

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS – PPGE3M
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO DE RECICLAGEM DE MATERIAIS –
LACOR

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA APLICADA NA DEGRADAÇÃO DE
PREDNISONA UTILIZANDO ÂNODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO

JÚLIA BITENCOURT WELTER

Porto Alegre, 2018.

JÚLIA BITENCOURT WELTER
Engenheira Ambiental

**OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA APLICADA NA DEGRADAÇÃO DE
PREDNISONA UTILIZANDO ÂNODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M – da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre, março de 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Carlos Oppermaun

Vice-Reitora: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Coordenador Substituto: Afonso Reguly

JÚLIA BITENCOURT WELTER

**OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA APLICADA NA DEGRADAÇÃO DE
PREDNISONA UTILIZANDO ÂNODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO**

Esta Dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M – da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Jane Zoppas Ferreira

Banca examinadora:

Examinador(a): Andréa Moura Bernardes

Programa: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Examinador(a): Álvaro Meneguzzi

Programa: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Examinador(a): Naira Maria Balzaretto

Programa: Programa de Pós-Graduação em Física

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre, março de 2018.

*Dedico este trabalho aos meus pais,
namorado, família e amigos.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Inês e Roque, os quais sempre acreditaram em mim e me incentivaram a seguir nos estudos. E, acima de tudo, pelo amparo e amor incondicional.

Ao meu namorado e colega, Eduardo, pelo companheirismo, amor e coragem que me deu para continuar nessa caminhada quando as dificuldades apareceram.

Aos meus padrinhos, Roberto e Iara, pelo acolhimento no primeiro ano dessa jornada e pelo carinho que sempre tiveram por mim.

À minha família e aos amigos que, mesmo muitas vezes distantes, me apoiaram e acreditaram em mim.

À minha orientadora Jane, pelo acolhimento, orientação e pela confiança depositada na realização deste trabalho.

Ao colega e amigo Salatiel, quem me ensinou, acompanhou, apoiou e participou ativamente dessa caminhada.

Às colegas Laura e Daniela, pela amizade e pela ajuda nos experimentos.

Aos amigos Cláudia, Daniel e Thiago, que trouxeram alegria, diversão e bons conselhos nas horas difíceis.

Aos demais colegas do LACOR, pelos bons momentos compartilhados.

Aos professores e à equipe técnica do LACOR, pela ótima receptividade e por fazerem do laboratório nossa segunda casa.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

À secretaria do PPGE3M pela solicitude.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul por disponibilizar recursos e estrutura para o desenvolvimento desse estudo.

*“Como dois e dois são quatro
Sei que a vida vale a pena
Embora o pão seja caro
E a liberdade pequena.”
Ferreira Gullar*

RESUMO

Essa dissertação de mestrado teve como objetivo investigar a aplicabilidade da oxidação eletroquímica avançada (OEA) na degradação e mineralização da prednisona (PRED), utilizando um ânodo de diamante dopado com boro suportado em nióbio, com uma concentração de boro igual a 5000 ppm (Nb/DDB₅₀₀₀). Inicialmente, esse ânodo foi caracterizado por voltametria cíclica quanto à proporção diamante-sp³/sp²-carbono, janela de potencial, reação para evolução de oxigênio e quanto aos fenômenos de oxidação que ocorrem na superfície. Os voltamogramas indicaram que o ânodo utilizado possui alta quantidade de diamante-sp³, caracterizando-o como um filme de diamante de alta qualidade. Conseqüentemente, a reação de evolução de oxigênio inicia em potenciais mais elevados, favorecendo a geração de radicais hidroxila no processo. Os voltamogramas também indicaram que a oxidação da PRED é mediada por radicais hidroxila e por íons persulfato gerados a partir do eletrólito suporte (Na₂SO₄). A influência de parâmetros operacionais como a densidade de corrente aplicada (5, 10 e 20 mA cm⁻²) e o pH inicial da solução de trabalho (3, 7 e 11) foram avaliados no processo de OEA. Os resultados foram discutidos em termos de degradação, mineralização, cinética de reação, eficiência de corrente para mineralização e consumo energético. Todas as configurações experimentais avaliadas apresentaram bons coeficientes de correlação com o modelo de Langmuir-Hinshelwood, indicando que a reação de mineralização da PRED é de primeira ordem. Os resultados de remoção da concentração de PRED e todos os parâmetros referentes à mineralização da PRED indicam que a melhor condição experimental encontrada é obtida em pH alcalino, aplicando uma densidade de corrente de 20 mA cm⁻². Nessas condições, os íons persulfato (com menor poder de oxidação) são consumidos, gerando radicais hidroxila (maior poder de oxidação), favorecendo a mineralização da PRED. Portanto, a escolha dos parâmetros corretos no processo de OEA pode melhorar a mineralização da PRED, reduzindo a formação de produtos intermediários de reação não desejados.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the advanced electrochemical oxidation (AEO) applicability in the degradation and mineralization of prednisone (PRED) using a boron-doped diamond anode supported in niobium, with a boron concentration of 5000 ppm (Nb/BDD₅₀₀₀). First, the anode was characterized by cyclic voltammetry regarding the diamond-sp³/sp²-graphite ratio, potential window, oxygen evolution reaction and oxidation phenomena on the surface. The voltammograms indicated that the anode used has a high amount of sp³-diamond content, characterizing it as a high-quality diamond film. Consequently, the oxygen evolution starts at higher potentials, enhancing the hydroxyl radicals generation in the process. The voltammograms also indicated that the oxidation of prednisone (PRED) is mediated by hydroxyl radicals and by persulfate ions generated from the supporting electrolyte (Na₂SO₄). The influence of operational variables such as the applied current density (5, 10 and 20 mA cm⁻²) and the initial pH of the work solution (3, 7 and 11) were evaluated. The results were discussed regarding the degradation, mineralization, kinetics, mineralization current efficiency and energy consumption. All experimental arrangements evaluated showed good correlation coefficient with the Langmuir-Hinshelwood model, indicating that the PRED mineralization is a first order reaction. The PRED concentration removal and all parameters regarding the PRED mineralization indicated that the best experimental condition is obtained at alkaline pH and a current density of 20 mA cm⁻². Under these conditions, the persulfate ions (with lower oxidation power) are consumed, generating hydroxyl radicals (greater oxidation power), benefiting the PRED mineralization. Therefore, choosing the correct parameters in the AEO process can improve PRED mineralization by reducing the formation of undesired reaction intermediates.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABELAS	XIV
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1. Objetivo Geral	17
2.2. Objetivos Específicos	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. Contaminantes de preocupação emergente.....	18
3.2. Corticoides.....	19
3.3. Prednisona	20
3.4. Processos convencionais de tratamento.....	22
3.5. Processos Oxidativos Avançados	23
3.6. Oxidação eletroquímica avançada	25
3.6.1. Principais parâmetros operacionais	26
3.6.2. Material do ânodo	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1. Reagentes	33
4.2. Materiais de eletrodo	33
4.3. Caracterização do eletrodo DDB	34
4.4. Ensaio de Oxidação Eletroquímica Avançada	35
4.4.1. Solução de trabalho.....	35
4.4.2. Configuração experimental dos ensaios de OEA	35
4.5. Determinações analíticas	37
4.5.1. UV/Vis.....	37
4.5.2. Carbono orgânico total (COT).....	38
4.5.3. pH	38

4.5.4.	Cálculo da cinética de reação	38
4.5.5.	Cálculo da eficiência de corrente para mineralização (ECM)	39
4.5.6.	Cálculo do consumo energético específico (E_s)	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1.	Caracterização do sistema eletroquímico	40
5.1.1.	Caracterização do eletrodo de Nb/DDB ₅₀₀₀	40
5.1.2.	Investigação dos mecanismos de oxidação na superfície do eletrodo	42
5.2.	Influência das variáveis operacionais	44
5.2.1.	Mudanças no espectro UV/Vis	44
5.2.2.	Degradação e mineralização da PRED	47
5.2.3.	Cinética de reação	52
5.2.4.	Eficiência de corrente para mineralização e consumo energético específico	54
5.2.5.	Mudanças no pH	57
6	CONCLUSÃO	59
7	TRABALHOS FUTUROS	61
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular da prednisona.....	21
Figura 2. Esquema dos mecanismos de oxidação (a) direta e (b) mediada (indireta) por radicais hidroxila; no qual R representa o composto orgânico.	26
Figura 3. Esquema geral das reações de conversão e combustão de compostos orgânicos para ânodos ativos. Onde <i>M</i> representa a superfície do eletrodo e <i>R</i> o composto orgânico.	29
Figura 4. Esquema simplificado dos mecanismos de oxidação eletroquímica avançada utilizando ânodo DDB.	30
Figura 5. Esquema simplificado dos procedimentos realizados.....	32
Figura 6. Célula de voltametria cíclica utilizada nos experimentos.....	34
Figura 7. Representações gráficas dos ensaios de OEA: (a) célula eletroquímica tipo filtro-prensa e; (b) o esquema do processo de OEA operado em batelada com recirculação onde 1 representa a célula eletroquímica tipo filtro-prensa, 2 representa a fonte de corrente, 3 a bomba submersa e 4 o recipiente de abastecimento da célula.....	36
Figura 8. Curva de calibração com pontos testados e ajuste linear.....	37
Figura 9. Curvas de voltametria cíclica realizadas em solução base contendo H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. (a) Comparação entre ânodos de DDB com diferentes razões diamante- sp^3/sp^2 -carbono e carbono vítreo. (b) Ânodo de Nb/DDB ₅₀₀₀ empregado neste trabalho. A figura 10a possui conteúdo publicado licenciado por Cambridge University Press sob licença número 4237821119762 [68].	41
Figura 10. Respostas das voltametrias cíclicas para o ânodo de Nb/DDB ₅₀₀₀ . (a) Em solução base contendo 1 g L^{-1} de Na_2SO_4 e adicionando passo a passo $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ de PRED. (b) Em solução base contendo 1 g L^{-1} de NaCl e adicionando passo a passo $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ de PRED.....	43
Figura 11. Mudanças no espectro UV/Vis da prednisona tratada por OEA, em pH inicial da solução de trabalho igual a 3 e $j = 5, 10$ e 20 mA cm^{-2}	45
Figura 12. Mudanças no espectro UV/Vis da prednisona tratada por OEA, em pH inicial da solução de trabalho igual a 7 e $j = 5, 10$ e 20 mA cm^{-2}	46
Figura 13. Mudanças no espectro UV/Vis da prednisona tratada por OEA, em pH inicial da solução de trabalho igual a 11 e $j = 5, 10$ e 20 mA cm^{-2}	46
Figura 14. Estrutura molecular da (a) prednisona e (b) prednisolona.....	47
Figura 15. Redução da concentração de PRED para todas as densidades de corrente aplicadas e diferentes valores de pH inicial (\square 3, \circ 7 e \triangle 11). Condições da OEA: 50 mg L^{-1} de PRED, 1 g L^{-1} de Na_2SO_4 , temperatura ambiente e sem controle de pH.	48
Figura 16. Remoção do carbono orgânico total para todas as densidades de corrente aplicadas e diferentes valores de pH inicial (\square 3, \circ 7 e \triangle 11). Condições da OEA: 50 mg L^{-1} de PRED, 1 g L^{-1} de Na_2SO_4 , temperatura ambiente e sem controle de pH.	49
Figura 17. Diferença entre os perfis de remoção da concentração de PRED e de COT para todas as densidades de corrente e pH inicial da solução de trabalho igual a 3.	51
Figura 18. Diferença entre os perfis de remoção da concentração de PRED e COT para todas as densidades de corrente e pH inicial da solução de trabalho igual a 7.	51

- Figura 19.** Diferença entre os perfis de remoção da concentração de PRED e COT para todas as densidades de corrente e pH inicial da solução de trabalho igual a 11. 52
- Figura 20.** Modelo de taxa de reação de Langmuir-Hinshelwood para todas as configurações experimentais empregadas: densidades de corrente de 5, 10 e 20 mA cm⁻² e pH inicial da solução de □ 3, ○ 7 e △ 11. Condições da OEA: 50 mg L⁻¹ de PRED + 1 g L⁻¹ de Na₂SO₄, temperatura ambiente e sem controle de pH. 53
- Figura 21.** Eficiência de corrente para mineralização para todas as diferentes densidades de corrente aplicadas e valores de pH inicial de □ 3, ○ 7 e △ 11. Condições da OEA: 50 mg L⁻¹ de PRED + 1 g L⁻¹ de Na₂SO₄, temperatura ambiente e sem controle de pH. 55
- Figura 22.** Consumo energético específico para as diferentes densidades de corrente e valores de pH inicial (□ 3, ○ 7 e △ 11). Condições da OEA: 50 mg L⁻¹ de PRED + 1 g L⁻¹ de Na₂SO₄, temperatura ambiente e sem controle de pH. 56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da prednisona.....	21
Tabela 2. Potencial eletroquímico de agentes oxidantes.	24
Tabela 3. Poder de oxidação de diferentes materiais de ânodos utilizados na OEA em meio ácido.	28
Tabela 4. Propriedades do ânodo composto por Nb/DDB ₅₀₀₀	33
Tabela 5. Parâmetros operacionais variados no processo de OEA.....	36
Tabela 6. Valores de remoção de COT após 240 minutos de tratamento para as diferentes condições experimentais avaliadas.	50
Tabela 7. Constantes cinéticas de reação de primeira ordem para oxidação eletroquímica avançada de PRED sob as diferentes condições experimentais empregadas. Condições da OEA: 50 mg L ⁻¹ de PRED + 1 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , temperatura ambiente e sem controle de pH.	53
Tabela 8. Potencial da célula nos tempos de tratamento inicial (0') e final (240') para todas as condições experimentais avaliadas.	56
Tabela 9. pH das soluções de trabalho após 240 min de ensaio.	57

1 INTRODUÇÃO

Contaminantes de preocupação emergente (CPEs) são definidos como produtos químicos encontrados em baixas concentrações no ambiente, os quais não são comumente monitorados nem possuem legislação regulamentadora, e dos quais pouco se sabe sobre os efeitos no ambiente [1]. As classes predominantes desses contaminantes se originam de produtos de cuidado pessoal, pesticidas, surfactantes, retardantes de chama, fármacos, entre outros [2]. A comunidade científica tem preocupação em relação a eles, pois estão sendo amplamente usados e liberados em quantidades significantes no ambiente. Além disso, suas propriedades contribuem para uma fácil dissipação no meio ambiente [3].

Um importante grupo a ser investigado corresponde aos fármacos, pois têm sido encontrados em diferentes amostras ambientais, tais como estações de tratamento de efluentes, águas superficiais, águas subterrâneas e sedimentos [4]. Muitos desses compostos têm efeito disruptor endócrino, provocando riscos principalmente a organismos aquáticos. Dentre estes compostos, podemos destacar os glicocorticoides (GCs).

Os GCs são um grupo de fármacos destinado ao tratamento de uma variedade de doenças humanas e veterinárias, tais como processos inflamatórios, alérgicos e doenças autoimunes [5]. São pouco solúveis em água, sendo facilmente removidos do organismo através do metabolismo e excreção, indo para os sistemas de efluente doméstico. Desses compostos, os que encontram-se em maiores concentrações são a betametasona, dexametasona, prednisolona, cortisol, cortisona e prednisona.

A prednisona (PRED) é um pó cristalino branco com estrutura química similar à cortisona, apresenta baixa solubilidade em água e é fotoestável no estado sólido [6]. Converte-se a prednisolona no fígado e apresenta baixa absorção em animais, sendo facilmente excretada na forma original [7]. Estudos já reportaram que, sob radiação solar, ela pode converter-se a subprodutos estáveis mais tóxicos [6]. Apesar disso, poucos estudos investigaram a degradação da PRED.

Considerando que os sistemas de tratamento convencionais não foram desenvolvidos para remover compostos como os fármacos, e que estes podem sofrer influência pela radiação solar e produzir produtos tóxicos, há necessidade de investigar técnicas eficazes não somente na remoção, mas na degradação e mineralização desses compostos.

Nesse viés, emergem os processos oxidativos avançados (POA), caracterizados pela geração *in situ* de radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), os quais são capazes de mineralizar uma ampla gama de contaminantes orgânicos. Alguns processos avançados de oxidação vêm sendo empregados na remoção de fármacos, como fotocatalise [8], UV/ H_2O_2 [9], Fenton [10], eletro-Fenton [11], entre outros. No entanto, estes processos possuem limitações como a necessidade de adição de H_2O_2 ou manutenção de uma faixa estrita de pH. Nesse sentido, a oxidação eletroquímica avançada (OEA) apresenta-se como uma opção viável para mineralização desse tipo de contaminante.

Na OEA os únicos reagentes envolvidos são elétrons, não havendo necessidade de adição de outros reagentes químicos como em outros processos. Ela envolve a eletrogeração de $\text{HO}\bullet$ na superfície do ânodo, a partir da descarga da água. O ânodo com maior potencial de oxidação e mais indicado para este processo é o de diamante dopado com boro (DDB). Este apresenta alta estabilidade, superfície inerte, baixas propriedades adsorptivas, alto potencial para evolução de O_2 , ampla janela de potencial e geração de quantidades significativas de $\text{HO}\bullet$ [12]. Além disso, outras espécies oxidantes podem ser geradas a partir do eletrólito suporte, como cloro livre, persulfato, peroxicarbonato e peroxidifosfato [13].

Os ânodos de DDB podem estar suportados em silício (Si), nióbio (Nb), tântalo (Ta) ou titânio (Ti). O suporte mais utilizado é o Si pois é aporte natural para deposição de filmes de diamante. No entanto, sua fragilidade acarreta difícil aplicação industrial [14]. Por outro lado, o Nb apresenta maior resistência mecânica [15], o que pode ser uma vantagem tecnológica para escalonamento industrial. Além disso, suas propriedades não são afetadas pelo tempo de uso [14].

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo geral investigar o processo de OEA, utilizando como ânodo o Nb/DDB na degradação e mineralização de prednisona. Diferentes condições operacionais, tais como o pH inicial da solução de trabalho (3, 7 e 11), a densidade de corrente aplicada (5, 10 e 20 mA cm^{-2}) e tempo de tratamento (0 - 240 min), foram avaliados a fim de otimizar o processo de OEA. Além disso, ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica foram realizados para caracterizar o ânodo de Nb/DDB e para analisar o mecanismo de oxidação (direta ou mediada) da PRED. A constante cinética de reação, a eficiência de corrente para mineralização e o consumo energético também foram estimados.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o processo de oxidação eletroquímica avançada na degradação de prednisona utilizando ânodo de diamante dopado com boro com concentração de boro de 5000 ppm (Nb/DDB₅₀₀₀).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Caracterizar o eletrodo de diamante dopado com boro quanto à proporção diamante-sp³/sp²-carbono e a reação de evolução do oxigênio do eletrodo de Nb/DDB₅₀₀₀.
- ii. Avaliar a geração eletroquímica de oxidantes na superfície do eletrodo de Nb/DDB₅₀₀₀.
- iii. Investigar o comportamento eletroquímico da PRED (presença de oxidação direta e / ou mediada) em eletrodo de Nb/DDB₅₀₀₀.
- iv. Avaliar a influência da densidade de corrente aplicada na degradação e mineralização da PRED;
- v. Investigar a influência de diferentes valores de pH inicial da solução de trabalho na degradação e mineralização da PRED;
- vi. Avaliar a degradação e mineralização da prednisona;
- vii. Observar o comportamento da cinética de mineralização com base nos resultados de carbono orgânico total;
- viii. Calcular a eficiência de corrente para mineralização;
- ix. Estimar o consumo energético específico gasto para a mineralização da PRED utilizando o processo de OEA;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

Os contaminantes de preocupação emergente (CPEs) são definidos como produtos químicos naturais ou sintéticos de difícil degradação, que podem englobar os produtos de cuidado pessoal (PCP), fármacos, retardantes de chama, perturbadores endócrinos, produtos de desinfecção, pesticidas, entre outros [16,17].

Esses contaminantes estão associados a três principais problemas [18]: (i) não há legislações referentes aos limites máximos permitidos para o descarte em indústrias e estações de tratamento de efluentes, especialmente para novos compostos; (ii) os perturbadores endócrinos compreendem um extenso e expansivo espectro de compostos; (iii) esses compostos apresentam diferentes formas e mecanismos de ação além de estarem presentes em concentrações muito baixas, dificultando a identificação e avaliação. Além disso, possuem potencial de entrar no ambiente causando efeitos adversos à ecologia e/ou à saúde humana [19,20].

As principais fontes dos CPEs são os efluentes municipais e industriais, hospitalares, agricultura, limpeza de estradas, além de outras fontes que disseminam esses contaminantes em vários recursos hídricos. Além disso, o escoamento de águas pluviais também atua como agente difusor de contaminantes como os plastificantes, retardantes de chama e pesticidas [16–18].

Compostos farmacêuticos pertencentes a várias classes (hormônios, anti-inflamatórios, esteroides, estatinas, antidepressivos, betabloqueadores, antibióticos, entre outros) têm sido muito encontrados no ambiente. Esse fato pode ser atribuído ao uso disseminado, tanto na medicina humana como na veterinária, o que leva a excreção desses medicamentos na forma original ou metabolizada [19].

Dentre os fármacos, os esteroides apresentam-se como um importante grupo, pois atuam como perturbadores do sistema endócrino. Estudos relatam que estes compostos são facilmente acumulados em espécies de organismos aquáticos, provocando hermafroditismo em algumas espécies, além de interferir na reprodução e desenvolvimento dos organismos. Aumentam ainda a possibilidade de desenvolvimento de câncer de mama e testicular em humanos [21–23].

Além da produção natural de esteroides pelos humanos e animais, os esteroides sintéticos vêm sendo utilizados na contracepção, terapia humana e veterinária ou como estimulantes de crescimento na indústria pecuária. O esteroide etinilestradiol tem sido

amplamente estudado e sua quantificação e efeitos vêm sendo reportados em diversos locais no mundo. Porém, outras classes de fármacos esteroides como os androgênicos, progesteronas e os glicocorticoides, não têm recebido devida atenção, apesar de terem receptores similares [21–23].

3.2. CORTICOIDES

Glicocorticoides (GCs) são hormônios esteroides que afetam o metabolismo de carboidratos e reduzem a resposta inflamatória. Podem ser naturais ou sintéticos, sendo muito semelhantes no que se refere à estrutura química. Os GCs sintéticos são comumente usados no tratamento de processos inflamatórios, alérgicos e doenças autoimunes, tanto na medicina humana como veterinária. Estão disponíveis nas formas de pastilhas, cápsulas, inaladores, cremes tópicos, pomadas, colírios e injeções, e a dose diária destes compostos varia de 100 µg a 500 mg, dependendo do modo de preparação e da via de administração [4,22–24].

Os GCs estão sendo detectados em plantas de tratamento de efluentes em diversos locais pelo mundo, tanto como influente, efluente ou ainda em sedimentos. Esse fato pode ser explicado porque os glicocorticoides são pouco absorvidos no organismo, ou seja, entre 50 e 90% do medicamento ingerido é rapidamente excretado na urina e fezes, indo diretamente para o efluente domiciliar [24]. A metabolização destes compostos é diferente para organismos distintos, como por exemplo, apresentam melhor absorção em organismos de cães do que em gatos e cavalos [7], justificando valores tão altos de excreção.

Poucos estudos foram realizados utilizando matrizes ambientais reais, mas aqueles que o fizeram confirmaram a presença desses contaminantes em diferentes países, sendo eles Austrália [25], China [21], Espanha [24], Estados Unidos [26], França [27], Japão [23], Países Baixos [28], Reino Unido [4] e Suíça [29]. Desses compostos, os que se apresentam em maiores concentrações são betametasona, dexametasona, prednisona, prednisolona, cortisol e cortisona, sendo encontrados em águas superficiais e efluentes domésticos em concentrações na ordem de ng L⁻¹ [4,22,23].

Os GCs são pouco solúveis em água, com o logP variando de 1 a 3. Isto faz com que sejam facilmente removidos do organismo por metabolismo e excreção. Os baixos valores de vapor de pressão e da constante de Henry indicam que não são voláteis em ambientes aquáticos. Ainda, a maioria dos corticoides sintéticos apresenta um halogênio substituindo um carbono da

6ª ou da 9ª posição, tornando estes compostos mais estáveis, ou seja, de degradação lenta [22,23].

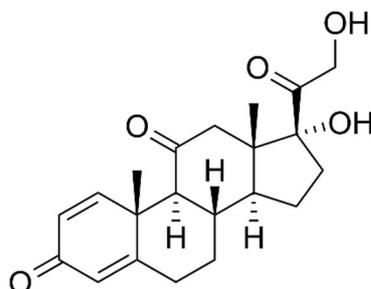
Kugathas *et al.* [4] avaliaram o efeito dos GCs no meio ambiente, estudando especificamente seus efeitos sobre peixes. Os peixes, assim como outras espécies animais, secretam hormônios corticosteroides nas células intra-renais, incluindo o cortisol e a corticosterona, os quais são responsáveis pelo controle de energia através do metabolismo de glicose, resposta ao estresse, regulação da pressão sanguínea e regulação osmótica. Como resultados dessa pesquisa, puderam aferir que em concentrações de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ a $10 \mu\text{g L}^{-1}$, houve aumento de 50% da concentração da glicose no sangue dos organismos expostos e, ainda, quedas entre 15 e 20% na contagem de leucócitos, devido ao efeito anti-inflamatório do medicamento.

Já Guiloski *et al.* [30] avaliaram os efeitos tóxicos causados em peixes de água doce por exposição trópica à dexametasona. O *Hoplias malabaricus*, popularmente conhecido como traíra, foi utilizado como organismo teste, por ser facilmente cultivado em laboratório, e por ser altamente consumido na alimentação humana. Comprovou-se que a exposição à dexametasona, em concentrações de 0,2, 2 e $20 \mu\text{g kg}^{-1}$, provocou queda na concentração de testosterona dos peixes, apresentando interferência na reprodução da espécie.

3.3. PREDNISONA

A prednisona (PRED) é um corticosteróide com propriedades anti-inflamatórias e imunomoduladoras usado no combate de alergias, controle hormonal, problemas respiratórios, sanguíneos e digestivos e, ainda, no tratamento de alguns tipos de câncer. É um pó cristalino branco de estrutura química similar à cortisona (Figura 1), pouco solúvel em água e fotoestável no estado sólido [6,31].

Deriva da cortisona e converte-se biologicamente à prednisolona no fígado, sendo encontrada apenas em indivíduos que já a utilizaram. No organismo, ela atravessa as membranas celulares e liga-se a receptores específicos, resultando na expressão de gene alterada, na inibição da produção de citocinas pró-inflamatórias, na diminuição do número de linfócitos circulantes e na estimulação da apoptose em células tumorais. Apresenta baixa absorção e conversão à prednisolona em animais, fazendo com que boa parte da quantidade consumida seja excretada na forma de urina ou fezes [7].

Figura 1. Estrutura molecular da prednisona.

Devido às propriedades físico-químicas apresentadas na Tabela 1, a PRED pode ser encontrada em ambientes aquáticos, uma vez que apresenta baixa solubilidade em água e baixo valor de logP, o qual também está associado a disponibilidade do fármaco em meio aquoso. Além disso, os valores da pressão de vapor e da constante de Henry indicam que o composto não é volátil em meio aquoso, mantendo-se disponível solubilizado nele. Também indicam a possibilidade de o fármaco manter-se adsorvido em sedimentos.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da prednisona.

Propriedade	Prednisona
Fórmula molecular	C ₂₁ H ₂₆ O ₅
CAS	53-03-2
Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	77,54
logP	1,46
Constante de Henry (atm m ³ mol ⁻¹)	2,8.10 ⁻¹⁰
Pressão de vapor (mm Hg)	5,09.10 ⁻¹³

Fonte: National Center for Biotechnology Information [32].

A presença dos glicocorticoides no efluente final, indica que esses não são suficientemente removidos por processos convencionais de tratamento, apresentando risco às espécies aquáticas [24]. Assim, o emprego de processos avançados de tratamento para evitar ou reduzir a liberação de PRED para o meio ambiente é justificada.

3.4. PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO

Os processos biológicos são os mais aplicados em estações de tratamento de efluentes, tanto industriais como municipais, por terem capacidade de tratar grandes volumes com baixo custo associado. A mineralização por processos biológicos pode ocorrer por dois mecanismos: um na presença de oxigênio (aeróbio) tendo como subprodutos CO_2 e H_2O e outro na ausência de oxigênio (anaeróbio) gerando CO_2 e CH_4 . Sabe-se que os efluentes domésticos são frequentemente tratados por processos biológicos, porém estes não são suficientes na mineralização de fármacos, podendo ainda degradá-los a compostos intermediários mais tóxicos que o composto inicial [33].

Franquet-Griell *et al.* [34] testaram sistemas experimentais de lodo ativado com injeção de O_2 para degradação de 16 compostos citostáticos, dentre eles a PRED em concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. No ensaio de biodegradação por lodo ativado, os autores obtiveram remoção total da PRED após 240 minutos. No entanto, esse resultado pode estar associado ao efeito sinérgico da PRED com os outros compostos testados, além da possibilidade de estar adsorvida no lodo ativado, tendo sido apenas transferido de fase, não sendo mais detectado na solução. Além disso, os autores avaliaram apenas a remoção do fármaco e não sua mineralização.

Um processo amplamente utilizado para desinfecção em sistemas de tratamento de efluentes é a cloração. Ela é capaz de inativar micro-organismos patogênicos em efluentes com a adição de espécies de cloro ativo [35]. Estudos também avaliaram a sua aplicação na remoção de alguns fármacos, como o ibuprofeno e cetoprofeno, porém não foram obtidas boas eficiências de remoção [36]. Além disso, a principal desvantagem do processo é a formação de compostos cancerígenos, como os trihalometanos e ácido haloacético [35].

Por este motivo, a fotólise direta vem sendo estudada e aplicada em sistemas de tratamento convencionais. O processo atua apenas pela incidência de radiação UV, sendo eficiente tanto na desinfecção de efluentes quanto na degradação de compostos orgânicos. Pode ser um processo natural (radiação solar) ou artificial, com a utilização de lâmpadas especiais, como as de alta pressão de mercúrio [37]. Franquet-Griell *et al* [34] investigaram a degradação de pred por fotólise direta, com uso de radiação solar e lâmpada UV-C. Sob radiação solar, os autores detectaram 42% da concentração inicial de PRED ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) após 240 minutos de exposição, enquanto que sob radiação artificial (lâmpada UV-C), houve remoção completa após

5 minutos de tratamento. Neste estudo, também só foi avaliada a degradação e não a mineralização.

Resultados diferentes foram encontrados por DellaGreca *et al.* [6]. Os autores também analisaram a fotólise direta sobre a PRED, utilizando radiação UV. Neste estudo, foi observado que, em até 8 horas de exposição à radiação, 40% da concentração inicial de PRED foi convertida a 7 fotoprodutos diferentes. Estes subprodutos foram monitorados por espectroscopia UV e por infravermelho, sendo considerados estáveis e mais tóxicos que o composto inicial. Além disso, neste mesmo estudo, diferentes micro-organismos foram testados em relação a toxicidade aguda e crônica da PRED e de seus subprodutos. Em alguns casos, os subprodutos apresentaram-se até 100 vezes mais nocivos que a própria PRED. Os ensaios de toxicidade aguda revelaram que a PRED e dois dos subprodutos não apresentaram valores significativos de letalidade e imobilidade para as espécies de crustáceos testadas (*T. platyurus* e *D. magna*). No entanto, para os rotíferos (*B. calyciflorus*), apresentaram-se como os compostos mais tóxicos. Os ensaios de toxicidade crônica permitiram concluir que a PRED não apresenta toxicidade às espécies de algas e rotíferos testadas (*C. dubia* e *P. subcapitata*) em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, mas que todos os seus derivados apresentam efeitos em longo prazo.

3.5. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) são considerados tecnologias viáveis para o tratamento de efluentes contendo compostos refratários e recalcitrantes [38]. Caracterizam-se pela transformação de poluentes orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, por meio de uma série de reações químicas de degradação, a partir de intermediários altamente reativos de elevado potencial de redução ou oxidação, como o radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$) (Tabela 2) [38–40].

O radical hidroxila é gerado *in situ* e possui alto poder oxidante, $E^\circ = 2.8 \text{ V}$. Apresenta baixa seletividade, sendo eficaz na degradação e mineralização de uma ampla gama de contaminantes. Além disso, o tempo de vida do $\text{HO}\bullet$ é curto, na ordem de nanossegundos, o que leva a uma autoeliminação do sistema de tratamento [41,42].

Tabela 2. Potencial eletroquímico de agentes oxidantes.

Agente oxidante	Potencial eletroquímico (V)
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: Silva, 2013 [43].

Os POAs apresentam inúmeras vantagens, tais como a mineralização do poluente, fragmentação de compostos refratários e recalcitrantes, baixa geração ou ausência de lodo, possibilidade de integração com outros processos, alta velocidade de reação, requerem menor área de implantação quando comparados a processos convencionais e permitem tratamento *in situ* [38–40]. No entanto, compostos intermediários podem ser gerados durante os processos, podendo conferir toxicidade ao efluente tratado.

O sucesso da aplicação dos POAs é devido a sua alta eficiência e versatilidade, uma vez que os poluentes podem ser totalmente mineralizados, reduzindo sua reatividade e tornando-os menos tóxicos. De acordo com a fase do catalisador, os POAs podem ser classificados de duas maneiras: i) homogêneos, nos quais os catalisadores apresentam-se dissolvidos e ii) heterogêneos, nos quais os catalisadores apresentam-se suspensos ou fixos [44].

A versatilidade desses processos é dada pelo fato de que existem diferentes formas de produzir os HO•, conforme o requisito de cada tratamento. Métodos baseados em radiação UV, como H₂O₂/UV, O₃/UV e H₂O₂/O₃/UV, usam a fotólise do H₂O₂ e O₃ para gerar os radicais hidroxila. Já outro método como a fotocatalise heterogênea, faz uso de uma vasta gama de catalisadores (TiO₂, ZnO, WO₃, entre outros), em combinação com irradiação UV/Vis, seja esta de fonte natural (solar) ou artificial [44], para gerar HO• através da hidrólise da água.

Um dos POAs comumente utilizados para a oxidação de fármacos é a ozonização em pH alcalino (pH > 10). Nesta técnica, os poluentes podem ser facilmente degradados com baixa dosagem de O₃, reagindo rapidamente com o ozônio molecular ou com o radical hidroxila gerado a partir da conversão de O₃ em contato com água [45]. A ozonização já foi aplicada a várias classes de fármacos (anti-inflamatórios não esteroidais, antibióticos, beta bloqueadores), mas até o momento não foram realizadas pesquisas investigando sua aplicação a corticoides [46].

Por outro lado, alguns POAs já foram investigados para degradação de corticoides. Giahi *et al.* [47] investigaram a degradação da betametasona por um sistema UV/K₂S₂O₈/ZnO, observando uma degradação de 97% em uma concentração inicial do fármaco de 30 mg L⁻¹. Já Guo *et al.* [48], utilizando radiação gama obtiveram uma degradação de até 96%, 59% e 20% para concentrações iniciais do poluente dexametasona igual a 2, 10 e 50 mg L⁻¹, respectivamente. No entanto, ambos estudos não avaliaram a mineralização, somente a degradação.

Apesar de todas as vantagens apresentadas pelos POAs, estes processos tornam-se muitas vezes de difícil aplicação industrial, considerando-se o alto consumo de reagentes, tais como peróxido de hidrogênio, sulfato de ferro e ozônio, além do consumo de energia elétrica. Visando sanar essas adversidades, nas últimas décadas, têm-se dado atenção aos processos eletroquímicos, sendo o mais simples e popular deles, a oxidação eletroquímica avançada [42,49,50].

3.6. OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA

A oxidação eletroquímica avançada (OEA) consiste na aplicação de um potencial ou densidade de corrente em uma célula eletroquímica com um ou mais pares de eletrodos, a fim de gerar um campo elétrico, promovendo reações de oxidação, no ânodo, e de redução, no cátodo, para que seja possível a geração de radicais hidroxila [37]. Para ser considerada um processo avançado de oxidação faz-se necessário o uso de ânodos especiais, constituídos de materiais como o SnO₂, PbO₂, RuO₂, TiO₂, IrO₂, Pt, materiais carbonosos ou os de diamante dopado com boro (DDB) [43].

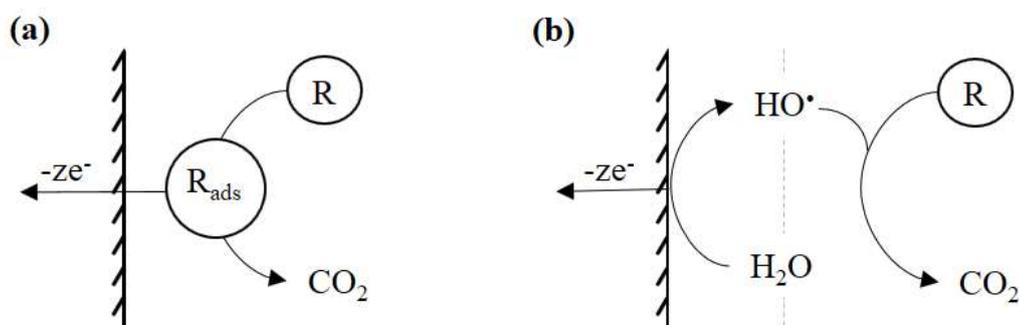
Nessa técnica, os radicais hidroxila são gerados direta ou indiretamente por reações no ânodo sob temperatura e pressão ambientes e, com isso, os poluentes são degradados. A técnica foi desenvolvida para degradação de efluentes contendo poluentes orgânicos refratários ou substâncias tóxicas, visando sua mineralização completa e/ou conversão à compostos biocompatíveis [51]. A OEA vem sendo estudada e aplicada a diferentes matrizes de efluentes [52], como indústrias têxteis [53], petroquímicas [54], alimentícias [55], curtidoras [56] e farmacêuticas [57].

É uma técnica aplicável no tratamento de efluentes com baixa carga orgânica (DQO < 5 g L⁻¹) e compete com processos de oxidação química envolvendo oxidantes fortes, como o H₂O₂ e o O₃ [58]. A maior vantagem do processo é a ausência de reagentes químicos,

uma vez que somente energia elétrica é consumida. Além disso, apresenta alta eficiência, simples operação e compatibilidade ambiental.

De acordo com Comninellis *et al* [58,59], o processo de OEA atua por dois mecanismos distintos: oxidação direta e oxidação mediada (Figura 2). Na oxidação direta, os poluentes são adsorvidos na superfície do ânodo e destruídos por transferência direta de elétrons entre o composto orgânico e a superfície do eletrodo. Já na oxidação mediada (ou indireta), os compostos orgânicos são degradados por meio de oxidantes formados eletricamente, tais como o radical hidroxila, cloro, hipoclorito, peróxido de hidrogênio, ozônio entre outros [49,50].

Figura 2. Esquema dos mecanismos de oxidação (a) direta e (b) mediada (indireta) por radicais hidroxila; no qual R representa o composto orgânico.



Fonte: Adaptado de Panizza [59].

Duas abordagens referentes à oxidação de poluentes orgânicos foram propostas por Comninellis [60]: a conversão e a combustão eletroquímica. Na conversão eletroquímica, por meio da ação do oxigênio ativo quimicamente adsorvido na superfície do ânodo, os compostos orgânicos são transformados em produtos intermediários de reação, os quais podem ser biodegradáveis [43,49,58]. Já na combustão eletroquímica os contaminantes são mineralizados através da interação com oxidantes fortes, como o radical hidroxila [58].

3.6.1. Principais parâmetros operacionais

O desempenho dos processos eletroquímicos é determinado por uma complexa combinação dos parâmetros operacionais, tais como potencial e densidade de corrente, regime de transporte de massa, natureza do eletrólito suporte, concentração inicial do poluente, pH da solução, temperatura e material do eletrodo [50,61].

O potencial da célula ou a densidade de corrente aplicada controlam quais reações podem ocorrer e geralmente estão relacionados com a eficiência do processo. A distribuição da corrente deve ser feita preferencialmente de forma homogênea, pois pode influenciar o consumo de reagentes. Usualmente os processos são operados em modo galvanostático, ou seja, controlando a densidade de corrente aplicada (j). Como regra geral, quanto maior o valor de j , maiores as taxas de degradação dos compostos. Contudo, esses valores não podem ser aumentados indefinidamente, pois podem promover reações paralelas não desejadas, como a reação de evolução de oxigênio e a geração de peróxido de hidrogênio [42,61].

Outro fator importante é o regime de transporte de massa. Maiores valores de coeficiente de transporte de massa promovem uma melhor uniformidade da concentração do poluente na camada de solução próxima à superfície do eletrodo. Com isso, é possível atingir melhores eficiências de processo [61].

Diferentes eletrólitos suporte são empregados nos processos eletroquímicos a fim de permitir o fluxo de corrente elétrica. Além disso, a adição de íons pelo eletrólito suporte pode melhorar a performance do processo, uma vez que agentes oxidantes secundários podem ser eletrogerados a partir destes, como é o caso dos íons peroxidissulfato, cloro, peroxidifosfato, entre outros [62].

Outro parâmetro importante é a concentração inicial do poluente. Alguns autores afirmam que concentrações mais elevadas de poluentes orgânicos necessitam de maior tempo de tratamento para atingir valores satisfatórios de degradação. No entanto, a utilização de uma concentração inicial do poluente com valores mais elevados também leva a uma maior taxa de remoção de poluente por unidade de tempo. Isto pode estar atrelado ao fato de que em concentrações iniciais elevadas, a oxidação do composto orgânico por HO• é mais rápida, inibindo reações paralelas [42].

Quanto ao pH da solução, a literatura indica algumas discrepâncias. Alguns estudos reportam que o processo de OEA não depende da faixa de pH utilizada [61,62], enquanto que outros estudos obtiveram melhores resultados em valores de pH tendendo a ácidos ou neutros [63,64].

A temperatura também exerce influência sobre o processo de OEA. O aumento nos valores de temperatura que ocorrem durante o tratamento, pode aprimorar a homogeneização da solução, evitando precipitação sobre a superfície do eletrodo e melhorando as constantes cinéticas em relação a geração de HO• e degradação de poluentes [42].

O material do eletrodo é um dos principais parâmetros da OEA, uma vez que os mecanismos e produtos de reações dependem dele. O ânodo ideal deve ser estável física,

química e eletroquimicamente a longo prazo, apresentar viabilidade econômica, alta atividade de oxidação e baixa atividade em relação às reações paralelas (evolução de oxigênio). Além disso, deve apresentar boa condutividade elétrica, estabilidade mecânica e viabilidade técnica [49,50,58].

3.6.2. Material do ânodo

O material do ânodo é dividido em dois tipos, ativos ou inativos, podendo os radicais hidroxila encontrarem-se adsorvidos química ou fisicamente na superfície do ânodo. Nos ânodos ativos, a interação entre o HO• e o ânodo se dá por adsorção química, através da ligação do HO• com as vacâncias de oxigênio na estrutura do óxido metálico, o que conduz à formação de superóxidos sobre os sítios ativos do óxido. Depois disso, os superóxidos atuarão tanto na reação de oxidação dos compostos orgânicos como na reação de evolução de oxigênio. Por outro lado, nos ânodos inativos a adsorção do HO• é física, ou seja, os HO• estão fracamente ligados à superfície do ânodo, facilitando a reação com os compostos orgânicos, promovendo sua degradação [49].

De modo geral, quanto maior o potencial para evolução de O₂ do material do ânodo, mais fraca a interação do HO• com a superfície do ânodo e maior a sua reatividade química em relação à oxidação de compostos orgânicos [58]. A Tabela 3 mostra que o potencial de oxidação do ânodo está diretamente ligado ao potencial de evolução de O₂ e com a entalpia de ligação do radical hidroxila com a superfície do ânodo.

Tabela 3. Poder de oxidação de diferentes materiais de ânodos utilizados na OEA em meio ácido.

Eletrodo	Potencial de evolução de O ₂ (V)	Entalpia de adsorção do HO• com a superfície do eletrodo	Poder de oxidação do ânodo
RuO ₂ -TiO ₂	1,4-1,7	↑ Quimiossorção do radical ↓ Fisissorção do radical	↓
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	1,5-1,8		
Ti/Pt	1,7-1,9		
Ti/PbO ₂	1,8-2,0		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9-2,2		
DDB	2,2-2,6		

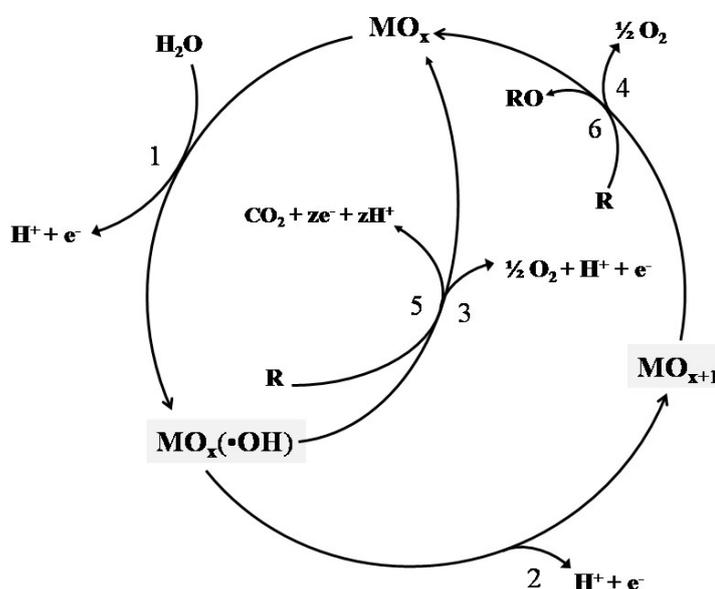
Fonte: Adaptado de Kapalka *et al.* [58].

Exemplos típicos de ânodos ativos são os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE[®]), os quais são constituídos por óxidos metálicos, como os de irídio (IrO₂), rutênio (RuO₂), titânio

(TiO₂) e seus óxidos mistos, apresentando valores de potencial para evolução de O₂ menores que 1,8 V (Tabela 3).

As reações que ocorrem nos ânodos ativos estão representadas na Figura 3. A reação 1 representa a descarga elétrica da água, seguida da transição do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido anódico, formando um óxido superior (reação 2). O esquema considera também as reações de evolução de oxigênio, representadas pelas reações 3 e 4, que ocorrem paralelamente às reações de combustão (5) e conversão (6) do composto orgânico.

Figura 3. Esquema geral das reações de conversão e combustão de compostos orgânicos para ânodos ativos. Onde *M* representa a superfície do eletrodo e *R* o composto orgânico.



Fonte: Adaptado de Comninellis [60].

Por outro lado, exemplos de ânodos inativos são dióxido de chumbo (PbO₂), dióxido de estanho (SnO₂) e o diamante dopado com boro (DDB), os quais apresentam potencial para evolução de O₂ entre 1,7 e 2,6 V [42]. O ânodo de DDB é considerado o ânodo inativo mais potente e o mais aconselhável para o tratamento de compostos orgânicos [13]. Apresenta ampla janela de potencial, baixa capacitância, alta estabilidade química e dimensional.

Nos ânodos de DDB, o radical hidroxila interage de maneira tão fraca com sua superfície que alguns autores consideram que os HO• estejam quase livre em relação a superfície. Por esse motivo, tornam-se altamente reativos, atuando de maneira mais eficiente na degradação de compostos orgânicos [58], permitindo operar o processo de OEA com altas eficiências de corrente sem perda de atividade [51].

O mecanismo de reação dos ânodos de DDB é mais simples que o mecanismo apresentado para os ânodos ativos (Figura 4). A primeira reação é descarga anódica da água, a qual leva à formação de HO• (1). Estes radicais são consumidos por duas reações paralelas: a oxidação de compostos orgânicos (2) e a evolução de O₂ (3) [63].

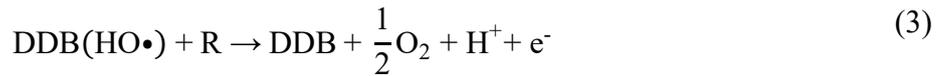
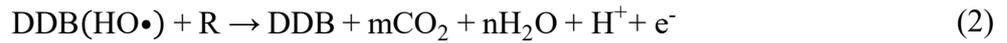
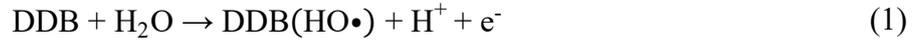
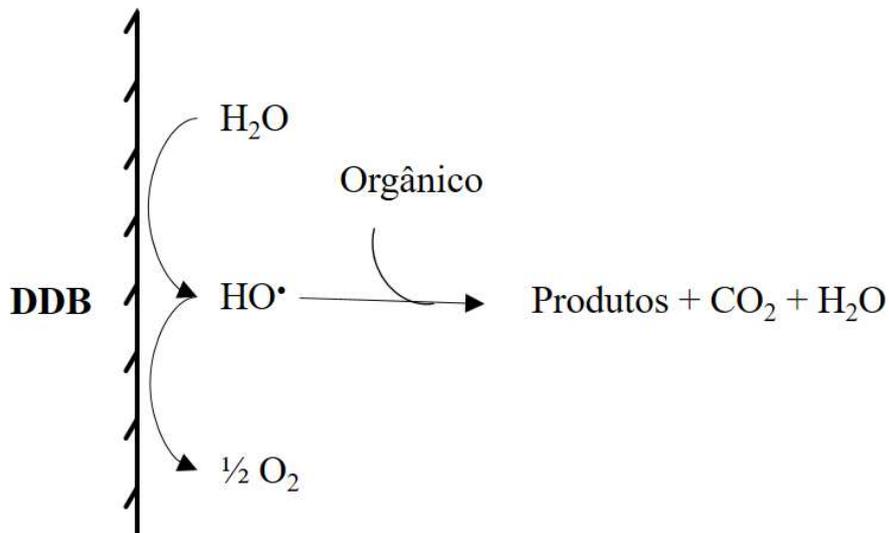


Figura 4. Esquema simplificado dos mecanismos de oxidação eletroquímica avançada utilizando ânodo DDB.



Fonte: Adaptado de Lan *et al.* [63].

Uma importante propriedade dos ânodos DDB é a razão diamante-sp³/sp²-grafite, relacionada aos fenômenos que ocorrem na superfície do ânodo. Quanto maior a quantidade de diamante-sp³, maior é a oxidação de compostos orgânicos por HO•. Por outro lado, as impurezas gráficas (sp²) possuem alto poder de adsorção, favorecendo a oxidação direta e a geração de oxidantes mais fracos através dos íons presentes na solução [64].

Outra propriedade importante dos ânodos de DDB é o substrato no qual o diamante foi depositado. A função do substrato é proporcionar suporte mecânico e uma via de fluxo de corrente para o filme de diamante. Os materiais a serem usados como substratos devem apresentar simultaneamente algumas características: boa condutividade elétrica, resistência mecânica e ser inerte eletroquimicamente [14]. Em geral, os substratos podem ser de silício

(Si), nióbio (Nb), titânio (Ti) e tântalo (Ta). Os substratos com base de Si são os mais utilizados para deposição de filmes de diamante, no entanto por serem muito frágeis, tornam-se de difícil aplicação industrial [14]. Haenni *et al* [15] compararam diferentes substratos para deposição de filmes de diamante em termos de custo, estabilidade química, fragilização por H₂ e coeficiente de expansão. Concluíram que, apesar do alto custo associado, um dos materiais metálicos mais interessantes para esta finalidade é o Nb. Apesar de apresentar alto custo, o substrato de Nb não é afetado pelo tempo de uso [14].

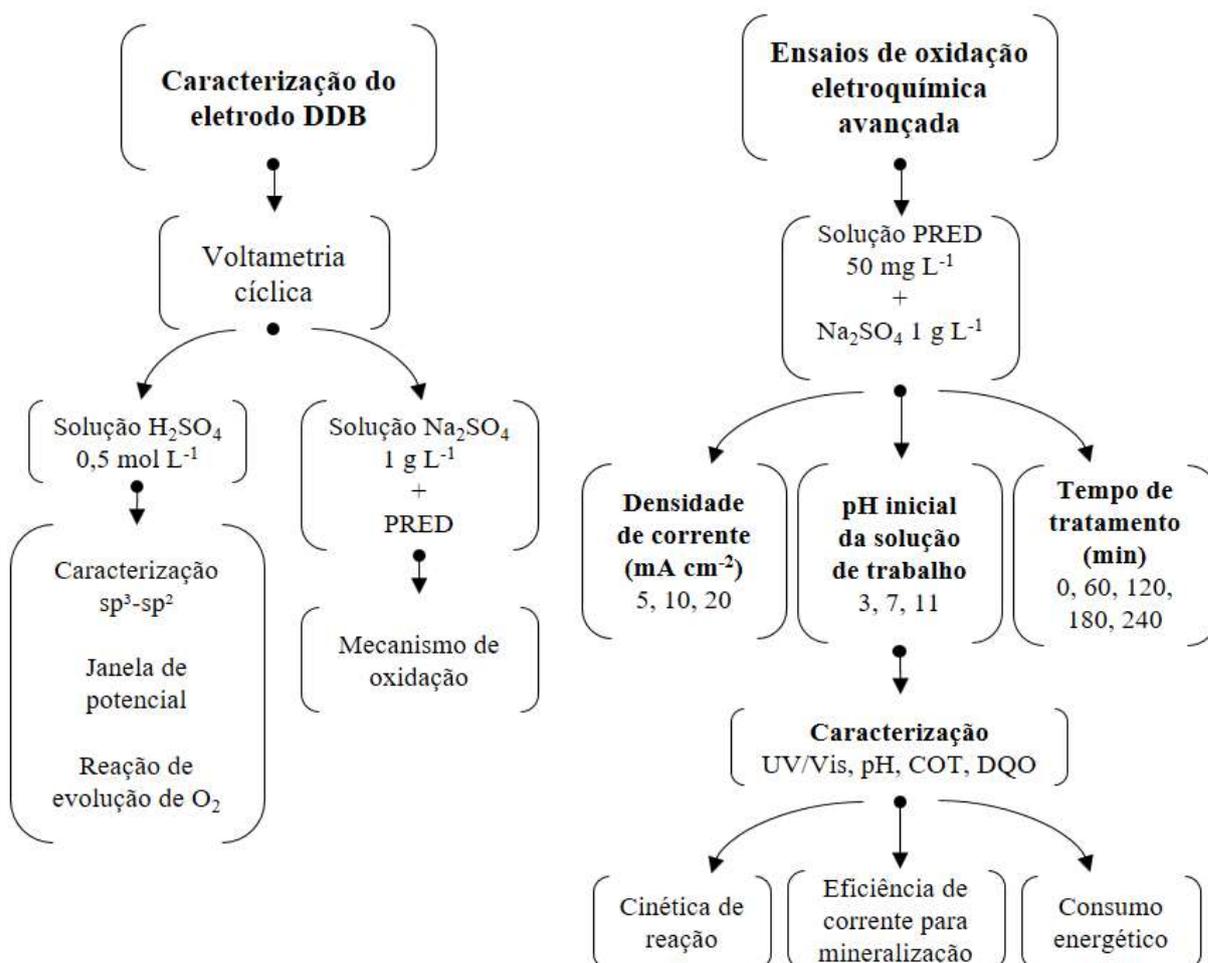
Âodos de DDB têm sido aplicados na oxidação eletroquímica de diferentes compostos farmacêuticos, como aspirina [65], norfloxacino [57], amoxicilina [66], losartana [67], diclofenaco, sulfametoxazol, etinilestradiol [68], entre outros. No entanto, ainda não há conhecimento de estudos realizados para verificar a oxidação eletroquímica de corticoides em ânodos de Nb/DDB.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, o ânodo Nb/DDB₅₀₀₀ foi caracterizado por voltametria cíclica quanto a proporção diamante-sp³/sp²-carbono, janela de potencial, a reação para a evolução de oxigênio, a geração eletroquímica de oxidantes e o mecanismo de oxidação da PRED.

Depois, o processo de oxidação eletroquímica avançada (OEA) foi aplicado na degradação da PRED. Alguns parâmetros de processo como a corrente aplicada, o pH inicial da solução e o tempo de tratamento foram variados a fim de otimizar o processo de OEA. As etapas das caracterizações realizadas e dos ensaios de OEA estão representadas na Figura 5.

Figura 5. Esquema simplificado dos procedimentos realizados.



4.1. REAGENTES

Prednisona base com 99% de pureza foi comprada em uma farmácia local (Porto Alegre/RS). Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%, Dinâmica) e hidróxido de sódio (NaOH , 98%, Dinâmica) foram utilizados para ajustar o pH. Sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , 99%, Êxodo Científica) e cloreto de sódio (NaCl , 99%, Dinâmica) foram utilizados como eletrólito suporte. Água deionizada com condutividade de $2 \mu\text{S cm}^{-1}$ e pH 6,5 em 25°C foi utilizada no preparo de todas as soluções de trabalho.

4.2. MATERIAIS DE ELETRODO

O ânodo empregado nos ensaios de OEA foi composto de nióbio revestido com um filme de diamante dopado com boro com concentração de boro de 5000 ppm ($\text{Nb}/\text{DDB}_{5000}$), adquirido na NeoCoat SA. As propriedades estão descritas na Tabela 4, conforme informações do fabricante.

Tabela 4. Propriedades do ânodo composto por $\text{Nb}/\text{DDB}_{5000}$.

Propriedade	Descrição
Substrato	
Natureza	Nióbio
Resistividade ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	90
Geometria (mm)	Quadrado plano, 100×100
Espessura (mm)	1
Revestimento	
Lados revestidos	1
Espessura DDB (μm)	2.5 ± 0.2
Concentração de Boro	5000 ppm
Razão sp^3/sp^2	≈ 200

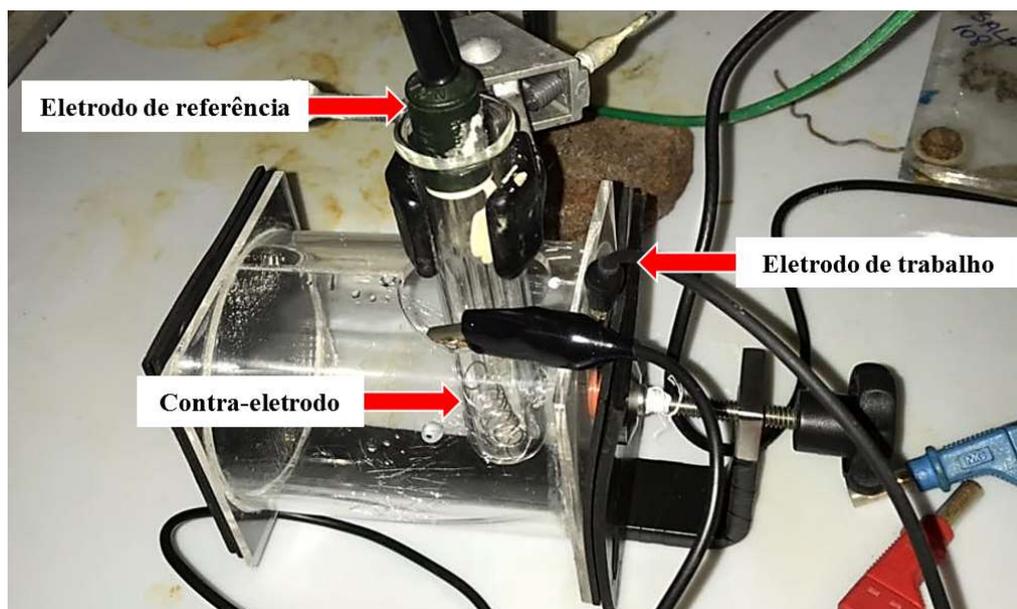
Fonte: NeoCoat SA.

Como cátodo, foi empregado um eletrodo de aço inoxidável AISI 304L, com formato de quadrado plano e dimensões de $100 \times 100 \text{ mm}$.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO DDB

Einaga *et al.* [69] utilizaram ensaios de voltametria cíclica para relacionar as curvas obtidas com diferentes razões sp^3/sp^2 previamente calculadas por espectroscopia Raman. Portanto, a mesma técnica foi utilizada para caracterizar o eletrodo Nb/DDB₅₀₀₀, empregado neste estudo. Para isto, uma célula convencional de três eletrodos (Figura 6), acoplada a um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGCTAT 302N controlado por computador, foi utilizada para todos os ensaios de voltametria cíclica (VC). O eletrodo de trabalho utilizado foi o Nb/DDB₅₀₀₀ com uma área superficial geométrica exposta de 0,72 cm², o contra-eleto-rodo de platina e Ag/AgCl foi utilizado como eletrodo de referência. Todos os ensaios de VC foram realizados a uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

Figura 6. Célula de voltametria cíclica utilizada nos experimentos.



A caracterização do eletrodo de Nb/DDB₅₀₀₀, foi realizada em meio ácido com 0,3 L de uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. As varreduras iniciaram em 0 V seguindo no sentido anódico até 3 V e no sentido catódico até -1,5 V, terminando novamente em 0 V. A mesma montagem foi utilizada para investigar os mecanismos de oxidação da PRED (direta ou mediada). Para tanto, a voltametria cíclica foi realizada em 0,3 L de soluções base contendo Na₂SO₄ ou NaCl, ambos a uma concentração de 1 g L⁻¹. Estes ensaios foram realizados na ausência e na presença de PRED. Neste caso, foram adicionados 5 mL de uma solução de

PRED 50 mg L^{-1} passo-a-passo, até atingir uma concentração de $3,1 \text{ mg L}^{-1}$. As curvas iniciaram em 0 V seguindo no sentido anódico até 3 V , retornando a 0 V .

4.4. ENSAIOS DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA

4.4.1. Solução de trabalho

Uma vez que a PRED é praticamente insolúvel em água em pH próximo a neutro, o pH da água deionizada foi ajustado até atingir valores próximos a 3 com uso de uma solução padrão de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Após isto, 100 mg do fármaco foram pesados em balança analítica e diluídos em 2 L de água deionizada com auxílio de banho ultrassônico, atingindo concentração final de 50 mg L^{-1} . Apesar de apresentar baixa solubilidade em água, os valores de $\log P$ e pressão de vapor apresentados na Tabela 1 (item 3.3, página 21), referentes às propriedades da PRED, indicam que a mesma se mantém solubilizada, não sendo volatilizada ou precipitada com o ajuste de pH. Visando aumentar a condutividade elétrica da solução, a fim de alcançar a densidade de corrente desejada, 1 g L^{-1} do eletrólito suporte Na_2SO_4 foi adicionado em todas as soluções de trabalho. Quando necessário, o ajuste de pH foi realizado com solução padrão de hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

4.4.2. Configuração experimental dos ensaios de OEA

A célula utilizada nos ensaios de OEA é do tipo filtro-prensa, com paredes em acrílico ($100 \times 100 \times 30 \text{ mm}$) resultando em um volume útil no reator de $0,3 \text{ L}$ (Figura 7a). A mesma foi equipada com um ânodo de Nb/DDB₅₀₀₀ e um cátodo de aço inoxidável AISI 304L. 2 L da solução de trabalho foram acondicionados em um recipiente, que abastece a célula em fluxo uniforme ascendente, a uma vazão de 180 L h^{-1} , em regime de batelada com recirculação (Figura 7b). Todos os ensaios de OEA foram realizados em modo galvanostático e, para tanto, uma fonte de corrente iCEL PS-5000 foi utilizada.

A fim de obter as melhores condições experimentais, a densidade de corrente aplicada (j) e o pH inicial da solução de trabalho foram variados. Nesse sentido, três níveis de cada um

dos parâmetros operacionais foram combinados, totalizando 9 condições experimentais diferentes (Tabela 5). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Figura 7. Representações gráficas dos ensaios de OEA: **(a)** célula eletroquímica tipo filtro-prensa e; **(b)** o esquema do processo de OEA operado em batelada com recirculação onde 1 representa a célula eletroquímica tipo filtro-prensa, 2 representa a fonte de corrente, 3 a bomba submersa e 4 o recipiente de abastecimento da célula.

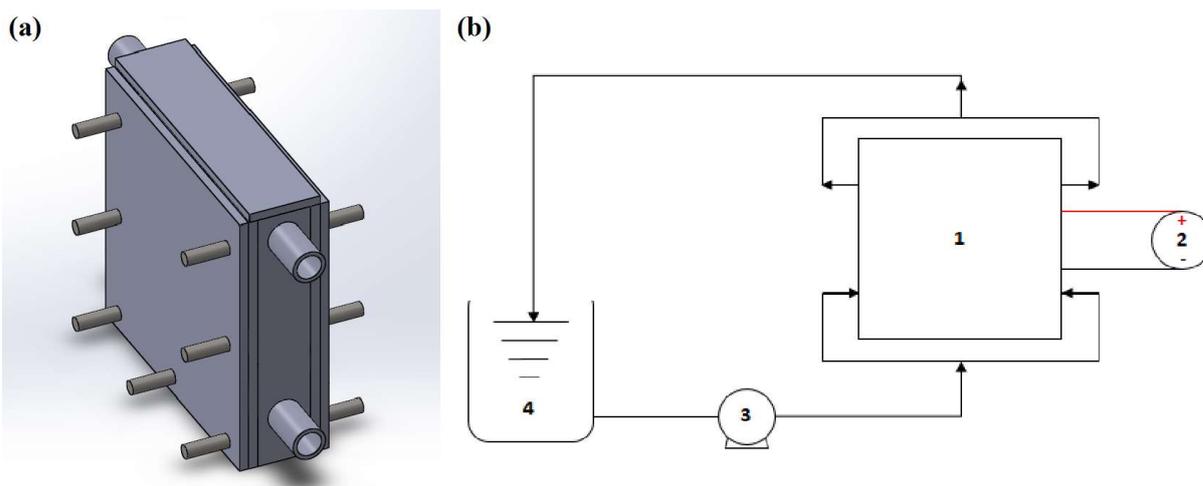


Tabela 5. Parâmetros operacionais variados no processo de OEA.

Parâmetros	Valores
Densidade de corrente (mA cm^{-2})	5, 10 e 20
pH inicial da solução de trabalho	3, 7 e 11
Tempo de tratamento (min)	0, 60, 120, 180, 240

As densidades de corrente foram escolhidas com base na literatura. Apesar de os estudos de oxidação eletroquímica aplicarem densidades de corrente mais elevadas que os aqui investigados, os valores de densidade de corrente neste estudo foram limitados pelo valor máximo de potencial suportado pela fonte de corrente contínua (iCEL PS-5000) utilizada.

Como não há consenso na literatura sobre o pH ideal do processo, neste trabalho optou-se por trabalhar com diferentes condições de pH inicial da solução de trabalho (ácida, neutra e alcalina), visando investigar se a mesma acarreta em mudança significativa nos resultados de degradação da PRED.

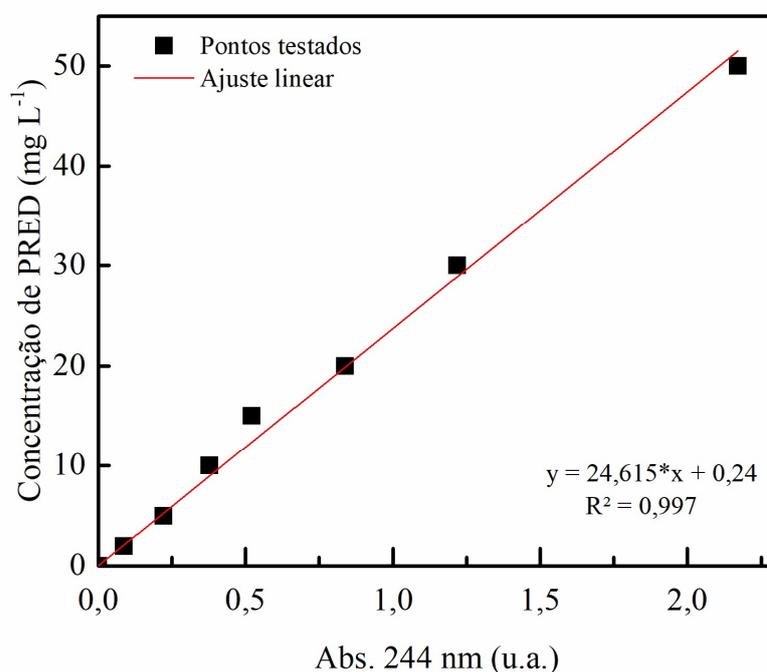
4.5. DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

Durante os diferentes tempos de ensaio, foram coletadas alíquotas de 30 mL de solução, as quais foram submetidas a diferentes métodos analíticos: espectroscopia de UV/Visível, medidas de pH, demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT). Além disso, variáveis importantes do processo como a cinética de reação, a eficiência de corrente para mineralização e o consumo energético específico foram calculadas.

4.5.1. UV/Vis

As análises de UV/Vis foram realizadas em um espectrofotômetro T80+ UV/VIS Spectrophotometer/PG Instruments, utilizando cubetas de quartzo de caminho óptico de 10 mm. Uma varredura inicial do espectro foi realizada, identificando uma banda de absorvância com máxima absorção em 244 nm. Com base nisso, uma curva de concentração foi traçada (Fig. 8) e utilizando a equação da reta obtida foi possível estimar as concentrações do fármaco antes e depois do tratamento. Além disso, para visualizar mudanças no espectro da PRED e a possível formação de subprodutos, foram realizadas varreduras no espectro UV/Vis.

Figura 8. Curva de calibração com pontos testados e ajuste linear.



4.5.2. Carbono orgânico total (COT)

O COT foi determinado em um analisador Shimadzu modelo TOC-LCPH equipado com um amostrador automático. A amostra a ser analisada passa por uma oxidação catalítica a 680 °C (catalisada por esferas de alumina revestidas por platina) em atmosfera de oxigênio a um fluxo constante. O método do carbono orgânico não purgável (NPOC, do inglês *Non Purgable Organic Carbon*) foi aplicado na determinação do COT, e o valor final representa a média de tres medidas, com erro inferior a 2%. Todos os procedimentos foram executados de acordo com o manual do fabricante.

4.5.3. pH

A determinação do pH foi realizada pelo método potenciométrico utilizando um pHmetro Digimed modelo DM-22 previamente calibrado com tampões de pH 4, 7 e 10 providos pelo fabricante do equipamento.

4.5.4. Cálculo da cinética de reação

A degradação de contaminantes orgânicos por processos de OEA, em geral, segue a cinética de pseudo-primeira ordem ou de primeira ordem [70,71]. Com base nos resultados de COT, a constante cinética de reação (k) pôde ser calculada utilizando o modelo de Langmuir-Hinshelwood [72] (Eq. 4).

$$\ln \frac{COT}{COT_0} = -k.t \quad (4)$$

onde t é o tempo de tratamento, COT é a concentração de carbono orgânico total na amostra e COT_0 é a concentração de carbono orgânico total na amostra inicial.

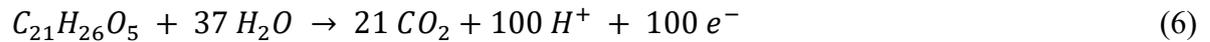
4.5.5. Cálculo da eficiência de corrente para mineralização (ECM)

A eficiência de corrente para mineralização (ECM) foi calculada a partir da Equação 5, adaptada de Brillas, Thiam e Garcia-Segura [12].

$$ECM(\%) = \frac{n \cdot F \cdot V_s \cdot \Delta COT}{7,2 \times 10^5 \text{ m.l.t}} \cdot 100 \quad (5)$$

onde n é o número de elétrons gastos para oxidar uma molécula de PRED, F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), V_s é o volume da solução (L), ΔCOT é a redução de COT (mg L^{-1}), $7,2 \times 10^5$ é o fator de conversão de unidades ($60 \text{ s min}^{-1} \times 12,000 \text{ mg C mol}^{-1}$), m é o número de carbonos na molécula de PRED ($C = 21$) e I é a corrente aplicada (A).

De acordo com a reação estequiométrica (6), o número de elétrons (n) necessários para oxidar cada molécula de PRED a CO_2 é de $100 e^-$.



4.5.6. Cálculo do consumo energético específico (E_s)

O consumo energético específico (E_s) foi calculado em relação a massa de COT, de acordo com a Equação 7 [73].

$$E_s (\text{kWh kg}^{-1}) = \frac{\int U \cdot I}{V_s \cdot \Delta COT} \quad (7)$$

onde U é o potencial da célula (V).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO

Por meio de técnicas eletroquímicas foi realizada a caracterização do eletrodo DDB bem como a investigação dos mecanismos de oxidação na superfície do eletrodo.

5.1.1. Caracterização do eletrodo de Nb/DDB₅₀₀₀

Determinar a qualidade do filme de diamante (razão diamante-sp³/sp²-carbono) nos eletrodos de DDB é uma importante etapa preliminar à sua aplicação em processos de OEA. Sabe-se que, quanto maior for essa relação (diamante-sp³/sp²-carbono), menos impurezas gráficas estão contidas na superfície do eletrodo e, com isso, menor a possibilidade de ocorrerem fenômenos de adsorção junto a ela.

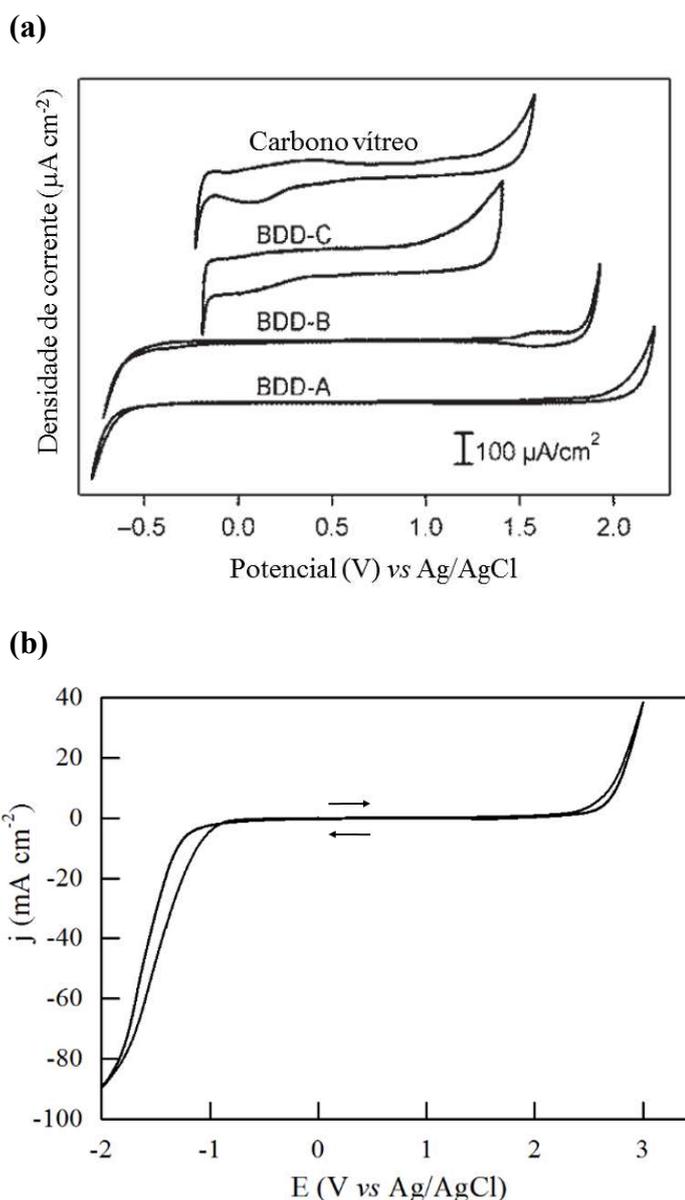
Além disso, o efeito mais evidente associado a razão sp³/sp², é a variação da janela de potencial. Ela é inversamente proporcional a quantidade de carbono-sp² contida na superfície do eletrodo, ou seja, quanto maior o conteúdo de carbono-sp², menor a janela de potencial do eletrodo. Em contrapartida, os eletrodos que contém elevado teor de diamante-sp³ em sua superfície, apresentam amplas janelas de potencial e baixa corrente de fundo.

Einaga *et al* [69] compararam eletrodos de Si/DDB com diferentes razões sp³/sp² e carbono vítreo em meio ácido (Figura 9a). As curvas apresentam formatos distintos para as diferentes proporções de carbono-sp² (BDD-C > BDD-B > BDD-A), apresentando alta corrente de fundo e janela de potencial mais estreita para os eletrodos contendo maior conteúdo de impurezas sp².

Os ensaios de voltametria cíclica em meio ácido, realizados com o eletrodo de Nb/DDB₅₀₀₀ (Figura 9b) indicam que o mesmo se assemelha ao eletrodo com maior conteúdo de diamante-sp³, uma vez que apresentam janelas de potenciais e corrente de fundo muito próximas (BDD-A, Figura 9a). Por este motivo, pode-se dizer que o eletrodo de Nb/DDB₅₀₀₀ possui um filme de diamante policristalino de alta qualidade.

Também na Figura 9b, é possível observar que o início da reação de evolução de O_2 ocorre em potenciais elevados, próximos a $\sim 2,4$ V, resultado esperado para eletrodos com alta quantidade de diamante- sp^3 [74]. Esse fato é importante no que tange a geração de radicais hidroxila, pois quanto maior o valor do potencial para evolução de O_2 , menor será a concorrência entre essas reações [14]. Além disso, o fato de que a evolução de O_2 é desfavorecida, contribui para que o mecanismo de oxidação prevalente seja a combustão e não a conversão eletroquímica.

Figura 9. Curvas de voltametria cíclica realizadas em solução base contendo H_2SO_4 $0,5$ mol L^{-1} . **(a)** Comparação entre ânodos de DDB com diferentes razões diamante- sp^3/sp^2 -carbono e carbono vítreo. **(b)** Ânodo de Nb/DDB₅₀₀₀ empregado neste trabalho. A figura 10a possui conteúdo publicado licenciado por Cambridge University Press sob licença número 4237821119762 [69].



5.1.2. Investigação dos mecanismos de oxidação na superfície do eletrodo

A fim de verificar os fenômenos de oxidação que ocorrem na superfície do eletrodo, ensaios de VC foram realizados. Os resultados na ausência de PRED apontam uma perturbação anódica em potenciais próximos a 2,1 V (Figura 10a), possivelmente relacionados com a oxidação do eletrólito suporte Na₂SO₄ a íons persulfato (S₂O₈²⁻) (Eqs. 8 e 9) [75]. Isso ocorre devido ao fato de que, por maior que seja o conteúdo sp³ do eletrodo de DDB, ainda há conteúdo sp² na superfície do mesmo. Esse conteúdo favorece a adsorção do eletrólito suporte e, conseqüentemente, propicia maior interação entre o eletrólito suporte e os radicais hidroxila, gerando íons persulfato.



A adição de PRED na solução base faz com que a perturbação anódica seja deslocada e ampliada. No entanto, ao que parece, esse ombro anódico não está ligado a oxidação direta da PRED com a superfície do ânodo de Nb/DDB. De acordo com Zhi *et al.* [76] quando há transferência direta de elétrons entre o contaminante e a superfície do eletrodo (oxidação direta), uma relação linear entre a concentração do contaminante e a densidade de corrente de pico (j_p) é esperada, fato esse não observado no gráfico inserido na Figura 10a.

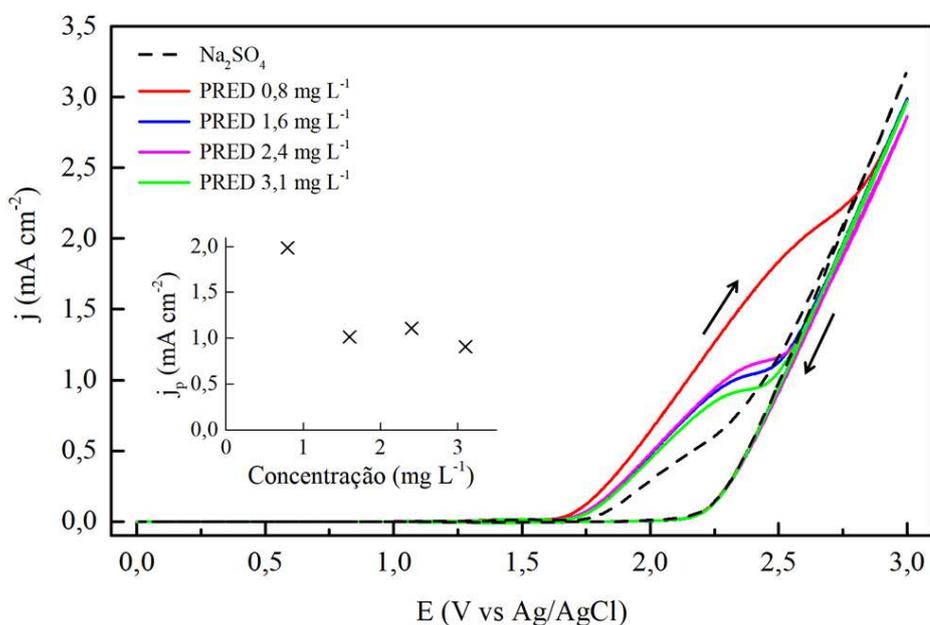
Além disso, as reações de oxidação do fármaco por radicais hidroxila e íons persulfato são concorrentes. Até a concentração de 0,8 mg L⁻¹ de PRED, radicais hidroxila e íons persulfato são co-existent. Após isto, é observada uma reversão da tendência. Ou seja, com o aumento da concentração de PRED, o ombro anódico previamente observado volta a diminuir. De acordo com Brito *et al.* [77], isto pode estar atrelado ao fato de que a partir de 0,8 mg L⁻¹ de PRED, a concentração de íons persulfato na solução está predominante em relação aos radicais hidroxila.

Visando comprovar que a perturbação anódica encontrada não é referente a oxidação direta da PRED, experimentos de voltametria cíclica foram realizados em uma solução base contendo 1 g L⁻¹ de NaCl, na ausência e na presença de PRED. É possível observar na Figura 10b, que nenhum ombro anódico referente à oxidação direta da PRED foi encontrado, confirmando, portanto, que a PRED não é eletroativa para o eletrodo Nb/DDB₅₀₀₀. Esse fato

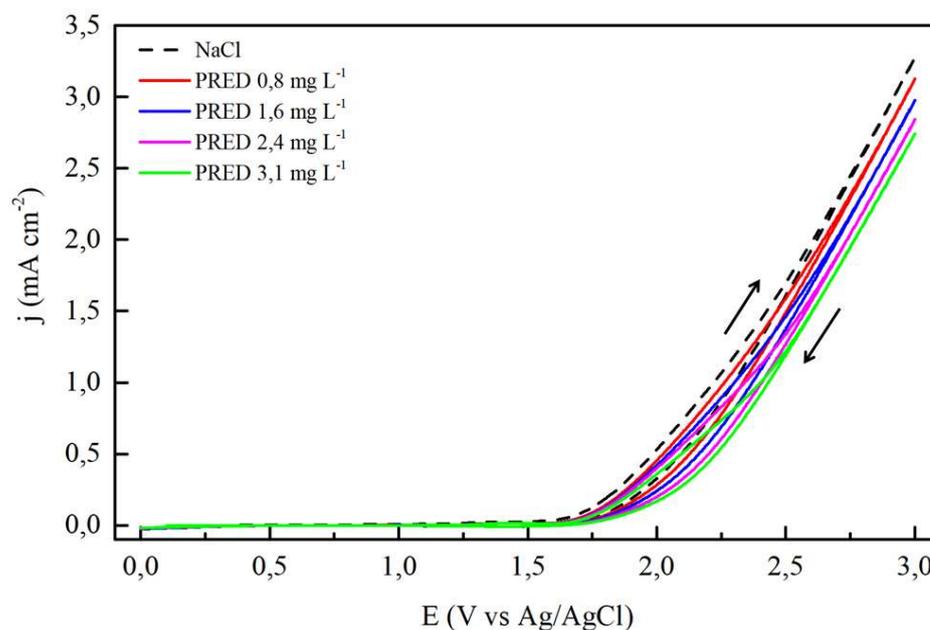
pode ser atribuído ao baixo conteúdo de grafite-sp² constatado pela voltametria cíclica em meio ácido (Fig. 9b), o que dificulta a adsorção da PRED em sítios ativos sp². Como consequência, há ausência de ombros anódicos referentes à oxidação direta da PRED, o que permite dizer que o processo de OEA não ocorrerá por oxidação direta, mas sim por oxidação mediada. Esta, ocorrerá tanto por radicais hidroxila, quanto por íons persulfato gerados a partir da oxidação do eletrólito suporte.

Figura 10. Respostas das voltametrias cíclicas para o ânodo de Nb/DDB₅₀₀₀. **(a)** Em solução base contendo 1 g L⁻¹ de Na₂SO₄ e adicionando passo a passo 0,8 mg L⁻¹ de PRED. **(b)** Em solução base contendo 1 g L⁻¹ de NaCl e adicionando passo a passo 0,8 mg L⁻¹ de PRED.

(a)



(b)



Observa-se ainda, que a polarização da curva é deslocada para potenciais positivos conforme aumenta a concentração de PRED (Fig. 10b). Esse fato pode ser explicado, porque a adição de PRED na solução base faz com que haja concorrência entre as reações de oxidação do eletrólito suporte em espécies reativas de cloro e as reações de oxidação da PRED por radicais hidroxila e por Cl^- e ClO^- [77].

A caracterização do eletrodo Nb/DDB₅₀₀₀ indicou que a PRED não é eletroativa e, por conseguinte, não poderá ser oxidada por transferência direta de elétrons com a superfície do ânodo. Portanto, qualquer oxidação da molécula de PRED será mediada por radicais hidroxila e os íons persulfato.

A fim de garantir a geração de radicais hidroxila no posterior processo de oxidação eletroquímica avançada, as densidades de corrente aplicadas devem ser maiores que $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (Figura 10a).

5.2. INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS

O processo de oxidação eletroquímica avançada foi aplicado em soluções de trabalho contendo 50 mg L^{-1} de PRED e 1 g L^{-1} do eletrólito suporte (Na_2SO_4). A influência das densidades de corrente aplicadas ($5, 10$ e 20 mA cm^{-2}) e do pH inicial das soluções de trabalho ($3, 7$ e 11) foram avaliadas por mudanças no espectro UV/Vis, decaimento da concentração da PRED e da mineralização. Além disso, foram estimadas as constantes cinéticas de reação, eficiência de corrente para mineralização e o consumo energético específico.

5.2.1. Mudanças no espectro UV/Vis

A análise do espectro UV/Vis é uma importante ferramenta para visualizar a eliminação de compostos orgânicos de soluções aquosas e, às vezes, verificar a formação de compostos intermediários de reação devido a mudanças no espectro de absorção [78]. Os espectros obtidos das amostras submetidas ao processo de OEA, correspondentes à diferentes correntes aplicadas e valores de pH inicial da solução de trabalho $3, 7$ e 11 , estão apresentados nas Figuras 11, 12 e 13.

É possível observar que o espectro de absorção da PRED antes do tratamento foi similar para todos os valores de pH. Isso significa que a PRED não sofre protonação e nem está sujeita a hidrólise. Porém, independentemente do pH inicial da solução, quando 5 mA cm^{-2} são aplicados no processo de OEA, é possível observar um deslocamento hiperacrômico (aumento na intensidade de absorção) em todas as amostras correspondentes ao tempo de tratamento de 60 minutos. Este deslocamento pode estar associado à adição de um átomo de hidrogênio no conteúdo da molécula, convertendo-a à prednisolona (Fig. 14) [79]. Além deste, nenhum outro intermediário de reação foi identificado através das varreduras dos espectros UV/Vis nesse intervalo de comprimentos de onda.

Verifica-se ainda, que independentemente do pH inicial da solução de trabalho, os espectros referentes a PRED diminuem de intensidade mais rapidamente conforme as densidades de corrente aplicadas aumentam. As diminuições na banda de absorção da PRED para as diferentes condições experimentais aplicadas indicam que a mesma está sendo degradada. Além disso, conforme o tempo de tratamento aumenta, a degradação é maior.

Figura 11. Mudanças no espectro UV/Vis da prednisona tratada por OEA, em pH inicial da solução de trabalho igual a 3 e $j = 5, 10$ e 20 mA cm^{-2} .

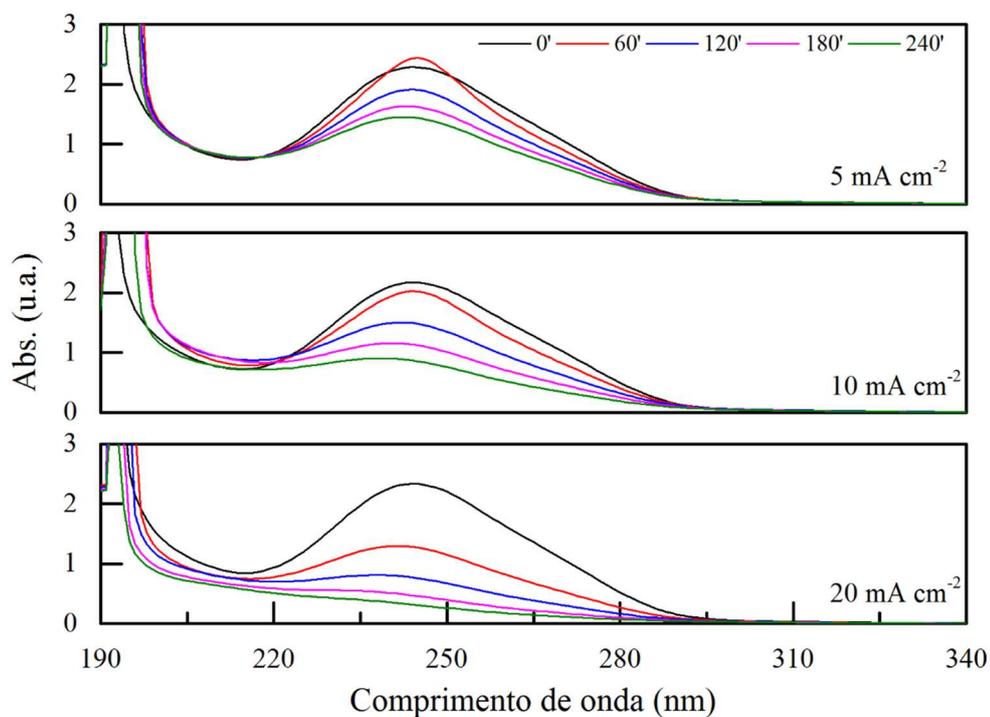


Figura 12. Mudanças no espectro UV/Vis da prednisona tratada por OEA, em pH inicial da solução de trabalho igual a 7 e $j = 5, 10$ e 20 mA cm^{-2} .

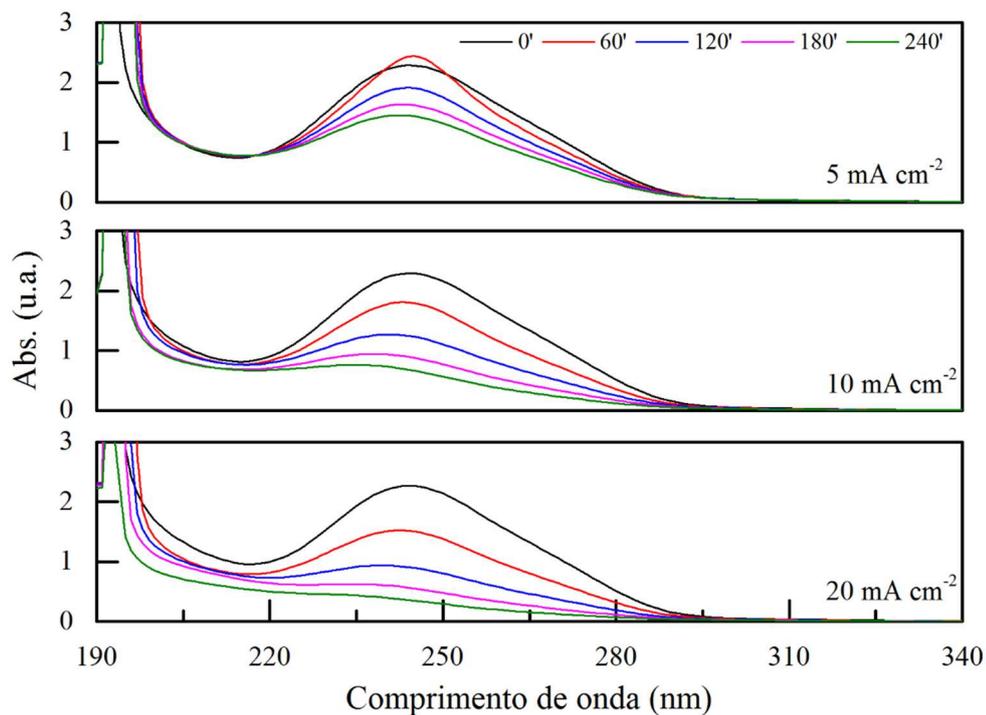


Figura 13. Mudanças no espectro UV/Vis da prednisona tratada por OEA, em pH inicial da solução de trabalho igual a 11 e $j = 5, 10$ e 20 mA cm^{-2} .

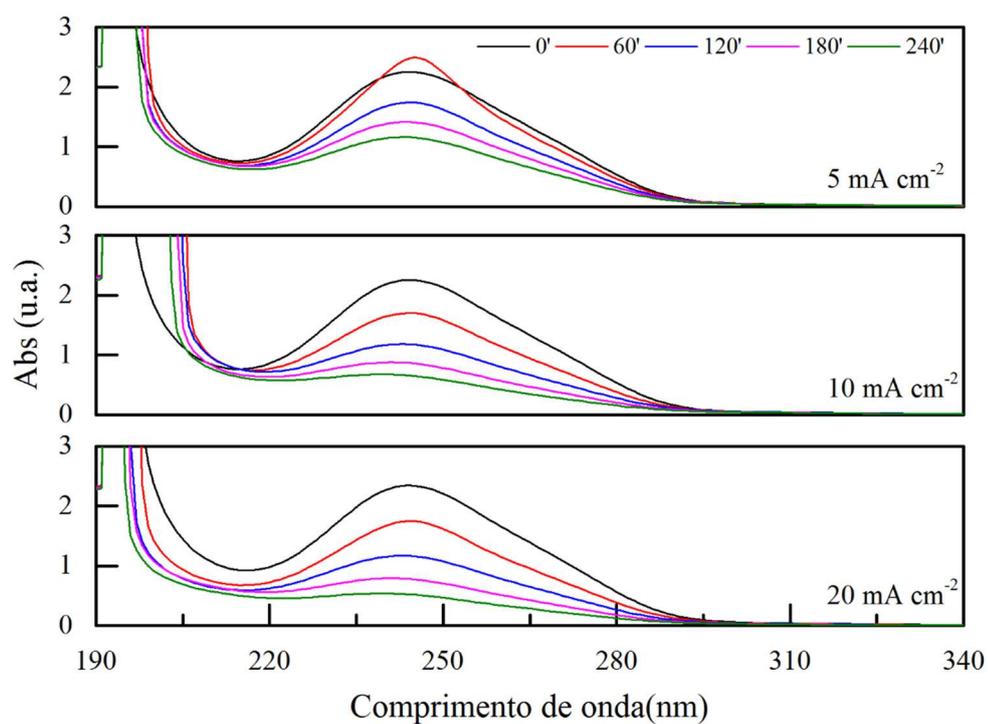
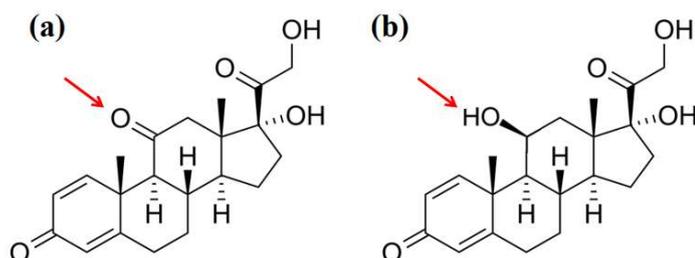


Figura 14. Estrutura molecular da (a) prednisona e (b) prednisolona.

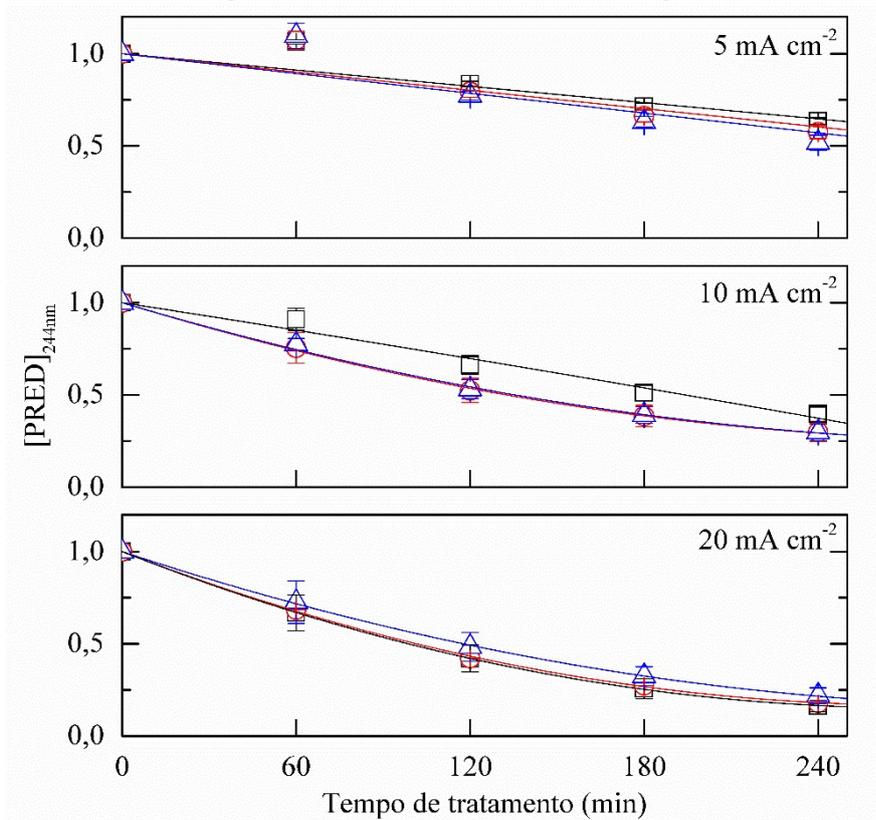


5.2.2. Degradação e mineralização da PRED

Com base no decaimento do pico a 244 nm apresentado nas Figuras 11, 12 e 13 foi avaliada a degradação da PRED. Os resultados obtidos do decaimento da concentração de PRED (Fig 15) não indicam necessariamente a mineralização do fármaco, pois podem estar relacionados com a degradação do mesmo a intermediários de reação. Conforme demonstrado no tópico anterior (5.2.1. Mudanças no espectro UV/Vis), as amostras tratadas por OEA aplicando 5 mA cm^{-2} apresentaram um aumento na intensidade de absorção ao tempo de tratamento de 60 min, fato esse, possivelmente relacionado com a conversão da prednisona à prednisolona, um intermediário de reação que absorve em comprimento de onda muito próximo [80]. Esse aumento na intensidade de absorção provocou um deslocamento das curvas apresentadas na Fig. 15 (5 mA cm^{-2}), não devendo ser confundido, portanto, com aumento na concentração da PRED.

O acréscimo da densidade de corrente promoveu uma melhoria significativa na remoção da concentração de PRED. Sob 5 mA cm^{-2} , remoções de 37, 43 e 49% foram obtidas para valores de pH inicial de 3, 7 e 11, respectivamente, ao final do tempo de tratamento. Aplicando 10 mA cm^{-2} , uma remoção final de 61% foi obtida em pH ácido, enquanto que em pH neutro e alcalino houve decréscimo de 71% na concentração de PRED ao fim do experimento. Para uma densidade de corrente mais elevada (20 mA cm^{-2}), as remoções atingiram valores de 84, 83 e 78%. Nessa densidade de corrente, diferente das demais condições experimentais, a conversão da PRED foi menor em pH alcalino, podendo isto estar associado ao fato de que as reações de formação e decomposição de íons persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) são concorrentes entre si nessas condições. Assim, há menos $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sendo transportado da superfície do eletrodo até o seio da solução, acarretando em um decréscimo nos valores de degradação da PRED.

Figura 15. Redução da concentração de PRED para todas as densidades de corrente aplicadas e diferentes valores de pH inicial (\square 3, \circ 7 e \triangle 11). Condições da OEA: 50 mg L⁻¹ de PRED, 1 g L⁻¹ de Na₂SO₄, temperatura ambiente e sem controle de pH.



O perfil de redução da concentração de PRED pode indicar o modo de operação do sistema. Observou-se que aumentando a densidade de corrente, há um maior distanciamento da corrente limite e, com isso, o comportamento exponencial das curvas fica mais evidenciado ($R^2 > 0,999$). Portanto, o sistema está sendo operado acima da corrente limite (j_{lim}) [58,81]. Com isso, o processo será limitado por transporte de massa e reações paralelas de evolução de oxigênio. Além disso, espera-se que a geração de intermediários de reação seja inferior a geração de CO₂ [58].

A mineralização da PRED pode ser avaliada a partir da remoção de carbono orgânico total nas amostras (Fig. 16). Os valores de remoção de COT estão apresentados na Tabela 6. É evidente que, com o aumento na densidade de corrente, há um aumento na remoção de COT. Além disso, o aumento do valor de pH inicial das soluções de trabalho também proporcionou melhores remoções de COT.

Além disso, analisando as tendências dos perfis de remoção de COT é possível afirmar que, para densidades de corrente de 5 e 10 mA cm⁻², um aumento no tempo de tratamento não

proporcionaria melhores resultados. No entanto, para 20 mA cm^{-2} , um aumento no tempo de tratamento possivelmente acarretaria em uma melhoria na mineralização.

De modo geral, a influência da condição de pH empregada está atribuída principalmente à estrutura química do contaminante [82]. Porém, conforme discutido anteriormente (item 5.2.1. Mudanças no espectro UV/Vis), a alteração dos valores de pH não provocou protonação ou hidrólise da molécula de PRED, indicando que a mesma é um composto recalcitrante e estável. Porém, maior remoção de COT foi obtida em meio alcalino (42%). Este fato pode ser explicado porque nessa condição os radicais sulfato sofrem decomposição, gerando radicais hidroxila (Eq. 10 e 11) [83]. Consequentemente, o conteúdo de $\text{HO}\cdot$ disponível em solução é maior.

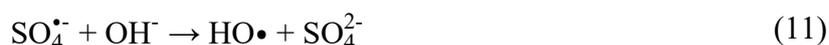


Figura 16. Remoção do carbono orgânico total para todas as densidades de corrente aplicadas e diferentes valores de pH inicial (\square 3, \circ 7 e \triangle 11). Condições da OEA: 50 mg L^{-1} de PRED, 1 g L^{-1} de Na_2SO_4 , temperatura ambiente e sem controle de pH.

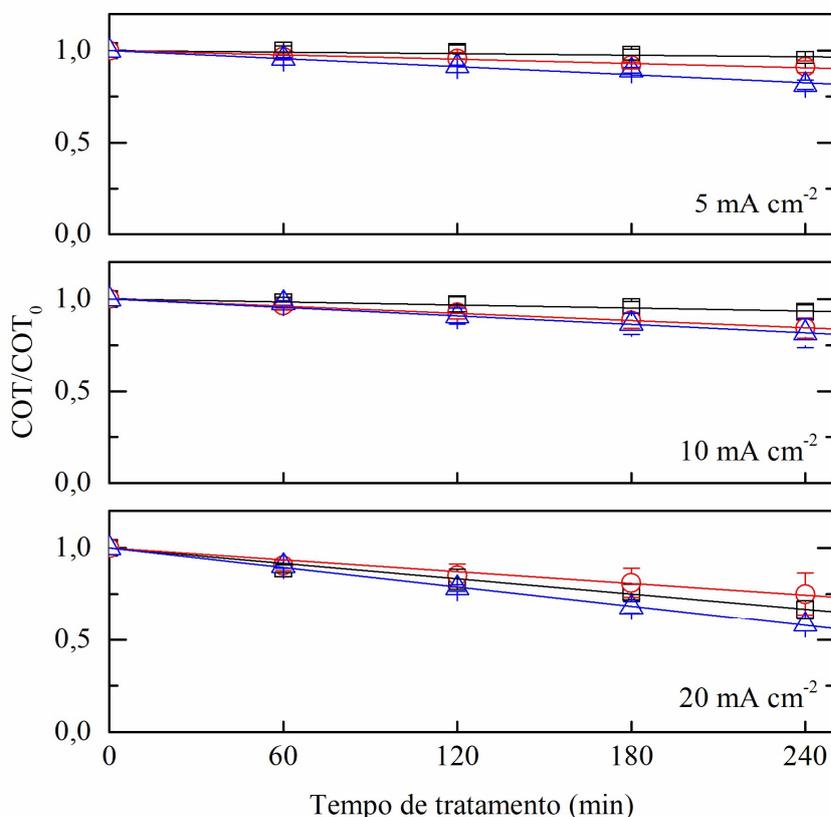


Tabela 6. Valores de remoção de COT após 240 minutos de tratamento para as diferentes condições experimentais avaliadas.

j (mA cm ⁻²)	pH inicial	Remoção de COT (%)
5	3	6
	7	9
	11	19
10	3	6
	7	16
	11	19
20	3	34
	7	25
	11	42

Diferenças observadas entre os perfis de remoção da concentração da PRED e de COT deixa evidente que apenas parte da concentração inicial de PRED está sendo oxidada e mineralizada (Figuras 17, 18 e 19). Ou seja, a parte remanescente está sendo convertida a subprodutos de reação, os quais devem ser avaliados em termos de estrutura química e toxicidade. Sendo os melhores resultados referentes à mineralização obtidos em 20 mA cm⁻², observou-se que, nesta densidade de corrente, a menor diferença entre as curvas foi obtida em condição alcalina (Fig. 19), possivelmente devido ao favorecimento da geração de HO•, sugerindo que um menor conteúdo de intermediários de reação deve ser esperado para esta condição, se comparada com as demais.

Figura 17. Diferença entre os perfis de remoção da concentração de PRED (\square) e de COT (\circ) para todas as densidades de corrente e pH inicial da solução de trabalho igual a 3.

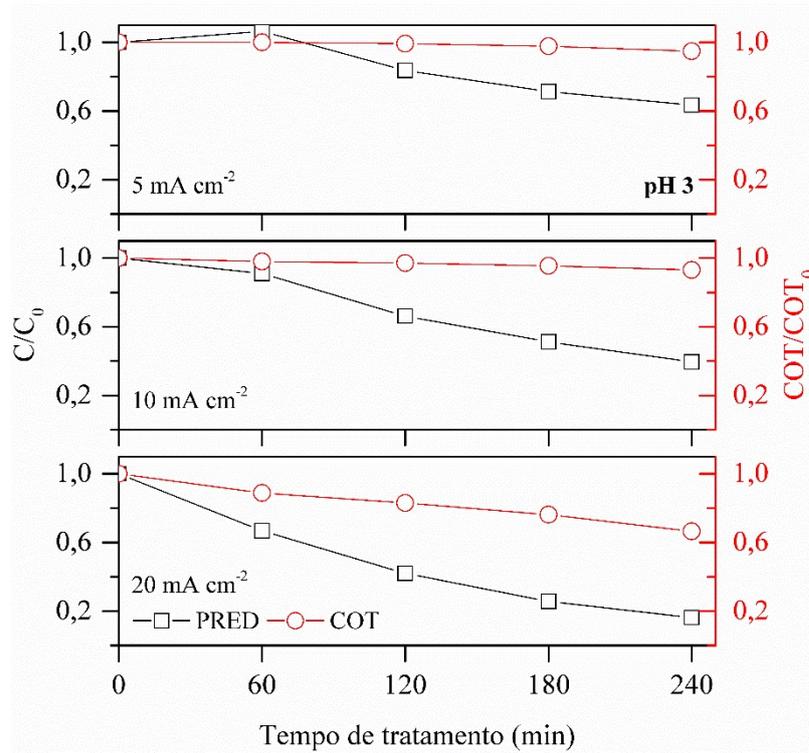


Figura 18. Diferença entre os perfis de remoção da concentração de PRED (\square) e de COT (\circ) para todas as densidades de corrente e pH inicial da solução de trabalho igual a 7.

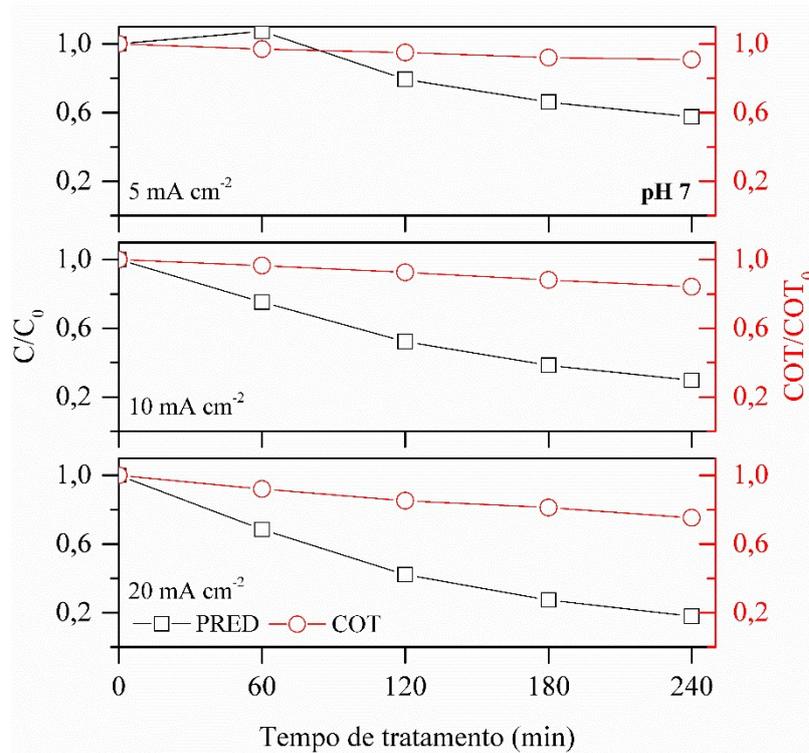
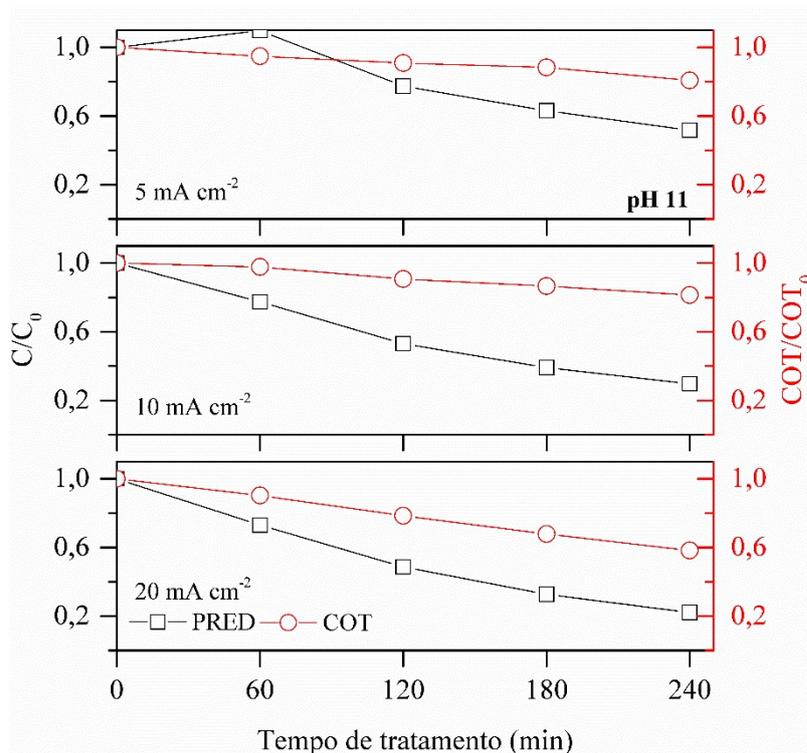


Figura 19. Diferença entre os perfis de remoção da concentração de PRED (\square) e de COT (\circ) para todas as densidades de corrente e pH inicial da solução de trabalho igual a 11.



5.2.3. Cinética de reação

Estudos mostraram que a mineralização de diferentes compostos orgânicos segue uma cinética de primeira ordem em sistemas de recirculação com baixa concentração ($< 100 \text{ mg L}^{-1}$) [70,71]. A linearização do decaimento de carbono orgânico total está apresentada na Figura 20. Poucas diferenças foram observadas para as densidades de corrente de 5 e 10 mA cm^{-2} , enquanto que as curvas correspondentes à 20 mA cm^{-2} distinguem-se das demais. De acordo com os resultados anteriores, referentes à degradação e a mineralização da PRED, já era esperado que melhores cinéticas de reação fossem obtidas quando aplicada uma densidade de corrente mais elevada (20 mA cm^{-2}), devido ao favorecimento da rota de geração de $\text{HO}\bullet$.

Para quantificar as diferenças entre curvas de linearização, os coeficientes de correlação (R^2) e as constantes de reação de primeira ordem (k) foram determinados e estão listados na Tabela 7. Os valores de R^2 para a aproximação linear de $\ln(\text{COT}/\text{COT}_0)$ vs tempo de tratamento confirmam a suposição de que a cinética de reação corresponde ao modelo de primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood para todas as curvas de mineralização.

Figura 20. Modelo de taxa de reação de Langmuir-Hinshelwood para todas as configurações experimentais empregadas: densidades de corrente de 5, 10 e 20 mA cm⁻² e pH inicial da solução de □ 3, ○ 7 e △ 11. Condições da OEA: 50 mg L⁻¹ de PRED + 1 g L⁻¹ de Na₂SO₄, temperatura ambiente e sem controle de pH.

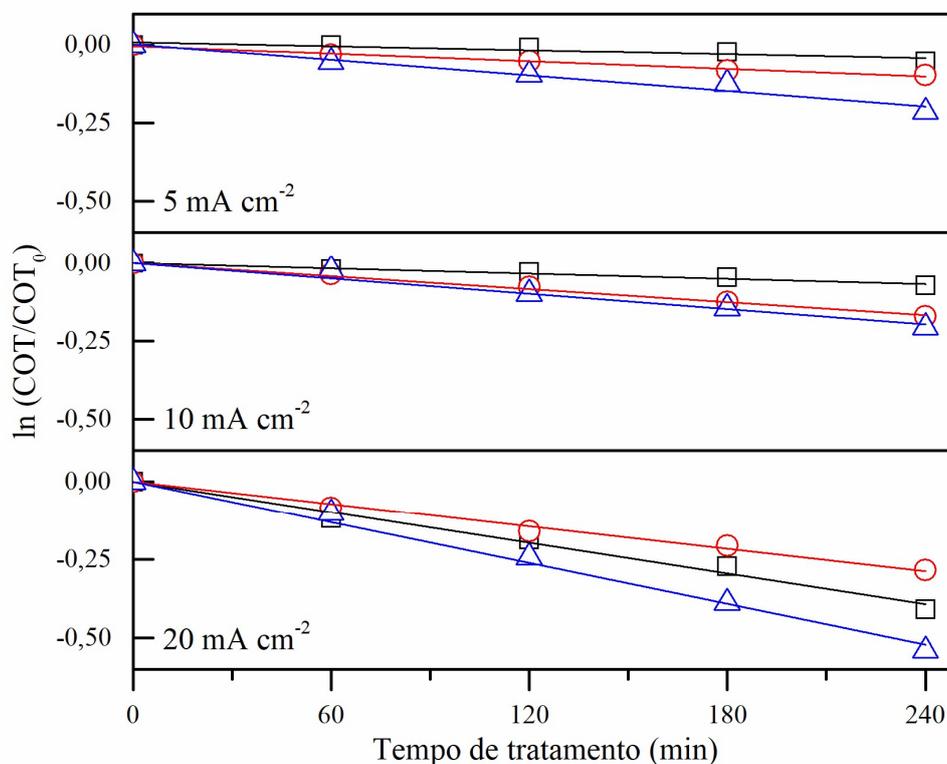


Tabela 7. Constantes cinéticas de reação de primeira ordem para oxidação eletroquímica avançada de PRED sob as diferentes condições experimentais empregadas. Condições da OEA: 50 mg L⁻¹ de PRED + 1 g L⁻¹ de Na₂SO₄, temperatura ambiente e sem controle de pH.

j (mA cm ⁻²)	pH inicial	R ²	k (min ⁻¹)
5	3	0,958	0,00015
	7	0,999	0,00042
	11	0,999	0,00081
10	3	0,991	0,00028
	7	0,997	0,00069
	11	0,985	0,00081
20	3	0,994	0,00163
	7	0,996	0,00120
	11	0,996	0,00217

5.2.4. Eficiência de corrente para mineralização e consumo energético específico

Para escolher a melhor densidade de corrente a ser aplicada no processo de OEA, é necessário levar em consideração a eficiência de corrente para mineralização (ECM), ou seja, quanto da corrente aplicada está sendo efetivamente utilizada para a mineralização do composto orgânico, além do consumo energético [42]. Como regra geral, quanto maior a densidade de corrente aplicada, menor a eficiência de corrente para mineralização e maior o consumo energético [42]. Esse fato é mais acentuado quando o processo está sendo conduzido acima da j_{lim} , uma vez que reações paralelas (evolução de O_2) estão sendo favorecidas e, como estas não fazem parte do processo de mineralização da PRED, o consumo de energia aumenta.

Baixos valores de ECM foram obtidos para todas as condições devido à operação do sistema ser acima da corrente limite, uma vez que nesta condição a energia empregada é gasta não somente com a geração de radicais hidroxila, mas também com reações paralelas. Apesar de a maior mineralização ter sido atingida aplicando uma densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} , como para as demais condições, a eficiência de corrente foi baixa (Figura 21). De acordo com Moreira *et al.* [42], esse resultado já é esperado, uma vez que em densidades de corrente mais elevadas, reações paralelas (como a evolução de O_2 , por exemplo) são favorecidas, diminuindo a quantidade de $HO\bullet$ gerada. Em pH ácido, menores valores de ECM foram encontrados, pois, a quantidade de $HO\bullet$ gerada também pode ser diminuída pela formação de espécies oxidantes mais fracas, como os íons persulfato ($S_2O_8^{2-}$) produzidos a partir do eletrólito suporte. O inverso é observado em pH alcalino, pois a decomposição do radical sulfato gerando $HO\bullet$ (reações 10 e 11) leva a um aumento da ECM.

Maiores valores de consumo energético (E_S) (Figura 22) são obtidos em tempos de experimento de 60 min, para todas as densidades de corrente e todas as condições de pH inicial. Para este tempo de tratamento, não há redução de COT e, como consequência, o consumo energético é muito elevado. Para os demais tempos de tratamento, um declínio nos valores de E_S são observados. Isto pode estar associado ao aumento da mineralização com o tempo de tratamento. Além disso, o potencial da célula diminui com o tempo de tratamento (Tabela 8), diminuindo também o consumo energético. Esse fato pode estar atrelado à geração de íons H^+ no processo eletroquímico (Eqs. 1, 2 e 3, página 30) os quais podem aumentar a condutividade da solução de trabalho. Ainda assim, obteve-se um E_S médio próximo a 100 kWh kg^{-1} ao final do tempo de tratamento, para todas as condições. Esse valor ainda é menor que os calculados

para processos baseados em radiação UV artificial os quais são comumente superiores a 200 kWh kg⁻¹ [73,84,85].

Apesar de a eficiência de corrente para mineralização apresentar os menores valores em pH alcalino e densidade de corrente de 20 mA cm⁻², os outros parâmetros avaliados indicaram que esta é a melhor condição experimental. Nesta condição, foi obtida a maior remoção de COT (42%), bem como a melhor constante cinética de reação ($k = 0,00217 \text{ min}^{-1}$). Além disso, há favorecimento de geração de radicais hidroxila e, com isso, possivelmente uma menor geração de intermediários de reação.

Figura 21. Eficiência de corrente para mineralização para todas as diferentes densidades de corrente aplicadas e valores de pH inicial de \square 3, \circ 7 e \triangle 11. Condições da OEA: 50 mg L⁻¹ de PRED + 1 g L⁻¹ de Na₂SO₄, temperatura ambiente e sem controle de pH.

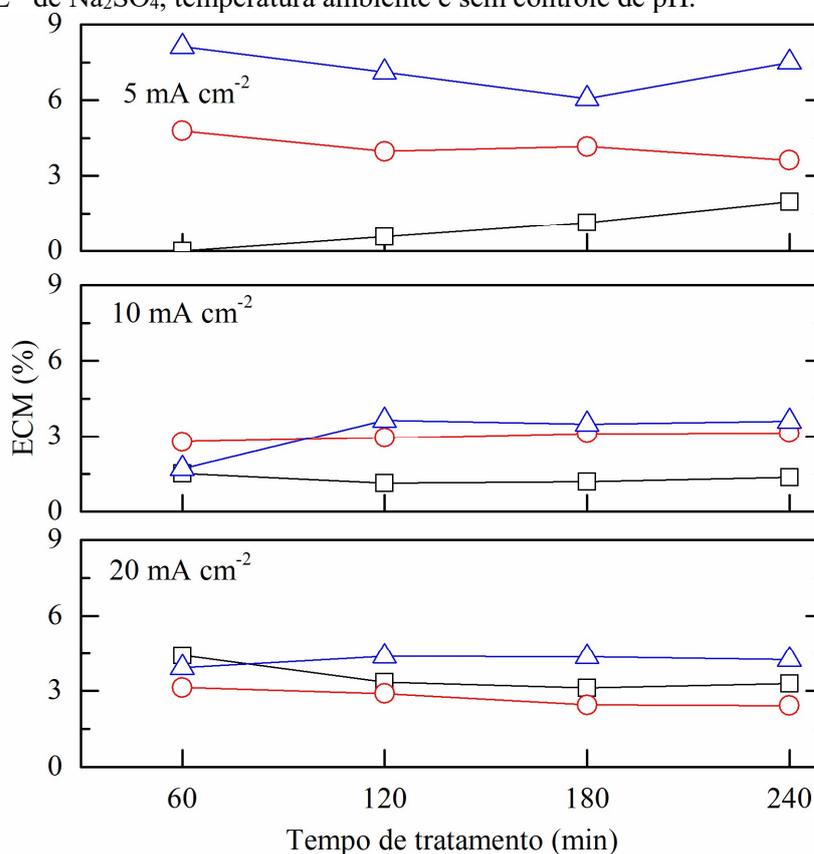


Figura 22. Consumo energético específico para as diferentes densidades de corrente e valores de pH inicial (\square 3, \circ 7 e \triangle 11). Condições da OEA: 50 mg L⁻¹ de PRED + 1 g L⁻¹ de Na₂SO₄, temperatura ambiente e sem controle de pH.

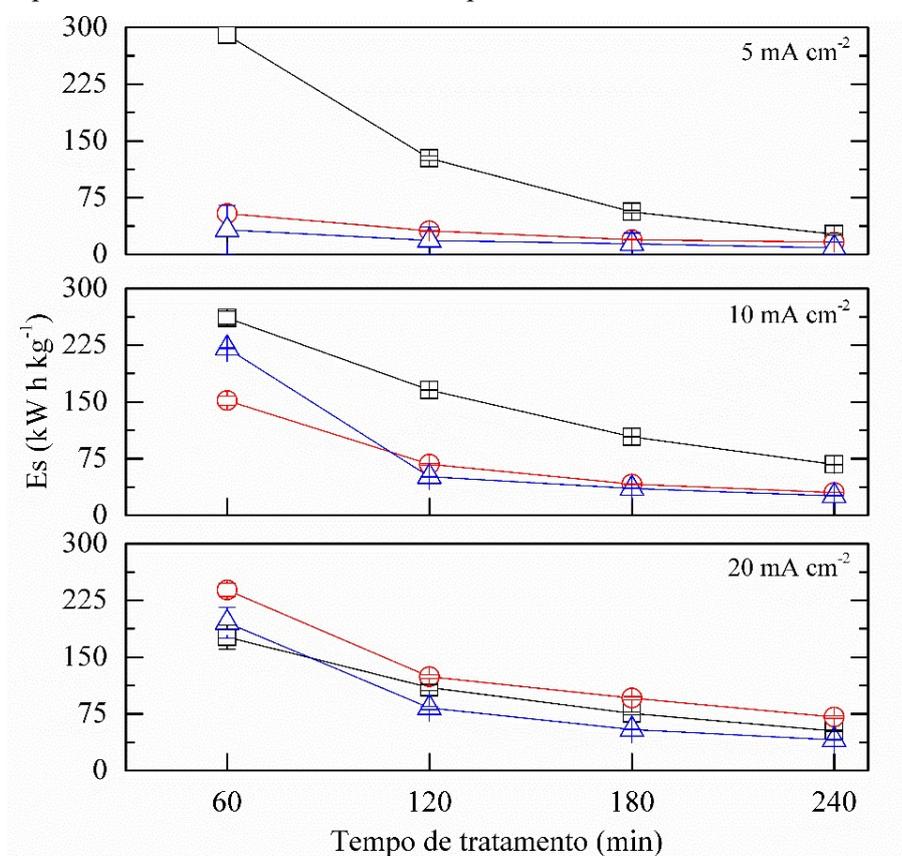


Tabela 8. Potencial da célula nos tempos de tratamento inicial (0') e final (240') para todas as condições experimentais avaliadas.

pH inicial	j (mA cm ⁻²)	Potencial da célula (V)	
		0'	240'
3	5	15,3	13,0
	10	25,5	20,5
	20	52,4	39,0
7	5	16,2	13,4
	10	28,4	21,4
	20	53,5	38,6
11	5	14,8	14,3
	10	23,1	21,0
	20	51,0	38,8

5.2.5. Mudanças no pH

Durante os ensaios de OEA, não houve controle do pH da solução de trabalho, porém, os valores de pH para cada amostra coletada foram monitorados e os dados coletados estão apresentados na Tabela 9.

Quando o processo de OEA foi conduzido em condições ácidas ($\text{pH} \approx 3$), independente da densidade de corrente aplicada, o pH final da solução não foi alterado. Por outro lado, no momento em que o processo foi operado em condições neutras ($\text{pH} \approx 7$) e alcalinas ($\text{pH} \approx 11$) houve um decréscimo no valor do pH final das amostras quando comparados aos valores das amostras iniciais. Esse resultado pode ser explicado pela geração de ácidos orgânicos de cadeia curta como intermediários de reação. Para soluções de trabalho com pH inicial neutro ou alcalino, a presença desses ácidos fracos provoca alteração nos valores finais de pH. Além disso, no processo de mineralização da PRED há geração de CO_2 , que em água pode vir a formar ácido carbônico (H_2CO_3), também contribuindo para alteração do pH final das amostras. No entanto, em condições ácidas, não houve alteração nos valores de pH, uma vez que os ácidos gerados são fracos e não conseguem levar a alterações significativas nos valores finais de pH.

Outra possível explicação é que, em meio alcalino, os íons OH^- são consumidos mais facilmente por radicais persulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), gerando radicais hidroxila e sulfato, conforme a Eq. 11 (item 5.2.2, página 49) [83]. Como consequência, mais íons H^+ eletrogerados (equações 1, 2 e 3, página 30) estão disponíveis em solução, diminuindo os valores de pH.

Tabela 9. pH das soluções de trabalho após 240 min de ensaio.

j (mA cm^{-2})	pH inicial	pH final
5	3,2	3,5
	7,2	5,2
	11,2	9,9
10	3,1	3,1
	7,1	5,0
	11,3	9,2
20	3,2	3,5
	7,2	6,0
	11,1	8,3

A formação de ácidos e a geração de íons H^+ durante o processo podem levar ao aumento da condutividade da solução de trabalho, corroborando com o decréscimo dos valores de potencial da célula observados. A mudança dos valores de pH inicial da solução de trabalho não provocou alteração na estrutura química da PRED. No entanto, influenciou na mineralização da mesma, sendo que os melhores resultados foram atingidos em condição alcalina. Além disso, também nesta condição, menores consumos energéticos e maiores eficiências de corrente foram obtidas.

6 CONCLUSÃO

Este estudo permitiu avaliar o processo de oxidação eletroquímica avançada na degradação e mineralização de PRED com a utilização de um ânodo de diamante dopado com boro (Nb/DDB₅₀₀₀).

A caracterização do ânodo de Nb/DDB₅₀₀₀ mostrou que o ânodo utilizado possui um filme de diamante de alta qualidade (alta proporção diamante-sp³/sp²-carbono). Devido a esse fato, o potencial para a reação de evolução de oxigênio é elevado, favorecendo a geração de radicais hidroxila. A PRED não é eletroativa para o ânodo Nb/DDB₅₀₀₀ não sendo esperado oxidação direta. Com isso, a oxidação da PRED será mediada pelos oxidantes gerados eletroquimicamente (radical hidroxila e íons persulfato).

A análise dos espectros em UV/Vis indica que a PRED não sofre protonação e hidrólise com a mudança de pH. Além disso, o perfil de diminuição da concentração de PRED aponta que o sistema esteja sendo operado acima da corrente limite, sendo o processo limitado pelo transporte de massa.

Os melhores resultados de degradação e mineralização da PRED foram alcançados em meio alcalino aplicando uma densidade de corrente de 20 mA cm⁻². Nestas condições, a quantidade de radical hidroxila é maior, à vista que, sob altas densidades de corrente a sua geração é maior. Além disso, o pH alcalino favorece a decomposição de íons persulfato a HO•, colaborando para o incremento na quantidade de HO• gerado.

Todas as condições experimentais avaliadas apresentaram bom coeficiente de correlação (R²) para a linearização da mineralização (COT/COT₀) em relação ao tempo de tratamento, permitindo dizer que as reações de mineralização são de primeira ordem e que seguem o modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Baixos valores de eficiência de corrente para mineralização foram encontrados. Esse fato pode ser explicado porque o sistema é operado acima da corrente limite e, nessa condição, há maior concorrência entre as reações paralelas e as de formação de HO•. Assim, a corrente aplicada não está sendo usada efetivamente para mineralizar a PRED. Apesar disso, o consumo energético atingiu valores satisfatórios, com uma média final de 100 kWh kg⁻¹.

Por fim, verificou-se que a escolha dos parâmetros corretos pode melhorar a mineralização da PRED reduzindo a formação de produtos intermediários de reação não

desejados. Sendo assim, os resultados obtidos no estudo permitem afirmar que a melhor condição encontrada para degradação e mineralização da PRED, é dada em condições alcalinas e aplicando 20 mA cm^{-2} .

7 TRABALHOS FUTUROS

- Identificar os intermediários de reação gerados durante os ensaios de OEA, utilizando técnicas como a cromatografia gasosa com espectrômetro de massas (GC-MS);
- Analisar a toxicidade da solução de trabalho e das amostras tratadas em diferentes níveis tróficos.
- Avaliar a influência de matriz real (efluente) no processo de OEA;
- Otimizar o processo de oxidação eletroquímica avançada visando a mineralização completa dos contaminantes presentes, incluindo outras variáveis operacionais, como a concentração inicial de prednisona, concentração do eletrólito suporte, vazão, entre outras.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. van der Ploeg, S.E.A.T.M. van de Zee, C.J. Ritsema, Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management, *Int. Soil Water Conserv. Res.* 3 (2015) 57–65. doi:10.1016/j.iswcr.2015.03.002.
- [2] R.A. Hamza, O.T. Iorhemen, J.H. Tay, Occurrence, impacts and removal of emerging substances of concern from wastewater, *Environ. Technol. Innov.* 5 (2016) 161–175. doi:10.1016/j.eti.2016.02.003.
- [3] R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdigón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gómez, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation, *Water Res.* 44 (2010) 578–588. doi:10.1016/j.watres.2009.07.004.
- [4] S. Kugathas, J.P. Sumpter, Synthetic glucocorticoids in the environment: First results on their potential impacts on fish, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 2377–2383. doi:10.1021/es104105e.
- [5] P.J. Barnes, Mechanisms and resistance in glucocorticoid control of inflammation, *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 120 (2010) 76–85. doi:10.1016/j.jsbmb.2010.02.018.
- [6] M. DellaGreca, A. Fiorentino, M.R. Iesce, M. Isidori, A. Nardelli, L. Previtiera, F. Temussi, Identification of phototransformation products of prednisone by sunlight: toxicity of the drug and its derivatives on aquatic organisms., *Environ. Toxicol. Chem. SETAC.* 22 (2003) 534–539. doi:10.1002/etc.5620220310.
- [7] M.G. Papich, Prednisone, in: *Saunders Handb. Vet. Drugs Fourth Ed.*, W.B. Saunders, St. Louis, 2016: pp. 670–672. doi:10.1016/B978-0-323-24485-5.00479-4.
- [8] A. Achilleos, E. Hapeshi, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinou, Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 53–59. doi:10.1016/j.cej.2010.04.020.
- [9] S.K. Mondal, A.K. Saha, A. Sinha, Removal of ciprofloxacin using modified advanced oxidation processes: Kinetics, pathways and process optimization, *J. Clean. Prod.* 171 (2018) 1203–1214. doi:10.1016/j.jclepro.2017.10.091.
- [10] V.A.B. Paiva, C.E.S. Paniagua, I.A. Ricardo, B.R. Gonçalves, S.P. Martins, D. Daniel, A.E.H. Machado, A.G. Trovó, Simultaneous degradation of pharmaceuticals by classic and modified photo-Fenton process, *J. Environ. Chem. Eng.* (2018). doi:10.1016/j.jece.2018.01.013.
- [11] N. Helena, L. Xiaohu, A. Nadine, C. Cátia, A. Henrik Rasmus, A. Irini, Z. Yifeng, Bio-Electro-Fenton process for the degradation of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in wastewater, *Chem. Eng. J.* (2018). doi:10.1016/j.cej.2018.01.014.
- [12] E. Brillas, A. Thiam, S. Garcia-Segura, Incineration of acidic aqueous solutions of dopamine by electrochemical advanced oxidation processes with Pt and BDD anodes, *J. Electroanal. Chem.* 775 (2016) 189–197. doi:10.1016/j.jelechem.2016.04.054.
- [13] I. Sirés, E. Brillas, Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review, *Environ. Int.* 40 (2012) 212–229. doi:10.1016/j.envint.2011.07.012.

- [14] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 11–41. doi:10.1016/j.seppur.2003.10.006.
- [15] W. Haenni, Rychen, P., Fryda, M., Comninellis, C., Industrial applications of diamond electrodes, in: C.E. Nebel, J. Ristein (Eds.), *Thin-Film Diam.* 2, 1. ed, Elsevier Acad. Press, Amsterdam, 2004: pp. 149–196.
- [16] D.G. Lee, P.R. Roehrdanz, M. Feraud, J. Ervin, T. Anumol, A. Jia, M. Park, C. Tamez, E.W. Morelius, J.L. Gardea-Torresdey, J. Izbicki, J.C. Means, S.A. Snyder, P.A. Holden, Wastewater compounds in urban shallow groundwater wells correspond to exfiltration probabilities of nearby sewers, *Water Res.* 85 (2015) 467–475. doi:10.1016/j.watres.2015.08.048.
- [17] K.M. Dimpe, P.N. Nomngongo, Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 82 (2016) 199–207. doi:10.1016/j.trac.2016.05.023.
- [18] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination.* 238 (2009) 229–246. doi:10.1016/j.desal.2008.03.020.
- [19] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature, *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 214 (2011) 442–448. doi:10.1016/j.ijheh.2011.08.002.
- [20] V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. van der Ploeg, S.E. a. T.M. van de Zee, C.J. Ritsema, Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management, *Int. Soil Water Conserv. Res.* 3 (2015) 57–65. doi:10.1016/j.iswcr.2015.03.002.
- [21] S. Liu, G.-G. Ying, J.-L. Zhao, F. Chen, B. Yang, L.-J. Zhou, H.-J. Lai, Trace analysis of 28 steroids in surface water, wastewater and sludge samples by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry., *J. Chromatogr. A.* 1218 (2011) 1367–78. doi:10.1016/j.chroma.2011.01.014.
- [22] S. Kugathas, R.J. Williams, J.P. Sumpter, Prediction of environmental concentrations of glucocorticoids: The River Thames, UK, as an example, *Environ. Int.* 40 (2012) 15–23. doi:10.1016/j.envint.2011.11.007.
- [23] G. Suzuki, K. Sato, T. Isobe, H. Takigami, A. Brouwer, K. Nakayama, Detection of glucocorticoid receptor agonists in effluents from sewage treatment plants in Japan, *Sci. Total Environ.* 527–528 (2015) 328–334. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.05.008.
- [24] P. Herrero, F. Borrull, E. Pocurull, R.M. Marcé, Determination of glucocorticoids in sewage and river waters by ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1224 (2012) 19–26. doi:10.1016/j.chroma.2011.12.054.
- [25] P.A. Bain, M. Williams, A. Kumar, Assessment of multiple hormonal activities in wastewater at different stages of treatment: Changes in endocrine potency during wastewater treatment, *Environ. Toxicol. Chem.* 33 (2014) 2297–2307. doi:10.1002/etc.2676.
- [26] T. Anumol, S. Merel, B.O. Clarke, S.A. Snyder, Ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for rapid analysis of trace organic contaminants in water, *Chem. Cent. J.* 7 (2013) 104.
- [27] A. Piram, A. Salvador, J.-Y. Gauthier, P. Lanteri, R. Faure, Development and optimisation of a single extraction procedure for the LC/MS/MS analysis of two pharmaceutical classes

- residues in sewage treatment plant, *Talanta*. 74 (2008) 1463–1475. doi:10.1016/j.talanta.2007.09.038.
- [28] M. Schriks, S.C. van der Linden, P.G.M. Stoks, B. van der Burg, L. Puijker, P. de Voogt, M.B. Heringa, Occurrence of glucocorticogenic activity in various surface waters in The Netherlands, *Chemosphere*. 93 (2013) 450–454. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.04.091.
- [29] A.A. Ammann, P. Macikova, K.J. Groh, K. Schirmer, M.J.F. Suter, LC-MS/MS determination of potential endocrine disruptors of cortico signalling in rivers and wastewaters, *Anal. Bioanal. Chem.* 406 (2014) 7653–7665. doi:10.1007/s00216-014-8206-9.
- [30] I.C. Guiloski, J.L.C. Ribas, L. da S. Pereira, A.P.P. Neves, H.C. Silva de Assis, Effects of trophic exposure to dexamethasone and diclofenac in freshwater fish, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 114 (2015) 204–211. doi:10.1016/j.ecoenv.2014.11.020.
- [31] M. DellaGreca, A. Fiorentino, M. Isidori, M. Lavorgna, L. Previtiera, M. Rubino, F. Temussi, Toxicity of prednisolone, dexamethasone and their photochemical derivatives on aquatic organisms, *Chemosphere*. 54 (2004) 629–637. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.09.008.
- [32] National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Database; CID=5865, 2018. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5865> (accessed January 29, 2018).
- [33] R. Kumar, G. Ooi, K.M.S. Hansen, K. Litty, M. Christensson, C. Kragelund, H.R. Andersen, K. Bester, Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Bio film Reactors (MBBR) nica Escol a, 83 (2015). doi:10.1016/j.watres.2015.06.042.
- [34] H. Franquet-Griell, A. Medina, C. Sans, S. Lacorte, Biological and photochemical degradation of cytostatic drugs under laboratory conditions, *J. Hazard. Mater.* 323 (2017) 319–328. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.06.057.
- [35] K.-Y. Park, S.-Y. Choi, S.-H. Lee, J.-H. Kweon, J.-H. Song, Comparison of formation of disinfection by-products by chlorination and ozonation of wastewater effluents and their toxicity to *Daphnia magna*, *Environ. Pollut.* 215 (2016) 314–321. doi:10.1016/j.envpol.2016.04.001.
- [36] C. Noutsopoulos, E. Koumaki, D. Mamais, M.-C. Nika, A.A. Bletsou, N.S. Thomaidis, Removal of endocrine disruptors and non-steroidal anti-inflammatory drugs through wastewater chlorination: The effect of pH, total suspended solids and humic acids and identification of degradation by-products, *Chemosphere*. 119 (2015) S109–S114. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.04.107.
- [37] S.W. da Silva, C.R. Klauck, M.A. Siqueira, A.M. Bernardes, Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.* 282 (2015) 241–248. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.08.014.
- [38] D.R. Manenti, P.A. Soares, A.N. Módenes, F.R. Espinoza-Quiñones, R.A.R. Boaventura, R. Bergamasco, V.J.P. Vilar, Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 266 (2015) 203–212. doi:10.1016/j.cej.2014.12.077.
- [39] C. Amor, E.D. Torres-Sociás, J.A. Peres, M.I. Maldonado, I. Oller, S. Malato, M.S. Lucas, Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and

- solar photo-Fenton processes, *J. Hazard. Mater.* 286 (2015) 261–268. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.12.036.
- [40] T.F.C.V. Silva, A. Fonseca, I. Saraiva, V.J.P. Vilar, R.A.R. Boaventura, Biodegradability enhancement of a leachate after biological lagooning using a solar driven photo-Fenton reaction, and further combination with an activated sludge biological process, at pre-industrial scale, *Water Res.* 47 (2013) 3543–3557. doi:10.1016/j.watres.2013.04.008.
- [41] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Appl. Catal. B Environ.* 37 (2002) 1–15.
- [42] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 217–261. doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.037.
- [43] S.W. da Silva, Fotoeletrooxidação na degradação de nonilfenol etoxilado em águas residuárias.pdf, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
- [44] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today.* 147 (2009) 1–59. doi:10.1016/j.cattod.2009.06.018.
- [45] M.G. Antoniou, G. Hey, S. Rodríguez Vega, A. Spiliotopoulou, J. Fick, M. Tysklind, J. la Cour Jansen, H.R. Andersen, Required ozone doses for removing pharmaceuticals from wastewater effluents, *Sci. Total Environ.* 456–457 (2013) 42–49. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.03.072.
- [46] K.M.S. Hansen, A. Spiliotopoulou, R.K. Chhetri, M. Escolà Casas, K. Bester, H.R. Andersen, Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater - Ozone lifetime and required ozone dose, *Chem. Eng. J.* 290 (2016) 507–514. doi:10.1016/j.cej.2016.01.027.
- [47] M. Giahi, G. Farajpour, H. Taghavi, S. Shokri, Preparation of photocatalytic ZnO nanoparticles and application in photochemical degradation of betamethasone sodium phosphate using taguchi approach, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 88 (2014) 1241–1247. doi:10.1134/S0036024414070164.
- [48] Z. Guo, A. Guo, Q. Guo, M. Rui, Y. Zhao, H. Zhang, S. Zhu, Decomposition of Dexamethasone by gamma irradiation: Kinetics, degradation mechanisms and impact on algae growth, *Chem. Eng. J.* (2016). doi:10.1016/j.cej.2016.08.138.
- [49] R.B.A. De Souza, Degradação eletroquímica de compostos fenólicos usando eletrodo de diamante dopado com boro, Universidade Federal de São Carlos, 2012. [http://www.latea.deq.ufscar.br/publicacoes/teses/Degrada%C3%A7%C3%A3o%20eletroqu%C3%ADmica%20de%20compostos%20fen%C3%B3licos%20usando%20eletrodo%20de%20diamante%20dopado%20com%20boro%20\(disserta%C3%A7%C3%A3o%20de%20mestrado\).pdf](http://www.latea.deq.ufscar.br/publicacoes/teses/Degrada%C3%A7%C3%A3o%20eletroqu%C3%ADmica%20de%20compostos%20fen%C3%B3licos%20usando%20eletrodo%20de%20diamante%20dopado%20com%20boro%20(disserta%C3%A7%C3%A3o%20de%20mestrado).pdf) (accessed October 11, 2016).
- [50] J.A.F. Dias, Tratamento de Efluentes da Indústria Farmacêutica por Processos Avançados de Oxidação Engenharia Química, (2011) 82.
- [51] I. Shan, A. Khambete, Electrochemical oxidation: new approach for wastewater treatment: electrochemical oxidation for bulk drug effluent treatment, LAP Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2011.
- [52] S. Garcia-Segura, J.D. Ocon, M.N. Chong, Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review, *Process Saf. Environ. Prot.* 113 (2018) 48–67. doi:10.1016/j.psep.2017.09.014.

- [53] J. Zou, X. Peng, M. Li, Y. Xiong, B. Wang, F. Dong, B. Wang, Electrochemical oxidation of COD from real textile wastewaters: Kinetic study and energy consumption, *Chemosphere*. 171 (2017) 332–338. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.12.065.
- [54] J.H.B. Rocha, M.M.S. Gomes, N.S. Fernandes, D.R. da Silva, C.A. Martínez-Huitle, Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry, *Fuel Process. Technol.* 96 (2012) 80–87. doi:10.1016/j.fuproc.2011.12.011.
- [55] I. Ihara, K. Umetsu, K. Kanamura, T. Watanabe, Electrochemical oxidation of the effluent from anaerobic digestion of dairy manure, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1360–1364. doi:10.1016/j.biortech.2005.07.007.
- [56] S. Sundarapandiyam, R. Chandrasekar, B. Ramanaiah, S. Krishnan, P. Saravanan, Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 197–203. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.013.
- [57] D.A.C. Coledam, J.M. Aquino, B.F. Silva, A.J. Silva, R.C. Rocha-Filho, 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*. 213 (2016) 856–864. doi:10.1016/j.electacta.2016.08.003.
- [58] A. Kapalka, G. Fóti, C. Comninellis, Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 7–16. doi:10.1007/s10800-007-9365-6.
- [59] M. Panizza, Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants, in: C. Comninellis, G. Chen (Eds.), *Electrochem. Environ.*, Springer New York, New York, NY, 2010: pp. 25–54. doi:10.1007/978-0-387-68318-8.
- [60] C. Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochimica Acta*. 39 (1994) 1857–1862.
- [61] C. Comninellis, G. Chen, eds., *Electrochemistry for the Environment*, Springer New York, New York, NY, 2010. doi:10.1007/978-0-387-68318-8.
- [62] P. Cañizares, C. Sáez, A. Sánchez-Carretero, M.A. Rodrigo, Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 2143. doi:10.1007/s10800-009-9792-7.
- [63] Y. Lan, C. Coetsier, C. Causserand, K. Groenen Serrano, An experimental and modelling study of the electrochemical oxidation of pharmaceuticals using a boron-doped diamond anode, *Chem. Eng. J.* 333 (2018) 486–494. doi:10.1016/j.cej.2017.09.164.
- [64] S. Garcia-Segura, E. Vieira dos Santos, C.A. Martínez-Huitle, Role of sp³/sp² ratio on the electrocatalytic properties of boron-doped diamond electrodes: A mini review, *Electrochem. Commun.* 59 (2015) 52–55. doi:10.1016/j.elecom.2015.07.002.
- [65] Y. He, W. Huang, R. Chen, W. Zhang, H. Lin, H. Li, Anodic oxidation of aspirin on PbO₂, BDD and porous Ti/BDD electrodes: Mechanism, kinetics and utilization rate, *Sep. Purif. Technol.* 156 (2015) 124–131. doi:10.1016/j.seppur.2015.09.036.
- [66] Z. Frontistis, M. Antonopoulou, D. Venieri, I. Konstantinou, D. Mantzavinos, Boron-doped diamond oxidation of amoxicillin pharmaceutical formulation: Statistical evaluation of operating parameters, reaction pathways and antibacterial activity, *J. Environ. Manage.* 195 (2017) 100–109. doi:10.1016/j.jenvman.2016.04.035.

- [67] C. Salazar, N. Contreras, H.D. Mansilla, J. Yáñez, R. Salazar, Electrochemical degradation of the antihypertensive losartan in aqueous medium by electro-oxidation with boron-doped diamond electrode, *J. Hazard. Mater.* 319 (2016) 84–92. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.04.009.
- [68] G. Loos, T. Scheers, K. Van Eyck, A. Van Schepdael, E. Adams, B. Van der Bruggen, D. Cabooter, R. Dewil, Electrochemical oxidation of key pharmaceuticals using a boron doped diamond electrode, *Sep. Purif. Technol.* 195 (2018) 184–191. doi:10.1016/j.seppur.2017.12.009.
- [69] Y. Einaga, J.S. Foord, G.M. Swain, Diamond electrodes: Diversity and maturity, *MRS Bull.* 39 (2014) 525–532. doi:10.1557/mrs.2014.94.
- [70] M.T. Fukunaga, J.R. Guimarães, R. Bertazzoli, Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO₂/RuO₂ anode, *Chem. Eng. J.* 136 (2008) 236–241. doi:10.1016/j.cej.2007.04.006.
- [71] L. Wang, J. Fu, Q. Qiao, Y. Zhao, Kinetic modeling of electrochemical degradation of phenol in a three-dimension electrode process, *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 118–125. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.091.
- [72] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study, *Catal. Commun.* 9 (2008) 82–84. doi:10.1016/j.catcom.2007.05.019.
- [73] E. Guinea, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, P.-L. Cabot, C. Arias, F. Centellas, E. Brillas, Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration, *Electrochimica Acta.* 55 (2010) 2101–2115. doi:10.1016/j.electacta.2009.11.040.
- [74] M. Panizza, G. Cerisola, Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6541–6569. doi:10.1021/cr9001319.
- [75] E.V. dos Santos, C. Sáez, C.A. Martínez-Huitle, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, The role of particle size on the conductive diamond electrochemical oxidation of soil-washing effluent polluted with atrazine, *Electrochem. Commun.* 55 (2015) 26–29. doi:10.1016/j.elecom.2015.03.003.
- [76] J.-F. Zhi, H.-B. Wang, T. Nakashima, T.N. Rao, A. Fujishima, Electrochemical Incineration of Organic Pollutants on Boron-Doped Diamond Electrode. Evidence for Direct Electrochemical Oxidation Pathway, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 13389–13395. doi:10.1021/jp030279g.
- [77] C. do N. Brito, D.M. de Araújo, C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, Understanding active chlorine species production using boron doped diamond films with lower and higher sp³/sp² ratio, *Electrochem. Commun.* 55 (2015) 34–38. doi:10.1016/j.elecom.2015.03.013.
- [78] C.A. Martínez-Huitle, M.A. Quiroz, C. Comninellis, S. Ferro, A.D. Battisti, Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes, *Electrochimica Acta.* 50 (2004) 949–956. doi:10.1016/j.electacta.2004.07.035.
- [79] R.G. White, *Handbook of Ultraviolet Methods*, Springer US, Boston, MA, 1965. doi:10.1007/978-1-4684-7173-1.
- [80] R. Kashyap, E.V.S. Subrahmanyam, A.R. Sharbaraya, Development and validation of UV spectroscopy method for the estimation of prednisolone in bulk and dosage form, *J. Chem. Pharm. Res.* 4 (2012) 1090–1096.

- [81] C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chem Soc Rev.* 35 (2006) 1324–1340. doi:10.1039/B517632H.
- [82] C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, I. Sirés, O. Scialdone, Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review, *Chem. Rev.* 115 (2015) 13362–13407. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00361.
- [83] G. Boczkaj, A. Fernandes, Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review, *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 608–633. doi:10.1016/j.cej.2017.03.084.
- [84] J.R. Steter, E. Brillas, I. Sirés, Solar photoelectro-Fenton treatment of a mixture of parabens spiked into secondary treated wastewater effluent at low input current, *Appl. Catal. B Environ.* 224 (2018) 410–418. doi:10.1016/j.apcatb.2017.10.060.
- [85] E.J. Ruiz, A. Hernández-Ramírez, J.M. Peralta-Hernández, C. Arias, E. Brillas, Application of solar photoelectro-Fenton technology to azo dyes mineralization: Effect of current density, Fe²⁺ and dye concentrations, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 385–392. doi:10.1016/j.cej.2011.03.004.