liberados para a solução, enquanto que íons OH^- são consumidos para a geração de radicais HO^\bullet , colaborando para a acidificação da solução (KIM *et al.*, 2006). Por fim, com a mineralização do atenolol, CO_2 é liberado em solução e pode se dissolver em água formando ácido carbônico. Esse ácido não é um ácido forte, no entanto pode se dissociar e contribuir para a diminuição do pH do meio (BIALKOWSKI, 2011).

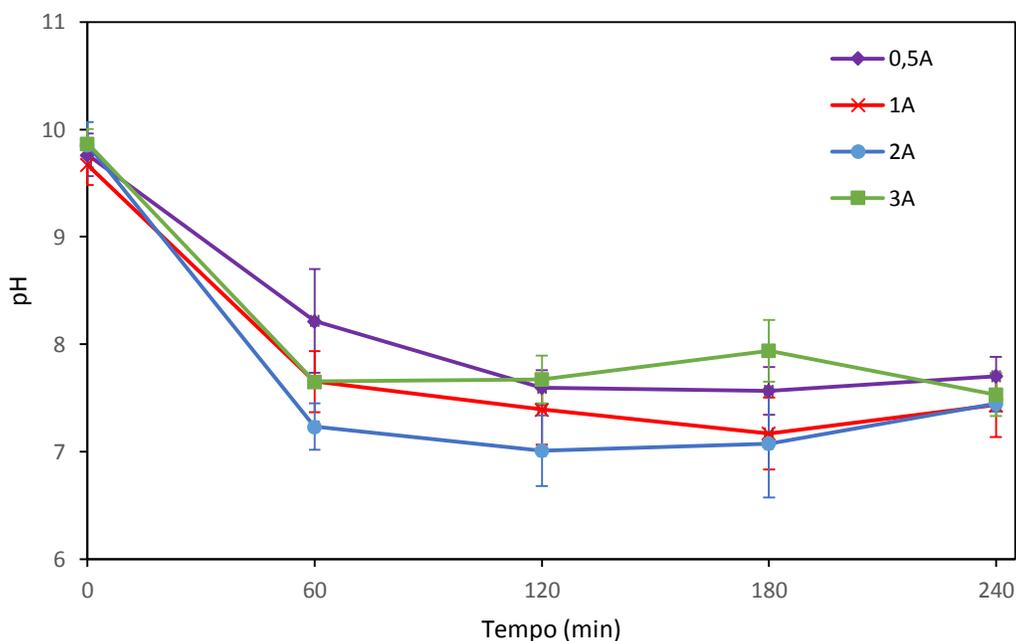


Figura 11 – Evolução do pH da solução ao longo do tratamento para as diferentes condições de operação.

5.2.1.6 Geração de espécies iônicas

Segundo Isarain-Chávez *et al.* (2010), íons amônio (NH_4^+) e íons nitrato (NO_3^-) podem ser produzidos durante o processo de mineralização do atenolol. As análises de cromatografia iônica detectaram apenas íons nitrato gerados após o processo de tratamento, e os resultados normalizados e após balanço de massa estão apresentados na figura 12. Verifica-se que o aumento da corrente influencia diretamente na geração de íons nitrato devido a oxidação do ATN. Ou seja, para uma corrente aplicada de 0,5 A os íons nitrato começaram a ser gerados a

partir dos 180 minutos de tratamento. Já para as correntes aplicadas de 1 A e 2 A, a geração de íons nitrato iniciou-se após os 60 minutos de tratamento, e, esse comportamento é ainda mais acentuado quando aplicado uma corrente de 3 A. Para esta corrente aplicada, verificou-se que em 60 minutos de tratamento todo o nitrogênio presente na molécula de ATN foi oxidado a NO_3^- .

Levando em consideração o modelo proposto por Isarain-Chávez *et al.* (2010), esse comportamento pode ser explicado pela variação das rotas de mineralização do ATN conforme a corrente aplicada. Para as maiores correntes, é provável que a degradação se inicie através da quebra das extremidades, nas quais são encontrados os grupos nitrogenados, enquanto que, para as menores correntes, a quebra deve ocorrer no meio da molécula formando cadeias maiores e mais difíceis de oxidar. Dessa forma a oxidação do nitrogênio presente na molécula ocorre de maneira muito mais rápida quando a corrente aplicada é mais elevada.

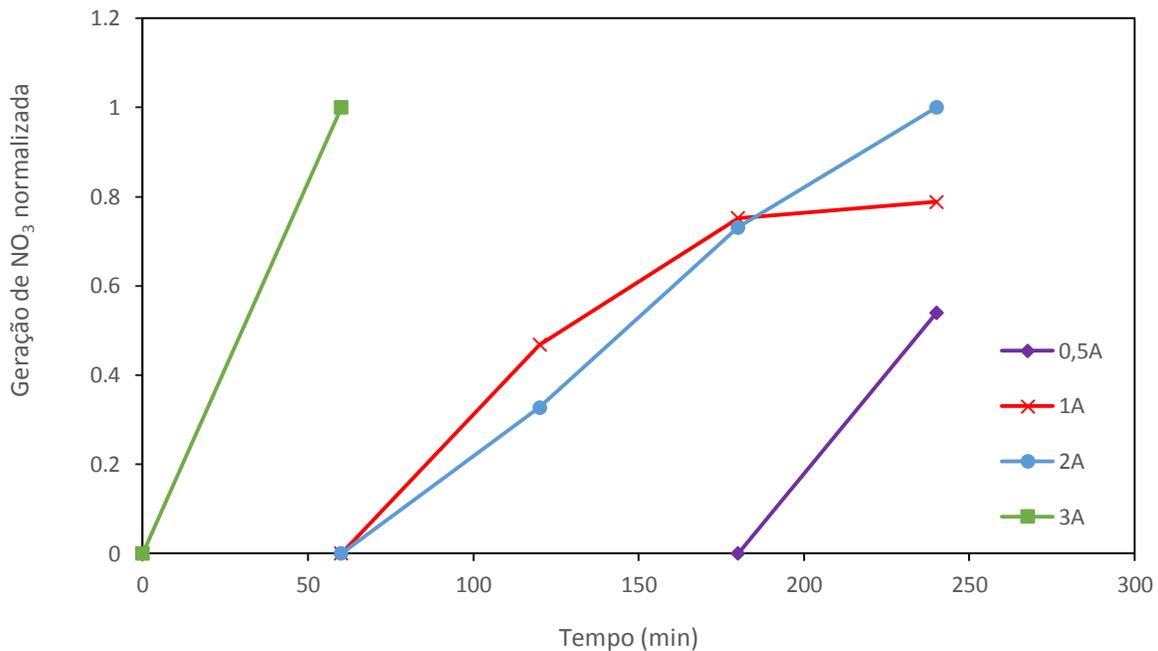


Figura 12 – Geração de íons nitrato ao longo do tratamento para as diferentes correntes aplicadas.

5.2.2 Influência do pH inicial

Estudos indicam que o pH inicial da solução pode alterar os resultados e as rotas de degradação e mineralização de contaminantes orgânicos (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Para tanto, ensaios foram realizados com pH inicial igual a 3 aplicando uma corrente de 2 A e, os resultados foram comparados com os previamente obtidos para pH inicial igual a 10 e corrente aplicada de 2 A.

Nas figuras 13 e 14, estão apresentadas as curvas de decaimento e de mineralização do ATN, respectivamente. Em pH inicial igual a 3, a degradação é mais rápida nos primeiros 180 minutos, mas ao final do tempo de tratamento, a degradação foi igual para pH inicial 3 e 10. A menor velocidade de degradação em pH 10 pode ser um resultado da inativação de espécies reativas, como o persulfato (HUANG; COUTTENYE; HOAG, 2002).

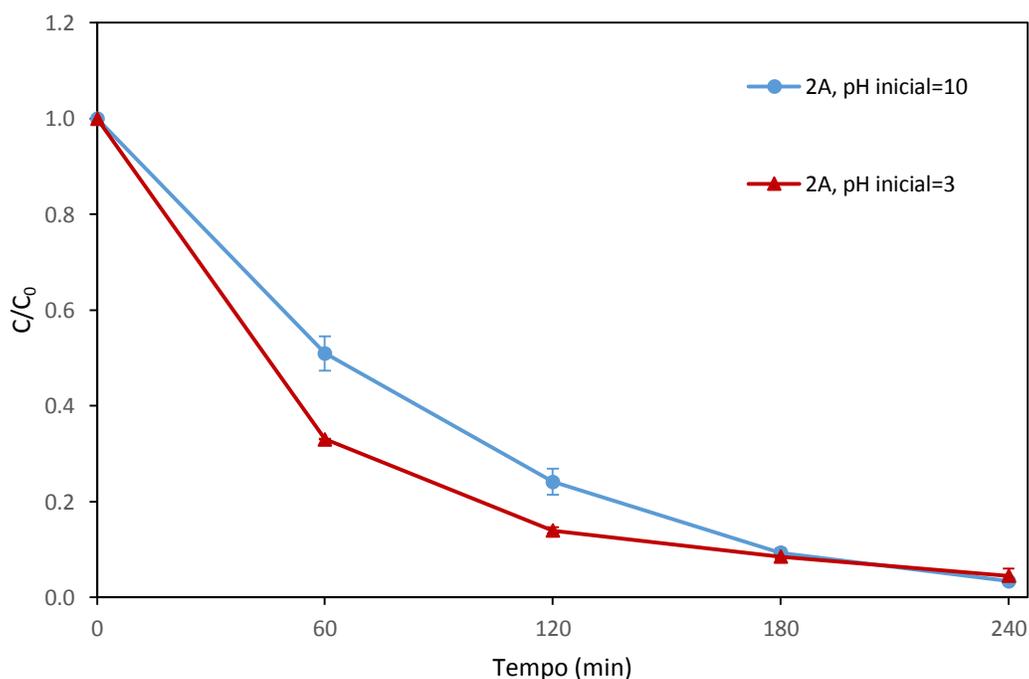


Figura 13 - Influência do pH inicial no decaimento do atenolol.

Apesar do persulfato ser um oxidante forte, quando comparado ao radical HO[•] seu potencial de oxidação é menor. Portanto, o inverso pode ser observado para a mineralização,

que é ligeiramente maior em pH 10 quando comparado com pH 3. Os radicais HO^\bullet possuem um tempo de vida muito curto devido sua alta reatividade. No entanto, em pH alcalino, a meia-vida desses radicais é maior, favorecendo a mineralização total do ATN em CO_2 , água e íons orgânicos (GLIGOROVSKI *et al.*, 2015).

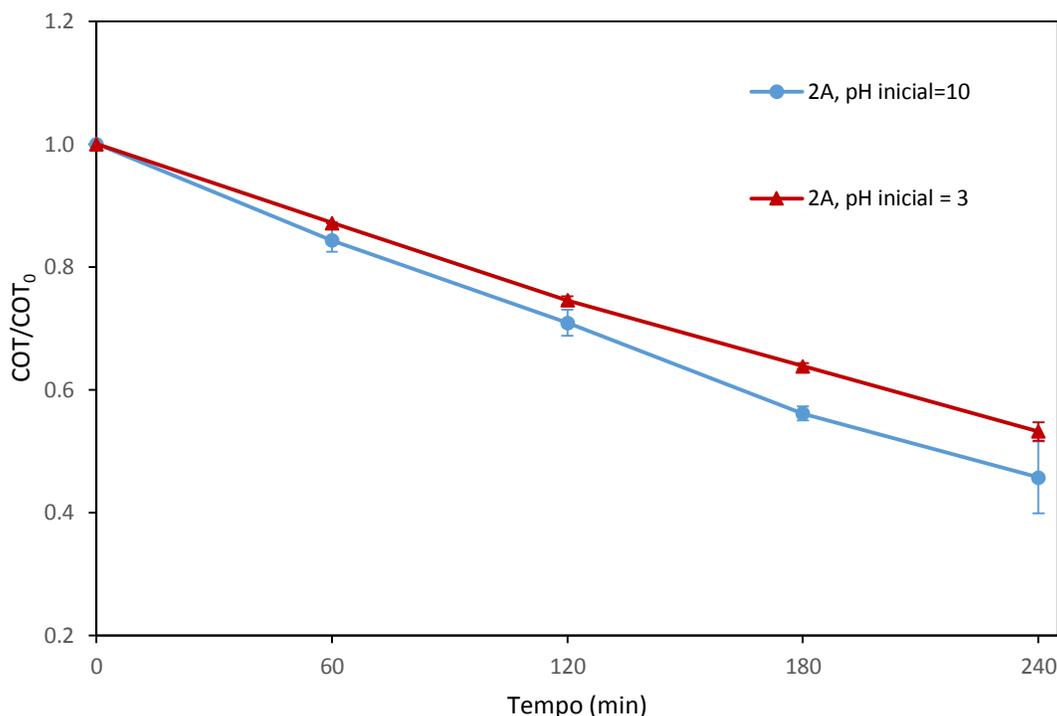


Figura 14 - Redução do COT ao longo do processo de tratamento realizado com soluções com pH inicial diferentes.

Ainda, segundo Cubicciotti (1989), o pH inicial da solução pode alterar a formação das espécies iônicas de nitrogênio. Em pH mais básicos a tendência é a oxidação à NO_3^- , por outro lado, em pH ácido, a tendência é gerar NH_4^+ . Além disso, a estabilidade relativa dessas substâncias também é dependente do potencial de oxidação do sistema, e em potenciais mais elevados a geração de íons nitrato é favorecida.

Nesse tópico de trabalho os ensaios foram conduzidos aplicando uma corrente de 2 A, tanto em pH básico quanto em pH ácido. Nos resultados anteriores foi verificado que aplicando uma corrente de 2 A há geração de radicais HO^\bullet . Sabendo que esses radicais são formados em potenciais acima de 2 V (GLIGOROVSKI *et al.*, 2015), podemos concluir que o sistema está operando a um potencial acima do qual a geração de espécies iônicas de NO_x não é mais influenciada pelo pH (CUBICCIOTTI, 1989). Então, independentemente do pH inicial, a geração de

nitrato será favorecida. Por isso, podemos verificar que a espécie iônica formada foi NO_3^- em ambos os casos.

A degradação e mineralização do ATN foi muito similar para as soluções estudadas com diferentes pH iniciais. No entanto, podemos observar na figura 15 que há diferença na geração de íons nitrato e essa variação de comportamento pode ser atribuída a diferentes rotas de degradação assumidas para diferentes pH.

Para a solução com pH inicial igual a 3, verificou-se que em 60 minutos de tratamento todo o N presente na molécula de ATN foi oxidado a NO_3^- , ou seja, a geração de íons nitrato nesse ensaio foi igual ao ensaio realizado com corrente aplicada de 3 A. Pressupõe-se que a rota de degradação do ATN em pH ácido inicie pela quebra e mineralização das extremidades da cadeia, consequentemente causando a oxidação do nitrogênio a nitrato. Enquanto que em pH básico, após ocorrer a quebra das extremidades, a degradação e mineralização continua no centro da molécula, onde encontra-se o anel aromático.

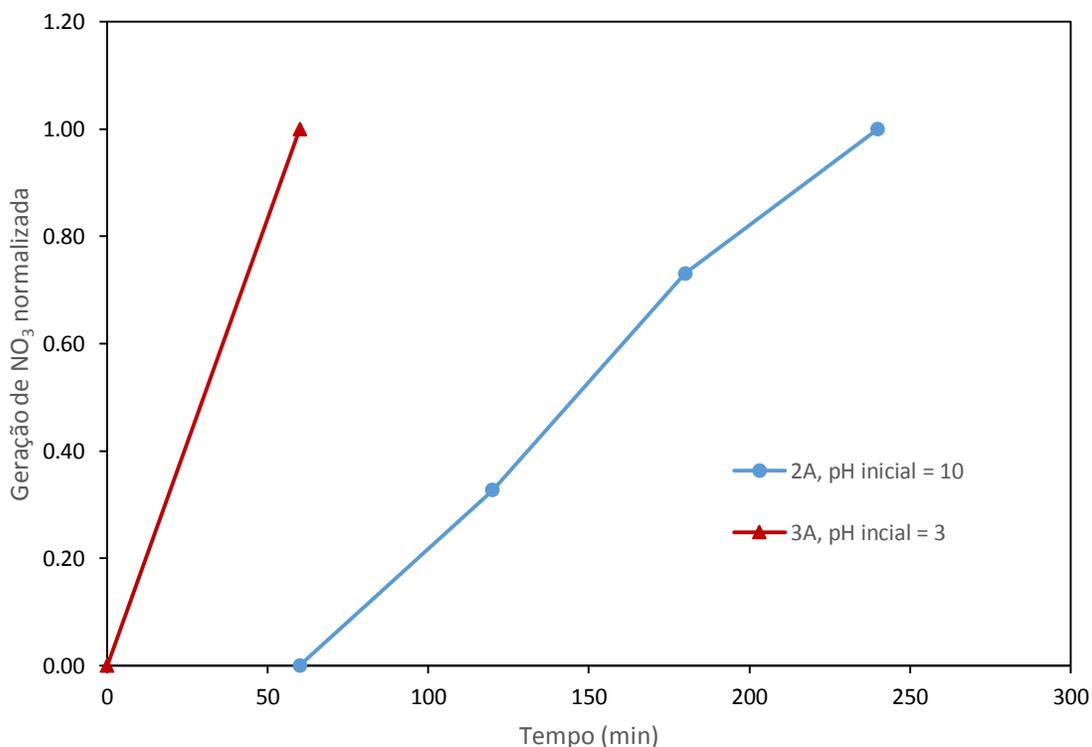


Figura 15 – Geração de íons nitrato ao longo do tratamento para as soluções com diferentes pH iniciais.

Conforme mencionado anteriormente, a mineralização do ATN pode levar a geração de íons amônio e/ou íons nitrato (ISARAIN-CHÁVEZ *et al.*, 2010). O amônio é um produto nitrogenado tóxico para a biota aquática mesmo que em baixas concentrações, enquanto o nitrato só se torna tóxico em altas concentrações (BALDISSEROTO, 2002). O processo de oxidação eletroquímica utilizando um cátodo AISI 304L, as espécies NO_x não serão reduzidas a N_2 . Assim, o favorecimento da oxidação do nitrogênio presente no ATN é desejável.

CONCLUSÕES

A caracterização do Nb/DDB₅₀₀₀ por voltametria cíclica mostrou que esse material apresenta baixa quantidade de impurezas gráficas sp^2 , sendo considerado como um material policristalino de alta qualidade.

Verificou-se que a degradação e mineralização do atenolol ocorrem de forma independente da corrente aplicada e do pH inicial da solução. No entanto, a corrente aplicada e o pH inicial da solução afetam a rota de degradação do atenolol.

Além disso, para as correntes de 0,5 A e 1 A a degradação do ATN é linear, portanto o processo é controlado pela corrente. Por outro lado, para maiores intensidades de corrente 2 A e 3 A, a degradação do ATN é exponencial, ou seja, o controle ocorre pelas limitações do transporte de massa. Nesse sentido, a eficiência de corrente para a mineralização obtida para os processos controlados pela corrente aplicada tende a ser maior, pois as baixas intensidades de corrente aplicadas levam a um menor desenvolvimento de reações secundárias, como reação de evolução de oxigênio e a formação de peróxido de hidrogênio.

O processo realizado com aplicação de 3 A apresentou a melhor eficiência de remoção de ATN. Nessas condições, a degradação alcançada foi 100% e a mineralização 65% com um consumo energético elevado. No entanto, a ECM foi baixa e o consumo energético foi muito superior ao apresentado pelas outras configurações. Assim, seria justificável conduzir o processo de OEA aplicando uma corrente de 0,5 A e aumentando o tempo de residência do contaminante.

A oxidação eletroquímica avançada é considerada um processo limpo, visto que utiliza apenas elétrons como reagente na degradação dos poluentes. Levando em consideração, podemos concluir que o processo de OEA pode ser utilizado para remover atenolol de efluentes e concentrados de PSM evitando que o ATN seja descarregado em águas superficiais.

Nesse sentido, o processo de OEA utilizando ânodo de Nb/DDB₅₀₀₀ demonstrou potencial aplicação para degradar e mineralizar o contaminante de preocupação emergente.

6 TRABALHOS FUTUROS

- Fazer um ensaio aplicando a corrente de 0,5 A aumentando o tempo de tratamento, a fim de verificar a mineralização completa com alta eficiência de corrente e baixo consumo energético.
- Realizar ensaios de voltametria cíclica adicionando concentrações conhecidas de atenolol em uma solução de fundo contendo 2g.L^{-1} de Na_2SO_4 , a fim de estudar as reações superficiais desse contaminante na superfície do ânodo Nb/DDB₅₀₀₀.
- Analisar os produtos intermediários de degradação por espectroscopia de massas para determinar os mecanismos e as rotas de degradação.
- Avaliar a toxicidade em diferentes níveis tróficos das soluções tratadas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOZZI, R. *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, 1999. v. 53, p. 51–59. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586199001029>>.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Eng Sanit Ambient**, 2013. v. 18, p. 187–204. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v18n3/1413-4152-esa-18-03-00187.pdf>>.

BALDISSEROTO, B. Fisiologia de Peixes Aplicada à Piscicultura. **Editora da Universidade Federal de Santa Maria**, 2002. Santa Maria, RS.

BARROS, R. C. M. *et al.* Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, 2005. v. 28, p. 317–325.

BENNETT, J. A. *et al.* Effect of sp²-Bonded Nondiamond Carbon Impurity on the Response of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, 2004. v. 151, p. 306–313.

BHATTACHARJEE, S.; SHAH, Y. T. Mechanisms for Advanced Photooxidation of Aqueous Organic Waste Compounds. **Reviews in Chemical Engineering**, 1998. v. 14, p. 1–46.

BIALKOWSKI, S. E. Carbon Dioxide - Carbonic Acid Equilibrium. **Quantum Mechanics**, [S.l.], 2011. Disponível em: <<http://ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Classes/3600/Overheads/Carbonate/CO2.html>>. Acesso em: 27 nov. 2017.

BOLTON, J. R. *et al.* Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. **Pure and Applied Chemistry**, 2001. v. 73, p. 627–637. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/pac.2001.73.issue-4/pac200173040627/pac200173040627.xml>>.

BOXALL, A. B. A. *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions? **Environment Health Perspectives**, 2012. v. 120, p. 1221–1229. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016041201300130X>>.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. **Water Research**, 2005. v. 39, p. 4790–4796.

CARBALLAA, M. *et al.* Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**, 2004. v. 38, p. 2918–2926.

CASTIGLIONI, S. *et al.* Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. **Environmental Science and Technology**, 2006. v. 40, p. 357–363.

CHIANG, L.; CHANG, J.; WEN, T. INDIRECT OXIDATION EFFECT IN ELECTROCHEMICAL OXIDATION TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE. **Water Research**, 1995. v. 29, p. 671–678.

CHOMISTEKOVÁ, Z. *et al.* Oxidation and reduction of omeprazole on boron-doped diamond electrode: Mechanistic, kinetic and sensing performance studies. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2017. v. 241, p. 1194–1202.

CHOU, W.; WANG, C.; CHANG, S. Study of COD and turbidity removal from real oxide-CMP wastewater by iron electrocoagulation and the evaluation of specific energy consumption. **Journal of Hazardous**

Materials, 2009. v. 168, p. 1200–1207.

CLEMATIS, D.; CERISOLA, G.; PANIZZA, M. Electrochemical oxidation of a synthetic dye using a BDD anode with a solid polymer electrolyte. **Electrochemistry Communications**, 2017. v. 75, p. 21–24. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2016.12.008>>.

CLEUVERS, M. Initial risk assessment for three β -blockers found in the aquatic environment. **Chemosphere**, 2005. v. 59, p. 199–205.

COLEDAM, D. A. C. *et al.* Electrochemical mineralization of norfloxacin using distinct boron-doped diamond anodes in a filter-press reactor, with investigations of toxicity and oxidation by-products. **Electrochimica Acta**, 2016. v. 213, p. 856–864. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.003>>.

_____. **Degradação eletroquímica e fotoquímica em série do herbicida picloram utilizando um anodo dimensionalmente estável e luz UV**. [S.l.]: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2016. ISBN 3636963481.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion / Combustion of Organic Pollutants. **Electrochimica Acta**, 1994. v. 39, p. 1857–1862.

COMNINELLIS, C. *et al.* Application of Synthetic Boron- Doped Diamond Electrodes in Electrooxidation Processes. *In*: FUJISHIMA, A. *et al.* (Org.). **Diamond Electrochemistry**. 1. ed. Tóquio: Elsevier, 2005, p. 449–476.

CUBICCIOTTI, D. Equilibrium chemistry of nitrogen and potential-pH diagrams for the Fe-Cr-H₂O system in BWR water. **Journal of Nuclear Materials**, 1989. v. 167, p. 241–248.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment : Agents of Subtle Change ? **Environmental Health and Perspectives**, 1999. v. 107, p. 907–938.

DAVIS, J.; BAYGENTS, J. C.; FARRELL, J. Understanding persulfate production at boron doped diamond film anodes. **Electrochimica Acta**, 2014. v. 150, p. 68–74.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, 2011. v. 214, p. 442–448. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>>.

DIRANY, A. *et al.* Electrochemical treatment of the antibiotic sulfachloropyridazine: Kinetics, reaction pathways, and toxicity evolution. **Environmental Science and Technology**, 2012. v. 46, p. 4074–4082.

EBELE, A. J.; ABDALLAH, M. A.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, 2017. v. 3, p. 1–16. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>>.

EDDY, M. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4^a ed ed. [S.l.]: McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2003.

EINAGA, Y.; FOORD, J. S.; SWAIN, G. M. Diamond electrodes: Diversity and maturity. **MRS Bulletin**, 2014. v. 39, n. 6, p. 525–532. Disponível em: <http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0883769414000943>.

FLOX, C. *et al.* Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, 2006. v. 64, p. 892–902.

- FONO, L. J.; SEDLAK, D. L. Use of the chiral pharmaceutical propranolol to identify sewage discharges into surface waters. **Environmental Science and Technology**, 2005. v. 39, p. 9244–9252.
- FÓTI, G. *et al.* Oxidation of Organics by Intermediates of Water Discharge on IrO₂ and Synthetic Diamond Anodes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, 1999. v. 2, p. 228–230. Disponível em: <<http://esl.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1390792>>.
- FREIRE, R. S. *et al.* Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, 2000. v. 23, p. 504–511.
- GARCÍA-GABALDÓN, M. *et al.* Electrochemical recovery of tin from the activating solutions of the electroless plating of polymers. Galvanostatic operation. **Separation and Purification Technology**, 2006. v. 51, p. 143–149.
- GLASSMEYER, S. T. *et al.* Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States. **Science of the Total Environment**, 2017. v. 581–582, p. 909–922. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.004>>.
- GLIGOROVSKI, S. *et al.* Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (•OH). **Chemical Reviews**, 2015. v. 115, p. 13051–13092.
- GUINEA, E. *et al.* Electrocatalytic properties of diamond in the oxidation of a persistent pollutant. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2009. v. 89, p. 645–650.
- HAENNI, W. *et al.* Industrial applications of diamond electrodes. *In*: CHRISTOPH, E. N.; JÜRGEN, R. (Org.). **Semiconductors and Semimetals**. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 2004, p. 149–196.
- HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology letters**, 2002. v. 131, p. 5–17. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11988354>>.
- HUANG, K.-C.; COUTTENYE, R. A.; HOAG, G. E. Kinetics of Heat-Assisted Persulfate Oxidation of Methyl *tert*-Butyl Ether (MTBE). **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, 2002. v. 11, n. 3, p. 447–448. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/20025891107717>>.
- HUGGETT, D. B. *et al.* Determination of beta-adrenergic receptor blocking pharmaceuticals in United States wastewater effluent. **Environmental Pollution**, 2003. v. 121, p. 199–205.
- ISARAIN-CHÁVEZ, E. *et al.* Mineralization of the drug β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H₂O₂ electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe²⁺ regeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2010. v. 96, p. 361–369.
- JONES, L. E.; THROWER, P. A. Influence of boron on carbon fiber microstructure, physical properties, and oxidation behavior. **Carbon**, 1991. v. 29, p. 251–269.
- KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. **Journal of Environmental Management**, 2013. v. 128, p. 949–963. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>>.
- KIM, T. *et al.* Degradation mechanism and the toxicity assessment in TiO₂ photocatalysis and photolysis of parathion. **Chemosphere**, 2006. v. 62, p. 926–933. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653505007617>>.
- KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous

solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2004. v. 49, p. 1–14.

KRAFT, A. Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material. **International Journal of Electrochemical Science**, 2007. v. 2, p. 355–385. Disponível em: <<http://www.oalib.com/paper/2069806#.VwZLP3opoz4>>.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study. **Catalysis Communications**, 2008. v. 9, p. 82–84.

KUSTER, A. *et al.* Environmental Risk Assessment of Human Pharmaceuticals in the European Union: A Case Study with the B-Blocker Atenolol. **Integrated Environmental Assessment and Management**, 2009. v. 6, p. 514–523.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, 1993. v. 93, p. 671–698.

LIMA, N. T.; SANTOS, R. V. (Org.). **Farmacopeia Brasileira**. 5ª ed ed. Brasília: ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária., 2010. V. 2.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. *et al.* Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chemical Reviews**, 2015. v. 115, p. 13362–13407.

_____; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2009. v. 87, p. 105–145.

MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for the Wastewater Treatment : Direct and Indirect Processes treatment : direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, 2006. v. 35, p. 1324–1340.

MASSARSKY, A.; TRUDEAU, V. L.; MOON, T. W. β -blockers as endocrine disruptors: The potential effects of human β -blockers on aquatic organisms. **Journal of Experimental Zoology Part A: Ecological Genetics and Physiology**, 2011. v. 315, p. 251–265.

MAURER, M. *et al.* Elimination of β -blockers in sewage treatment plants. **Water Research**, 2007. v. 41, p. 1614–1622.

MIYATA, K. *et al.* Morphology of heavily B-doped diamond films. **Materials Research Society**, 1993. v. 8, p. 2845–2857.

MS. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Programa Farmácia Popular do Brasil : Manual de Informações às Unidades Credenciadas**. Portal da Saúde. Ministério da Saúde. Disponível em: <<http://portalsaude.saude.gov.br/index.php/o-ministerio/principal/leia-mais-o-ministerio/346-secretaria-sctie/daf-2/farmacia-popular/l1-farmacia-popular/9678-farmacia-popular-do-brasil#>>>.

NOGUEIRA, R. F. P. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, 2007. v. 30, p. 400–408.

NOGUERA-OVIEDO, K. M.; AGA, D. S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**, 2016. v. 316, p. 242–251.

PANIZZA, M. *et al.* Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. **Journal of**

Electroanalytical Chemistry, 2001. v. 507, p. 206–214. Disponível em:
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072801003989>>.

_____; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. **Electrochimica Acta**, 2005. v. 51, p. 191–199.

_____; _____. Electrochemical oxidation of aromatic sulfonated acids on a boron-doped diamond electrode. **International Journal of Environment and Pollution**, 2006. v. 27, p. 64–74.

_____; _____. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. **Chemical Reviews**, 2009. v. 109, p. 6541–6569.

PERRET, A. *et al.* Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes. **Diamond and Related Materials**, 1999. v. 8, p. 820–823. Disponível em:
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925963598002805>>.

PLESKOV, Y. V. Synthetic Diamond in Electrochemistry. **Russian Chemical Reviews**, 1999. v. 68, p. 381–392. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0036-021X/68/i=5/a=R04?key=crossref.a1a0df313421a937fb84f54b74518c67>>.

PRÓGENÉRICOS. Associação Brasileira Das Indústrias De Medicamentos Genéricos, 2013. Saiba Quais São Os Genéricos Mais Vendidos No País. 2013. Disponível em:
<<http://www.triersistemas.com.br/noticias/saiba-quais-sao-os-genericos-mais-vendidos-no-pais>>.

QUIROZ, M. A.; BANDALA, E. R. Types of Conducting Diamond Materials and their Properties. *In*: BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. (Org.). **Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications**. 1ª ed. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2011, p. 57–75.

RAO, T. N.; FUJISHIMA, A.; ANGUS, J. C. Electrodes Survey of Diamond. *In*: FUJISHIMA, A. . *et al.* (Org.). **Diamond Electrochemistry**. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 2005, p. 1–10.

REEVES, P. R. *et al.* Metabolism of atenolol in man. **Xenobiotica**, 1978. v. 8, p. 313–320.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, 2014. v. 8, p. 8–15. Disponível em: <<http://ccj.springeropen.com/articles/10.1186/1752-153X-8-15>>.

SCHÜRMAN, W.; TURNER, P. A membrane model of the human oral mucosa as derived from buccal absorption performance and physicochemical properties of the β -blocking drugs atenolol and propranolol. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, 1978. v. 30, p. 137–147.

SILVA, S. W. **FOTOELETROOXIDAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE NONILFENOL ETOXILADO EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

_____. *et al.* Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, 2015. v. 282, p. 241–248. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.014>>.

SIRÉS, I. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, 2014. v. 21, p. 8336–8367.

SKOUMAL, M. *et al.* Mineralization of the biocide chloroxyleneol by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, 2008. v. 71, p. 1718–1729.

SOUZA, J. J. G. **Hipertensão arterial referida e uso de anti-hipertensivos em adultos na cidade de São**

Paulo, 2003: um estudo de base populacional. [S.l.]: Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, 2006.

SUÁREZ, S. *et al.* How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, 2008. v. 7, p. 125–138.

SWAIN, G. M.; RAMESHAM, R. The Electrochemical Activity of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin Film Electrodes. **Analytical Chemistry**, 1993. v. 65, p. 345–351.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento.** [S.l.]: Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, 1998. v. 32, p. 3245–3260.

URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment : fundamentals. **Journal of Chemical Technology & Biotchnology**, 2009. v. 84, p. 1747–1755.

USEPA. Emerging contaminants and federal facility contaminants of concern. [S.l.], 2014. Disponível em: <<http://www.epa.gov/fedfac/emerging-contaminants-and-federal-facility-contaminants-concern>>. Acesso em: 1º jan. 2017.

VAVILOV, V. S. Physics and Applications of Wide Bandgap Semiconductors. **Joint Uspekhi Fizicheskikh Nauk and Turpio n Ltd**, 1994. v. 37, p. 269–277.

WINTER, M. J. *et al.* Defining the chronic impacts of atenolol on embryo-larval development and reproduction in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). **Aquatic Toxicology**, 2008. v. 86, p. 361–369.

XAVIER, J. L. N. **Aplicação de técnicas eletroquímicas na degradação de poluentes orgânicos aromáticos refratários.** [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

ZHAO, X. *et al.* Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond : Kinetics and mechanism. **Electrochimica Acta**, 2009. v. 54, p. 4172–4179.

ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; FANELLI, R. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, 2005. v. 122, p. 205–209.