

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais

APLICAÇÃO DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA NA ELIMINAÇÃO DE
ATENOLOL: REATORES DE SIMPLES E DUPLO COMPARTIMENTO

Alan Nelson Arenhart Heberle

Engenheiro Ambiental e Mestre em Engenharia, área de concentração: Ciência e Tecnologia
dos Materiais

Porto Alegre, julho de 2021

Alan Nelson Arenhart Heberle

APLICAÇÃO DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA NA ELIMINAÇÃO DE
ATENOLOL: REATORES DE SIMPLES E DUPLO COMPARTIMENTO

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de Concentração: Ciência e Tecnologias dos Materiais

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Andréa Moura Bernardes – UFRGS

Coorientador: Prof. Dr. Valentín Pérez-Herranz - UPV

Porto Alegre, julho 2021.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitora: Patricia Helena Lucas Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Carla Schwengber ten Caten

Vice-Diretor: Afonso Reguly

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS – PPG3M

Coordenador: Afonso Reguly

Coordenadora substituta: Andréa Moura Bernardes

ALAN NELSON ARENHART HEBERLE

APLICAÇÃO DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA NA ELIMINAÇÃO DE
ATENOLOL: REATORES DE SIMPLES E DUPLO COMPARTIMENTO

Esta Tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Orientador, Coorientador 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. Andréa Moura Bernardes

Coorientador: Prof. Dr. Valentín Pérez-Herranz

Aprovada em 28/07/2021

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues - FEEVALE

Prof^ª. Dr^ª. Jane Zoppas Ferreira – PPG3M/UFRGS

Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva – IPH/UFRGS

Prof. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer pela oportunidade de realizar o presente estudo em uma Universidade prestigiada como a UFRGS.

À minha família! Em especial à Catarine B. L. dos Santos, meu pai, Dalor Roberto Heberle, minha mãe, Noêmia Arenhart Heberle, e minha irmã, Danusa Arenhart Heberle, pelo apoio, compreensão e incentivo aos estudos.

À orientadora, Professora Dr^a. Andréa Moura Bernardes, principalmente pela oportunidade, apoio e ensinamentos.

Ao coorientador, Professor Dr Valentín Pérez-Herranz, pela recepção, disponibilidade e ensinamentos.

Muito obrigado ao ex-colega de doutorado, e agora, Professor Dr. Salatiel W. da Silva, pelo auxílio, ensinamentos e amizade.

Aos demais professores, que, de uma forma ou outra, participaram.

Aos colegas e amigos do LACOR e do IPH.

Aos bolsistas de iniciação científica que participaram do estudo.

Aos colaboradores do LACOR e do IPH, em especial, Martin, Ivone, Regina e Louidi.

À CAPES, pela oportunidade de realizar um período do estudo junto à Universidade Politécnica de Valência e pelo constante apoio financeiro.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Esta tese de doutorado avaliou a influência de diferentes parâmetros operacionais visando otimizar a oxidação eletroquímica avançada (OEA) do Atenolol (ATN) em um reator de compartimento simples, como i) o material de ânodo, diamante dopado com 2500 mg/kg de boro suportado em nióbio (Nb/DDB₂₅₀₀) ou Ti/TiO_{2(70%)}RuO_{2(30%)}; ii) a concentração do eletrólito de suporte sulfato de sódio de 0,014, 0,028 e 0,056 M (2, 4 e 8 g/L, respectivamente); iii) a densidade de corrente aplicada (5, 10, 20, 30 e 40 mA/cm²); iv) a adição de membranas Nafion[®]117, HDX200 e AMHPP no reator de compartimento simples, originando os reatores de compartimento duplo. Além disso, ensaios de voltametria foram empregados para avaliar o mecanismo de degradação do ATN. Os resultados evidenciaram que o ATN é efetivamente oxidado, por via direta e indireta, por meio da eletrogeração de radicais hidroxila (HO[•]) e radicais sulfato (SO₄^{•-}) em eletrodos de Nb/DDB₂₅₀₀. No entanto, em eletrodos do tipo ânodos dimensionalmente estáveis (ADE[®]) de Ti/TiO_{2(70%)}RuO_{2(30%)} a oxidação do ATN ocorre apenas por via indireta, pelos radicais HO[•] e SO₄^{•-}, devido à atividade do eletrodo para a reação de evolução de oxigênio (REO). O emprego das membranas entre os eletrodos proporcionou alterações nas características químicas das soluções em tratamento, especialmente no pH e condutividade elétrica. A membrana catiônica Nafion[®]117 permitiu a passagem do ATN entre os compartimentos, as membranas aniônicas HDX200 e AMHPP evitaram o transporte da molécula de ATN, porém houve fluxo de intermediários e/ou desprendimento de moléculas orgânicas provenientes da degradação das membranas aniônicas. A adição das membranas, conforme proposto pelo modelo estudado, não apresenta ser viável, pois o fluxo de moléculas orgânicas através das membranas e, principalmente, a degradação das membranas aniônicas utilizadas podem limitar o processo. Portanto, neste trabalho a maior degradação e mineralização do ATN foi alcançada com o reator de compartimento simples, aplicando-se as densidades de corrente de 30 e 40 mA/cm², com as concentrações de 0,014 e 0,056 M de Na₂SO₄ e com o eletrodo Nb/DDB₂₅₀₀. Nessas condições experimentais foi possível alcançar uma degradação de 100% e mineralização de 75% em 150 min de tratamento.

Palavras-chave: Oxidação eletroquímica avançada; Contaminantes de preocupação emergente; Reatores com membrana; Diamante dopado com boro; Ânodo dimensionalmente estável.

RESUMEN

Esta tesis doctoral evaluó la influencia de diferentes parámetros operativos con el fin de optimizar la oxidación electroquímica avanzada (OEA) del Atenolol (ATN) en un reactor de un solo compartimento, como i) el material del ánodo, diamante dopado con 2500 mg/kg de boro soportado en niobio (Nb/DDB₂₅₀₀) o Ti/TiO_{2(70%)}RuO_{2(30%)}; ii) la concentración del electrolito soporte sulfato de sodio 0,014, 0,028 y 0,056 M (2, 4 y 8 g/L, respectivamente); iii) la densidad de corriente aplicada (5, 10, 20, 30 y 40 mA/cm²); iv) la adición de membranas Nafion[®]117, HDX200 y AMHPP en el reactor de un solo compartimento, dando lugar a los reactores de doble compartimento. Además, se utilizaron pruebas de voltamperometría para evaluar el mecanismo de degradación del ATN. Los resultados mostraron que el ATN se oxida efectivamente, directa e indirectamente, mediante la electrogeneración de radicales hidroxilo (HO•) y radicales sulfato (SO₄•⁻) en electrodos Nb/DDB₂₅₀₀. Sin embargo, en electrodos de tipo ánodo dimensionalmente estable (ADE[®]) de Ti/TiO_{2(70%)}RuO_{2(30%)} la oxidación del ATN ocurre solo indirectamente, por los radicales HO• y SO₄•⁻, debido a la actividad del electrodo para la reacción de evolución de oxígeno (REO). El empleo de las membranas entre los electrodos proporcionó cambios en las características químicas de las disoluciones en tratamiento, especialmente en el pH y la conductividad eléctrica. La membrana catiónica Nafion[®]117 permitió el paso de ATN entre los compartimentos, las membranas aniónicas HDX200 y AMHPP impidieron el transporte de la molécula de ATN, pero hubo un flujo de intermedios y/o desprendimiento de moléculas orgánicas provenientes de la degradación de las membranas aniónicas. La adición de membranas, según lo propuesto por el modelo estudiado, parece no ser viable, ya que el flujo de moléculas orgánicas a través de las membranas y, principalmente, la degradación de las membranas aniónicas utilizadas puede limitar el proceso. Por lo tanto, en este trabajo la mayor degradación y mineralización de ATN se logró con el reactor de un solo compartimento, aplicando densidades de corriente de 30 y 40 mA/cm², con las concentraciones 0,014 y 0,056 M de Na₂SO₄ y con el electrodo Nb/DDB₂₅₀₀. Bajo estas condiciones experimentales fue posible lograr el 100% de degradación y el 75% de mineralización en 150 min de tratamiento.

Palabras-clave: Oxidación electroquímica avanzada; Contaminantes de preocupación emergente; Reactores con membrana; Diamante dopado con boro; Ánodo dimensionalmente estable.

ABSTRACT

This doctoral thesis evaluated the influence of different operational parameters in order to optimize the electrochemical advanced oxidation (EAO) of Atenolol (ATN) in a single compartment reactor, such as i) the anode material, diamond doped with 2500 mg/kg of boron supported on niobium (Nb/DDB₂₅₀₀) or Ti/TiO_{2(70%)}RuO_{2(30%)}; ii) concentration of the sodium sulphate supporting electrolyte 0.014, 0.028 and 0.056 M (2, 4 and 8 g/L, respectively); iii) applied current density (5, 10, 20, 30 and 40 mA/cm²); iv) addition of Nafion[®]117, HDX200 and AMHPP membranes in the single compartment reactor, giving rise to the double compartment reactors. In addition, voltammetry tests were used to evaluate the ATN degradation mechanism. The results showed that ATN is effectively oxidized, directly and indirectly, through the electrogeneration of hydroxyl radicals (HO•) and sulfate radicals (SO₄^{•-}) in Nb/DDB₂₅₀₀ electrodes. However, in dimensionally stable anode (DSA[®]) consisting of Ti/TiO_{2(70%)}RuO_{2(30%)}, the oxidation of ATN occurs only indirectly, by HO• radicals and SO₄^{•-}, due to the electrode activity for the oxygen evolution reaction (OER). The use of membranes between the electrodes provided changes in the chemical characteristics of the solutions under treatment, especially in pH and electrical conductivity. The cationic membrane Nafion[®]117 allowed the passage of ATN between the compartments, the anionic membranes HDX200 and AMHPP prevented the transport of the ATN molecule, but there was a flow of intermediates and/or detachment of organic molecules from the degradation of the anionic membranes. The addition of membranes, as proposed by the studied model, does not appear to be viable, as the flow of organic molecules through the membranes and, mainly, the degradation of the used anionic membranes, can limit the process. Therefore, in this work, the highest ATN degradation and mineralization was achieved with the single compartment reactor, applying current densities of 30 and 40 mA/cm², with the 0.014 and 0.056 M of Na₂SO₄ and with the Nb/DDB₂₅₀₀ electrode. Under these experimental conditions it was possible to achieve 100% degradation and 75% mineralization in 150 min of treatment.

Key-words: Electrochemical advanced oxidation; Contaminants of emerging concern; Membrane reactors; Boron doped diamond; Dimensional stable anode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Aumento no consumo de medicamentos em países de renda média alta, em ambientes não hospitalares entre os anos de 2000 a 2008 [29].	24
Figura 2 – Estrutura molecular do atenolol em equilíbrio de cargas (a) e carregada positivamente (b) [52].	28
Figura 3 - Processos de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (R). oxidação direta (a) ; oxidação mediada por radicais hidroxila (b) ; e oxidação mediada por íons existentes na solução (c) . Adaptado de Comninellis et al [76].	31
Figura 4 – Atividades desenvolvidas para caracterização por voltametria dos eletrodos empregados no sistema eletroquímico.	42
Figura 5 – Sequência de procedimentos adotados para a caracterização hidrodinâmica do reator eletroquímico montado com um eletrodo de DDB (SCR – DDB), em termos de determinação do <i>k</i> e análise dimensional.	42
Figura 6 - Resumo esquemático dos ensaios de OEA nas distintas condições operacionais testadas, análises realizadas e demais informações.	44
Figura 7 - Células utilizadas para os estudos voltamétrica dos eletrodos DDB (a) e ADE® (b) .	47
Figura 8 - Esquema genérico do SCR – DDB proposto para os ensaios de determinação do coeficiente de transporte de massa e avaliação dimensional. Onde (1) é o reservatório externo de solução, (2) é a bomba centrífuga, (3) é o rotâmetro, (4) é a entrada da solução no reator e (5) é a saída da solução.	50
Figura 9 - Esquema genérico do sistema operacional proposto para os ensaios de OEA no SCR (a) , onde (1) é o reservatório externo de solução, (2) é a bomba centrífuga, (3) é o rotâmetro, (4) é a entrada da solução no reator e (5) é a saída da solução. Esquema do sistema aplicado com o eletrodo de DDB (b) , e foto do reator SCR (c) .	51
Figura 10 - Esquema genérico do sistema operacional do reator com membrana de duplo compartimento (DCMR) (a) , onde (1) é o reservatório externo de solução anódica, (2) é a bomba centrífuga, (3) é o rotâmetro, (4) é a entrada da solução no compartimento anódico, (5) é a saída da solução, (6) é o reservatório externo de solução catódica, (7) é a bomba centrífuga, rotâmetro (8) , (9) é a entrada da solução no compartimento catódico, (10) é a saída da solução e (11) é a membrana. Foto do reator de compartimento duplo (b) .	53
Figura 11 – Esquemas específicos dos reatores de duplo compartimento, demonstrando o DCCMR – DDB (a) , o DCCMR – ADE® (b) , o DCAMR – DDB (c) e o DCA2MR – DDB (d) .	54
Figura 12 – Curva de concentração do ATN vs. absorvância em 274 nm.	55
Figura 13 - Caracterização dos materiais empregados como ânodo em solução base contendo 0,5 M de H ₂ SO ₄ . VC: DDB (a) e ADE® (b) . VVL: DDB e ADE® em solução base contendo 0,5 M de H ₂ SO ₄ (c) .	60
Figura 14 - Voltamograma em: Solução contendo 0,014 M de Na ₂ SO ₄ e eletrodo de DDB com ombro anódico (I) na região de ~ 2 V vs. Ag/AgCl indicando a decomposição da água e geração do radical HO • (a) . Solução contendo 0,5 M de H ₂ SO ₄ e 0,014 M de Na ₂ SO ₄ e eletrodo de DDB com incremento no ombro anódico (II) na região de ~ 2,01 V vs. Ag/AgCl mostrando a oxidação do SO ₄ – a SO ₄ • – (b) . Solução contendo 0,014 M de Na ₂ SO ₄ e eletrodo ADE® com ombro anódico (III) na região de ~ 0,7 V vs. Ag/AgCl indicando as referidas transições redox (c) .	62

Figura 15 – Resposta da VVL obtida em solução base contendo 0,5 M de H ₂ SO ₄ . Em solução base contendo 0,014 M de Na ₂ SO ₄ . Em solução base contendo 0,014 M de Na ₂ SO ₄ , adicionando-se a cada ciclo concentrações conhecidas de ATN com ombros anódicos A, B e C correspondentes a transferência direta de elétrons entre o ATN e a superfície do DDB (a). Gráfico mostrando a linearidade entre corrente de pico (ip) vs. o logaritmo da concentração de ATN (b).	64
Figura 16 – Reator SCR – DDB. Curvas de corrente vs. potencial para a determinação da ilim nas vazões de 40, 60 e 100 L/h (a). Artificio matemático para facilitar a identificação do platô da densidade de corrente limitante do sistema (b).	66
Figura 17 - Número de Sherwood teórico (<i>Sht</i>) vs. Sherwood experimental (<i>She</i>) usando o parâmetro de melhor ajuste de <i>a</i> para o regime laminar $Re < 2000$ (a) e influência da vazão no coeficiente de transporte de massa teórico (<i>kt</i>) e experimental (<i>ke</i>) (b).	67
Figura 18 – Influência da densidade de corrente aplicada na degradação do ATN (a) e na mineralização (b). Condições iniciais: SCR – DDB + 0,38 mM de ATN + 0,014 M de Na ₂ SO ₄ , em 60 L/h.	70
Figura 19 - Degradação (a) e mineralização (b). Condições iniciais: 0,38 mM de ATN, 0,028 M de Na ₂ SO ₄ e 60 L/h.	71
Figura 20 – Degradação (a) e mineralização (b). Condições iniciais: 0,38 mM de ATN , 0,056 M de Na ₂ SO ₄ e 60 L/h.	72
Figura 21 – Efeito da concentração de eletrólito de suporte nos valores médios da eficiência de corrente para mineralização (ECM) (a), do consumo de energia específico (Es) (b) em função das densidades de corrente testadas no SCR – DDB. Variação da ECM ao longo do tempo com as distintas concentrações de eletrólito de suporte e iapl de 40 mA/cm ² (c).	74
Figura 22 – Efeito da iapl e da concentração de Na ₂ SO ₄ na degradação (a) e mineralização (b) ao final de 240 min.	76
Figura 23 – Influência da iapl ao longo do tempo na degradação (a) e mineralização (b) na condição com 0,014 M de Na ₂ SO ₄	77
Figura 24 - Influência da iapl e concentração de eletrólito de suporte no DCCMR – DDB. Remoção do ATN (a) e diminuição de COT (b) da solução anódica contendo 0,014 M de Na ₂ SO ₄ . Remoção do ATN (c) e diminuição de COT (d) da solução anódica contendo 0,028 M de Na ₂ SO ₄ . Remoção do ATN (e) e diminuição de COT (f) da solução anódica contendo 0,056 M de Na ₂ SO ₄ . Solução catódica contendo 0,014 M de Na ₂ SO ₄ em todos os ensaios apresentados.	79
Figura 25 – Emprego do ADE® (DCCMR – ADE®), e da densidade de corrente aplicada na remoção do ATN (a) e diminuição de COT (b) da solução anódica contendo 0,014 M de Na ₂ SO ₄ . Remoção do ATN (c) e diminuição de COT (d) da solução anódica contendo 0,028 M de Na ₂ SO ₄ . Remoção do ATN (e) e diminuição de COT (f) da solução anódica contendo 0,056 M de Na ₂ SO ₄ . Solução catódica contendo 0,014 M de Na ₂ SO ₄ em todos os ensaios apresentados.	81
Figura 26 – Alterações no pH e condutividade das soluções anódicas e catódicas, ao longo do processo, nos reatores DCCMR – DDB com distintas iapl (a) e com diferente material de eletrodo no DCCMR – ADE® (b). Linhas adicionadas para guiar a visualização.	83
Figura 27 – O pKa _{ATN} e a especiação do ATN em relação ao pH (a). Ponto isoelétrico do ATN e as respectivas cargas adquiridas em função do pH (b). Dados obtidos na webpage: Chemicalize – ChemAxon [125].	84

Figura 28 – Análise das soluções em ambos compartimentos, anódica e catódica, em relação à concentração de ATN (a) e COT (b) ao longo do tempo no reator DCCMR – Ti.....	85
Figura 29 – Dados de concentração de ATN (a) e COT (b) nos compartimentos estudados, com distintas condições operacionais, no DCCMR – DDB com membrana catiônica Nafion®117 virgem. Os algarismos romanos indicam a cronologia de cada ensaio. Linhas adicionadas para guiar a visualização e diferenciar cada condição. Condições: I -20 mA/cm ² + 0,014 M de Na ₂ SO ₄ , II – 40 mA/cm ² + 0,014 M de Na ₂ SO ₄ , III – 40 mA/cm ² + 0,028 M de Na ₂ SO ₄ , IV – 20 mA/cm ² + 0,056 M de Na ₂ SO ₄ e V – 40 mA/cm ² + 0,056 M de Na ₂ SO ₄	87
Figura 30 – Quantificação dos ácidos carboxílicos: Fórmico (1C), Oxálico + Acético (2C), Propiônico (3C), Tartárico (4C) e Isovalérico (5C) em cada compartimento ao longo do tempo em distintas condições operacionais. 40 mA/cm ² + 0,014 M Na ₂ SO ₄ anódica (a) , 40 mA/cm ² + 0,028 M Na ₂ SO ₄ anódica (b) , 40 mA/cm ² + 0,056 M Na ₂ SO ₄ anódica (c) , 20 mA/cm ² + 0,014 M Na ₂ SO ₄ anódica (d) e 20 mA/cm ² + 0,056 M Na ₂ SO ₄ anódica (e) . Reprodução da Fig. 29b com os dados de COT para auxiliar na comparação (f) . Os algarismos romanos indicam a ordem cronológica dos ensaios com a membrana virgem. Linhas adicionadas para auxiliar a visualização.....	89
Figura 31 – Especificação dos ácidos orgânicos em função do pH. Dados obtidos na webpage: Chemicalize – ChemAxon [125].....	91
Figura 32 – Rota de degradação do ATN proposta por Isarain-Chávez et al.[179].....	93
Figura 33 – Dados das soluções em ambos os compartimentos, anódica e catódica, em relação à concentração de ATN (a) e COT (b) ao longo do tempo no reator DCAMR – DDB.	97
Figura 34 – Dados de COT ao longo do tempo no DCAMR – DDB, com membrana virgem, sem adição de ATN, com 0,014 M de Na ₂ SO ₄ em ambos compartimentos e 40 mA/cm ²	98
Figura 35 - Dados de concentração de ATN (a) e COT (b) nos compartimentos estudados, com distintas condições operacionais, no DCAMR – DDB com membrana aniônica HDX200. Linhas adicionadas para facilitar a visualização e indicar cada condição.	99
Figura 36 - Comportamento do pH e condutividade em ambos os compartimentos ao longo do tempo. Linhas ao longo do tempo adicionadas para facilitar a visualização e indicar cada condição.	100
Figura 37 – Determinação da concentração de ATN e COT em cada compartimento ao longo do tempo. Linhas ao longo do tempo adicionadas para facilitar a visualização e indicar cada condição.	101
Figura 38 - Dados de COT ao longo do tempo no DCA2MR – DDB, com membrana virgem, sem adição de ATN, com 0,014 M de Na ₂ SO ₄ em ambos compartimentos e 40 mA/cm ² ..	102
Figura 39 – Concentração dos ácidos orgânicos analisados ao longo do tempo no DCA2MR – DDB. Linhas adicionadas para facilitar a visualização.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nome e a estrutura molecular de alguns betabloqueadores utilizados no tratamento de hipertensão.....	26
Tabela 2. Comparação entre os tipos de materiais de ânodo em relação ao poder de oxidação e à entalpia de adsorção do HO • [99].	33
Tabela 3 – Características das membranas Nafion [®] 117, HDX200 e AMHPP [129,130].	38

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

ADE[®] - ânodo dimensionalmente estável

A_e → área superficial do eletrodo

ATN → Atenolol

DDB → diamante dopado com boro

β - Block → betabloqueadores

C → carbono

condutividade → condutividade elétrica

COT → carbono orgânico total

C_0 → concentração inicial de norfloxacino

$C_E(0)$ → concentração do contaminante emergente

$C_E(t)$ → concentração do contaminante emergente com o passar do tempo

C_{SE} → concentrações na superfície do eletrodo

C_{SS} → concentrações no seio da solução

CPE → contaminantes de preocupação emergente

DBO → demanda bioquímica de oxigênio

DCCMR – ADE[®] → reator de duplo compartimento com membrana catiônica Nafion[®] e ânodo dimensionalmente estável constituído de Ti/Ti_{70%}Ru_{30%}O₂.

DCCMR – DDB → reator de duplo compartimento com membrana catiônica Nafion[®] e ânodo Nb/DDB₂₅₀₀.

DCAMR – DDB → reator de duplo compartimento com membrana aniônica HDX200 e ânodo Nb/DDB₂₅₀₀.

DCA2MR – DDB → reator de duplo compartimento com membrana aniônica AMHPP e ânodo Nb/DDB₂₅₀₀.

DQO → demanda química de oxigênio

d → distância entre eletrodos

D → difusividade

DDB → diamante dopado com boro

DDP_{apl} → diferença média de potencial aplicado

d_h → diâmetro equivalente

ECM → eficiência de corrente para mineralização

F → constante de Faraday

HPLC → Cromatografia líquida de alta eficiência

IFA → ingredientes farmacêuticos ativos

i_{apl} → densidade de corrente aplicada

I → corrente

i_{lim} → densidade de corrente limite

I_{lim} → corrente limite

l → comprimento

L → altura

Le → Lewis

k → coeficiente de transporte de massa

n → número de elétrons trocados na reação

OE → oxidação eletroquímica

OEA → oxidação eletroquímica avançada

POA → processos oxidativos avançados

Q_v → vazão

RFTP → Reator tipo filtro prensa

Re → Reynolds

REO → reação de evolução de oxigênio

$Sc \rightarrow$ Schmidt

SCR \rightarrow Reator de compartimento simples

SCR – DDB \rightarrow Reator de compartimento simples com ânodo de DDB

$Sh \rightarrow$ Sherwood

$t \rightarrow$ tempo

$t_c \rightarrow$ tempo crítico

$U \rightarrow$ voltagem da célula

UPV \rightarrow Universidade Politécnica de Valência

VC \rightarrow voltametria cíclica

$V_L \rightarrow$ volume da solução

$V_R \rightarrow$ volume do reator

$V_T \rightarrow$ volume total da solução eletrolítica

$\nu \rightarrow$ viscosidade cinemática do fluido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE	21
3.2	INGREDIENTES FARMACÊUTICOS ATIVOS	23
3.2.1	Anti-hipertensivos betabloqueadores	25
3.2.2	Atenolol	27
3.3	PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO	28
3.4	OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA	30
3.4.1	Parâmetros operacionais	31
3.4.2	Materiais de eletrodo	33
3.4.3	Reatores eletroquímicos operados com membrana	36
3.4.3.1	Membranas de troca iônica	37
3.5	CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DOS SISTEMAS DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1	SOLUÇÕES	45
4.1.1	Solução mãe de atenolol	45
4.1.2	Solução de trabalho	45
4.2	MATERIAIS DE ELETRODO	46
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS EMPREGADOS NO SISTEMA ELETROQUÍMICO POR VOLTAMETRIA	46
4.3.1	Qualidade do filme de diamante	48
4.3.2	Eletrogeração de oxidantes	48
4.3.3	Eletroatividade e mecanismo de oxidação do atenolol	49
4.4	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA E AVALIAÇÃO DIMENSIONAL	49
4.5	ENSAIOS DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA	50
4.5.1	Efeito da densidade de corrente aplicada	52
4.5.2	Influência da concentração de eletrólito de suporte	52
4.5.3	Influência da adição da membrana	52
4.6	ANÁLISES	54
4.6.1	UV/Vis	54

4.6.2	Cromatografia líquida de alta eficiência	55
4.6.3	Carbono orgânico total	56
4.6.4	Ácidos orgânicos	56
4.6.5	Potencial de hidrogênio.....	57
4.6.6	Condutividade.....	57
4.6.7	Análise superfície resposta	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	58
5.1.1	Caracterização eletroquímica dos eletrodos	58
5.1.2	Eletrogeração de agentes oxidantes	60
5.1.3	Comportamento eletroquímico do atenolol	63
5.2	CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA DO SISTEMA: DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA E AVALIAÇÃO DIMENSIONAL	65
5.3	INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS OPERACIONAIS NO PROCESSO DE OEA EM SCR – DDB.....	68
5.3.1	Influência da densidade de corrente aplicada.....	69
5.3.2	Influência da concentração de eletrólito de suporte.....	70
5.3.3	Influência na eficiência de corrente e no consumo energético.....	73
5.3.4	Análise dos resultados por técnica de superfície resposta	75
5.3.5	Adição das membranas	77
5.3.5.1	Influência da membrana catiônica Nafion®117	77
5.3.5.2	Emprego do ADE® no DCCMR.....	80
5.3.5.3	Efeitos observados nas soluções após adição da membrana.....	81
5.3.5.4	Identificação dos ácidos carboxílicos gerados no DCCMR – BDD	88
5.3.5.5	Possíveis rotas e mecanismos de degradação do atenolol	92
5.3.5.6	Influência da membrana aniônica HDX200	96
5.3.5.7	Influência da membrana aniônica AMHPP	99
5.3.5.8	Identificação dos ácidos carboxílicos gerados no DCA2MR – BDD	102
5.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	103
6	CONCLUSÕES	105
	REFERÊNCIAS	107

1 INTRODUÇÃO

A presença no meio ambiente de certos compostos químicos vem despertando preocupação, principalmente pela falta de informação científica sobre os reais danos provocados ao longo do tempo [1]. Com isso, aumenta o número de estudos que relatam a presença dos contaminantes de preocupação emergente (CPE) no ambiente, principalmente em águas superficiais. As substâncias encontradas em praticamente todo o mundo são de grande variedade de produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais, hormônios, pesticidas, retardantes de chama e outros produtos químicos comerciais ou industriais[2,3].

Apesar de serem encontrados em baixas concentrações nas águas superficiais, a preocupação é cada vez maior devido às evidências, de que, na sua maioria, esses contaminantes desenvolvem efeitos prejudiciais ao meio ambiente e para saúde humana. Estudos vinculam a presença de CPE com a resistência bacteriana a medicações [4], desregulação endócrina [5], alterações nos ciclos hormonais [6], câncer [7] entre outros efeitos deletérios. Além disso, por algumas vezes serem produtos persistentes no ambiente e acumularem em tecidos dos seres vivos, terão ação nos ecossistemas e cadeia alimentar por longos períodos.

No caso específico dos ingredientes farmacêuticos ativos (IFA), esses são talvez os CPE mais estudados, porque representam um alto nível de consumo. Em função disso, a descarga desse tipo de contaminante no ambiente é proporcionalmente grande em relação a outros produtos. Entre os IFA, podemos destacar os betabloqueadores, a principal classe farmacêutica empregada no controle e tratamento de hipertensão, com destaque para o atenolol (ATN) [8]. O medicamento foi um dos mais consumido nos últimos anos no Brasil, além de ser contemplado em programas sociais de custeio de remédios e estar presente em águas superficiais em vários países do mundo [3]. O ATN tem uma taxa de absorção de aproximadamente 50%, o restante é excretado pelo corpo sem alterações moleculares na estrutura [9]. A presença de ATN e seus subprodutos em ambientes naturais pode provocar danos diversos aos organismos, além de reagir com outros compostos em solução e formar estruturas mais tóxicas [10].

Após consumidos ou descartados de maneira inadequada, os IFA acabam na rede coletora de esgoto e posteriormente nas estações de tratamento [11]. Para evitar o detrimento ambiental é importante intervir nas estações de tratamento de esgoto, a fim de impossibilitar que estas substâncias atinjam os mananciais hídricos. Os sistemas de

tratamento convencionais são projetados para remoção de sólidos, matéria orgânica biodegradável e nutrientes. Por isso os CPE são pouco atingidos pelos tratamentos convencionais [12]. Em alguns casos a degradação é muito baixa ou apenas trocam de fase, ficando adsorvidos no lodo. Devido ao fenômeno de dessorção, em determinados períodos, uma estação de tratamento de esgoto pode liberar para o meio ambiente uma carga maior de CPE do que a que está sendo aportada [13]. Nesse ponto de vista, se faz necessário investigar tecnologias avançadas de tratamento que sejam capazes de tratar inclusive os CPE.

Dentre os processos oxidativos avançados (POA) destaca-se a oxidação eletroquímica avançada (OEA), a qual é bastante investigada por demonstrar condição de degradar ou até mesmo mineralizar estruturas moleculares quimicamente resistentes. Nesse sentido, empregam-se distintos materiais de ânodo, como o diamante dopado com boro (DDB) e ânodos dimensionamento estáveis (ADE[®]), os quais podem proporcionar a oxidação direta e/ou mediada [14,15].

Os sistemas de OEA são comumente aplicados porque apresentam baixo consumo energético, são sistemas compactos, facilmente escalonáveis, automatizáveis, além de promover a geração eletroquímica *in situ* de agentes oxidantes a partir da água e/ou a partir de íons em solução, como o radical hidroxila (HO^\bullet), sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) e cloro (Cl^\bullet) [16]. Os CPE, ao reagir com os radicais e oxidantes eletrogerados, podem ser completamente mineralizados a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos [17].

No entanto, as condições operacionais, como, por exemplo, a densidade de corrente aplicada, concentração e tipo de eletrólito de suporte, material de eletrodo, presença de membrana, dentre outras, podem interferir nos mecanismos de oxidação dos compostos orgânicos, na degradação, na mineralização, na eficiência de corrente e no consumo energético. Assim, para sua aplicação e contínuo desenvolvimento, torna-se necessário investigar tais condições para sua aplicabilidade em escala industrial [18].

2 OBJETIVOS

Avaliar a oxidação do fármaco atenolol (ATN) pelo processo de oxidação eletroquímica avançada (OEA) em distintas condições de operação.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar por voltametria os materiais de ânodo:
 - O ADE[®] em relação à eletroatividade;
 - O Nb/DDB₂₅₀₀ quanto à qualidade do filme de diamante;
 - A eletrogeração de agentes oxidantes sobre o Nb/DDB₂₅₀₀;
 - O mecanismo de oxidação do ATN no sistema contendo o Nb/DDB₂₅₀₀;
- Determinar o coeficiente de transporte de massa e analisar dimensionalmente o sistema eletroquímico;
- Investigar a influência da concentração de sulfato de sódio e de diferentes densidades de corrente aplicadas na degradação e mineralização do ATN;
- Analisar os efeitos da adição de membranas catiônica Nafion[®]117 e aniônicas, HDX200 e AMHPP, por meio da degradação e mineralização do ATN.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo abordará de forma direta os temas que embasam o trabalho em questão, apresentando resumidamente as problemáticas ambientais que motivam o estudo, bem como o processo de OEA e os mecanismos de oxidação que fundamentam teoricamente os estudos praticados.

3.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

O crescimento populacional, aliado ao aumento no consumo de produtos industrializados, resulta na degradação do meio ambiente. Atualmente a maioria dos processos produtivos depende de substâncias químicas complexas, desenvolvidas com a finalidade de suprir as demandas impostas pela sociedade. As características físico-químicas destas substâncias muitas vezes resultam em moléculas nocivas, que passam a ser potenciais contaminantes ambientais, provocando emergente preocupação, principalmente pela natureza da contaminação e por serem pouco compreendidas em relação aos possíveis impactos [19].

Instituições de proteção ambiental e qualidade da água alertam para a presença de numerosas substâncias químicas em ambientes naturais. Conforme a *Safe Drinking Water Foundation* (SDWF) [20], existem dezenas de milhares de substâncias químicas que os cientistas estão continuamente pesquisando para tentar entender os efeitos sob o meio ambiente. Esses compostos são denominados contaminantes de preocupação emergente (CPE), por apresentarem potencial ameaça aos ecossistemas ambientais, à saúde humana e à segurança. Na sua maioria são moléculas orgânicas de origem sintética, podendo contaminar ar, solo e água, sendo a água o ambiente onde se acumulam e despertam maior preocupação [21].

Segundo a *Water Quality Association* (WQA) [22], os CPE são identificados como substâncias químicas que não haviam sido detectadas no passado e repentinamente são encontradas. Além disso, os riscos à saúde humana e ao meio ambiente ainda não são totalmente compreendidos. A *United States Environmental Protection Agency* (EPA) [23] define os CPE como novos produtos químicos sem normas regulatórias e que o impacto sobre o meio ambiente e na saúde humana são pouco claros.

De acordo com a *Rede de Laboratórios de Referência, Centros de Pesquisa e Organizações Relacionadas para Monitorar Substâncias Ambientais Emergentes*

(NORMAN) [24], os CPE podem ser definidos como substâncias que são detectadas no ambiente, mas que atualmente não estão inseridos em programas rotineiros de monitoramento ambiental, porém no futuro poderão ser incluídos na legislação devido aos seus efeitos adversos e/ou persistência. Além disso, os CPE constituem um grupo variado de substâncias, incluindo fármacos e seus metabólitos, produtos de cuidados pessoais, drogas, esteroides e hormônios, surfactantes, compostos perfluorados, retardantes de chama, agrotóxicos, aditivos e agentes industriais, adoçantes artificiais, aditivos de gasolina.

As atividades humanas são as principais fontes de CPE, oriundos de efluentes industriais, esgoto doméstico, escoamento pluvial de grandes cidades, entre outros. Águas residuárias, na sua maioria, contém CPE, mesmo após o tratamento, visto que os sistemas convencionais não são capazes de remover por completo tais moléculas. Neste contexto, novas técnicas vêm sendo aprimoradas para diminuir ou remover estes tipos de contaminantes, que podem ser móveis e persistentes no solo, ar e água. O aporte constante destas substâncias em mananciais hídricos eleva o nível de concentração, provocando em alguns casos toxicidade aguda e crônica, até mesmo em baixas concentrações, com efeitos sobre os organismos vivos [25].

A presença de metais tóxicos, hidrocarbonetos, sólidos suspensos, bactérias e nutrientes na água é descrita há várias décadas e seu impacto na saúde humana e no ambiente são conhecidos, com métodos eficazes de tratamento, estando estes compostos sujeitos à regulação e controle. No entanto, a ocorrência e os efeitos dos produtos farmacêuticos, retardantes de chama, surfactantes, plastificantes, pesticidas, entre outros CPE, sobre o meio ambiente, muitas vezes não são totalmente descritos pela ciência [26].

Uma vez no meio ambiente, os CPE estão sujeitos a processos de transformações bióticas e abióticas, responsáveis pela sua alteração e eliminação de acordo com a característica da molécula, persistência, transporte e destinação final. Transformações ocorridas no ambiente produzem compostos, que, de certa forma, podem ter comportamento diferente dos compostos de origem, inclusive com maior toxicidade. Estas variações são geralmente produtos de reações químicas como fotodegradação, oxidação, hidrólise, conjugação, clivagem, alquilação, decaimento, entre outras [2].

Dentre os CPE, destacam-se os fármacos, principalmente por serem produtos largamente consumidos e terem efeito direto sobre seres vivos, sem passarem por transformações ambientais, pois foram desenvolvidos com a finalidade de interagir com

organismos vivos. Além disso, também atuam de forma indireta, principalmente por meio dos seus metabólitos e produtos de degradação. De fato, os produtos farmacêuticos representam a classe mais estudada de compostos da lista de observação da União Europeia devido à alta detecção no ambiente [27]. Os princípios ativos de vários medicamentos são detectados atualmente, em ambientes aquáticos, ao redor de todo o mundo [3].

3.2 INGREDIENTES FARMACÊUTICOS ATIVOS

A utilização, e conseqüente presença no ambiente, de produtos farmacêuticos, aumenta com o passar dos anos devido a inúmeras razões: (i) incremento na variedade de tratamentos médicos disponíveis; (ii) maior disponibilidade de medicamentos em todo o mundo; (iii) acessibilidade a medicamentos; (iv) crescimento da população; (v) envelhecimento da população e (vi) mudanças nas condutas de tratamentos[28]. Na Figura 1, segundo a *Organização Mundial da Saúde* (OMS), observa-se o aumento do consumo de medicamentos em países de renda média alta, caso do Brasil, em ambientes não hospitalares com relação ao ano 2000. Apesar da defasagem dos dados da própria OMS, observa-se uma tendência acentuada no consumo de medicamentos nos anos que não estão contemplados na Fig. 1 [29]. Principalmente devido ao alto consumo, os ingredientes farmacêuticos ativos (IFA) são detectados na maioria dos ambientes aquáticos, em sedimentos, lodos, bem como em água potável [10 - 11].

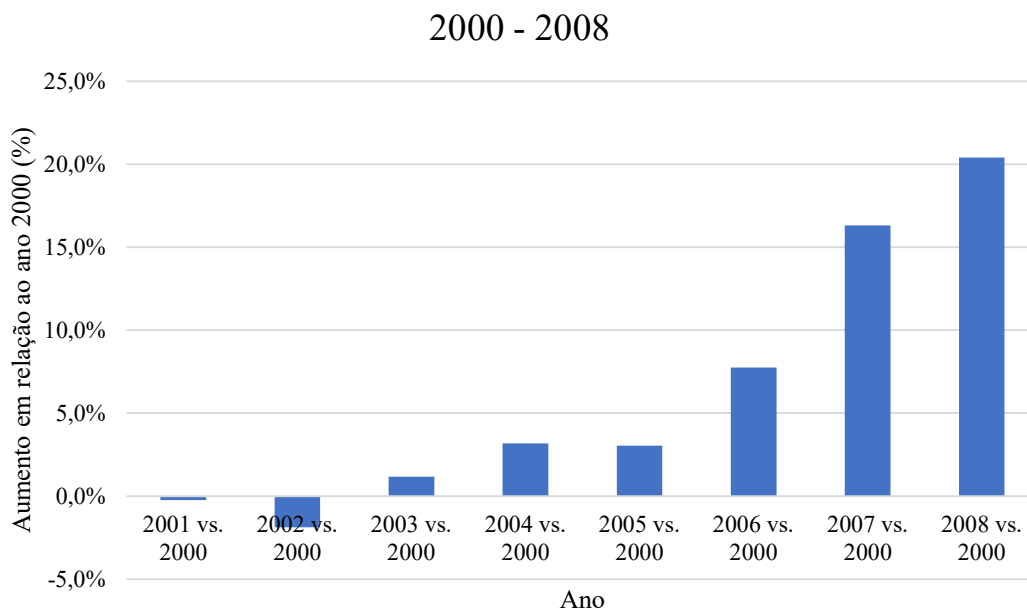


Figura 1 – Aumento no consumo de medicamentos em países de renda média alta, em ambientes não hospitalares entre os anos de 2000 a 2008 [29].

A principal fonte de IFA que atinge o ambiente aquático está atrelada à atividade humana, por meio do descarte incorreto, uso de produtos fármacos em domicílios, hospitais e no efluente da indústria farmacêutica. O aporte das substâncias para o meio ambiente ocorre com a descarga contínua em estações de tratamento de águas residuárias, as quais não são capazes de remover ou degradar por completo as estruturas químicas. Com isso, são descarregadas nos corpos receptores, na própria forma do IFA ou de seus subprodutos e metabólitos [32].

Os IFA representam o princípio ativo do medicamento na íntegra, seus possíveis metabólitos e produtos de degradação ambiental que são capazes de interagir de alguma forma com o ambiente [33]. Em muitos casos os IFA significam riscos ambientais por terem características toxicológicas em relação às bactérias [34] e algas [35], além de serem encontrados nos tecidos corpóreos de peixes [36], alterando órgãos importantes como o fígado [37] e provocarem alterações diversas no ciclo reprodutivo [38].

Muitas classes distintas de IFA são utilizadas para os mais variados tipos de tratamentos, ocasionando inúmeros compostos químicos, metabólitos e produtos de degradação descarregados nos ambientes aquáticos. Dentre todas as classes farmacológicas, uma das que mais desperta a preocupação são os antibióticos, pelo seu conhecido efeito sobre as bactérias e potencial aumento da resistência microbiana às drogas já existentes [39]. Apesar da relevância dos agentes antibióticos em água

residuárias, existem outras drogas consumidas em quantidades muitas vezes maiores que os próprios antibióticos e com efeitos ambientais totalmente desconhecidos.

As classes farmacológicas são muito vastas, sendo apenas algumas delas alvo de estudos com a finalidade de avaliar os danos aos ecossistemas. Os grupos de fármacos mais comumente avaliados perante questões ambientais, além dos antibióticos, são os anti-inflamatórios, antialérgicos, anti-hipertensivos, analgésicos, antidepressivos e hormônios [40].

A classe farmacológica dos anti-hipertensivos corresponde a uma grande variedade de compostos, os quais são empregados no uso contínuo para o tratamento de doenças ou pontualmente em eventos críticos. Esses medicamentos vêm sendo encontrados em águas residuárias e mananciais, com maior frequência e em elevadas concentrações em relação a outros fármacos estudados. Trabalhos comprovam a toxicidade destes medicamentos e de seus produtos de degradação para seres humanos, e principalmente, para a vida aquática [23-24].

3.2.1 Anti-hipertensivos betabloqueadores

Os anti-hipertensivos betabloqueadores são uma classe farmacológica muito empregada para o tratamento e controle de enfermidades do sistema cardiovascular. As drogas químicas anti-hipertensivas mais usadas são bloqueadoras dos canais de cálcio, diuréticos tiazídicos, inibidores da enzima conversora da angiotensina, antagonistas dos receptores da angiotensina II e betabloqueadores. Todos estes princípios ativos atuam nos tecidos humanos de forma seletiva, com a finalidade de reduzir a pressão sanguínea nos vasos [43].

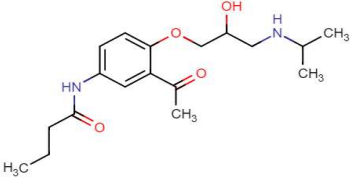
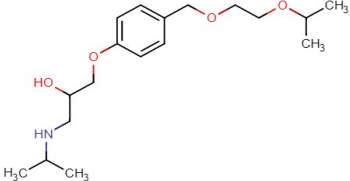
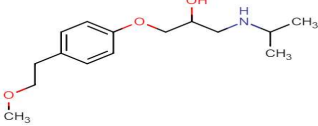
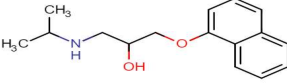
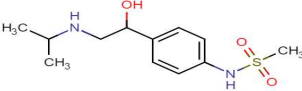
Dentre os princípios ativos disponíveis, os principais medicamentos utilizados atualmente para o controle da hipertensão são os betabloqueadores. Estes apresentam como principais vantagens a possibilidade de associação com outros anti-hipertensivos, efeitos clínicos claramente conhecidos, facilmente ministrados via oral e demonstram elevada eficácia nos casos clínicos nos quais são empregados [44].

Os betabloqueadores são uma classe funcional de medicamentos utilizados na cardiologia clínica para tratar a hipertensão arterial sistêmica, cardiopatia isquêmica, insuficiência cardíaca, aneurismas e dissecações de aorta e determinadas arritmias

cardíacas. Também são amplamente empregados na neurologia no tratamento de cefaleias e na gastroenterologia em pacientes com hipertensão portal [44].

Atualmente são reconhecidos e autorizado o uso no tratamento de hipertensão 14 tipos diferentes de betabloqueadores. Apesar da variedade, a estrutura molecular sempre apresenta os mesmos grupos funcionais (ligantes dos sítios ativos do sistema β) ligados a um ou mais anéis aromáticos em suas moléculas, variando basicamente as funções orgânicas ligantes que complementam a molécula, conforme mostrado na Tab. 1. As distintas estruturas que se ligam conferem diferenças farmacocinéticas, além de distintos efeitos no meio ambiente [44].

Tabela 1 – Nome e a estrutura molecular de alguns betabloqueadores utilizados no tratamento de hipertensão.

Nome comercial	Estrutura molecular
Acebutolol	
Bisoprolol	
Metoprolol	
Propranolol	
Sotalol	

Os principais efeitos no ambiente provocados pela presença de betabloqueadores são na sua maioria sob aos organismos aquáticos, em todos os níveis tróficos, podendo sofrer efeitos deletérios diversos [45]. Além do mais, no ambiente aquático apresentam a capacidade de reagir com outros compostos, ou até mesmo sofrer interações químicas e

físicas com agentes ambientais e acentuar os efeitos tóxicos[42]. Dentre os betabloqueadores pode-se destacar o atenolol (ATN).

3.2.2 Atenolol

O ATN é largamente empregado em tratamentos continuados, além de ser contemplado em programas sociais de disponibilização de medicamentos para a população no Brasil [46]. Ademais, foi o fármaco mais vendido no Brasil no ano de 2013 [47], e conseqüentemente, o que se encontrou com maior frequência e maior concentração em campanhas de monitoramento de qualidade de água do Arroio Dilúvio em Porto Alegre/RS em 2012. Além disso, foi detectado em sete campanhas de monitoramento nos rios Gravataí e dos Sinos entre os anos de 2016 e 2018 [48]. Entorno de 50% da dose oral do medicamento é excretada sem alterações moleculares em até 40 h após ser ministrado [9]. Na Europa, em estudos publicados desde o ano de 2012, a concentração média de ATN apresentada foi de aproximadamente 4 µg/L [8].

A preocupação com a presença ambiental do ATN vem crescendo, sendo alvo de aproximadamente 10 artigos científicos de monitoramento de CPE desde o ano de 2012 [8]. Entre 1998 e 2015 o ATN foi objeto de estudos de 14 artigos científicos que apontavam sua presença no meio ambiente, sendo o mais estudado dentre os demais anti-hipertensivos [47]. Além disso, dentre os betabloqueadores, o ATN é o composto com maior nível de toxicidade para animais aquáticos e humanos [49]. Contudo, é necessário buscar métodos de tratamento para evitar o aporte destas substâncias aos mananciais hídricos, com a finalidade de diminuir ou evitar impactos ambientais. A fórmula molecular do ATN em equilíbrio de cargas é mostrada na Fig. 2a.

A molécula do ATN, com seus determinados grupos funcionais e características específicas, apresenta um aspecto interessante, propensão de ionizar-se em determinadas condições, principalmente em relação ao pH do meio ao qual o composto está submetido. A estrutura molecular do ATN se ioniza em pH abaixo de 9,67 (pH isoelétrico), permanecendo majoritariamente de forma positiva (ATN⁺) (Fig. 2b), assumindo carga catiônica [50]. Além disso, outros autores sugerem que em pH menor do que 3,2 o ATN pode até adquirir carga (ATN²⁺) [51]. Com isso, a molécula orgânica tende a se comportar como um íon, ou seja, interagindo com campo elétrico externo.

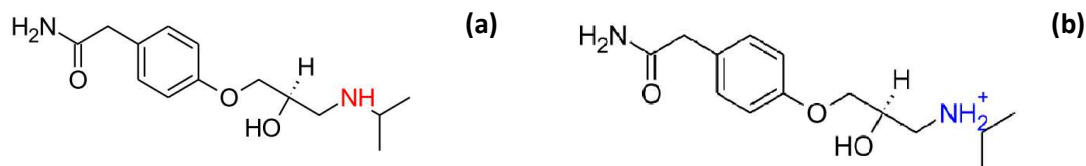


Figura 2 – Estrutura molecular do atenolol em equilíbrio de cargas **(a)** e carregada positivamente **(b)** [52].

3.3 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO

A contaminação da água por matéria orgânica e nutrientes já é totalmente descrita pela literatura, e processos convencionais de tratamento são aplicados para a remoção e degradação destes contaminantes. O sistema convencional constitui-se de diferentes processos biológicos, físicos, químicos ou combinados, sendo geralmente sequenciados em processos primários, secundários e as vezes terciários. As tecnologias aplicadas para remoção ou degradação de matéria orgânica incluem sistemas biológicos aeróbicos ou anaeróbicos, lodo ativado, biorreatores com e sem membrana, reatores de biofilme de leito móvel, fixo, entre outros [53].

Em contrapartida, a principal limitação dos sistemas convencionais de tratamento, por serem na sua maioria dependentes de meios biológicos, está associada a estes serem fortemente afetados por fatores operacionais e características do efluente. Aspectos das águas residuárias e do método de tratamento como demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), volume e geometria dos reatores, vazão de entrada, tempo de residência, quantidade de sólidos suspensos [54], pH, temperatura [49], entre outros, provocam alterações na eficiência. Devido aos motivos descritos acima e também pela complexidade das estruturas moleculares dos CPE, e muitas vezes toxicidade ao organismos empregados no tratamento, a remoção destas estruturas orgânicas tende a oscilar, variando entre a quase total degradação para alguns contaminantes e nenhum efeito sobre outros [34-35].

As concentrações de ATN em esgoto doméstico variam bastante, conforme um estudo realizado na Índia por Subedi et al., 2017 [57]. A concentração de ATN foi avaliada na entrada, saída e no lodo de duas estações de tratamento de esgotos domésticos. Em um dos casos, no efluente de entrada havia 2,9 µg/L, sendo que o efluente tratado permaneceu com 1,5 µg/L e no lodo havia 49 ng/g. No segundo caso, a entrada continha 1,4 µg/L de ATNe após o tratamento diminuiu para 0,59 µg/L, com 13 ng/g tendo sido

detectado no lodo. Além de as concentrações variarem, em semelhantes condições, boa parte do ATN não é degradado pelas estações convencionais de tratamento de efluente, permanecendo no esgoto e posteriormente lançado ao meio ambiente.

Estudos realizados por Ben et al. [58] mostram a presença de ATN após o processo de tratamento convencional em 8 das 14 estações investigadas. No mesmo trabalho verificou-se que a porcentagem de remoção do ATN, em algumas unidades avaliadas, obteve uma eficiência de remoção média de 85,7%. Entretanto, amostras de saída das estações ainda continham 515 ng/L. Além disso, em alguns estudos se detectou o ATN no lodo de decantação, indicando que o contaminante trocou de fase, permanecendo adsorvido junto aos flocos do lodo. Apesar disso, a oxidação de CPE por microorganismos pode levar à geração de compostos ainda mais tóxicos, inclusive com níveis de toxicidade superior ao próprio composto predecessor [59].

Neste ponto de vista, o déficit de conhecimento sobre os reais impactos ambientais a longo prazo dos CPE, aliado com a ineficiência de degradação e a falta de inocuidade dos produtos de degradação em sistemas convencionais, faz ascender o desenvolvimento de processos eficazes. Neste contexto, a implementação de processos de oxidação avançada (POA) está sendo estudada. Esses podem ser consorciados com processos biológicos, agregados ao tratamento na etapa terciária ou antes da descarga no meio ambiente, do mesmo modo que aplicados para o tratamento de concentrados de processos de separação por membranas. Tais tecnologias têm surgido como uma prática para a mineralização total desses contaminantes, ou para a transformação em compostos biodegradáveis e não tóxicos [60].

Devido à aplicabilidade e à necessidade de avaliar as relações entre os processos, condições operacionais e interação com os diferentes tipos de CPE, muitos estudos são realizados para avaliar a aplicabilidade no tratamento de água potável [61,62], água residuária e efluentes [38, 40-42]. Além das aplicações variadas, distintos tipos de POA são investigados, pois existem diferentes maneiras para promover o HO[•]. Alguns métodos possuem desvantagens em relação a outros, como a manutenção de pH e a adição de reagentes químicos (sais de ferro e peróxido de hidrogênio), como no caso dos métodos de reação de Fenton (Fenton, Foto-Fenton, Eletro-Fenton, Fotoeletro-Fenton e etc) [65].

Em contrapartida, muitos estudos são realizados para avaliar a aplicação da oxidação eletroquímica avançada (OEA) [66–71] devido a sua facilidade de aplicação e

operação, baixo consumo energético e geração eletroquímica de agentes oxidantes a partir da água (HO^\bullet) e de íons em solução (íons persulfato, hipoclorito, cloro livre, etc.) [72,73].

3.4 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA

A OEA é uma técnica que compreende uma célula eletroquímica, com um ou mais pares de eletrodos. Os eletrodos são polarizados, promovendo reação de oxidação (ânodo) e redução (cátodo) nas suas interfaces. Neste processo é necessário empregar materiais especiais como ânodo, os quais possuem propriedades que permitem atingir potenciais elevados para a reação de evolução de oxigênio (REO), e, com isso, proporcionar a geração eletroquímica de HO^\bullet [74].

Os mecanismos de interação entre o contaminante e o processo de OEA podem ocorrer basicamente de duas formas, por meio da oxidação direta e/ou indireta. A oxidação direta consiste na troca direta de elétrons entre o contaminante e a superfície do eletrodo, na qual a molécula do contaminante perde elétrons para o ânodo, oxidando-se. Na oxidação indireta, o contaminante é atacado pelos radicais e espécies oxidantes eletrogeradas na superfície do eletrodo. O principalmente radical envolvido neste processo é o HO^\bullet , proveniente da oxidação da molécula de água na superfície do ânodo (M) (Eq. 1). Paralelamente também ocorre a produção de espécies reativas de oxigênio, oxidantes químicos como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Eq. 2) e ozônio (O_3) (Eq. 3). Além disso, outros oxidantes podem ser produzidos eletroquimicamente a partir de íons existentes em solução. Por exemplo, na presença de sulfato (SO_4^{2-}) pode ser gerado o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) e o íon persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) [16], em meios contendo cloreto (Cl^-) é possível gerar radicais cloreto (Cl^\bullet) ou outros oxidantes baseados em cloro, como o hipoclorito (OCl^-) [75]. O esquema que demonstra a oxidação direta e mediada (indireta) é mostrado por meio da Fig. 3.



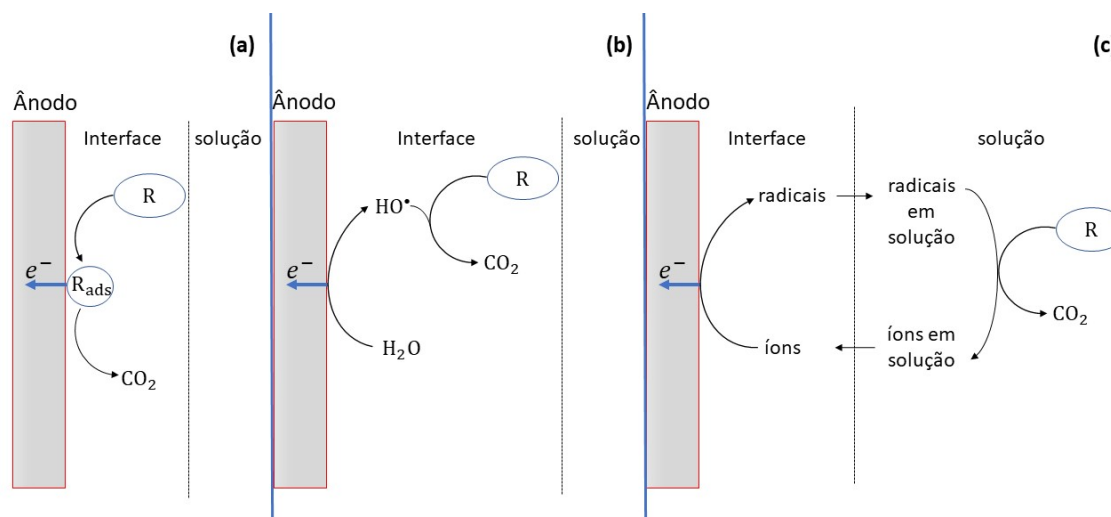
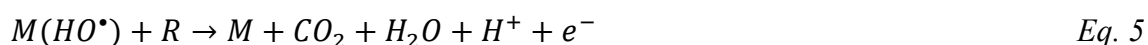


Figura 3 - Processos de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (R). oxidação direta **(a)**; oxidação mediada por radicais hidroxila **(b)**; e oxidação mediada por íons existentes na solução **(c)**. Adaptado de Comninellis et al [76].

Devido a existência de distintas espécies oxidantes ativas em um sistema de OEA, a oxidação indireta de contaminantes orgânicos é conduzida basicamente por dois mecanismos: conversão e combustão [77]. Na conversão eletroquímica o contaminante orgânico (R) é transformado seletivamente em compostos intermediários de reação, geralmente em ácidos orgânicos que são passíveis de biodegradação, por meio da ação do oxigênio ativo quimicamente adsorvido (Eq. 4). Na combustão eletroquímica, os contaminantes orgânicos são completamente oxidados, conduzindo à mineralização, ou seja, formação de H_2O , CO_2 e íons inorgânicos pela interação com o radical HO^\bullet (Eq. 5).



Os parâmetros operacionais interferem nas reações e mecanismos propostos pela OEA [78]. Além disso, a reação entre o contaminante orgânico e o HO^\bullet (Eq. 5) concorre com a reação paralela de evolução de oxigênio (REO). Deste modo, a atividade dos radicais hidroxila está fortemente vinculada à sua interação com o material do ânodo M [79].

3.4.1 Parâmetros operacionais

Os parâmetros operacionais podem interferir nos processos de OEA, em relação à remoção de contaminantes orgânicos. Um dos parâmetros mais importantes é a densidade

de corrente aplicada (i_{apl}). Estudos relataram que o aumento na i_{apl} implica em um incremento na eficiência de remoção de contaminantes, principalmente pela maior produção de radicais e espécies oxidantes ativas [80–83]. No entanto, uma i_{apl} muito alta reduz a eficiência de remoção, com o nível “muito alto” dependendo da água/efluente e suas características. A diminuição está atrelada, basicamente, à maior competição entre reações paralelas, como, evolução de oxigênio e geração de radicais HO^\bullet , juntamente com o desperdício de HO^\bullet em reações parasitas não oxidantes [84].

Outra condição operacional bastante importante é o tipo de eletrólito de suporte. O sulfato de sódio (Na_2SO_4) e cloreto de sódio ($NaCl$) são os eletrólitos de suporte comumente empregados nos processos de OEA [85]. A principal função do eletrólito é aumentar a força iônica da solução, no entanto, os íons do eletrólito contribuem nas reações de oxidação por meio da geração de espécies ativas [86]. A presença de íons SO_4^{2-} proporciona a geração de $SO_4^{\bullet-}$, que possuem um apreciável potencial de oxidação. No entanto, para serem gerados diretamente, requerem, principalmente, eletrodos com alto potencial de oxidação (não ativos). Os íons Cl^- produzem oxidantes como o OCl^- e Cl^\bullet , podendo ser gerados sobre eletrodos ativos. Porém, em alguns casos, pode haver a geração de organoclorados como subprodutos de degradação [85,87]. A principal vantagem de contar com este tipo de oxidante é seu maior tempo de meia vida e ação no seio da solução [16].

Além do tipo de eletrólito, a concentração dos mesmos influencia as reações de oxidação, dependendo de parâmetros e características da solução. Casos com baixas concentrações de eletrólito tendem a demandar mais energia, devido à menor força iônica do meio. Por outro lado, as reações de oxidação dos compostos orgânicos podem ser mais efetivas, já que ocorre menor desperdício de corrente elétrica para oxidação dos íons [88,89]. Em meios reacionais com incremento na concentração de íons o processo de OEA pode ser prejudicado, especialmente pelo sequestro de radicais HO^\bullet e reações paralelas (parasitas) [90–92].

A concentração de contaminantes também pode influenciar o processo. Conforme demais parâmetros operacionais, normalmente a oxidação dos contaminantes tende a ser proporcional à sua concentração [92]. Embora, em alguns estudos o incremento na concentração do contaminante resultou na diminuição da eficiência de degradação ou demandou um tempo de tratamento mais longo [93–95]. Além disso, a vazão de operação

tem influência nos processos, sobretudo em relação ao transporte de massa. Vazões mais elevadas tendem a incrementar o transporte de massa e beneficiar as relações de oxidação, mas fluxos muito intensos reduzem o tempo de residência da solução, o que pode desfavorecer algumas reações de degradação [96]. O pH do sistema também pode afetar as reações, além da presença de matéria orgânica, temperatura, tipo de contaminante, entre outros [86,92].

3.4.2 Materiais de eletrodo

De forma geral, quanto mais fraca a interação entre a superfície do eletrodo (M) e HO^\bullet (sistema $\text{M}(\text{HO}^\bullet)$), menor é a atividade eletroquímica para reação de evolução de oxigênio, e conseqüentemente maior é a atividade eletroquímica do eletrodo para oxidação de contaminantes orgânicos [74,77,97]. Com isso, a janela de potencial de oxidação de um ânodo está diretamente relacionada com o potencial para a evolução de oxigênio e com a entalpia de adsorção dos radicais hidroxila. Por exemplo, para o material de ânodo como o DDB, quanto menor a entalpia de adsorção do HO^\bullet (Tab. 2), mais alto é o potencial de evolução de oxigênio e maior será seu poder de oxidação (material não ativo para a REO).

O ânodo dimensionalmente estável (ADE^\circledast) constituído por $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ é caracterizado por uma interação muito forte entre o eletrodo e o radical hidroxila, resultando em uma elevada atividade para evolução de oxigênio e a uma baixa reatividade química para oxidação de contaminantes orgânicos (material ativo para a REO) [98].

Tabela 2. Comparação entre os tipos de materiais de ânodo em relação ao poder de oxidação e à entalpia de adsorção do HO^\bullet [99].

Eletrodo	Entalpia de adsorção do $\text{M} - \text{HO}^\bullet$	Poder de oxidação do ânodo
$\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$	↑	↓
$\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$		
Ti/Pt		
Ti/ PbO_2		
$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$		
DDB		

Ânodos dimensionalmente estáveis (ADE[®]) são eletrodos revestidos de óxidos metálicos ou de óxidos metálicos mistos, depositados sobre um substrato de titânio. Inicialmente desenvolvidos e patenteados nos anos 1960 por Henri Beer [100], representaram um grande avanço em relação aos materiais de ânodo convencionais utilizados na época. Posteriormente foram disseminados na indústria por Vittorio e Oronzio De Nora [101]. Estes materiais apresentam qualidades como estabilidade mecânica e química de suas matrizes [102], no entanto, o substrato, e principalmente os metais empregados na forma de óxidos, correm risco de escassez mundial, sendo considerados metais críticos [103].

O emprego de ânodos revestidos com RuO₂ e TiO₂ representou um grande avanço na indústria, principalmente nos processos envolvendo cloro, devido a capacidade de favorecer as reações de evolução de cloro [104]. Os ânodos revestidos com IrO₂ são geralmente utilizados para reações de evolução de oxigênio em meio ácido [76], pelo baixo potencial (0,93 V) exigido para atingir REO [104]. Tendo em vista a boa condutividade elétrica, bem como a atividade eletrocatalítica, o RuO₂ foi utilizado como catalisador em muitas reações industriais. A atividade catalítica da superfície do RuO₂ é muito versátil, inclusive em processos industriais em relativa baixa temperatura, economizando energia.

O RuO₂ também apresenta a capacidade de escoar eficientemente os elétrons quando associado ao TiO₂, implementando separação de cargas, elétron / lacuna na interface óxido de metal / semicondutor, desde que agregados em pequenas quantidades, já que em excesso podem atuar como centros de recombinação. Do ponto de vista de aplicabilidade tecnológica, RuO₂ é utilizado como óxido misto (dopante), geralmente associado ao TiO₂, na condição Ti/Ti_(1-x)Ru_xO₂ (0 ≤ x ≤ 1). Deste modo, a quantidade utilizada de TiO₂ está entre 0 e 70%, devido à resistividade do óxido binário RuO₂/TiO₂ ser praticamente inalterada, semelhante à resistividade metálica, e a morfologia do RuO₂/TiO₂ similar ao RuO₂ puro [105].

Devido às vantagens do eletrodo Ti/Ti_{70%}Ru_{30%}O₂ muitos estudos têm sido realizados utilizando eletrodos do tipo ADE[®] visando a degradação de contaminantes orgânicos [106,107,116,117,108–115]. No entanto, materiais do tipo ADE[®] como o Ti / TiO₂(1 - x)RuO₂(x) possuem baixo potencial para a reação de desprendimento de oxigênio, tornando-os um ânodo ativo para a REO, o que limita o poder de oxidação do

eletrodo, realizando a conversão eletroquímica dos contaminantes orgânicos, muitas vezes em compostos mais tóxicos que os precursores [118]. Com isso, estudos comparativos com eletrodos de alto potencial para a REO (eletrodos não ativos, como o DDB), que levam preferencialmente à combustão dos contaminantes orgânicos, ou intermediários menos tóxicos, devem ser realizados.

O DDB demonstra características muito importantes, principalmente para aplicação em processos de OEA, pois apresenta potenciais muito elevados para a eletrólise da água (evolução de oxigênio), proporcionando uma ampla janela eletroquímica em processos de oxidação. Além disso, o material de DDB possui alta estabilidade eletroquímica (sem degradação microestrutural ou morfológica), adsorção molecular fraca, baixa corrente de fundo e boa eletroatividade [119]. Tais características o tornam eficaz para o tratamento de águas, especialmente as contaminadas com CPE [120,121].

O filme de diamante policristalino crescido sobre um suporte sofre interferência nas suas propriedades adsorventes, geração de oxidantes, janela de potencial de acordo com o grau de dopagem, material do suporte, entre outros. O grau de dopante (boro) interfere no tamanho dos cristais, já que à medida que a quantidade de boro em um filme aumenta, a condutividade elétrica aumenta, porém o tamanho dos cristais diminui, o que faz surgir uma porção de fases impuras, compostas por carbono e não diamante [122].

A qualidade do filme de DDB está associada com a sua relação diamante (sp^3) / carbono (sp^2). Conforme for constituído o filme, as porções de diamante conferem menor capacidade para adsorção, porém promovem a geração de radicais HO^\bullet a partir da oxidação da molécula de água. As impurezas possuem alta poder de adsorção, as quais favorecem a geração de espécies oxidantes a partir de íons em solução e oxidação direta do contaminante adsorvido [73]. Além disso, as porções sp^2 compreendem maior hidrofília, favorecendo a formação de espécies HO^\bullet adsorvidas, por conta disso, reduzem o potencial para a REO [122,123]

Outro aspecto singular apresentado pelos eletrodos de DDB é a sua fraca interação com os radicais HO^\bullet , além de produzir grandes quantidades destes radicais, a interação entre o DDB – HO^\bullet é muito fraca e se pode assumir que o HO^\bullet está praticamente livre. Esta característica torna o processo mais eficiente, pois o radical HO^\bullet quase livre incrementa a sua reatividade, o que pode resultar em maior mineralização dos compostos orgânicos [124].

3.4.3 Reatores eletroquímicos operados com membrana

A adição de uma membrana íon-seletiva em reatores eletroquímicos, entre os eletrodos, pode aprimorar as reações de oxidação, pelo fato de evitar a redução catódica de espécies oxidantes geradas sobre o ânodo, bem como de subprodutos. Estudos envolvendo reatores eletroquímicos com o objetivo de degradar moléculas orgânicas, ao mesmo tempo em que empregam membranas, são limitados, praticamente inexistem, ou, quando ocorrem, discutem de modo raso a influência da membrana nos processos e, principalmente, as alterações promovidas no meio pela membrana.

Conforme apresentado por Marselli et al. [124], os autores aplicaram em um reator a membrana Nafion[®]117 para estudar a geração de radicais hidroxila por meio da interação com ácidos carboxílicos e salicílico. No entanto, o trabalho não apresenta as questões de pH, nem de condutividade elétrica da solução, parâmetros que são afetados pela membrana e podem influenciar no sistema. Além do mais, desprezam o possível transporte das moléculas, especialmente o ácido salicílico, que possui espécie catiônica em $\text{pH} \leq 2$ [125]. O estudo não considera a membrana como objeto de estudo, concluem em termos de reação entre as moléculas orgânicas e o radical hidroxila, sem citar a influência da membrana.

Outro estudo, desenvolvido por Ramírez-Pereda et al. [126], avaliou um processo eletroquímico observando apenas a degradação de um corante, em um reator com dois compartimentos separados por uma membrana Nafion[®]117. A proposta do estudo foi um eletro-Fenton no compartimento catódico, com ânodo de sacrifício de malha de aço inoxidável, adicionando-se peróxido de hidrogênio no compartimento anódico e eletrogerando o mesmo no compartimento catódico, com cátodo de fibra de carbono, e adicionando o catalisador sulfato de ferro no respectivo compartimento. O corante foi adicionado em ambos os compartimentos. Trabalharam no modo potencioestático, 1,8 V, controle de pH apenas no compartimento catódico, pH 2.

O estudo mostrou uma degradação média em ambos os compartimentos de 87%, no entanto, faltam informações claras sobre o processo e a influência da membrana. De todo modo, não foi verificada a especiação da molécula do corante e subprodutos em relação ao pH, não avaliaram a mudança de potencial hidrogeniônico ao longo do ensaio, a influência da membrana no meio, a mineralização e nem reportaram informações sobre a degradação da membrana empregada.

Além disso, a natureza da molécula alvo é muito importante, pois quando exposta aos processos que envolvem membranas, em determinada condição de pH, pode haver uma ionização molecular, fazendo com que a molécula ionizada se comporte como um íon, deslocando-se através da membrana pelo mesmo princípio de um processo de eletrodialise (ED). Portanto, dependendo das características molecular e da membrana, pode ocorrer um transporte da molécula ionizada, através da membrana, ao compartimento adjacente, afastando-a das reações anódicas.

3.4.3.1 Membranas de troca iônica

O comportamento das membranas, bem como de suas respectivas camadas de difusão adjacentes, e seus fenômenos de transporte são ditados pelos mesmos princípios eletroquímicos de um sistema eletrodo/eletrólito. Entretanto, as membranas íon seletivas funcionam basicamente como resinas de troca iônica, porém os sítios ativos estão associados a polímeros de ligações cruzadas, que suportam os condutos por onde os íons fluem através da membrana. O interior dos condutos apresenta grupos funcionais carregados positivamente ou negativamente ligados à matriz polimérica, assim, estes condutos caracterizam canais iônicos. A carga dos canais interage com as cargas dos íons, permitindo a passagem das espécies de cargas opostas ou repelindo os íons de mesma carga. O íon ligado à matriz polimérica da membrana (carga fixa) definirá sua seletividade: membranas catiônicas possuem cargas fixas negativas, comumente $-SO_3^-$, e membranas aniônicas apresentam cargas fixas positivas, geralmente $-NR_3^+$ [127].

Uma das membranas catiônicas mais estáveis, resistente às condições severas de trabalho e com superfície homogênea, é a Nafion[®]117, principalmente devido à sua constituição, fluorada com polisulfonas, sendo os grupos de carga fixa $-(CF_2)_n - SO_3^-$. Esta membrana foi desenvolvida principalmente para aplicação em células de combustíveis, apresenta alta permeabilidade a prótons e condutividade [128].

Com relação a membranas aniônicas, a membrana Ionsep-HC-A (no Brasil fornecida pela Hydrodex[®] e chamada de HDX200), é uma membrana com cargas fixas compostas por $-NR_3^+$, suportada em matriz polimérica reforçada com malhas. Ao contrário da Nafion[®]117, a membrana HDX200 possui superfície heterogênea, ou seja, com regiões inertes, que não apresentam condutos de troca iônica (sítios ativos), apenas o polímero de suporte. Com características semelhantes à HDX200, emprega-se também a membrana heterogênea Mega/Ralex[®] AMHPP, que, de acordo com o fabricante,

apresenta maior resistência a meios quimicamente mais agressivos, estável em todas as faixas de pH. As características de cada membrana são apresentadas na Tab. 3.

Tabela 3 – Características das membranas Nafion[®]117, HDX200 e AMHPP [129,130].

Parâmetro	Unidade	Nafion [®] 117 (Dupont [®])	Ionsep–HC–A (HDX200 - Hydrodex [®])	AMHPP (Mega/Ralex [®])
Natureza	-	Catiônica	Aniônica	Aniônica
Matriz	-	polimérica	polimérica	polimérica
Grupo iônico	-	$-SO_3^-$	$-NR_3^+$	$-NR_3^+$
Teor de água	%	≈ 5	30-45	-
Capacidade de troca iônica	mol/kg (seca)	1,7 (HCl)	≥ 1,8 (NaCl)	-
Resistência elétrica	Ω/cm^2	0,09 – 0,12 (0,1 M NaCl)	≤ 20 (0,1 M NaCl)	< 8 (0,5 M NaCl)
Permselectividade	%	-	≥ 89 (0,1/0,2 M KCl)	> 90 (0,5/0,1 M KCl)
Força de ruptura	MPa	≥ 0,5	≥ 0,6	-
Permeabilidade hidráulica	mL/h.cm ²	-	≤ 0,2 (<0,035 MPa)	0 (0,1 MPa)

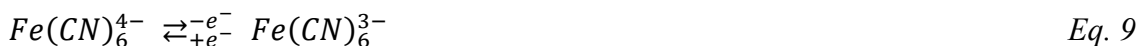
3.5 CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DOS SISTEMAS DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA

Nos processos de OEA é importante conhecer as condições operacionais do sistema para compreender os mecanismos que conduzem às reações de degradação e mineralização. Com isso, pode-se fazer algumas previsões do comportamento de degradação quando as condições experimentais forem conhecidas. Os parâmetros operacionais que mais se destacam, neste sentido, são densidade de corrente aplicada, a vazão de circulação da solução, a área de eletrodo, o número de elétrons trocados, a corrente limite (I_{lim}), o coeficiente de transferência de massa, dentre outras.

Algumas condições experimentais dos processos de OEA, como densidade de corrente aplicada, vazão da solução, área de eletrodo, entre outras, são naturalmente obtidas ao controlar o sistema. Entretanto, a I_{lim} deve ser medida experimentalmente,

com seu valor é possível determinar o coeficiente de transporte de massa do reator, favorecendo a compreensão do sistema em estudo.

Para a determinação da I_{lim} utiliza-se os reagentes químicos ferrocianeto ($Fe(CN)_6^{4-}$)/ferricianeto ($Fe(CN)_6^{3-}$) em solução aquosa básica, contendo como eletrólito de suporte carbonato de sódio (Na_2CO_3) [57, 58]. Os compostos ferrocianeto e ferricianeto reagem por meio da transferência, reversível, de um elétron ($1 e^-$) sobre o eletrodo, ocorrendo a oxidação (ânodo) e redução (cátodo), de acordo com a equação 9:



O método da I_{lim} consiste na manutenção de uma reação química com a máxima velocidade possível, na qual o único limite seja a transferência de massa. Ao atingir o limite da reação, observa-se um platô em um gráfico corrente versus (*vs.*) potencial aplicado. Nessa condição a velocidade do processo eletroquímico (r_1) é cineticamente controlado, dependendo apenas da corrente I (A), do número de elétrons trocados na reação (n) e da constante de Faraday (F , 96500 s A/mol) (Eq. 10).

$$r_1 = \frac{I}{n \cdot F} \quad Eq. 10$$

Quando a I_{lim} é alcançada, identificada pelo platô observado no gráfico corrente versus (*vs.*) potencial, a taxa de transferência r_2 pode ser expressa como uma função do coeficiente de transferência de massa k (m/s), da área superficial do eletrodo A_e (m^2) e das concentrações na superfície do eletrodo (C_{SE} , mol/ m^3) e no seio da solução (C_{SS} , mol/ m^3):

$$r_2 = k \cdot A_e \cdot (C_{SS} - C_{SE}) \quad Eq. 11$$

Na condição limite, o valor da C_{SE} é zero, pois todo o composto está sendo consumido na reação, I representa o valor da I_{lim} determinado a partir do platô observado no gráfico corrente *vs.* potencial (I *vs.* E). Sendo assim, o valor de k pode ser determinado por:

$$k = \frac{I_{lim}}{n \cdot F \cdot A_e \cdot C_{SS}} \quad Eq. 12$$

Com base nos processos de transporte de massa, pode-se modelar a análise dimensional do reator. A definição dos processos de transporte de massa que ocorrem em uma célula eletroquímica são regidos por meio de três números adimensionais, sendo eles o número de *Sherwood* (Sh), o número de *Reynolds* (Re) e o número de *Schmidt* (Sc).

Os números fazem uma relação com a forma do reator e associam o coeficiente de transporte de massa com a difusividade D (m^2/s), o diâmetro equivalente d_h (m), a velocidade do fluido u (m/s) e a viscosidade cinemática do fluido ν (m^2/s).

$$Sh = \frac{k \cdot d_h}{D} \quad \text{Eq. 13}$$

$$Re = \frac{u \cdot d_h}{\nu} \quad \text{Eq. 14}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad \text{Eq. 15}$$

A fim de correlacionar os números é muito importante considerar o formato do reator, e assumir que ele interfere diretamente no fator forma, que é dado pelo número de Lewis (Le), não dimensional.

$$Le = \frac{d_h}{L} \quad \text{Eq. 16}$$

onde L é a altura do reator (m).

De acordo com a expressão abaixo, pode-se aplicar uma solução analítica para o balanço de massa do sistema, conforme a correlação desses grupos.

$$Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \cdot Le^d \quad \text{Eq. 17}$$

Para a determinação dos valores de a, b, c e d pode-se utilizar métodos matemáticos avançados de rearranjo do sistema de equações diferenciais, ou por meio de experimentos. Com isso, o fluxo do sistema é caracterizado e definido de acordo com seu regime de escoamento, dividido em duas condições: fluxo laminar (Eq. 18) e turbulento (Eq. 19) [133–135]:

$$Sh = a \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \cdot Le^{1/2} \text{ para } 58 < Re < 2000 \text{ e } 2850 < Sc < 5140 \quad \text{Eq. 18}$$

$$Sh = a \cdot Re^{2/3} \cdot Sc^{1/3} \cdot Le^{1/4} \text{ para } 2000 < Re < 20000 \text{ e } 2850 < Sc < 5140 \quad \text{Eq. 19}$$

Até este estágio do estudo, é possível analisar dimensionalmente o reator e calcular o coeficiente de transporte de massa. Além disso, com a determinação dos demais dados e conhecimento dos parâmetros operacionais do processo de OEA em estudo (design de célula, modo de operação, corrente aplicada, concentração de contaminante), é possível, em estágios mais avançados, propor modelos que preveem as reações de oxidação dos contaminantes orgânicos estudados.

De todo modo, a concepção de modelos de predição mais simples é feita para processos eletroquímicos diretos. Nestes sistemas, a razão para a geração de radicais HO^\bullet

e elétrons é 1 [76]. Sendo assim, o modelo proposto pode ser aplicado em processos nos quais os principais agentes oxidantes são os HO^\bullet . Além disso, estas espécies têm uma vida útil muito curta, por isso, só estão disponíveis muito próximas à superfície do ânodo, fazendo com que a oxidação dos contaminantes por HO^\bullet também seja controlada pelo transporte de massa.

Em reatores eletroquímicos de compartimento único, constituídos de células tipo filtro-prensa, com eletrodos na forma de placas planas paralela, operados em batelada com recirculação (processos descontínuos), podem ser equiparados ao reator de fluxo em pistão (RFP). Em vista disso, as reações descritas para prever a degradação do contaminante poderão ser associadas a esse tipo de reator.

Posteriormente, pode-se determinar a densidade de corrente limite (i_{lim}) do sistema, por meio de equação matemática e posteriormente comparar com a i_{apl} . Deste modo, dois tipos de comportamentos podem ser considerados, dependendo do valor da i_{lim} . Quando a densidade de corrente limite for maior que a densidade de corrente aplicada ($i_{apl} < i_{lim}$), o processo é controlado pela transferência de cargas, nessa condição, a eficiência de corrente deve ser máxima durante a oxidação, e a redução da concentração do contaminante ao longo do tempo é linear [76]. Em contrapartida, se a densidade de corrente aplicada for maior que a densidade de corrente limite ($i_{apl} > i_{lim}$), o processo será controlado pela transferência de massa. Neste caso, a eficiência de corrente diminui durante a oxidação e a diminuição da concentração com o tempo é exponencial [76]

Com base nas condições descritas acima em relação ao sistema, juntamente com o cálculo do tempo crítico, tempo no qual a i_{apl} é igual a i_{lim} e, após esse período, a i_{apl} é maior do que a i_{lim} , mudando o sistema controlado pela transferência de carga para limitado pela transferência de massa, pode-se aplicar equações para determinar a concentração estimada do contaminante, em qualquer tempo, ao longo do ensaio.

Nos processos de oxidação direta e / ou nos quais os radicais hidroxila são os principais mediadores, ocorre uma boa correlação entre os dados experimentais e a predição [76]. Por outro lado, grandes diferenças entre a degradação de contaminantes orgânicos obtidas experimentalmente e com a predição, por modelos mais simples, podem ser explicadas pelo fato de que o modelo matemático não considera a possibilidade de geração eletroquímica de outros oxidantes (como o persulfato, hipoclorito, cloro e etc.) que podem agir no seio da solução, diminuindo as limitações pelo transporte de massa [76].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi desenvolvido em parceria com a Universidade Politécnica de Valência (UPV), sendo assim, na UPV foram realizados ensaios de caracterização do sistema eletroquímico e testes de OEA. As etapas específicas feitas na UPV, bem como as executadas na UFRGS, estão identificadas na Fig. 6, página 44.

Com a finalidade de alcançar os objetivos propostos, primeiramente, por meio das técnicas de voltametria cíclica (VC) e voltametria de varredura linear (VVL), foram realizadas as caracterizações dos materiais de ânodo empregados no sistema eletroquímico. O Nb/DDB₂₅₀₀ (DDB) foi estudado quanto à qualidade do filme de diamante. Além disso, o DDB e o ADE[®], constituído de Ti/Ti_{70%}Ru_{30%}O₂, foram avaliados quanto à eletrogeração de oxidantes e eletroatividade do ATN (mecanismo de oxidação), conforme apresentado na Fig. 4.

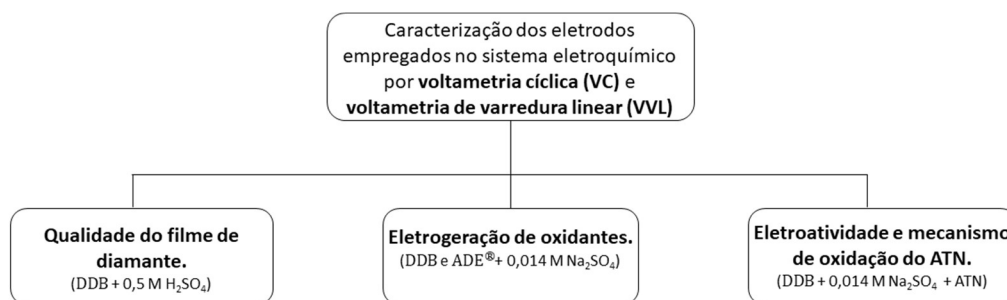


Figura 4 – Atividades desenvolvidas para caracterização por voltametria dos eletrodos empregados no sistema eletroquímico.

Após a caracterização eletroquímica do sistema, realizou-se a determinação das condições hidrodinâmicas e estimativas do coeficiente de transporte de massa (k) do reator eletroquímico de compartimento simples com o eletrodo de DDB, neste trabalho denominado SCR – DDB, conforme mostrado na Fig.5.

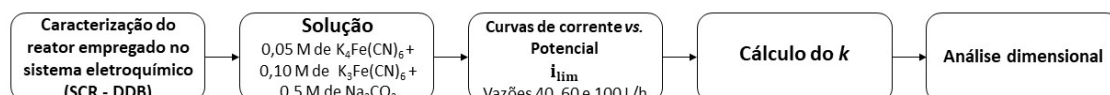


Figura 5 – Sequência de procedimentos adotados para a caracterização hidrodinâmica do reator eletroquímico montado com um eletrodo de DDB (SCR – DDB), em termos de determinação do k e análise dimensional.

Posteriormente, foram realizados os ensaios de OEA. Para os estudos de OEA foram utilizados reatores de compartimento simples (SCR) e de compartimento duplo (DC), com o uso de membranas íon seletivas, os quais são chamados de DCCMR, quando foi utilizada uma membrana catiônica, e DCAMR, quando a membrana empregada era aniônica. Todas as configurações foram avaliadas com o eletrodo Nb/DDB₂₅₀₀ (DDB). Além disso, para fins de comparação de resultados, foi avaliado um ânodo dimensionalmente estável (ADE[®]), constituído de Ti/Ti_{70%}Ru_{30%}O₂ na configuração de reator DCCMR. Para os estudos foram propostas distintas condições operacionais, conforme apresentado detalhadamente na Fig. 6.

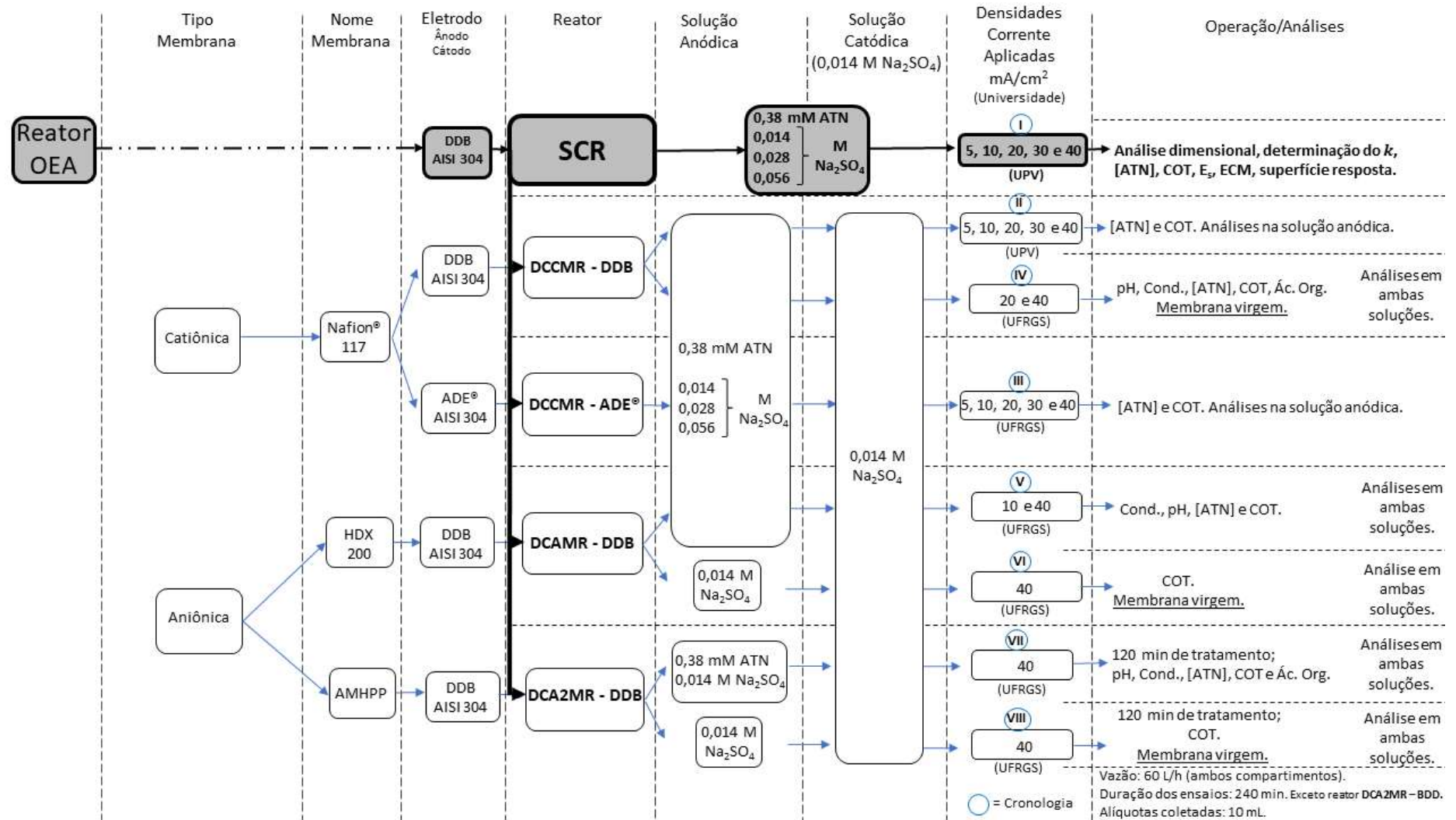


Figura 6 - Resumo esquemático dos ensaios de OEA nas distintas condições operacionais testadas, análises realizadas e demais informações.

4.1 SOLUÇÕES

Na realização das caracterizações e ensaios foram utilizadas soluções, todas elas preparadas com reagentes de pureza analítica e água destilada e/ou deionizada, empregando-se vidrarias adequadas e de acordo com os procedimentos em laboratórios.

4.1.1 Solução mãe de atenolol

Para o preparo das soluções mãe, utilizou-se pílulas e o princípio ativo de ATN, ambos comerciais. A solubilidade máxima, em água a 25 °C, do medicamento é de 13,30 g/L [136]. No caso dos comprimidos, foram macerados, dissolvidos em água destilada e, posteriormente, com o auxílio de bomba a vácuo e papel filtro 2,7 µm, a solução foi filtrada para reter os veículos e excipientes. O princípio ativo foi dissolvido diretamente em água destilada e deionizada, pois não continha excipientes e/ou veículos.

Para cada série de ensaios preparou-se uma solução mãe que continha 2 g/L (7,51 mM) de ATN. A concentração de ATN esperada em cada solução, feita a partir das pílulas, foi confirmada com o auxílio de uma curva de calibração preparada com Atenolol padrão analítico ($\geq 98\%$ *Sigma-Aldrich*[®]).

4.1.2 Solução de trabalho

A solução de trabalho foi preparada diluindo uma alíquota de 50 mL da solução mãe em 1 L de água destilada, resultando em uma concentração final de 100 mg/L, igual a 0,38 mM, de ATN. As concentrações da maioria dos CPE encontrados em ambientes naturais estão na ordem de µ e ng/L, entretanto, em alguns casos, o ATN pode ser detectado na ordem de mg/L, em casos especiais como efluentes da indústria farmacêutica, hospitalares e domésticos, bem como após processos de separações por membranas, no caso dos concentrados. Além disso, a concentração inicial de 0,38 mM de ATN foi escolhida para favorecer as análises físico-químicas das amostras tratadas e a avaliação dos processos de OEA.

Devido à baixa condutividade elétrica da solução de trabalho, seria necessária uma tensão mais elevada para atingir as densidades de correntes desejadas, o que resultaria em um maior consumo de energia. Sendo assim, foram adicionadas concentrações conhecidas de sulfato de sódio para aumentar a condutividade da solução, além de alterar

a formação de espécies oxidantes à base de sulfato. Distintas concentrações de Na_2SO_4 podem interferir nos processos de oxidação, pela possibilidade de eletrogeração de oxidantes à base de sulfato e/ou sequestro de radicais hidroxila, o que foi objeto de estudo do presente trabalho.

Originalmente, o pH de águas residuárias após o tratamento convencional, é neutro ou levemente básico, podendo apresentar variações [137]. Portanto, considerando-se que o processo de OEA seria aplicado após o tratamento convencional, adotou-se como potencial hidrogeniônico inicial uma janela entre 8,5 e 9,5. O ajuste de pH da solução de trabalho inicial foi feito com uma solução de hidróxido de sódio 2 M.

Conforme descrito anteriormente, a solução mãe foi preparada, em alguns ensaios, a partir de comprimidos comerciais, os quais contém veículos e excipientes que podem permanecer dissolvidos, alterando as características químicas da solução. Por isso, a solução de trabalho foi analisada previamente, por meio de análise de UV/Vis e curva de calibração, para garantir a concentração final de 100 mg/L (0,38 mM) de ATN. Além disso, calculou-se o carbono orgânico total teórico e posteriormente comparou-se com o valor obtido por meio de análise, corroborando com a concentração esperada.

Para apresentação das configurações dos reatores a concentração será mostrada em mM, os resultados, sob forma de gráficos e discussões, em mg/L.

4.2 MATERIAIS DE ELETRODO

Como ânodo foram testados dois diferentes materiais, ambos quadrados com dimensões de 10×10 cm. O DDB foi adquirido da Neocoat[®]. De acordo com o fabricante, o filme de diamante foi crescido sobre um suporte de nióbio (Nb) e dopado com uma concentração de boro igual a 2500 mg/kg, sendo a espessura do filme de diamante de $2,5 \pm 0,2$ μm e a relação diamante sp^3/sp^2 carbono de ~ 200 . Já o ADE[®] constituído de $\text{Ti}/\text{Ti}_{70\%}\text{Ru}_{30\%}\text{O}_2$ (ADE[®]), foi adquirido na DeNora[®].

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS EMPREGADOS NO SISTEMA ELETROQUÍMICO POR VOLTAMETRIA

Nesta etapa realizou-se a caracterização dos eletrodos por meio da técnica de VC, envolvendo o estudo qualitativo dos eletrodos em relação à proporção

diamante- / sp^2 -carbono (DDB), bem como à reação para a evolução de oxigênio, à geração eletroquímica de oxidantes, ao comportamento eletroquímico do ATN e ao mecanismo de oxidação do ATN.

O aparato utilizado para as caracterizações eletroquímicas foi um sistema convencional de três eletrodos, composto por um eletrodo de trabalho de DDB com área superficial geométrica de $0,196 \text{ cm}^2$, um contra eletrodo de platina (Pt) e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) saturado com cloreto de potássio (KCl) (Fig. 7a). Para o eletrodo de ADE[®] o sistema foi semelhante, convencional de três eletrodos (Fig. 7b), com área superficial geométrica de $0,72 \text{ cm}^2$ (em função do modelo da célula). Os eletrodos também foram estudados por voltametria de varredura linear (VVL), semelhante a VC, entretanto a análise ocorre apenas o sentido anódico (potenciais crescentes) e somente em uma varredura, sem ciclos.

Os experimentos voltamétricos foram realizados por um potenciostato / galvanostato Autolab modelo PGCTAT 302N, controlado por um computador, entre os potenciais de 0 a 3 V *vs.* Ag/AgCl, no caso do DDB, e de 0 a 2 V *vs.* Ag/AgCl para o ADE[®], ambos iniciando e terminando em 0 V e com velocidade de varredura de 10 mV/s.

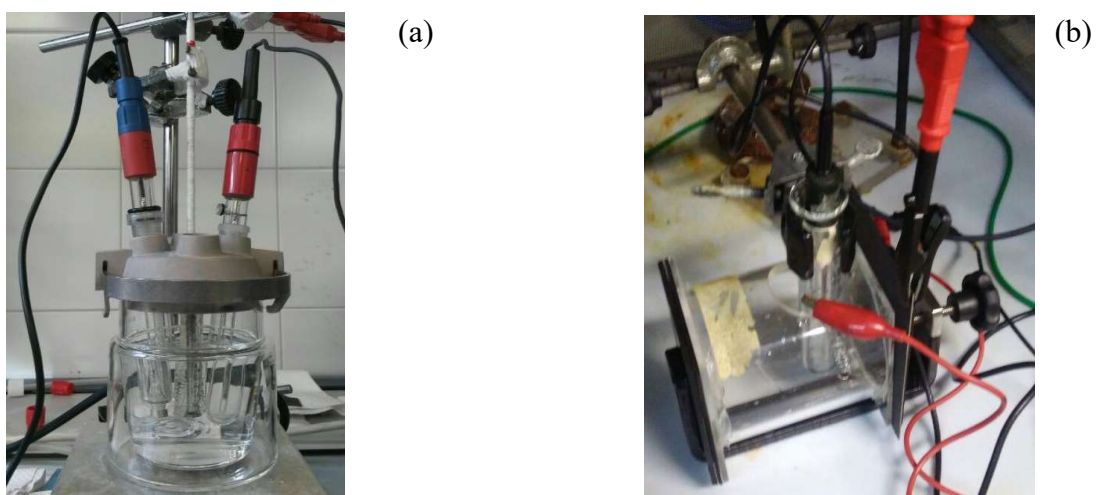


Figura 7 - Células utilizadas para os estudos voltamétrica dos eletrodos DDB (a) e ADE[®] (b).

4.3.1 Qualidade do filme de diamante

A qualidade do filme de diamante (razão diamante sp^3/sp^2 carbono) foi analisada por VC [138] em solução contendo 0,5 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Merck $\geq 99\%$). Com isso, foi observada a capacidade de adsorção do carbono sp^2 , para possibilitar a geração de radicais a partir do eletrólito, bem como a produção de radicais HO^\bullet por meio da eletrólise da água sobre o diamante sp^3 . Além disso, a qualidade do filme de diamante pode interferir nos mecanismos de oxidação, favorecendo ou dificultando os mecanismos de oxidação direta ou mediada.

A célula empregada neste estudo (Fig. 7a, página 47) foi ligada a um potenciostato / galvanostato Autolab modelo PGCTAT 302N controlado por um computador. A célula empregou um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), platina (Pt) como contra eletrodo e como eletrodo de trabalho foi utilizado o DDB. As curvas de VC foram construídas a uma velocidade de varredura de 10 mV/s, iniciando em 0 V, seguindo no sentido anódico até 3 V e retornando no sentido catódico até 0 V.

4.3.2 Eletrogeração de oxidantes

A eletrogeração de oxidantes foi estudada por meio de VC, com o mesmo aparato descrito anteriormente, tanto para o eletrodo DBB quanto para o ADE[®]. No caso do DBB, sabe-se que a relação diamante- sp^3 / sp^2 -carbono influencia a geração eletroquímica de oxidantes [75,122,138,139] a partir do eletrólito suporte. Por tanto, foram realizadas análises de VC em solução aquosa, não agitada para facilitar a identificação dos ombros anódicos, contendo 0,014 M do eletrólito suporte Na_2SO_4 em pH aproximadamente 9, conforme já explicado, pH comumente encontrado em águas após tratamento convencional de esgoto.

As células utilizadas no estudo (Fig. 7, página 47) foram ligadas a um potenciostato / galvanostato Autolab modelo PGCTAT 302N controlado por um computador. As células utilizaram prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência, platina (Pt) como contra eletrodo e como eletrodo de trabalho foram utilizados DDB e ADE[®]. As curvas de VC foram obtidas a uma velocidade de varredura de 10 mV/s, iniciando em 0 V seguindo no sentido anódico até 3 V e retornando no sentido catódico

até 0 V para o DDB. No caso do ADE[®], iniciou-se em 0 V, seguindo no sentido anódico até 2 V e retornando no sentido catódico até 0 V. Os potenciais de eletrodo foram estabelecidos de acordo com a eletroatividade e características de cada material.

4.3.3 Eletroatividade e mecanismo de oxidação do atenolol

O estudo da eletroatividade do ATN foi realizado por meio de VVL. Foram realizadas curvas voltamétricas utilizando os eletrodos de trabalho DDB e ADE[®], adicionando-se uma concentração conhecida de ATN à solução, incrementando subsequentemente a concentração de fármaco de 0,38, 0,76 e 1,14 mM a cada varredura, mantendo-se a concentração de eletrólito de suporte (0,014 M). Caso uma relação linear seja observada entre a concentração de ATN e a corrente de pico (i_p), entende-se que está ocorrendo a transferência de elétrons entre a superfície do material de eletrodo e o ATN, indicando a oxidação direta.

As análises de VVL foram realizadas utilizando as células convencionais de três eletrodos (Fig. 7, página 47) ligadas a um potenciostato / galvanostato Autolab modelo PGCTAT 302N controlado por um computador. As células utilizaram prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência e platina (Pt) como contra eletrodo. Os eletrodos de trabalho foram DDB e ADE[®]. As curvas de VC foram obtidas a uma velocidade de varredura de 10 mV/s, iniciando em 0 V seguindo no sentido anódico até 3 V e terminado em 0 V.

4.4 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA E AVALIAÇÃO DIMENSIONAL

Para avaliar o transporte de massa é necessário conhecer a corrente limitante do sistema em diferentes vazões, por isso foram realizados ensaios de corrente *vs.* potencial a fim de determinar a I_{lim} do sistema de OEA. Para isso foi preparada uma solução eletrolítica diluindo-se 0,05 M de $K_4Fe(CN)_6$, 0,10 M de $K_3Fe(CN)_6$ e 0,5 M de Na_2CO_3 ($\geq 99\%$, Merck) em água destilada. A solução eletrolítica preparada foi acondicionada no reservatório e circulada no reator de compartimento simples (SCR), com eletrodo de DDB (SCR – DDB) (Fig. 8) e com vazão controlada (40, 60 e 100 L/h).

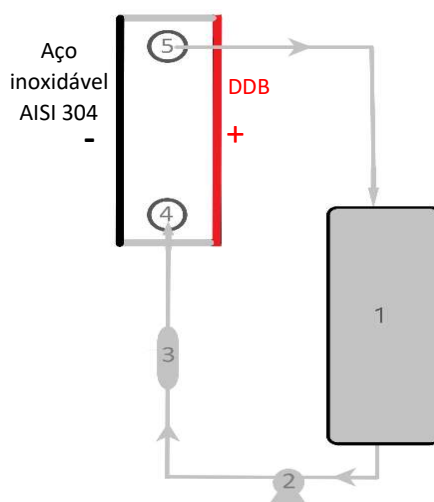


Figura 8 - Esquema genérico do SCR – DDB proposto para os ensaios de determinação do coeficiente de transporte de massa e avaliação dimensional. Onde (1) é o reservatório externo de solução, (2) é a bomba centrífuga, (3) é o rotâmetro, (4) é a entrada da solução no reator e (5) é a saída da solução

Posteriormente, um potencial foi aplicado entre os eletrodos da célula e, após estabilizado o potencial, a corrente resultante foi registrada, procedendo assim, sucessivamente com distintos potenciais para uma mesma vazão, originando um gráfico corrente *vs.* potencial aplicado. A partir dos gráficos construídos para cada vazão estudada, foi possível estimar a I_{lim} e calcular o coeficiente de transporte de massa utilizando a equação 12 (página 39).

Na avaliação hidrodinâmica do reator, os parâmetros dimensionais b , c , e d são ajustáveis a diferentes dispositivos experimentais (equações 18 e 19, página 40), portanto apenas o parâmetro a foi determinado. Os dados para diferentes vazões foram usados em conjunto com a ferramenta *Solver* do Excel para calcular o valor de a que melhor se adapta ao Sherwood experimental (equação 13, página 40) e ao Sherwood teórico (equação 18 e 19, página 40). Desta forma, foi possível caracterizar as condições hidrodinâmicas da célula eletroquímica tipo filtro-prensa para diferentes vazões.

4.5 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA

Considerando-se os aspectos físicos, todas as peças constituintes do reator SCR eram de polietileno de alta densidade, com um compartimento útil de 0,3 L, em forma

de paralelepípedo ($10 \times 10 \times 3$ cm), com um afastamento entre eletrodos de 3 cm. O reator era fechado, sem contato externo, apenas com entrada e saída da solução.

Os ensaios foram realizados com 1 L de solução de trabalho, contendo 0,38 mM de ATN. A solução foi armazenada em um reservatório externo, recirculada através do reator por meio de bomba centrífuga com uma vazão de 60 L/h, caracterizando um sistema em batelada com recirculação. Os processos de OEA foram realizados em modo galvanostático e, durante os processos, não foram realizados ajustes de pH. A ilustração do sistema operacional do reator SCR equipado com um ânodo de DDB e a foto estão apresentadas na Fig. 9a, b e c, respectivamente.

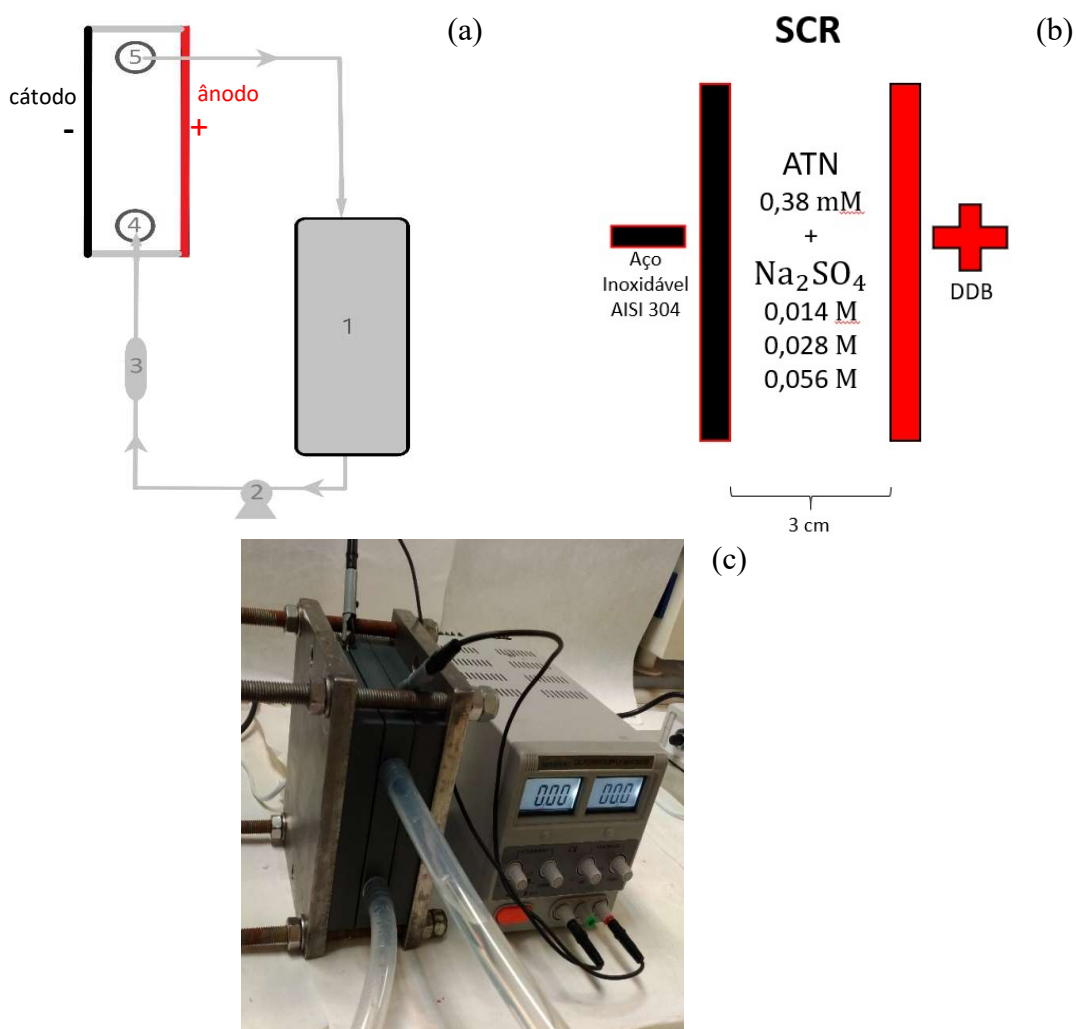


Figura 9 - Esquema genérico do sistema operacional proposto para os ensaios de OEA no SCR (a), onde (1) é o reservatório externo de solução, (2) é a bomba centrífuga, (3) é o rotâmetro, (4) é a entrada da solução no reator e (5) é a saída da solução. Esquema do sistema aplicado com o eletrodo de DDB (b), e foto do reator SCR (c).

4.5.1 Efeito da densidade de corrente aplicada

Para verificar o efeito da densidade de corrente aplicada (i_{apl}) na oxidação do ATN, foram realizados experimentos com distintas i_{apl} , variando entre 5, 10, 20, 30 e 40 mA/cm². Para polarizar os eletrodos e atingir as i_{apl} desejadas utilizou-se uma fonte de corrente (*Peack Tech 1585*).

4.5.2 Influência da concentração de eletrólito de suporte

Foram testadas diferentes concentração de eletrólito de suporte para avaliar a influência na remoção do ATN. Desse modo, foram testadas as concentrações de 0,014, 0,028 e 0,056 M de Na₂SO₄.

4.5.3 Influência da adição da membrana

Com a finalidade inicial de provocar um incremento na oxidação do ATN, foram testadas três membranas com características distintas (Tab. 3, página 38), a membrana catiônica Nafion[®]117, e as aniônicas HDX200 e AMHPP. Ao adicionar a membrana no reator eletroquímico, foi necessário implementar mais um compartimento de 0,3 L, em forma de paralelepípedo (10 × 10 × 3 cm), o que ocasionou um afastamento entre os eletrodos de 6 cm. O uso de dois compartimentos praticamente iguais propicia condições hidrodinâmicas similares e valor de k equivalente, mesmo após a adição do segundo compartimento.

Devido à implementação do segundo compartimento, originou-se dois tipos de solução, uma em contato com o ânodo (denominada, solução anódica) e outra solução exposta ao cátodo (denominada, solução catódica). A solução anódica é a solução de trabalho, enquanto a solução catódica era uma solução de 0,014 M de Na₂SO₄. A Fig. 10a mostra um esquema genérico do sistema operacional do reator de duplo compartimento com a membrana (DCMR) entre os eletrodos e a Fig. 10b traz a foto do sistema.

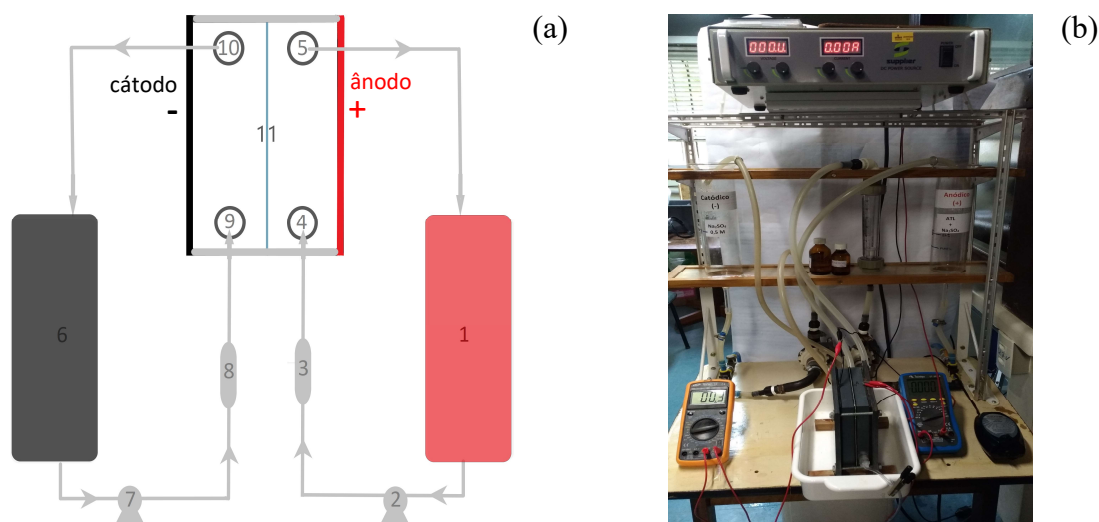


Figura 10 - Esquema genérico do sistema operacional do reator com membrana de duplo compartimento (DCMR) (a), onde (1) é o reservatório externo de solução anódica, (2) é a bomba centrífuga, (3) é o rotâmetro, (4) é a entrada da solução no compartimento anódico, (5) é a saída da solução, (6) é o reservatório externo de solução catódica, (7) é a bomba centrífuga, rotâmetro (8), (9) é a entrada da solução no compartimento catódico, (10) é a saída da solução e (11) é a membrana. Foto do reator de compartimento duplo (b).

Ao adicionar a membrana catiônica Nafion[®]117 entre o ânodo de DDB e o cátodo de aço inoxidável AISI – 304, foi criado o reator chamado de DCCMR – DDB (Fig. 11a). A fim de estudar comparativamente outro tipo de material de ânodo, optou-se por substituir o DDB pelo ADE[®] no sistema anterior, originando o reator denominado de DCCMR – ADE[®] (Fig. 11b).

O sistema que empregou a membrana aniônica HDX200 também utilizou o DDB como ânodo e o AISI – 304 como cátodo, resultando no reator denominado DCAMR – DDB (Fig. 11c). Quando ao sistema foi empregado uma membrana aniônica AMHPP[®], os eletrodos foram os mesmos, ânodo de DDB e cátodo de AISI – 304, e este reator foi denominado DCA2MR – DDB (Fig. 11d).

Cabe salientar que, em todos os reatores de duplo compartimento, foi recirculada uma solução catódica com 0,014 M de Na₂SO₄ a uma vazão de 60 L/h.

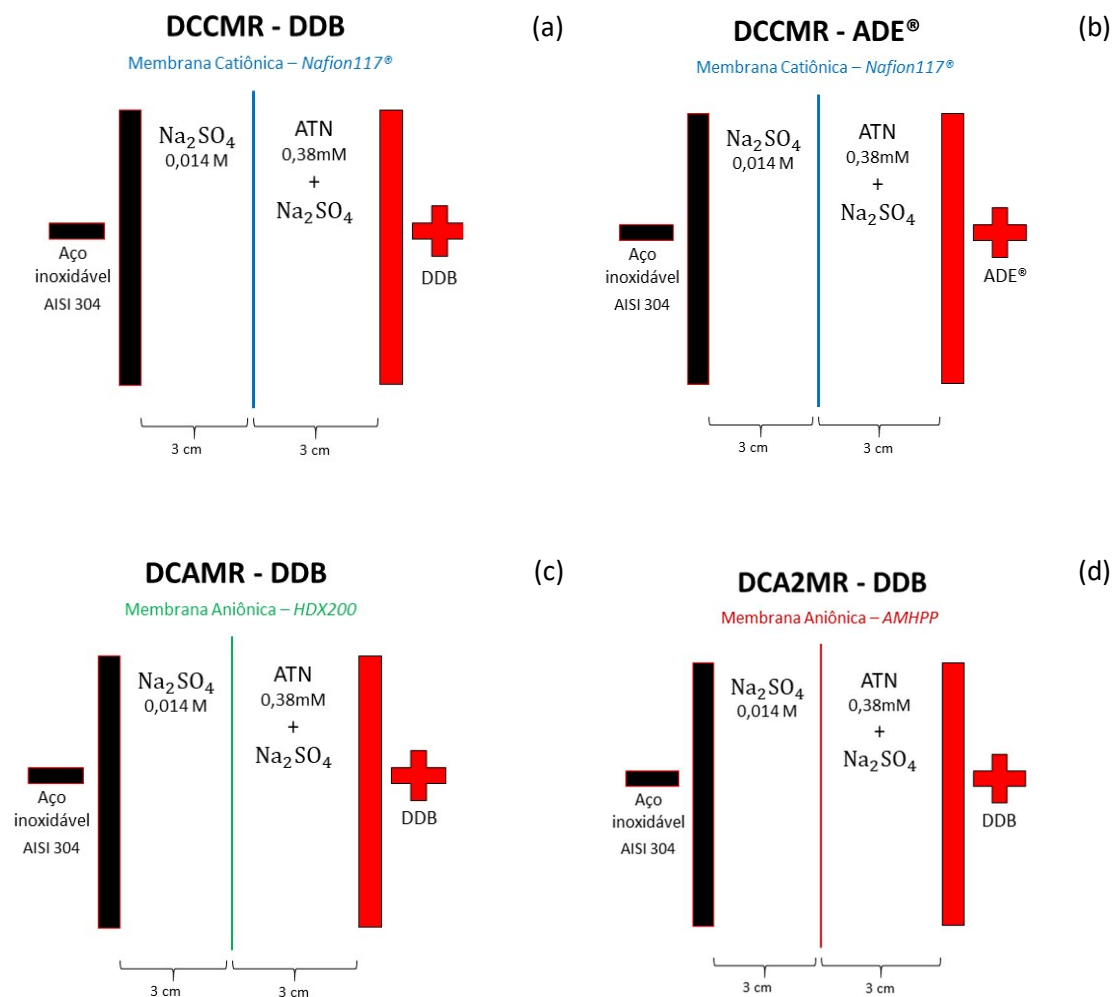


Figura 11 – Esquemas específicos dos reatores de duplo compartimento, demonstrando o DCCMR – DDB (a), o DCCMR – ADE[®] (b), o DCAMR – DDB (c) e o DCA2MR – DDB (d).

4.6 ANÁLISES

As amostras, coletadas pré, durante e após o processo de OEA, foram caracterizadas pelas seguintes metodologias e equipamentos citados abaixo.

4.6.1 UV/Vis

Nos ensaios realizados na UPV, a concentração de ATN foi determinada por espectroscopia de radiação ultravioleta e visível (UV/Vis). A molécula do fármaco apresenta três bandas de absorção características na região do ultravioleta (227, 274 e 280 nm), as quais representam as funções químicas presentes. Neste caso, escolheu-se a banda de 274 nm por corresponder à porção aromática da molécula [140]. As análises por espectroscopia de UV/Vis foram realizadas utilizando cubetas de quartzo de caminho

óptico de 10 mm, e os espectros obtidos entre os comprimentos de onda 190 - 300 nm, em um espectrofotômetro *UV4 ThermoSpectronic*.

Para realizar as análises de concentração e decaimento do ATN, empregou-se reagente padrão analítico (*Sigma – Aldrich* $\geq 98\%$) para construir uma curva, concentração *vs.* absorvância, baseada na banda de absorção de 274 nm, com isso a concentração do ATN pôde ser calculada utilizando a equação da reta descrita na Fig. 12, sendo os pontos entre 1 e 100 mg/L de ATN.

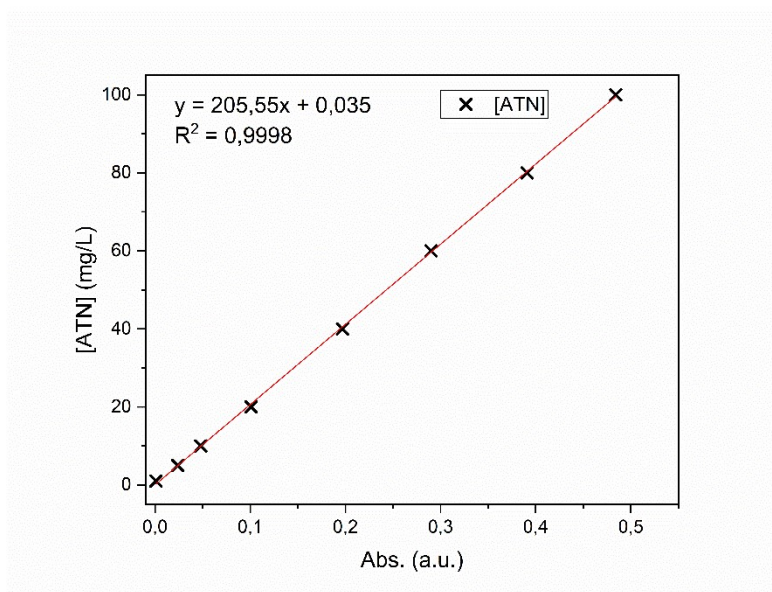


Figura 12 – Curva de concentração do ATN *vs.* absorvância em 274 nm.

4.6.2 Cromatografia líquida de alta eficiência

Os ensaios realizados na UFRGS contaram com a determinação da concentração de ATN por meio do método de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O equipamento *HPLC-Shimadzu* continha uma coluna Shim-pack XR – ODS C18 (3,0 mm ID \times 50 mm, *Shimadzu*). Como fase móvel A foi utilizado tampão fosfato 0,025 M (pH 2,5; 2,5 g $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Merck P.A; 0,65 mL de H_3PO_4 Synth P.A. 85%) e como fase móvel B foi utilizada acetonitrila (Merck grau HPLC). As análises foram realizadas no modo isocrático (30% fase móvel A e 70% fase móvel B) com vazão de 1 mL/min, volume de injeção 20 μL , detecção no DAD em $\lambda = 227$ nm, temperatura de 20 $^\circ\text{C}$ e tempo de retenção de 2,4 min. A concentração de ATN foi determinada por meio da curva de calibração com padrões (*Sigma-Aldrich* $\geq 98\%$) de 0,5 – 100 mg/L de ATN. A menor

concentração detectável, sem interferências e com o melhor sinal foi 2 mg/L, por isso, todos os valores abaixo de 2 mg/L (< 2) foram considerados 0 mg/L.

Com base nos dados de concentração do fármaco ao longo dos ensaios, obtidos pelos dois métodos (UV/Vis ou HPLC), a degradação do ATN foi apresentada na maioria dos casos sob forma da razão entre a concentração no tempo em estudo e a concentração inicial.

4.6.3 Carbono orgânico total

As análises de carbono orgânico total (COT) foram realizadas pelo método *Non-Purgeable Organic Carbon* (NPOC) em aparelho *TOC-L CPH Shimadzu*. O NPOC representa o carbono orgânico não purgável e refere-se a átomos de carbono orgânico que estão presentes em uma amostra sob a forma não volátil. Os resultados das análises de COT foram apresentados, na maioria dos casos, sob forma da razão entre a concentração no tempo em estudo e a concentração inicial.

Tendo em vista melhorar a compreensão dos resultados e comparar a oxidação do ATN com outros estudos, os valores da eficiência de corrente de mineralização (ECM em%) e o consumo de energia específico (E_s em kW h/kg) foram calculados por meio das equações 20 e 21 [141] para o SCR – DDB.

$$ECM = \frac{n \cdot F \cdot V_L \cdot (COT_0 - COT_t)}{7,2 \cdot 10^5 \cdot m \cdot \int_0^t I(t) dt} \quad Eq. 20$$

$$E_s = \frac{\int_0^t U(t) \cdot I(t) dt}{6000 \cdot V_L \cdot (COT_0 - COT_t)} \quad Eq. 21$$

onde n é o número de e^- trocados (66), F é a constante de Faraday (96500 A/s mol), V_L é o volume da solução eletrolítica (L), COT_0 e COT_t são as concentrações de COT (mg/L) no início do processo e em cada tempo, respectivamente, m é o número de átomos de carbono de cada molécula ATN (14).

4.6.4 Ácidos orgânicos

Os ácidos carboxílicos foram separados pela coluna de exclusão de tamanho *Roa-Organic acid H⁺* (8%, $100 \times 4,6$ mm, *Rezex*). Como fase móvel foi utilizada uma solução

de 0,05 M de H_2SO_4 (*Merck*, pureza 95 - 97%) com vazão de 0,1 mL/min, volume de injeção 20 μL e detecção no DAD em $\lambda = 210 \text{ nm}$.

Os ácidos separados e detectados foram: ácido oxálico (*Synth*, P.A.), ácido tartárico (*Neon*, pureza 99,96%), ácido fórmico (*Anidrol*, pureza 85%), ácido acético (*Synth*, glacial, P.A.), ácido propiônico (*Merck*, > 99%) e ácido isovalérico (*Sigma-Aldrich*, 99%) com tempos de retenção de 6,16; 7,78; 11,65; 12,65; 14,75 e 20,82 min, respectivamente. A concentração de cada ácido foi determinada por meio da curva de calibração com padrões de 0,25 – 50 mg/L.

4.6.5 Potencial de hidrogênio

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

4.6.6 Condutividade

Os dados de condutividade elétrica foram coletados com uma sonda *phtech lab 1000*, previamente calibrada com padrão específico.

4.6.7 Análise superfície resposta

A análise de superfície resposta foi aplicada para os dados obtidos com o SCR – DDB. As superfícies foram construídas com a análise dos valores absolutos, sem interpolações, por meio do software *Statistica 13.5*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de compreender o comportamento do ATN nos ensaios propostos, este capítulo apresenta os dados coletados ao longo das caracterizações do sistema e do reator, e ensaios de OEA, discutindo-os e correlacionando-os com estudos já realizados.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

O sistema eletroquímico, que compreende os eletrodos, a reação de evolução de oxigênio, geração de oxidantes, comportamento eletroquímico do atenolol e seu mecanismo de oxidação, foi caracterizado pelas técnicas de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear e os resultados desta caracterização serão apresentados e discutidos neste capítulo.

5.1.1 Caracterização eletroquímica dos eletrodos

O modo como o eletrodo policristalino com filme fino é constituído afeta as propriedades do material de diamante, principalmente em termos de comportamento eletroquímico. Neste caso, as duas principais propriedades são: a concentração do dopante e o conteúdo de impureza de carbono— sp^2 na superfície do eletrodo, sendo que uma interfere na outra. Além disso, essas propriedades podem ser analisadas por técnicas voltamétricas [138]. O boro é empregado com a finalidade de tornar o filme condutor, sendo assim, o efeito primário da concentração de dopante (boro) está relacionado com a condutividade elétrica do filme de diamante, e isso afeta a resposta em relação à substância que será reduzida ou oxidada [138]. Uma maior concentração do transportador de cargas, no caso o boro (imperfeições na rede cristalina), resulta em maior condutividade elétrica do filme, conseqüentemente em menor consumo energético. O suporte também influencia no consumo energético, sendo os suportados por Nb mais eficientes, do ponto de vista energético, que os suportados em Si [142]. Por outro lado, devido ao incremento na concentração de boro, podem ocorrer alterações na morfologia e composição do filme, já que à medida que a quantidade de boro em um filme aumenta, o tamanho dos cristais diminui. Como conseqüência, nas intersecções dos cristais, surge uma fase de impureza de carbono— sp^2 . Em filmes com níveis muito elevados de dopagem com boro existe uma quantidade maior de fases impuras contendo carbono— sp^2

e não de diamante- sp^3 [122]. Além desse fenômeno, a janela de potencial de trabalho diminui e o poder de adsorção molecular aumenta, por conta disso, a presença do carbono- sp^2 afeta a cinética de transferência de elétrons dos sistemas redox [143].

Considerando-se as informações mencionadas, juntamente com a investigação de Einaga et al. [138], na qual foram caracterizados, por meio de voltamogramas, diferentes eletrodos DDB em relação à razão diamante sp^3 / sp^2 carbono, pode-se inferir que o perfil voltamétrico apresentado pelo DDB em estudo (Fig. 13a) indica um eletrodo com baixa corrente de fundo e ampla janela de potencial eletroquímico, o que assegura um filme de diamante de qualidade (relação diamante sp^3/sp^2 carbono) [144]. De acordo com esses resultados, pode-se inferir que o eletrodo possui alta capacidade para a geração de HO^\bullet [145–147].

No caso do eletrodo ADE[®], representado pelo voltamograma da Fig. 13b, percebe-se uma corrente de fundo elevada e uma menor janela de potencial eletroquímico, devido à alta interação com o HO^\bullet (alta entalpia de adsorção $M - HO^\bullet$) [116]. Ainda, no voltamograma da Fig. 13b, percebe-se um ombro anódico, reversível, localizado em $\sim 0,7 V$ vs. Ag/AgCl, que corresponde às transições de oxidação e redução de estado sólido do Ru(IV) / Ru(VI) ($RuO_2 \rightleftharpoons Ru_2O_3$) [99,148].

Além da janela de potencial eletroquímico, o potencial eletroquímico para a REO é outra característica muito importante, podendo ser verificada meio de VVL. Os resultados apresentados na Fig. 13c mostram que o ânodo de DDB atinge potenciais mais positivos, de $\sim 2,25 V$ vs. Ag/AgCl, do que o ADE[®], de $\sim 1,23 V$ vs. Ag/AgCl. Esse comportamento indica que o DDB tem menor interação com o radical HO^\bullet (não-ativo para REO). De acordo com isso, esse material possui uma natureza eletrocatalítica direcionada para a oxidação de orgânicos. No eletrodo ativo para a REO, a reação secundária (óxido superior - Ru_2O_3) promovida pela REO será beneficiada em detrimento da reação primária (formação de HO^\bullet), ou seja, a conversão eletroquímica do contaminante é favorecida e não a combustão a CO_2 , água e íons inorgânicos, o que pode resultar em mais intermediários de reação [116]. Além disso, orgânicos mais simples podem apresentar potencial de oxidação na mesma região da reação de evolução de oxigênio (REO), ocasionando uma sobreposição (dificuldade de identificação) e desfavorecer a rota de oxidação por transferência direta de elétrons [109].

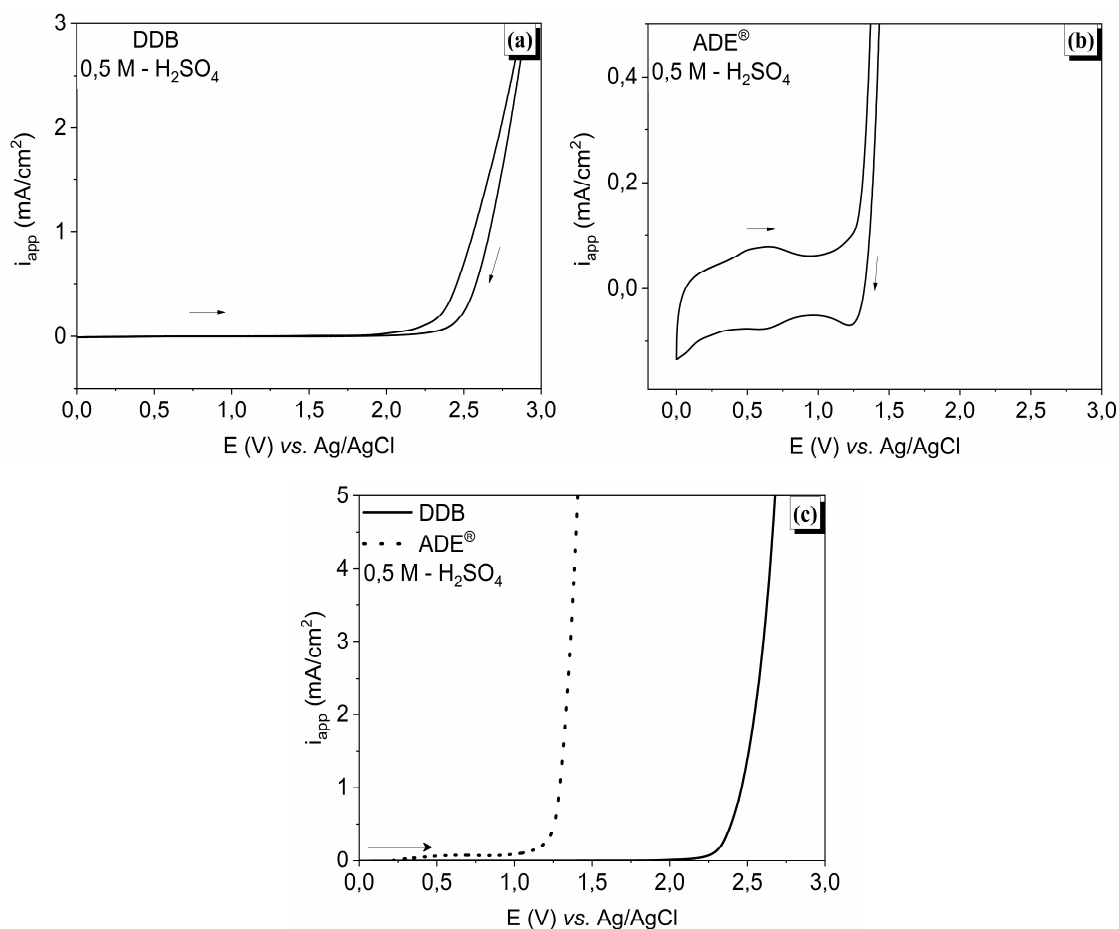


Figura 13 - Caracterização dos materiais empregados como ânodo em solução base contendo 0,5 M de H₂SO₄. VC: DDB (a) e ADE® (b). VVL: DDB e ADE® em solução base contendo 0,5 M de H₂SO₄ (c).

5.1.2 Eletrogeração de agentes oxidantes

Conforme observado anteriormente, os eletrodos empregados apresentam características particulares, interferindo na REO e, conseqüentemente, nos mecanismos eletroquímicos de geração de oxidantes. No caso do DDB, segundo Einaga et al. [138] e Garcia-Segura et al. [122], uma das características que afeta a geração de oxidantes é a relação sp^3/sp^2 . Nas mesma linha, foram realizados ensaios eletroquímicos para averiguar a eletrogeração de agentes oxidantes nos eletrodos empregados no estudo [75,122,138,139].

Na Fig. 14a, página 62, é apresentado o voltamograma do eletrodo de DDB em solução contendo 0,014 M de Na₂SO₄, no qual é possível perceber um ombro anódico (I) na região de 2 V vs. Ag/AgCl. Esse ombro anódico, de acordo com Enache et al. [149],

corresponde à transferência de um elétron e à liberação de um próton, associados ao processo de descarga da água e, conseqüentemente, ao radical hidroxila gerado eletroquimicamente (Eq. 25).



Além disso, ao realizar ensaios de VC para estudar a eletrogeração de oxidantes em solução base contendo 0,014 M de Na_2SO_4 , constata-se que existe uma perturbação anódica, em $\sim 2,01$ V *vs.* Ag/AgCl, a qual já foi identificada e relatada na literatura [139,142]. Este fenômeno corresponde à geração eletroquímica do radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$), em superfícies de ânodos de DDB, a partir do eletrólito suporte (Na_2SO_4). Essa descarga anódica ocorre porque a janela eletroquímica do eletrodo de DDB é ampla. Além de que, essas reações com mecanismos mais complexos podem ocorrer nas regiões mais positivas. Ambos os mecanismos, oxidação da molécula de água e do íon SO_4^- ocorrem em potenciais semelhantes [95].

De maneira geral, a geração de oxidantes baseados em sulfato pode ocorrer por meio da adsorção das espécies HSO_4^- e / ou H_2SO_4 nos sítios ativos formados pelas impurezas de carbono- sp^2 . Com isso, acontece a formação de $SO_4^{\bullet-}$ como principal intermediário por meio da oxidação direta dessas espécies e, conseqüentemente, a geração de $S_2O_8^{2-}$. No entanto, segundo Davis et al. [73], a energia de ativação para gerar $SO_4^{\bullet-}$ a partir do SO_4^- é muito menor, o que favorece a oxidação direta do SO_4^- a $SO_4^{\bullet-}$ em relação às demais espécies. Deste modo, a rota beneficiada para formar $S_2O_8^{2-}$ inicia-se pela descarga direta do íon sulfato, em potenciais abaixo e / ou próximo ao potencial da REO dos ânodos de DDB (entre 1,6 e 2,3 V *vs.* Ag/AgCl para DDB comercial de alta qualidade) (Eq. 23) [116,150,151]. Além disso, a oxidação indireta das espécies HSO_4^- , H_2SO_4 e SO_4^- pelo HO^\bullet , eletrogerado na superfície do ânodo, também possibilita a geração de $S_2O_8^{2-}$ conforme mostrado nas Eq. 24 - 27 [152].



Com base nos estudos de Davis et al [73], propõem-se que a geração de oxidantes baseados no íon sulfato pode ser identificada pela comparação de voltamogramas em soluções contendo 0,5 M de H_2SO_4 e 0,014 M de Na_2SO_4 . A especiação do sulfato em pH ácido, disponibiliza majoritariamente as espécies que demandam maior energia de ativação, HSO_4^- e H_2SO_4 , o que desfavorece essa rota. Em contrapartida, na solução de Na_2SO_4 (pH próximo a neutralidade), existe majoritariamente a espécie SO_4^{2-} , a qual é preferencialmente oxidada de forma direta (menor energia de ativação para a reação **(I)**) (Fig. 14a).

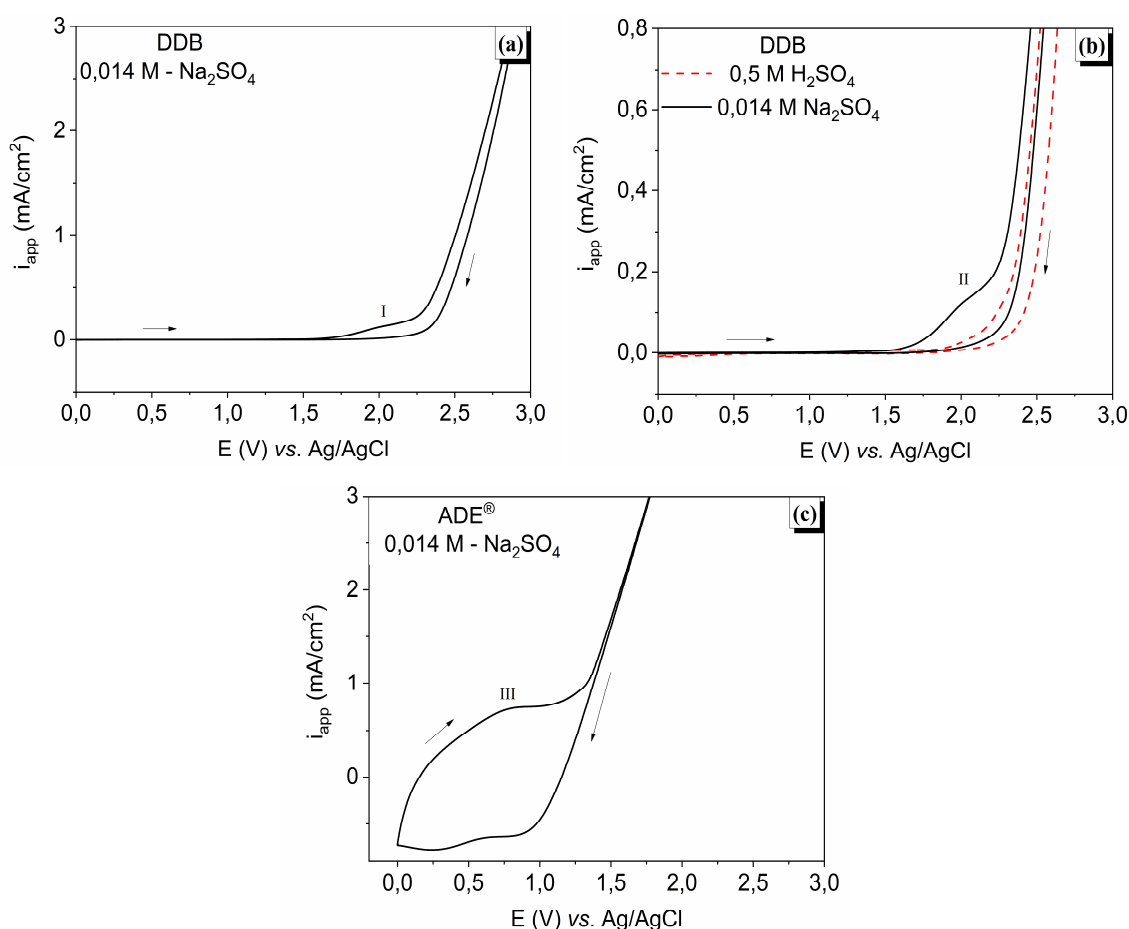


Figura 14 - Voltamograma em: Solução contendo 0,014 M de Na_2SO_4 e eletrodo de DDB com ombro anódico **(I)** na região de ~ 2 V *vs.* Ag/AgCl indicando a decomposição da água e geração do radical HO^\bullet **(a)**. Solução contendo 0,5 M de H_2SO_4 e 0,014 M de Na_2SO_4 e eletrodo de DDB com incremento no ombro anódico **(II)** na região de $\sim 2,01$ V *vs.* Ag/AgCl mostrando a oxidação do SO_4^- a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ **(b)**. Solução contendo 0,014 M de Na_2SO_4 e eletrodo ADE[®] com ombro anódico **(III)** na região de $\sim 0,7$ V *vs.* Ag/AgCl indicando as referidas transições redox **(c)**.

Conforme mostrado na Fig. 14b, página 62, e baseado na literatura [88,89,153], percebe-se um incremento na corrente de pico para o potencial referente a oxidação do sulfato (II), $\sim 2,01$ V vs. Ag/AgCl, indicando a descarga direta do SO_4^- (Eq. 23, página 61). Sendo assim, o eletrodo DDB apresenta porções sp^2 capazes de adsorver e catalisar a geração de espécies ativas de sulfato, a partir do eletrólito, que participarão das reações de oxidação.

O ADE[®] atinge potenciais que promovem a descarga de água e conseqüentemente o HO^\bullet , por isso os radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e íons $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ também podem ser gerados na superfície do eletrodo ADE[®], porém, apenas por meio de oxidação indireta, conforme as equações 24-27 (página 61). Devido ao relativamente baixo potencial para a REO, o ADE[®] provavelmente inviabiliza a oxidação direta do SO_4^- , o que ocorre somente com eletrodos não ativos de DDB e PbO_2 [154]. Deste modo, o ombro anódico (III) apresentado na Fig. 14c, página 62, está relacionada com as referidas transições redox do Ru. Por outro lado, o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pode ser ativado a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pela interação do catalisador de metal de transição, no caso o RuO_2 presente no eletrodo ADE[®] [116,154,155].

5.1.3 Comportamento eletroquímico do atenolol

Conforme documentado, para avaliar o comportamento eletroquímico do ATN pode-se empregar a técnica de VVL em solução contendo 0,014 M de Na_2SO_4 , juntamente com um incremento conhecido na concentração de ATN a cada ciclo [89]. Baseado nisso, construiu-se a Fig. 15a, na qual é possível perceber três ombros anódicos identificados pelas letras A, B e C, os quais correspondem aos potenciais 1,33, 1,47 e 1,78 V vs. Ag/AgCl, respectivamente. Os picos representam a oxidação do ATN sobre o eletrodo de DDB, bem como os potenciais em que ocorre. Esta resposta significa que o ATN interage de maneira direta com a superfície do eletrodo de DDB [89]. Além disso, segundo estudos realizados por Goyal et al. [156], o pico referente à descarga do ATN em potenciais menos positivos (pico A) refere-se à oxidação da função orgânica álcool presente no ATN.

Na Fig. 15b observa-se que a relação entre a intensidade de corrente de pico (i_p), para os três ombros anódicos (A, B e C), e o logaritmo da concentração de ATN é linear, confirmando a troca direta de elétrons entre o composto orgânico e a superfície do

eletrodo (preferencialmente adsorvido na porção sp^2) [157]. Além disso, a resposta de maneira linear também indica que a oxidação do ATN, na célula de VC, sobre o eletrodo de DDB, é controlada pelo mecanismo de difusão [158].

No caso do ADE[®] não foram realizados estudos práticos de VC para verificar oxidação direta do ATN, visto que moléculas complexas dificilmente são ativas em potenciais mais baixos como os propostos pelos ADE[®]. Resultados semelhantes para outros poluentes e eletrodos do tipo ADE[®] já foram relatados na literatura [109,117,138,159,160].

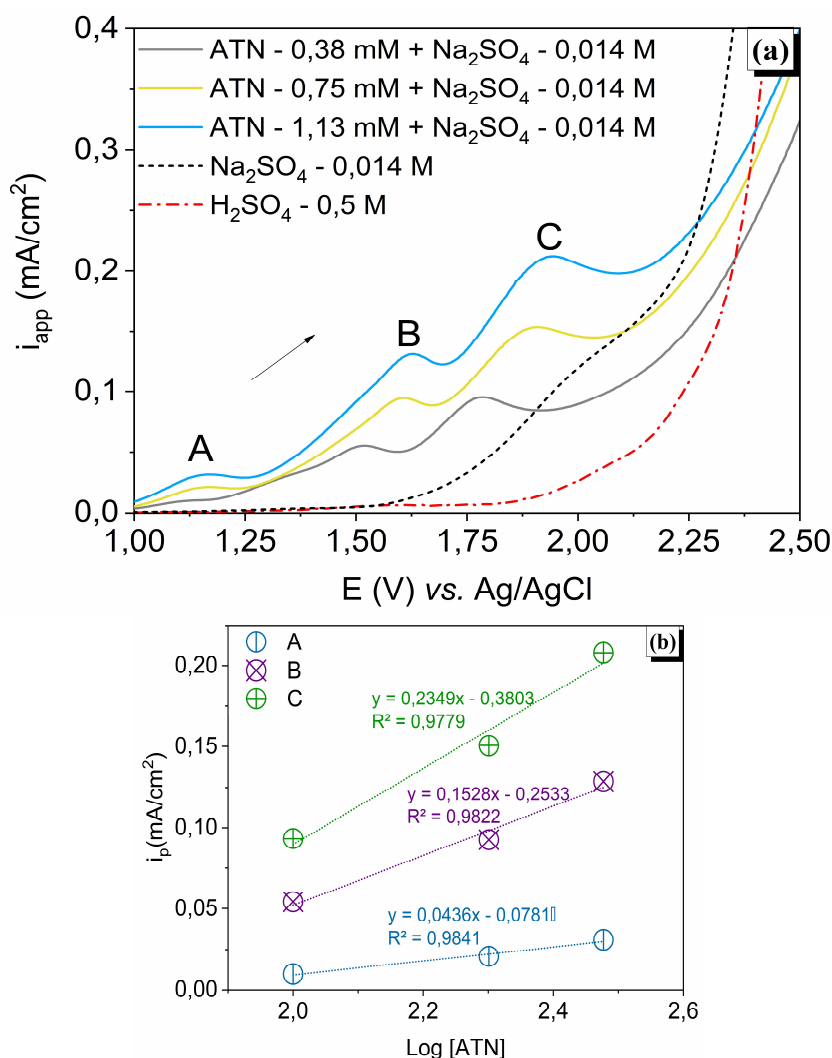


Figura 15 – Resposta da VVL obtida em solução base contendo 0,5 M de H_2SO_4 . Em solução base contendo 0,014 M de Na_2SO_4 . Em solução base contendo 0,014 M de Na_2SO_4 , adicionando-se a cada ciclo concentrações conhecidas de ATN com ombros anódicos A, B e C correspondentes a transferência direta de elétrons entre o ATN e a superfície do DDB (a). Gráfico mostrando a linearidade entre corrente de pico (i_p) vs. o logaritmo da concentração de ATN (b).

Baseado nas caracterizações do sistema eletroquímico como um todo, pode-se dizer que dependendo da densidade de corrente aplicada, da concentração do contaminante e do eletrólito suporte, e conseqüentemente do potencial do eletrodo atingido, nas condições averiguadas, diferentes mecanismos de oxidação podem ser favorecidos. Portanto, de maneira geral, oxidação do ATN poderá ocorrer, no DDB, por via direta e/ou indireta, mediada principalmente por HO^\bullet , $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Já para o ADE[®], o ATN deve ser oxidado de maneira indireta, mediada principalmente por HO^\bullet , $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

5.2 CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA DO SISTEMA: DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA E AVALIAÇÃO DIMENSIONAL

Os fenômenos que envolvem a degradação de contaminantes em reatores eletroquímicos são complexos, entretanto para compreendê-los e aperfeiçoá-los se pode fazer uso de métodos como a determinação do coeficiente de transporte de massa (k), um fenômeno muito importante na avaliação das reações eletroquímicas. Além disso, com base no k , é possível modelar hidrodinamicamente o sistema e prever as velocidades de reação.

O estudo do reator SCR – DDB iniciou pela construção de curvas de corrente *vs.* potencial em diferentes vazões: 40, 60 e 100 L/h (Fig. 16a). Em cada vazão foi determinado o platô correspondente a densidade de corrente limitante (i_{lim}) do sistema, resultando em 2,87 3,55 e 4,59 mA/cm², respectivamente (Fig. 16a). Para melhor identificar os platôs foi realizado um artifício matemático, plotando-se um gráfico da razão entre o potencial e densidade de corrente aplicada *vs.* o inverso da densidade de corrente limite. Desta maneira, as correntes limitantes são claramente observadas pelos vértices formados, correspondendo aos platôs de cada vazão estudada (Fig.16b).

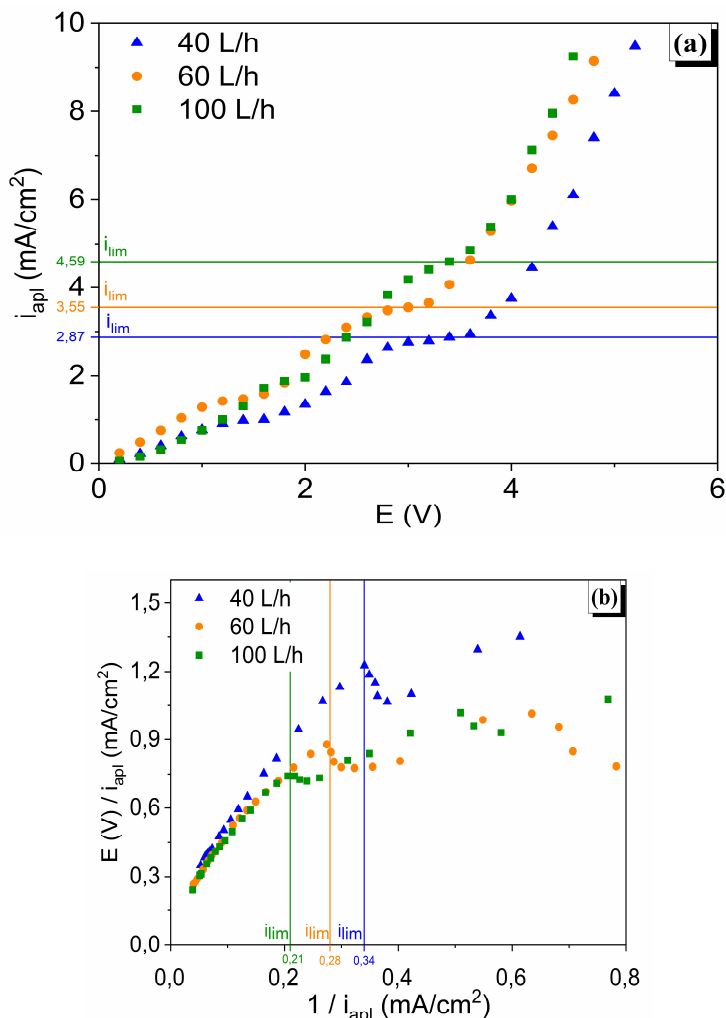


Figura 16 – Reator SCR – DDB. Curvas de corrente vs. potencial para a determinação da i_{lim} nas vazões de 40, 60 e 100 L/h (a). Artificio matemático para facilitar a identificação do platô da densidade de corrente limitante do sistema (b).

Com base nos valores das i_{lim} obtidos na Fig. 16, aplicando-os na equação 12 (página 39), sabendo-se a concentração no seio da solução (C_{ss}), foi possível calcular o coeficiente de transporte de massa para as vazões de 40, 60 e 100 L/h, resultando em $7,34 \times 10^{-6}$, $9,09 \times 10^{-6}$ e $1,17 \times 10^{-5}$ m/s, respectivamente. O comportamento apresentado pelo reator indica que, conforme ocorre o aumento de vazão, o contaminante é transportado mais rapidamente para a superfície do eletrodo, o que tende a favorecer a degradação e mineração, o que torna as reações mais rápidas. Por ser um valor de vazão intermediário aos estudados, adotou-se para todos os ensaios a vazão de 60 L/h.

Posteriormente, os números de *Sherwood* experimental (equação 13, página 40), *Reynolds* (equação 14, página 40), *Schmidt* (equação 15, página 40) e *Lewis* (equação 16, página 40) foram calculados. Os resultados mostraram que o número de *Reynolds* foi menor que 2000 ($Re < 2000$) para as vazões estudadas, ou seja, o regime de escoamento

foi laminar independente da vazão aplicada. De acordo com a bibliografia, ambas as condições possíveis de fluxo (laminar ou turbulento) possuem equações que descrevem matematicamente o seu comportamento, sendo para condições de fluxo laminar (equação 18, página 40) e turbulento (equação 19, página 40). Além disso, as equações são aplicáveis para distintos tipos de reatores [133–135].

Após a determinação do regime de escoamento promovido pelo reator em estudo, aplica-se a equação 18 (página 40) para fluxo laminar. Com auxílio da função *solver* do software *Excel*, o valor de a que melhor se ajusta aos parâmetros da célula tipo SCR – DDB foi calculado ($a = 2,56$). Com base no resultado calculado de a , o número de *Sherwood* teórico (equação 18, página 40) e o coeficiente de transporte de massa teórico (rearranjo da equação 13, página 40) puderam ser calculados para as diferentes vazões. Na Fig. 17 é possível perceber a correlação entre os modelos teóricos e os dados experimentais. A aproximação dos resultados demonstra a utilidade das correlações dos grupos adimensionais.

Na Fig. 17a nota-se que os valores de *Sherwood*, teóricos (Sh_t) e experimentais (Sh_e), são diretamente proporcionais e relacionados de forma linear. Além disso, é possível visualizar na Fig. 17b que o aumento da vazão leva a um aumento linear nos valores do coeficiente de transferência de massa. Isso significa que os contaminantes a serem oxidados serão mais rapidamente transportados até a superfície do eletrodo quando a vazão for maior na célula SCR – DDB. Além do mais, os valores para os transportes de massa, teóricos (k_t) e experimentais (k_e), apresentam correlação.

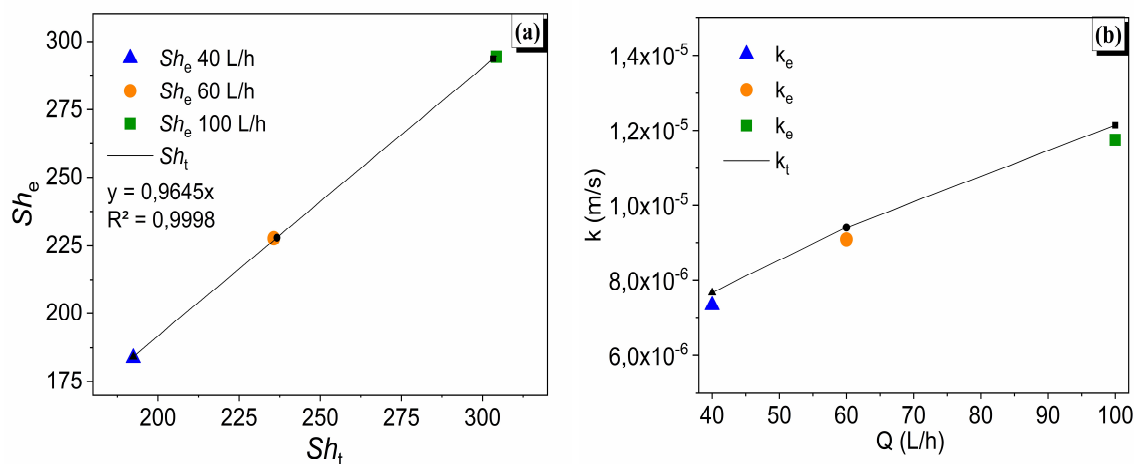


Figura 17 - Número de *Sherwood* teórico (Sh_t) vs. *Sherwood* experimental (Sh_e) usando o parâmetro de melhor ajuste de a para o regime laminar $Re < 2000$ (a) e influência da vazão no coeficiente de transporte de massa teórico (k_t) e experimental (k_e) (b).

Baseado nas informações levantadas, percebe-se que os dados obtidos experimentalmente apresentam similaridade com os modelos teóricos. Com isso, estudos futuros envolvendo a predição da oxidação do ATN podem ser realizados, e comparados com os obtidos experimentalmente. Para esta investigação futura, pode-se utilizar o modelo simples de predição, o qual é utilizado para sistemas de oxidação direta e / ou mediados por radicais hidroxila. No entanto, o modelo matemático simples não prevê a possibilidade de geração eletroquímica de outros oxidantes (persulfato, hipoclorito, cloro, entre outros) que possam agir no seio da solução [76].

A finalidade do desenvolvimento da predição é auxiliar no planejamento experimental do processo de OEA, tanto para oxidar o composto alvo como outros contaminantes orgânicos, evitando-se o desperdício de tempo, recursos, reagentes, experimentações, geração de resíduos, minimizando o consumo energético, entre outros benefícios. Neste contexto, com a sequência destes cálculos pode-se pré-estimar o comportamento do sistema de OEA em relação ao modo de operação e a i_{lim} .

O sistema pode ser operado acima da i_{lim} e nesta condição o mecanismo que controla as reações é o coeficiente de transporte de massa. Então, teoricamente, o contaminante decai do modo exponencial e a eficiência de corrente esperada será inferior a 100%. No caso de operação abaixo da i_{lim} , teoricamente, o decaimento do contaminante é controlado pela i_{apl} , de modo linear e com eficiência de corrente de 100% em um modelo ideal. Por isso, a eficiência de 100% só ocorreria se não houvesse reações paralelas, o que é impossível nesses casos. Portanto, na prática, se o sistema for operado acima da i_{lim} , a eficiência diminui ao longo do tempo e se for operado abaixo da i_{lim} a eficiência será constante durante o tempo.

5.3 INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS OPERACIONAIS NO PROCESSO DE OEA EM SCR – DDB

O reator SCR – DDB foi empregado nos ensaios de OEA visando avaliar basicamente a influência da i_{apl} (5, 10, 20, 30 e 40 mA/cm²), da concentração de eletrólito de suporte Na₂SO₄ (0,014, 0,028 e 0,056 M) e da adição de membranas,

catiônica, Nafion[®] 117, e aniônicas, HDX200 e AMHPP. Empregou-se solução contendo 0,38 mM de ATN e vazão constante de 60 L/h.

5.3.1 Influência da densidade de corrente aplicada

Para melhor visualização, os gráficos foram separados, apresentando os dados para todas i_{apl} e na concentração de 0,014 M de Na_2SO_4 . Conforme observado na Fig. 18a, a degradação para as densidades de corrente de 5, 10 e 20 mA/cm² seguem um decaimento linear, atingindo valores de degradação ao final de 240 min de 50, 62 e 82%, respectivamente. Entretanto, para as intensidades mais elevadas de 30 e 40 mA/cm², a degradação assume caráter exponencial, com maior a velocidade das reações em relação às demais i_{apl} , conduzindo a uma completa degradação do ATN aos 150 min.

Os resultados obtidos podem ser explicados pelos mecanismos que controlam o processo de OEA. Para as menores i_{apl} o processo de OEA provavelmente está sendo conduzido abaixo da i_{lim} ($i_{lim} > i_{apl}$), sendo assim, o processo está sendo controlado pela corrente aplicada e a degradação é constante (linear). Por outro lado, para maiores valores de i_{apl} (30 e 40 mA/cm²), o processo está acima da i_{lim} ($i_{lim} < i_{apl}$), estando limitado pelo transporte de massa (decaimento exponencial), e espera-se que a eficiência de corrente para a oxidação do ATN seja menor que 100% devido ao desenvolvimento de reações paralelas como a REO [76].

A Fig. 18b mostra os dados de mineralização e, em termos de controle de processo, se observa uma similaridade com a Fig. 18a. Os dados indicam que, para todas as i_{apl} a degradação do ATN é mais rápida que sua mineralização, indicando a geração de produtos intermediários de reação. Quando aplicados 5, 10 e 20 mA/cm² há uma mineralização de 36, 46 e 50% ao final do tempo de 240 min, respectivamente. Já para as i_{apl} de 30 e 40 mA/cm² verificou-se uma semelhante mineralização ao longo do tempo e ao final dos ensaios, pois nesses casos a limitação do processo está ocorrendo devido ao transporte de ATN e não mais pela i_{apl} . Em 150 min foi atingido por volta de 75% de mineralização, porém, após esse tempo não houve mais avanço na mineralização. Tal fato pode ser explicado pela baixa reatividade dos subprodutos de oxidação gerados [161], além da limitação no transporte de massa até a superfície do eletrodo dada à baixa concentração dos intermediários no meio reacional. Entretanto, no caso do ATN, i_{apl} mais elevadas

levam a produtos intermediários não nitrogenados, o que é vantajoso em termos ambientais [88].

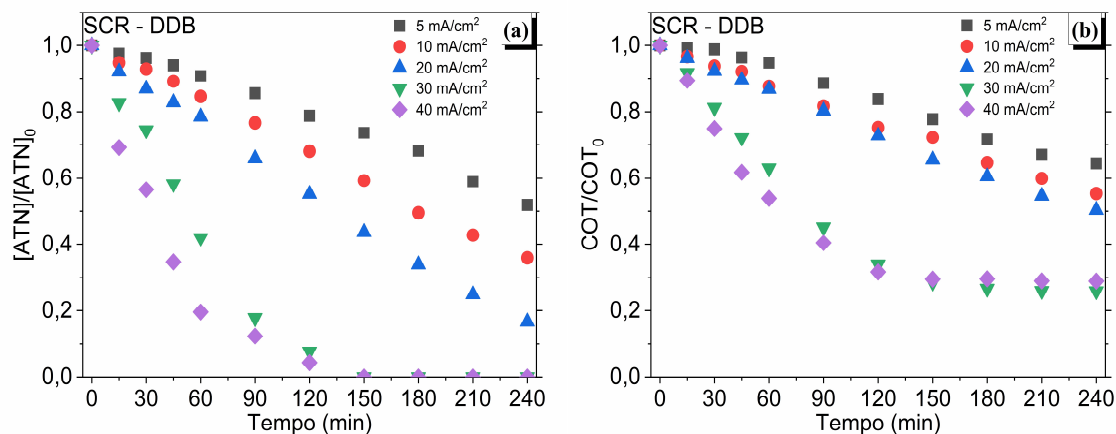


Figura 18 – Influência da densidade de corrente aplicada na degradação do ATN (a) e na mineralização (b). Condições iniciais: SCR – DDB + 0,38 mM de ATN + 0,014 M de Na₂SO₄, em 60 L/h.

5.3.2 Influência da concentração de eletrólito de suporte

Na Fig. 19 a concentração do Na₂SO₄ foi aumentada para 0,028 M, mantendo-se as demais condições. Percebe-se na Fig. 19a que as i_{apl} de 5, 10 e 20 mA/cm² promoveram degradação de 55, 70 e 87%, respectivamente. Já nas condições 30 e 40 mA/cm² o ATN é degradado por completo ao tempo de 240 min. Comparando-se as Fig. 18a e 19a observa-se o efeito do incremento da concentração de Na₂SO₄ na oxidação do ATN. Os dados demonstram que um aumento na concentração de Na₂SO₄ acarreta um aumento na degradação e mineralização do ATN, quando utilizadas as i_{apl} mais baixas (20, 10 e 5 mA/cm²). Entretanto, um efeito negativo pode ser encontrado quando as i_{apl} foram de 30 e 40 mA/cm². Um resultado parecido também foi encontrado por Lin et al [162], pois em seu estudo uma solução com maior concentração de eletrólito resultou em menor oxidação.

Em termos de mineralização, conforme observado na Fig. 19b, as i_{apl} acarretaram distintos níveis de mineralização, todas com decaimento visualmente linear. Os valores de mineralização para 5, 10, 20, 30 e 40 mA/cm² foram respectivamente 40, 50, 55, 65 e 72% (Fig. 19b). Comparando-se os resultados de mineralização obtidos com 0,028 M de Na₂SO₄ (Fig. 19b) e com 0,014 M de Na₂SO₄ (Fig. 18b), as i_{apl} de 5, 10 e 20 mA/cm² apresentaram um incremento, provavelmente pela maior disponibilidade de íons e

espécies ativas de sulfato eletrogeradas. A distinção mais evidente foi demonstrada pelas i_{apl} de 30 e 40 mA/cm², pois na concentração intermediária de sulfato de sódio (0,028 M) despendeu-se 240 min para atingir 65 e 75% de mineralização, respectivamente, e na condição com 0,014 M de Na₂SO₄ ambas, 30 e 40 mA/cm², atingiram 75% de mineralização e em 120 min.

Este fenômeno pode ter relação com a oxidação mediada, pois, conforme mostrado anteriormente, a oxidação direta ocorre apenas em um potencial muito específico. Por isso, uma possível explicação para a menor degradação e mineralização obtida para os maiores valores de densidade de corrente (30 e 40 mA/cm²) e 0,028 M de Na₂SO₄ em relação a menor concentração de eletrólito (0,014 M Na₂SO₄), é a maior disponibilidade de íons sulfato, que podem competir para reagir com o HO• ao invés da matéria orgânica, especialmente em altas densidades de corrente [160,163]. Além disso, a hipótese mais plausível para a diminuição na oxidação do ATN nas i_{apl} mais elevadas pode estar relacionado ao potencial. A concentração de 0,028 M de Na₂SO₄ requiriu um potencial menor (média de 24,7 V) do que a de 0,014 M de Na₂SO₄ (média de 68,6 V) para atingir a mesma i_{apl} de 40 mA/cm². Deste modo, de acordo com a teoria de banda de energia. A baixa tensão pode não fornecer potencial suficiente para ativar a transferência de elétrons e assim não provocar a oxidação, fato já observado na literatura [95,162].

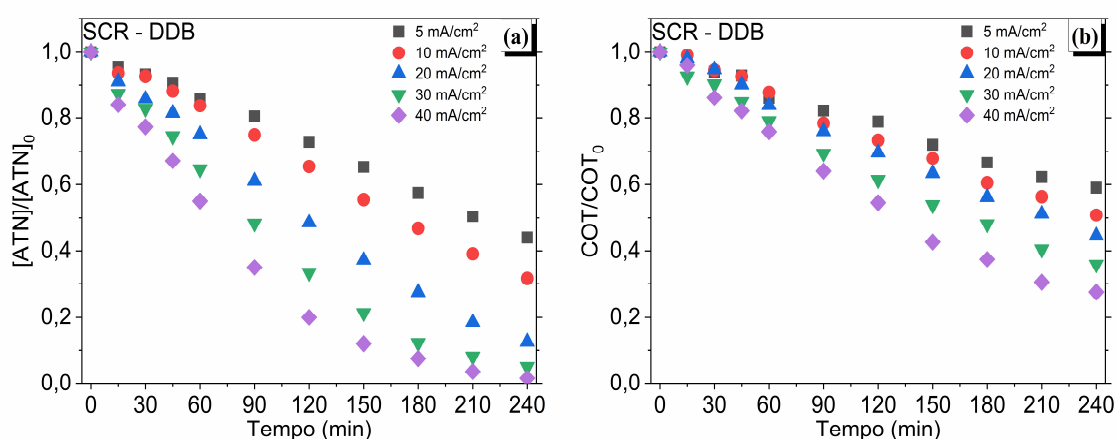


Figura 19 - Degradação (a) e mineralização (b). Condições iniciais: 0,38 mM de ATN, 0,028 M de Na₂SO₄ e 60 L/h.

Com a finalidade de avaliar a influência de um novo incremento na concentração do eletrólito de suporte nos processos eletroquímicos de remoção do ATN, aumentou-se a concentração do Na_2SO_4 para 0,056 M. Os dados mostrados na Fig. 20 indicam que a concentração de 0,056 M de Na_2SO_4 apresentou um efeito positivo tanto na degradação, quanto na mineralização do ATN, para todas as i_{apl} com um comportamento de decaimento exponencial, ou seja, limitado pelo transporte de massa. Após 180 min todas as i_{apl} resultaram em 100% de degradação. (Fig. 20a).

Na Fig. 20b percebe-se que o incremento na concentração de Na_2SO_4 se reflete em um aumento na mineralização, sobretudo nas i_{apl} mais baixas e ao final de 240 min (5, 10 e 20 mA/cm^2 , mineralização de 62, 75 e 74%, respectivamente). Apesar do avanço na mineralização, não foi superado o limite de aproximadamente 75%, o mesmo atingido em demais condições testadas. A principal explicação para este limite seria a baixa reatividade dos subprodutos ao processo e/ou a limitação no transporte de massa [164].

Conforme observado, as espécies ativas de sulfato cumprem um importante papel na degradação, no entanto, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$ possuem menor potencial de oxidação do que o HO^{\bullet} , o que pode provocar intensa degradação, porém, não efetiva mineralização, em alguns casos [165]. Desse modo, seria possível explicar a degradação total em menor tempo com 0,056 M, mas sem avanço no limite de mineralização em relação a 0,014 e 0,028 M.

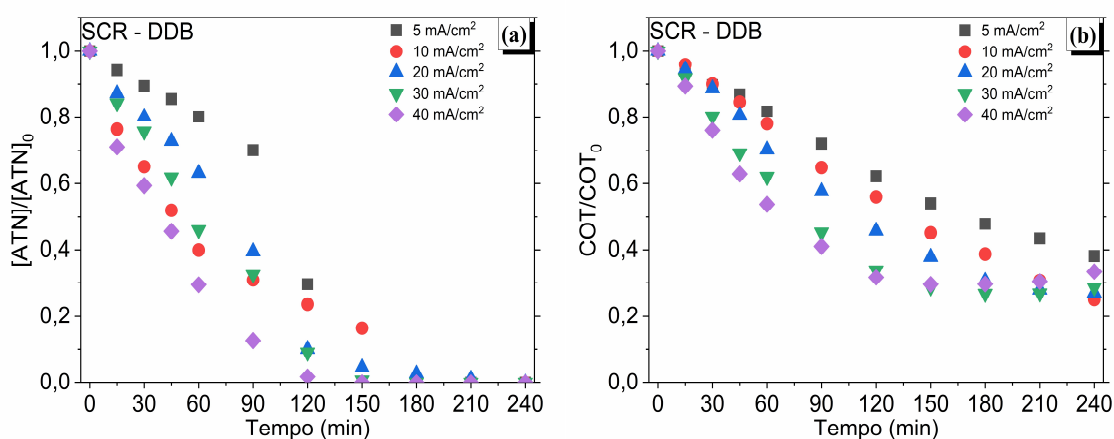


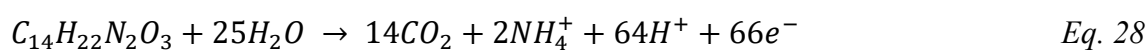
Figura 20 – Degradação (a) e mineralização (b). Condições iniciais: 0,38 mM de ATN , 0,056 M de Na_2SO_4 e 60 L/h.

Conforme demonstrado anteriormente, por voltametria cíclica, outras espécies oxidantes fortes além do HO• podem ser geradas (Fig. 14b, página 62), como o SO₄^{•-} e posteriormente o S₂O₈²⁻ [139]. Os resultados apresentados nas Fig. 18, 19 e 20 mostram que, na maioria dos casos, quanto mais alta a concentração de sulfato de sódio no meio reacional, maior será a degradação do ATN. Uma maior concentração do eletrólito suporte pode favorecer a oxidação mediada do ATN por espécies ativas baseadas em sulfato. Dentre outras maneiras, a geração destas espécies ocorre por meio da interação dos HO• com ânions sulfatos (SO₄⁻²) em solução. Deste modo, um aumento na concentração do sulfato de sódio pode resultar em um maior consumo de HO• [152]. Os S₂O₈²⁻ eletrogerados atuam na superfície do eletrodo e podem ser transportados até o seio da solução, com um tempo de meia vida maior, aumentando a velocidade de degradação do ATN [166], porém possuem potencial de oxi/redução menor que o radical hidroxila [165].

Os HO• permanecem fisicamente adsorvidos na superfície do eletrodo, estando limitados pelo transporte de massa. Provavelmente, por esse motivo, houve degradação mais rápida do ATN na condição com 0,056 M de Na₂SO₄. Conforme observado nesse estudo, e corroborado por Wojnárovits et al. [163], a maior disponibilidade de íons sulfato no meio reacional pode provocar aumento na velocidade de degradação. Contudo, a degradação tende a gerar produtos intermediários de reação [167,168].

5.3.3 Influência na eficiência de corrente e no consumo energético

Na Fig. 21 observa-se os efeitos da concentração do eletrólito de suporte nos valores médios da eficiência de corrente para mineralização (ECM em %) (Eq. 20, página 56) e no consumo de energia específico (E_s em kW h/kg) (Eq. 21, página 56) em função das densidades de corrente estudadas ao final do tempo de 240 min de tratamento. Além disso, na mesma figura, apresenta-se o comportamento da ECM ao longo do tempo em relação ao tipo de controle do processo. Para os cálculos de ECM considerou-se a mineralização do ATN resultando em NH₄⁺, de acordo com a seguinte equação (Eq. 28) [169].



Na Fig. 21a, percebe-se que o aumento na *i*_{ap} conduz a uma diminuição na ECM, ao passo que, um incremento na concentração do eletrólito de suporte leva a um aumento

ECM nas menores i_{apl} . Já na Fig. 21b apresenta-se o E_s médio, o que complementa as informações obtidas anteriormente. As configurações experimentais, que dispenderam um menor consumo energético, foram as conduzidas com a menor i_{apl} e maior concentração de Na_2SO_4 , tendo esta condição consumido 279 kWh/kg de COT (ATN). Em contrapartida, a condição mais custosa energeticamente, dispendeu 13.942 kWh/kg.

Além do mais, cabe ressaltar o comportamento da ECM durante o tempo em processos controlados pela i_{apl} e pelo k . Conforme mostrado por meio da Fig. 21c, nos processos controlados pela i_{apl} (0,028 M de Na_2SO_4 + 40 mA/cm²), a ECM tende a ser constante ao longo do tempo. Por outro lado, em reações controladas pelo k (0,014 e 0,056 M de Na_2SO_4 + 40 mA/cm²) a ECM diminui com o tempo, o que é típico da limitação pelo transporte de massa [170].

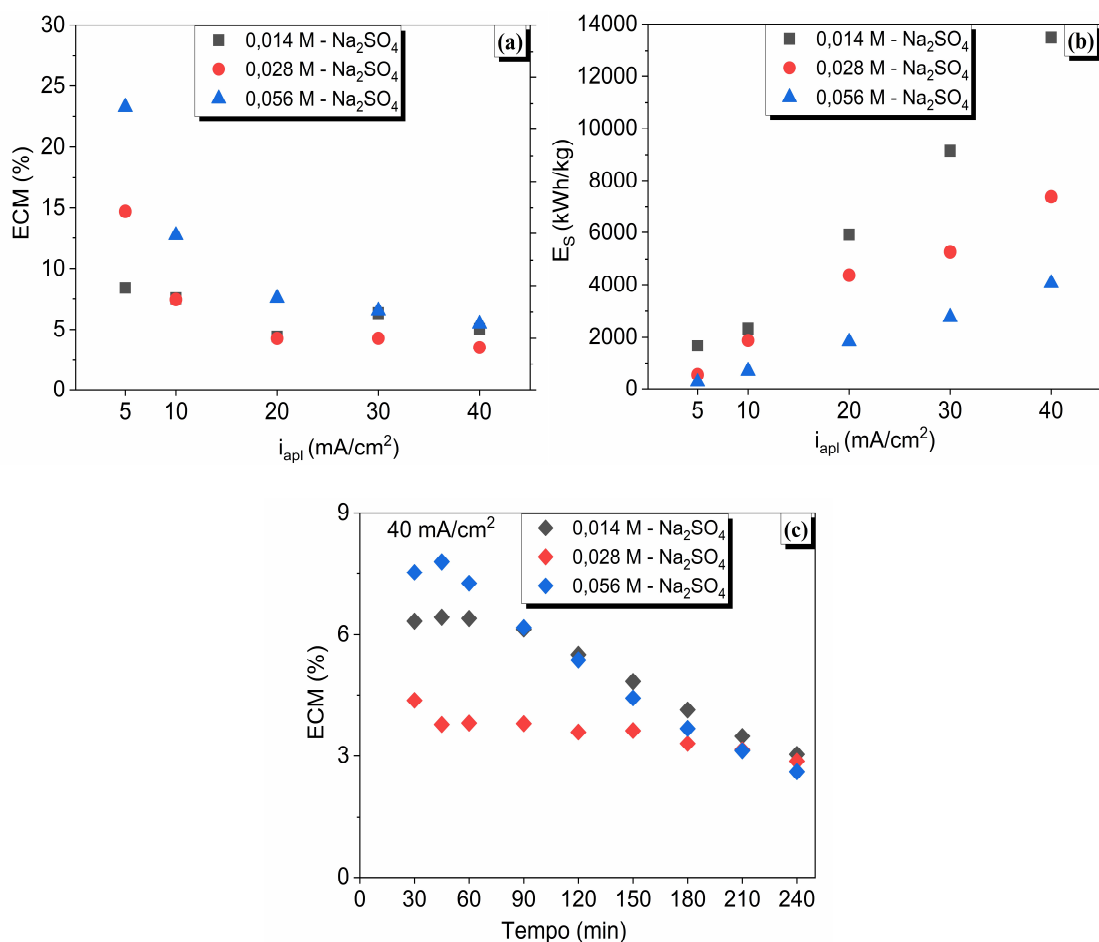


Figura 21 – Efeito da concentração de eletrólito de suporte nos valores médios da eficiência de corrente para mineralização (ECM) (a), do consumo de energia específico (E_s) (b) em função das densidades de corrente testadas no SCR – DDB. Variação da ECM ao longo do tempo com as distintas concentrações de eletrólito de suporte e i_{apl} de 40 mA/cm² (c).

As discrepâncias entre os dados ocorrem, principalmente, devido às reações paralelas que competem durante o processo. Embora valores mais altos de i_{apl} levem ao aumento da quantidade de HO^\bullet formado, também aumentam a competição com a REO, além de que, os HO^\bullet são mais rapidamente transformados em O_2 (Eq. 29), sofrem dimerização (Eq. 30) ou decomposição por H_2O_2 (Eq. 31) em condições altamente anódicas. Essas reações não são tão eficazes no processo de mineralização do ATN, conduzindo à uma diminuição na ECM [171,172]. Os baixos valores de ECM encontrados no presente trabalho são semelhantes aos obtidos por Sirés et al. [173], quando aplicaram um processo eletro-Fenton para degradação de ATN. Por outro lado, nas menores i_{apl} , o incremento na concentração do eletrólito de suporte eleva os valores de ECM, devido à produção e ativação de espécies oxidativas baseadas em sulfato, como o persulfato, que é produzido de forma mais eficiente em maiores concentrações de íons sulfato [152].



5.3.4 Análise dos resultados por técnica de superfície resposta

Com a finalidade de uma análise ampla, realizou-se o estudo das distintas condições operacionais por meio da técnica de superfície resposta. Desse modo, construiu-se a Fig. 22 para avaliar a influência da i_{apl} em cada concentração de eletrólito de suporte estudada na degradação (Fig. 22a) e na mineralização (Fig. 22b). Ao observar a Fig. 22a nota-se que a concentração do eletrólito de suporte Na_2SO_4 ($[\text{Na}_2\text{SO}_4]$) influencia a degradação, juntamente com a densidade de corrente. Em menores $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ e i_{apl} , a degradação não foi total, porém com o incremento da $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ houve total degradação, mesmo em baixas i_{apl} , constatação que reforça a importância das espécies oxidantes geradas à base de sulfato nas reações de degradação. Em maiores i_{apl} a $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ indica não ter influência sobre a degradação ao final de 240 min. Esse comportamento é semelhante ao mostrado pela mineralização (Fig. 22b), pois os melhores resultados foram atingidos com maiores densidades de corrente e,

principalmente, de $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$, evidenciando a participação das espécies ativas de sulfato na mineralização ao final de 240 min.

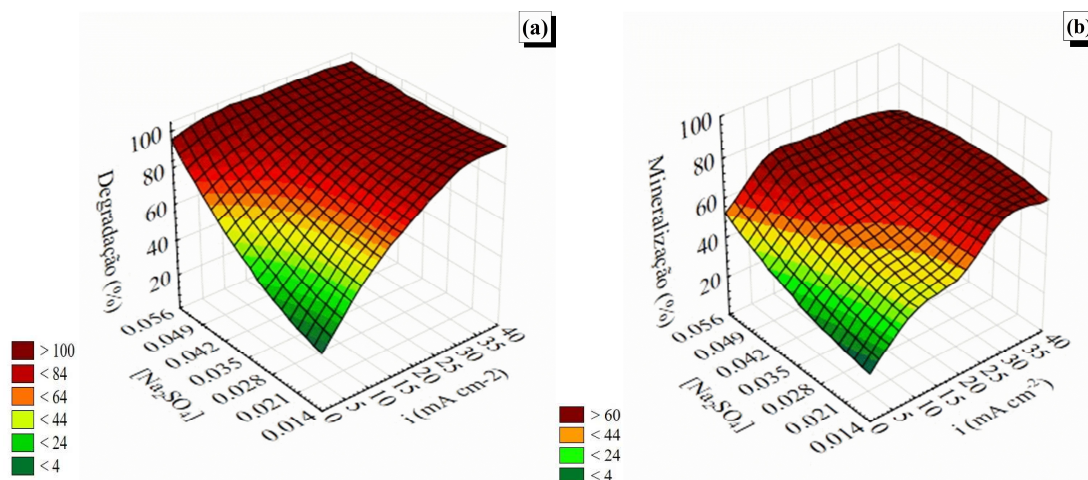


Figura 22 – Efeito da i_{apl} e da concentração de Na_2SO_4 na degradação (a) e mineralização (b) ao final de 240 min.

Após as constatações anteriores, produziu-se a Fig. 23, na qual apresenta-se a influência da i_{apl} ao longo do tempo na degradação (Fig. 23a) e mineralização (Fig. 23b) para a condição com 0,014 M de Na_2SO_4 , pois representa a condição com os melhores resultados (i_{apl} de 30 e 40 mA/cm²), em termos de mineralização, juntamente com a condição de 0,056 M, porém com menor gasto de Na_2SO_4 . Na Fig. 23a percebe-se que os resultados de máxima degradação são atingidos em menores tempos com as i_{apl} de 30 e 40 mA/cm², comportamento semelhante ao apresentado pela mineralização, mostrado por meio da Fig. 23b. Com essa análise percebe-se que, quando operado entre 30 e 40 mA/cm², o tempo total de ensaio pode ser otimizado para 150 min, pois praticamente não há mais oxidação após esse tempo. Deste modo, o processo poderá ser interrompido, praticamente, 90 min antes e mesmo assim atingir resultados de oxidação semelhantes aos obtidos em 240 min.

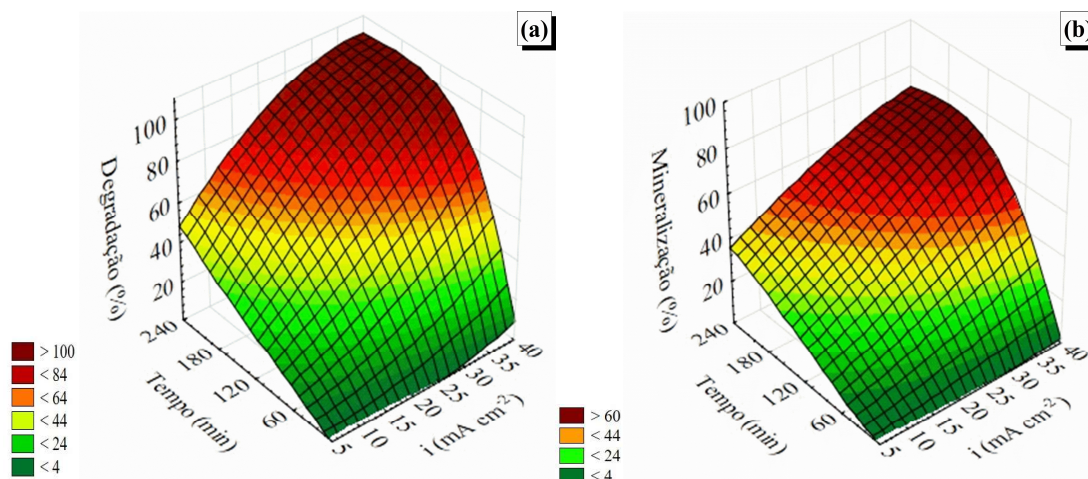


Figura 23 – Influência da i_{ap1} ao longo do tempo na degradação (a) e mineralização (b) na condição com 0,014 M de Na_2SO_4 .

Com base nas análises mencionadas anteriormente, pode-se inferir que nas condições com as duas concentrações extremas de Na_2SO_4 (0,014 e 0,056 M), juntamente com 30 e 40 mA/cm², o comportamento em termos de degradação e mineralização foi similar. Na condição com 0,014 M de Na_2SO_4 pode-se reduzir o gasto com eletrólito, economizando-se reagente. Porém, soluções com menor concentração de íons demandam maior consumo de energia, conforme já abordado.

5.3.5 Adição das membranas

Inicialmente, idealizou-se o emprego de uma membrana catiônica atuando como uma barreira física para ATN, expondo o fármaco apenas às reações anódicas de oxidação, buscando-se um eventual incremento no processo de OEA. Porém, com o decorrer dos ensaios passou-se a promover alterações nos tipos de membrana devido às condições/resultados observados.

5.3.5.1 Influência da membrana catiônica Nafion®117

Como tentativa de aprimorar a oxidação do ATN no processo de OEA, estudou-se inicialmente a influência da adição da membrana catiônica, originando o DCCMR – DDB. O princípio da adição da membrana foi para isolar as soluções, cada uma em seu respectivo compartimento do reator, anódicos e catódicos, para que o contaminante e as espécies ativas eletrogeradas fossem expostas apenas às reações de oxidação, sobre o

ânodo. Para tanto, os ensaios de OEA foram realizadas no DCCMR – DDB, com dois compartimentos, com a membrana catiônica Nafion[®]117 entre os eletrodos. A membrana foi escolhida pela disponibilidade e resistência química a meios quimicamente agressivos.

A solução contendo 0,38 mM de ATN, com as mesmas concentrações de 0,014, 0,028 e 0,056 M de Na₂SO₄, foi acondicionada no compartimento anódico, vazão de 60 L/h, aplicando-se 5, 10, 20, 30 e 40 mA/cm². No compartimento catódico, foi recirculada uma solução contendo 0,014 M de Na₂SO₄ em vazão semelhante.

Ao comparar os resultados entre o SCR – DDB (Fig. 18, página 70) com o DCCMR – DDB (Fig. 24a e b), ambos operando com a menor concentração de eletrólito de suporte, percebe-se que a presença da membrana aprimorou a remoção do ATN e COT no compartimento anódico ao longo do tempo. No DCCMR – DDB, exceto a i_{apl} de 5 mA/cm² não atingiu 100% de remoção do ATN e também não atingiu a diminuição máxima de COT apresentada pelas demais i_{apl} (entre 80 e 90%), ficando em aproximadamente 48%. Além disso, todas as i_{apl} passaram a demonstrar um decaimento na concentração de ATN e COT, da solução anódica, de modo mais rápido e exponencial após o emprego da membrana. Até mesmo as i_{apl} de 30 e 40 mA/cm², que obtiveram os melhores resultados no SCR – DDB, foram incrementadas.

Um comportamento similar, de aumento na remoção de ATN e COT foi visualizado ao comparar o SCR – DDB (Fig. 19, página 71, e Fig. 20, página 72) com o DCCMR – DDB (Fig. 24c, d, e e f), ambos funcionando com a concentração intermediária e também na concentração máxima de sulfato de sódio. Em praticamente todos os casos averiguados, a inclusão da membrana aprimorou a remoção de ATN e COT da solução anódica para uma mesma condição operacional.

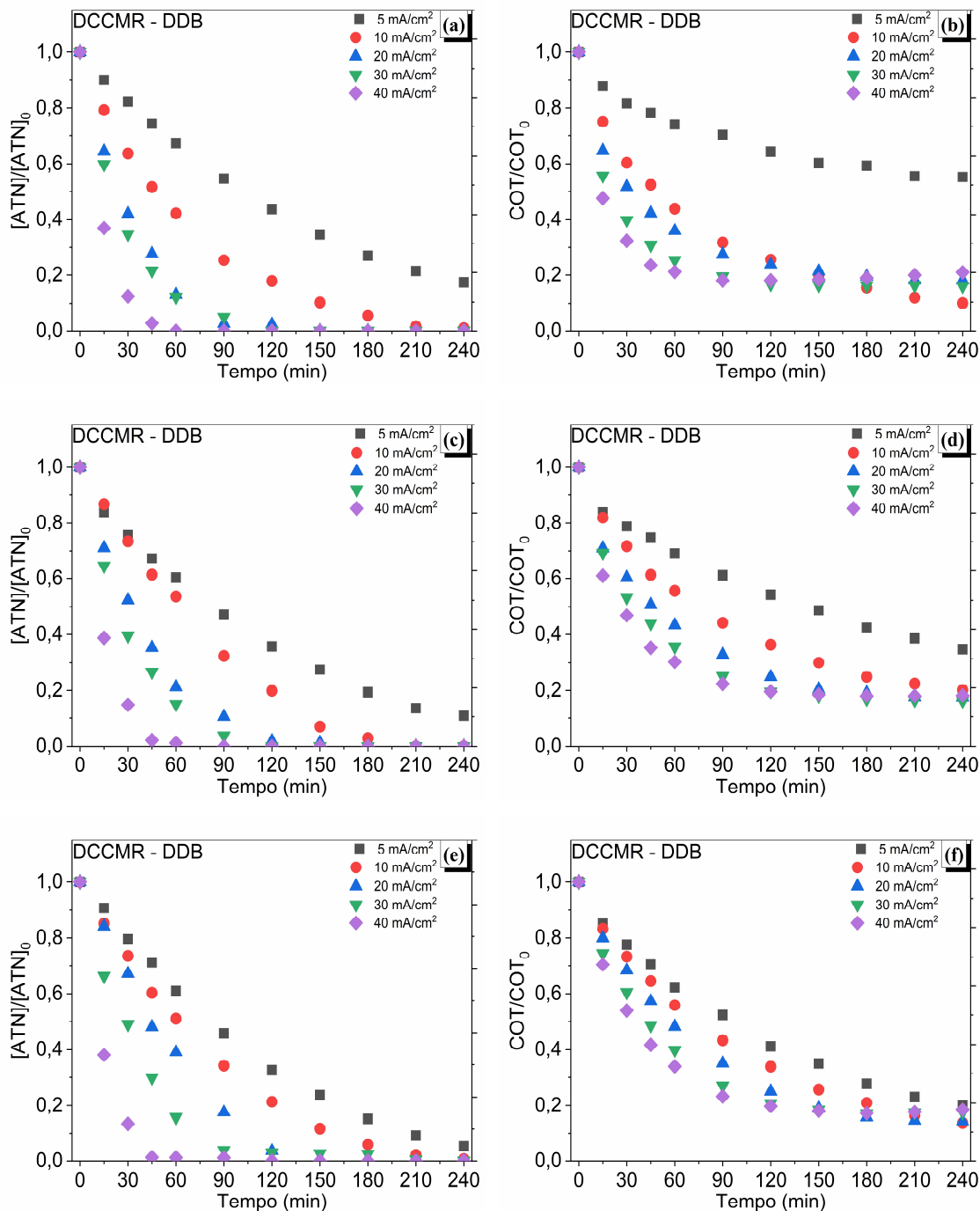


Figura 24 - Influência da i_{apl} e concentração de eletrólito de suporte no DCCMR – DDB. Remoção do ATN (a) e diminuição de COT (b) da solução anódica contendo 0,014 M de Na_2SO_4 . Remoção do ATN (c) e diminuição de COT (d) da solução anódica contendo 0,028 M de Na_2SO_4 . Remoção do ATN (e) e diminuição de COT (f) da solução anódica contendo 0,056 M de Na_2SO_4 . Solução catódica contendo 0,014 M de Na_2SO_4 em todos os ensaios apresentados.

5.3.5.2 Emprego do ADE[®] no DCCMR

Posteriormente, avaliou-se o emprego do ADE[®], nas mesmas condições operacionais, com a finalidade de obter um comparativo com um eletrodo ativo, com menor potencial para oxidação eletroquímica e conseqüentemente menos eficiente para oxidação de orgânicos, resultando no DCCMR – ADE[®].

Com os dados de concentração de ATN e COT, coletados sobre a solução anódica, nas distintas concentrações de sulfato de sódio, construiu-se a Fig. 25. A remoção do ATN e COT foi afetada pelas diferentes i_{apl} ao longo do tempo, conforme já observado anteriormente. Além disso, todas as i_{apl} provocaram um decaimento pronunciado, mesmo com o emprego do eletrodo ativo ADE[®]. Ademais, o incremento na concentração de eletrólito de suporte apresentou uma influência negativa, o que pode ser explicado pela menor geração de espécies ativas baseadas em sulfato e / ou devido à diferença no potencial exigido para se atingir as i_{apl} , pois um maior potencial pode ter favorecido as reações de transporte do ATN, conforme será abordado.

Ao comparar de modo geral o DCCMR – DDB (Fig. 24, página 79) com o DCCMR – ADE[®] (Fig. 25), nas concentrações propostas de eletrólito, percebe-se que a implementação do ADE[®], juntamente com a membrana catiônica Nafion[®]117, manteve os resultados positivos de diminuição na concentração de ATN e de COT da solução anódica. Ainda, nota-se que o eletrodo ativo para a REO (ADE[®]) promoveu uma interação similar à apresentada pelo DDB.

Praticamente, em todos os casos em que houve o implemento da membrana catiônica Nafion[®]117, as remoções de ATN e de COT foram, supostamente, incrementadas em relação ao SCR – DDB, independentemente do eletrodo, exceto em alguns casos específicos, principalmente em relação à menor i_{apl} . No entanto, com base nessas informações, buscou-se investigar mais afundo o sistema, visto o semelhante resultado eletroquímico atingido ao utilizar o ânodo de DDB e o ADE[®].

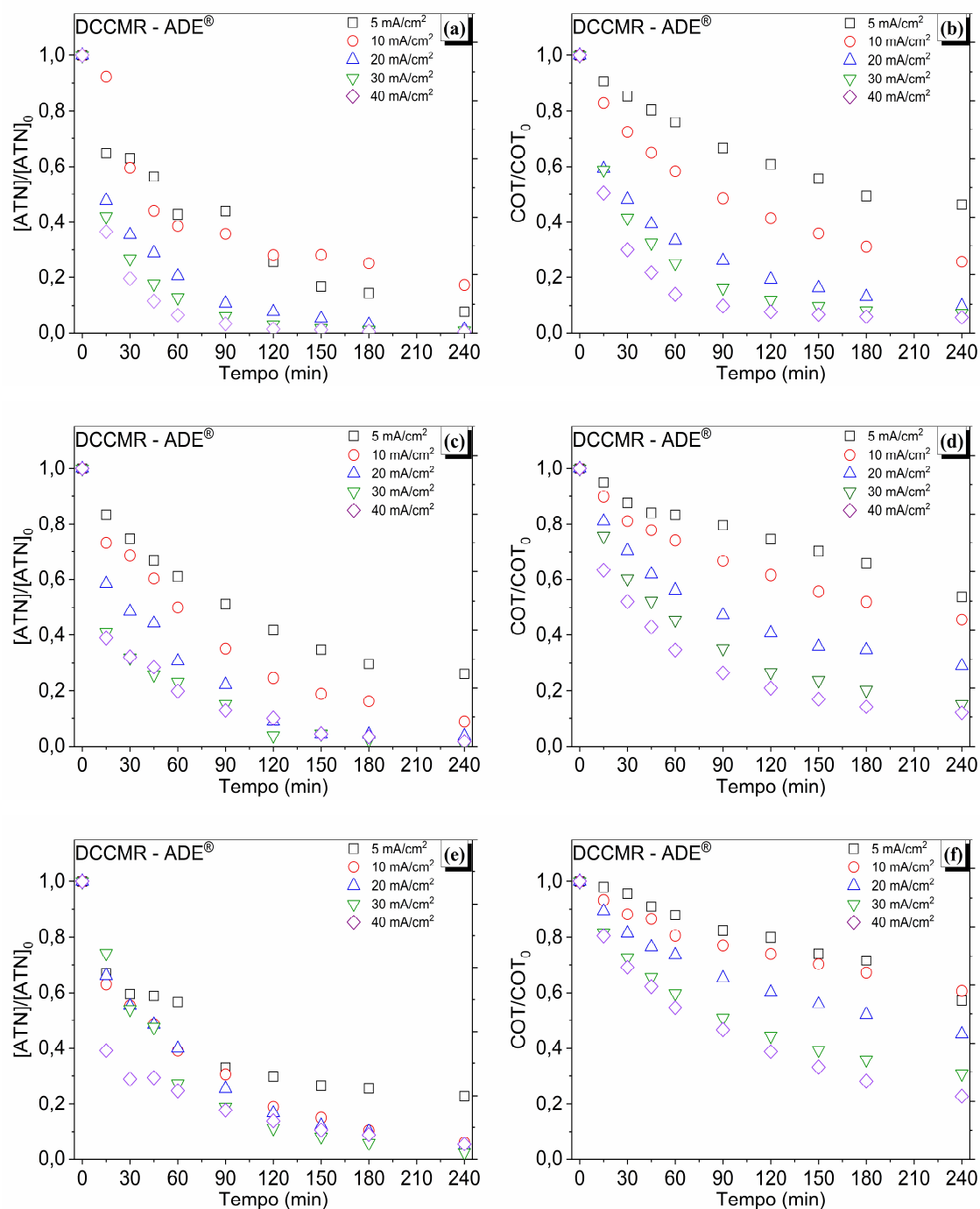


Figura 25 – Emprego do ADE[®] (DCCMR – ADE[®]), e da densidade de corrente aplicada na remoção do ATN (a) e diminuição de COT (b) da solução anódica contendo 0,014 M de Na₂SO₄. Remoção do ATN (c) e diminuição de COT (d) da solução anódica contendo 0,028 M de Na₂SO₄. Remoção do ATN (e) e diminuição de COT (f) da solução anódica contendo 0,056 M de Na₂SO₄. Solução catódica contendo 0,014 M de Na₂SO₄ em todos os ensaios apresentados

5.3.5.3 Efeitos observados nas soluções após adição da membrana

Como efeitos da adição das membranas observou-se que o pH e a condutividade elétrica (condutividade) das soluções envolvidas nos reatores com membranas evoluíram

de modo particular e pronunciado. Conforme visto na Fig. 26, as alterações ocorrem já nos primeiros minutos no caso do pH, sem alterações evidentes após os primeiros 15 min. No caso da condutividade, os efeitos são percebidos nos primeiros minutos, porém as alterações seguem ao longo do tempo.

No DCCMR – DDB, os efeitos das i_{apl} diferem pouco entre si na velocidade e intensidade das alterações no pH (Fig. 26a) e na condutividade (Fig. 26b). Além disso, o material do ânodo usado no DCCMR – ADE[®] interfere no pH (Fig. 26c) e na condutividade (Fig. 26d) de maneira semelhante ao material empregado no DCCMR – DDB. Portanto, a i_{apl} e o material de ânodo parecem influenciar de maneira parecida a evolução de pH e condutividade. Embora, em teoria, quanto maior a i_{apl} , mais intensa seria a alteração de pH devido às reações eletroquímicas, no entanto, as i_{apl} testadas, 20 e 40 mA/cm², parecem ser muito elevadas para se perceber essa diferença no intervalo de tempo analisado.

O desequilíbrio das cargas ocorre devido à separação das reações anódicas e catódicas, provocado pela membrana. A oxidação da molécula de água na superfície do ânodo produz prótons (H⁺) como um dos subprodutos da geração do radical hidroxila. O próton acaba migrando para o compartimento catódico, devido a ação do campo elétrico, através da membrana catiônica. Em contrapartida, sobre o cátodo, ocorre a redução da molécula de água, sendo que um dos subprodutos são as hidroxilas (OH⁻). Por terem carga negativa, migram em direção ao ânodo, onde seriam neutralizadas pelos subprodutos da reação anódicas. No entanto, a membrana catiônica não permite a passagem de OH⁻, por isso elas se acumulam no compartimento catódico, aumentando o pH. Com a falta de hidroxila e a intensa geração de prótons, os H⁺ acabam por se concentrar no compartimento anódico, reduzindo o pH da solução. Conseqüentemente, o desequilíbrio dos íons também influencia a condutividade.

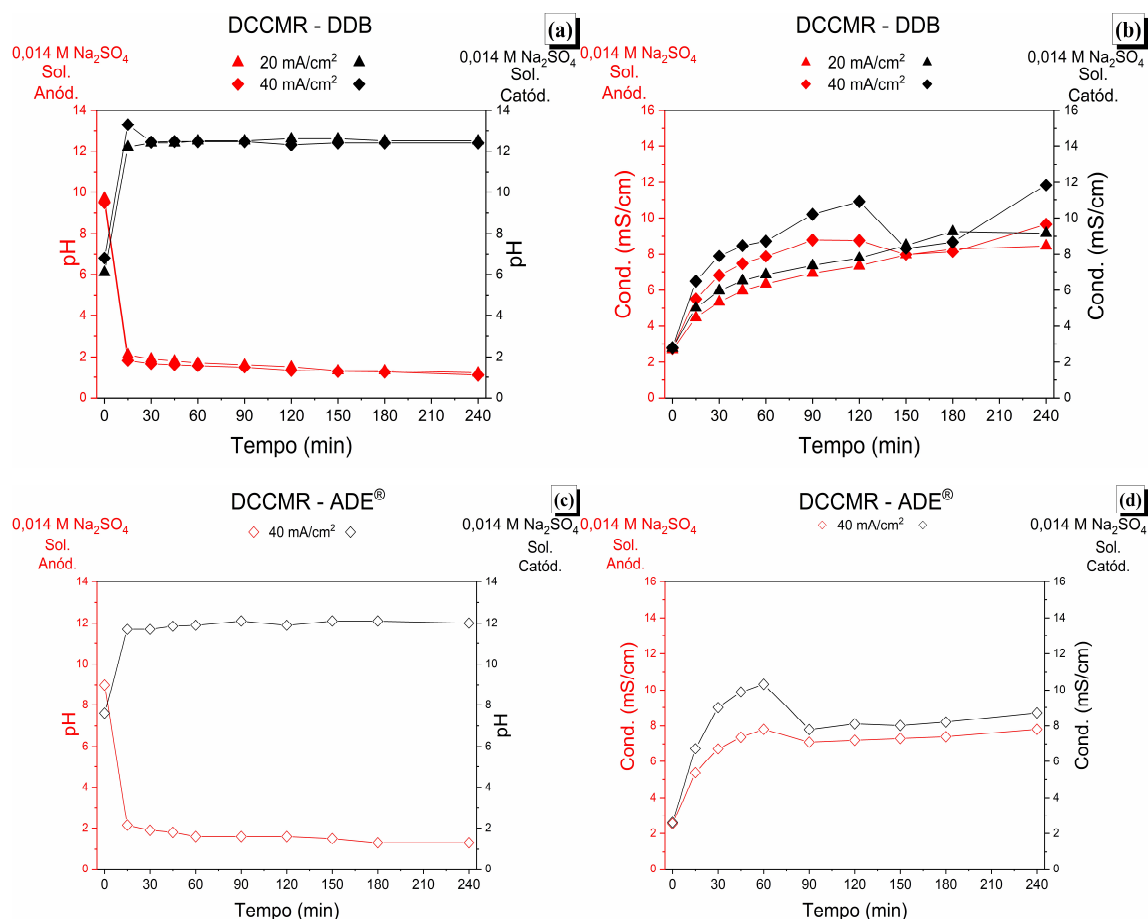


Figura 26 – Alterações no pH e condutividade das soluções anódicas e catódicas, ao longo do processo, nos reatores DCCMR – DDB com distintas i_{ap1} (a) e com diferente material de eletrodo no DCCMR – ADE® (b). Linhas adicionadas para guiar a visualização.

Num primeiro momento, imaginava-se que a membrana atuaria como uma barreira física em relação à molécula de ATN, principalmente por apresentar um grande tamanho molecular em relação aos íons, para os quais a membrana é normalmente aplicada em processos de eletrodialise. De todo modo, a molécula de ATN apresenta em sua estrutura um região eletronegativa, juntamente com as demais características da molécula, fazendo com que em pH abaixo de 9,6 ($pK_{a_{ATN}}$) as moléculas absorvam prótons, tornando-as predominantemente catiônicas, ou seja, ATN^+ , de acordo com o diagrama de especiação do ATN na Fig. 27a. Além disso, por meio da Fig. 27b, nota-se que o pH_{ATN} isoelétrico é 11,8, e que em pH menores que este, o composto começa a adquirir carga positiva, até carga 1+. Considerando-se que em alguns minutos de ensaio o pH do compartimento anódico, no qual se encontra o ATN, aproxima-se de 1,5, 100% das moléculas passam à forma carregada, ATN^+ , permitindo o direcionamento conforme o campo elétrico, comportando-se como um íon, no caso, um cátion.

Ao possuir carga, em determinada faixa de pH, a molécula está susceptível à ação de campos elétricos. O processo de eletrodialise para moléculas orgânicas é algo novo, com poucos estudos desenvolvidos até o momento, porém, alguns estudos começam a mostrar que é possível realizar o transporte, e que dependendo da natureza da molécula (catiônica ou aniônica) a interação será diferente [174,175], As moléculas que ionizam-se de modo catiônico, tendem a desenvolver uma maior interação com a membrana, o que corrobora com as informações levantadas no presente estudo. Além disso, estudos com o transporte de ácidos orgânicos, em determinados pH, através de membranas de troca iônica vêm sendo desenvolvidos [176].

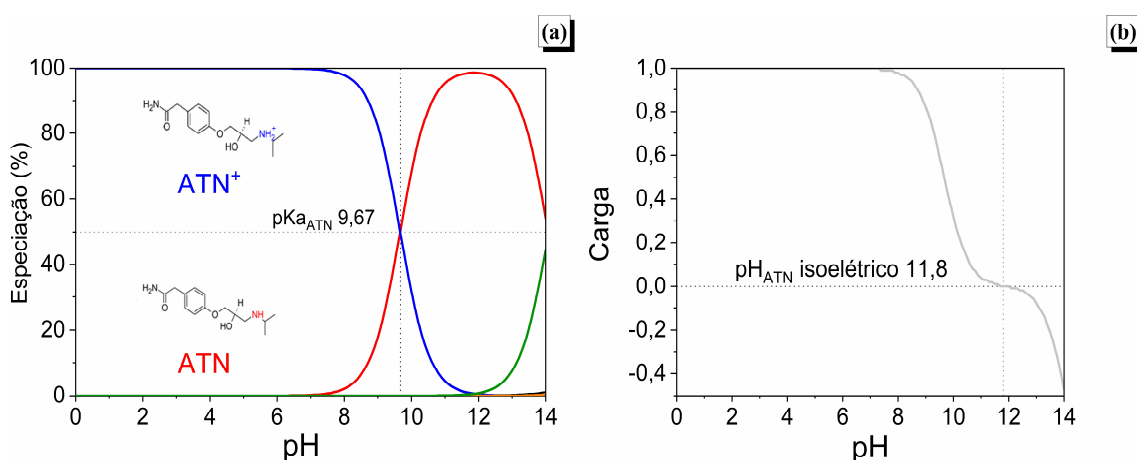


Figura 27 – O $pK_{a_{ATN}}$ e a espeziação do ATN em relação ao pH (a). Ponto isoelétrico do ATN e as respectivas cargas adquiridas em função do pH (b). Dados obtidos na webpage: Chemicalize – ChemAxon [125].

Com base nas informações anteriores, e para elucidar os fenômenos acerca dos reatores com membrana, decidiu-se realizar, em triplicata, análises em ambos os compartimentos do reator. Os ensaios, apresentados por meio da Fig. 28, foram conduzidos com uma membrana Nafion[®]117 que já vinha sendo empregada e, muito provavelmente, impregnada com subprodutos e ATN no seu interior. Por isso, os dados foram apresentados por meio da razão entre as concentrações, com a finalidade de demonstrar apenas a detecção de ATN e COT no compartimento oposto, pois o balanço de massa desses ensaios (Fig. 28) não foi cumprido, com diferenças entre cada teste da triplicata.

A Fig. 28a revela o comportamento do ATN nos compartimentos ao longo do tempo. Percebe-se que na verdade o que estava acontecendo, em relação ao suposto incremento na eficiência do DCCMR – DDB e do bom rendimento do eletrodo de ADE[®] por meio do DCCMR – ADE[®], era na realidade um transporte do ATN para o compartimento catódico, e não uma efetiva degradação. Por este motivo, ao analisar somente o compartimento anódico, os distintos eletrodos estudados demonstravam anteriormente um desempenho, supostamente, semelhante. Ainda na Fig. 28a, nota-se um maior desvio padrão na concentração de ATN no compartimento catódico entre os ensaios, indicando a conturbada passagem através da membrana, o que pode resultar em alguma alteração molecular e / ou adsorção na estrutura da membrana, devido às características da molécula ionizada, conforme já observado [174].

Na Fig. 28b é apresentada a concentração de COT em ambos os compartimentos durante os ensaios em triplicata, na qual confirma-se o que foi revelado anteriormente, o COT diminui no compartimento anódico e aumenta no catódico, acompanhando o fluxo da molécula orgânica do fármaco. O maior desvio padrão entre cada ensaio nos dados de COT, durante o ensaio no compartimento catódico, demonstra uma distinção entre os resultados, mesmo com as condições experimentais idênticas, o que pode indicar a forte interação entre a membrana e o ATN, como visto anteriormente [174].

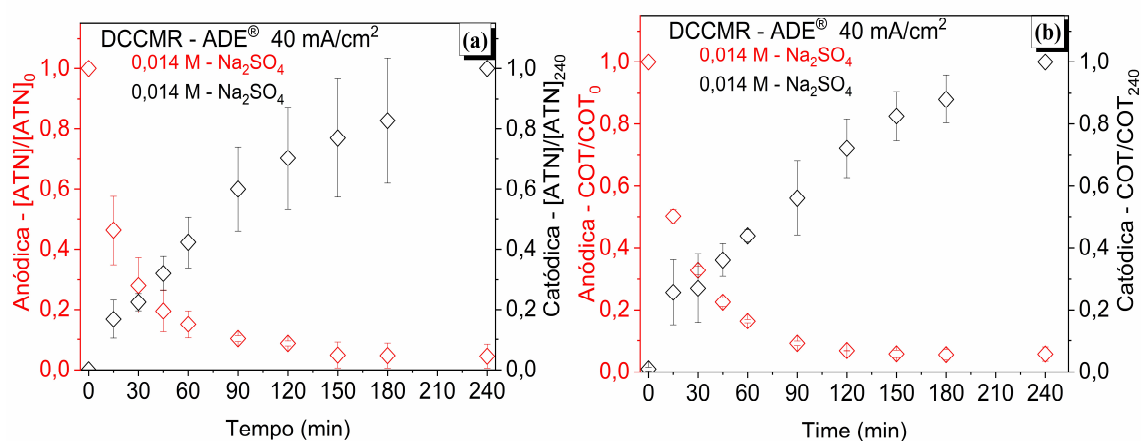


Figura 28 – Análise das soluções em ambos compartimentos, anódica e catódica, em relação à concentração de ATN (a) e COT (b) ao longo do tempo no reator DCCMR – Ti.

Além disso, de acordo com Arola et al. [177], os limitados estudos sobre o transporte de fármacos através de membranas demonstram que o processo depende amplamente da hidrofobicidade / hidrofilicidade da molécula, mas também das interações

eletrostáticas entre a molécula e a membranas. Por ser uma molécula hidrofílica ($\log K_{OW} 0,16$) e eletrostaticamente carregada, o ATN apresenta propensão para ser transportado através de membranas de troca iônica. Porém, conforme já relatado anteriormente e reforçado por Arola et al. [177], a principal perda de massa de ATN durante o processo de transporte através da membrana catiônica ocorre devido à adsorção do fármaco na membrana, principalmente em razão da interação eletrostática entre ambas.

Ademais, também foram realizados ensaios monitorando os dois compartimentos, em distintas condições operacionais, como uma membrana catiônica Nafion[®] 117 virgem e variações na concentração anódica de sulfato de sódio e i_{apl} , no reator DCCMR – DDB. As Fig. 29a e b mostram a variação na concentração do ATN e COT entre os compartimentos, respectivamente, no entanto, em valores absolutos das concentrações e não mais com as razões, já que a razão entre as concentrações, iniciais e finais, ou vice versa, não mostram as perdas com a adsorção, nem o incremento da concentração devido a dessorção, muito menos as interações.

Na Fig. 29a, observa-se os dados da concentração de ATN, com início próximo de 100 mg/L e o decaimento conforme o processo decorre, com a menor velocidade de remoção no compartimento, anódico, sendo observada na i_{apl} de 20 mA/cm². No compartimento catódico, percebe-se que a maior detecção de ATN ocorre com a condição 40 mA/cm² e 0,014 M de sulfato de sódio, o segundo ensaio (II) na ordem cronológica com membrana virgem. A segunda maior concentração detectada foi na condição de 20 mA/cm² e 0,014 M de eletrólito, o primeiro ensaio (I) ensaio na ordem cronológica. Essa observação constata que o ATN, submetido a um maior campo elétrico, passa através da membrana antes de ser degradado totalmente, conforme visto nas demais condições.

Ao observar os dados de COT, providos pela Fig. 29b, nota-se que praticamente todo o ATN que foi degradado dirigiu-se ao compartimento catódico em forma de subprodutos, pois detecta-se COT e não mais o ATN. Um aspecto interessante observado é que, o I, realizado com a membrana virgem, 20 mA/cm² e 0,014 M de Na₂SO₄, pareceu indicar uma suposta mineralização total de aproximadamente 30%. No entanto, no II, com 40 mA/cm² e 0,014 M, a quantidade de carbono que supostamente havia sido mineralizada no ensaio anterior retornou ao reator, somando-se à quantidade total do ensaio corrente. O segundo ensaio contou com um potencial maior para atingir a i_{apl} desejada, o que pode ter dessorvido o ATN e seus subprodutos do interior da membrana.

Essa tendência pode ser notada nos ensaios subsequentes, porém em menor intensidade, pois os demais ensaios contaram com 0,028 e 0,056 M de sulfato de sódio, o que proporcionou um meio mais condutor, menor diferença de potencial requerida para atingir uma mesma i_{ap} . Este comportamento parece indicar que o ATN e os seus subprodutos primeiramente saturam a membrana, para posteriormente viabilizar o transporte, e, sob uma incidência de um campo elétrico mais intenso, pode ocorrer a dessorção, incrementando a concentração de ATN e, principalmente, de COT no compartimento oposto.

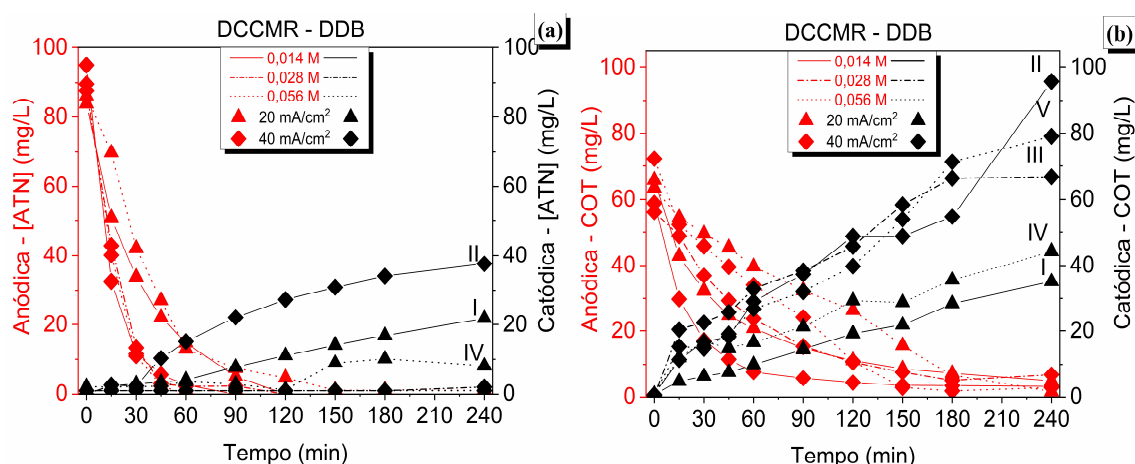


Figura 29 – Dados de concentração de ATN **(a)** e COT **(b)** nos compartimentos estudados, com distintas condições operacionais, no DCCMR – DDB com membrana catiônica Nafion®117 virgem. Os algarismos romanos indicam a cronologia de cada ensaio. Linhas adicionadas para guiar a visualização e diferenciar cada condição. Condições: I - 20 mA/cm² + 0,014 M de Na₂SO₄, II – 40 mA/cm² + 0,014 M de Na₂SO₄, III – 40 mA/cm² + 0,028 M de Na₂SO₄, IV – 20 mA/cm² + 0,056 M de Na₂SO₄ e V – 40 mA/cm² + 0,056 M de Na₂SO₄.

Mesmo empregando-se um eletrodo não ativo como o DDB, com maior capacidade de provocar interações com moléculas orgânicas, o ATN ainda foi detectado no compartimento catódico (Fig. 29a). Em termos de COT, Fig. 29b, percebe-se que uma parcela do fármaco e de seus subprodutos pode ficar adsorvida na membrana e / ou dirigir-se ao compartimento catódico, pois o COT aumenta ao longo do experimento no compartimento catódico de modo independente à diminuição do COT anódico, analisando-se um ensaio isoladamente. Baseado nisso, nota-se que, mesmo com um eletrodo eficiente, os subprodutos, e o próprio ATN (que sobrou), dirigem-se ao cátodo sem resultar em efetiva mineralização.

As condições com maior i_{ap} , conseqüentemente, maior potencial requerido, demonstram uma maior concentração de COT no compartimento catódico final,

provavelmente devido ao fato de que uma maior dessorção seja favorecida (Fig. 29b, página 87). Além disso, nota-se que a mineralização total, em um balanço de massa, considerando-se o somatório de COT anódico inicial, dos 5 ensaios (média de 64 mg/L de COT por ensaio), comparado ao somatório dos valores de COT catódico final, dos 5 ensaios, resulta em proximamente 320 mg/L de COT, o que confirma a ideia de transporte através da membrana, sem eficaz mineralização, principalmente dos subprodutos, porque houve intensa degradação do ATN.

A membrana Nafion[®] 117 não apresentou sinais visíveis de degradação e / ou desprendimento de carbono da sua matriz polimérica, por isso não foi realizado nenhum ensaio branco, ou seja, sem adição do fármaco.

5.3.5.4 Identificação dos ácidos carboxílicos gerados no DCCMR – BDD

As amostras também foram analisadas em relação aos ácidos orgânicos carboxílicos. Desta maneira, identificou-se o ácido fórmico, o qual possui 1 átomo de carbono (C) na sua estrutura, os ácidos carboxílico e acético, com 2 C, o ácido propiônico, 3 C, tartárico, 4 C e isovalérico, 5 C. O número de carbonos na molécula pode ser vinculado ao nível de oxidação, moléculas com menor número de C indicam um estágio mais avançado de oxidação, além de tenderem à maior biodegradabilidade.

Ao observar a Fig. 30f, (re-exibição da Fig. 29b), percebe-se que todas as condições chegaram em 240 min com a concentração de COT, na solução anódica, entre 6 - 4 mg/L. A maior parte deste carbono provém de ác. oxálico e acético, em todos os ensaios, pois no compartimento anódico essas moléculas atingem uma concentração em torno de 2,5 – 3 mg/L. Esta informação indica a reminiscência de relativamente baixa concentração de subprodutos diferentes dos ácidos orgânicos analisados. No entanto, percebe-se que os ácidos orgânicos já estão presentes no compartimento anódico e catódico desde os primeiros 15 – 30 min (Fig. 30a, b, c, d e e) e ainda existe uma concentração relativamente alta de COT, sendo que este já não é mais ATN, fato que demonstra a geração de outros intermediários além dos ácidos orgânicos analisados.

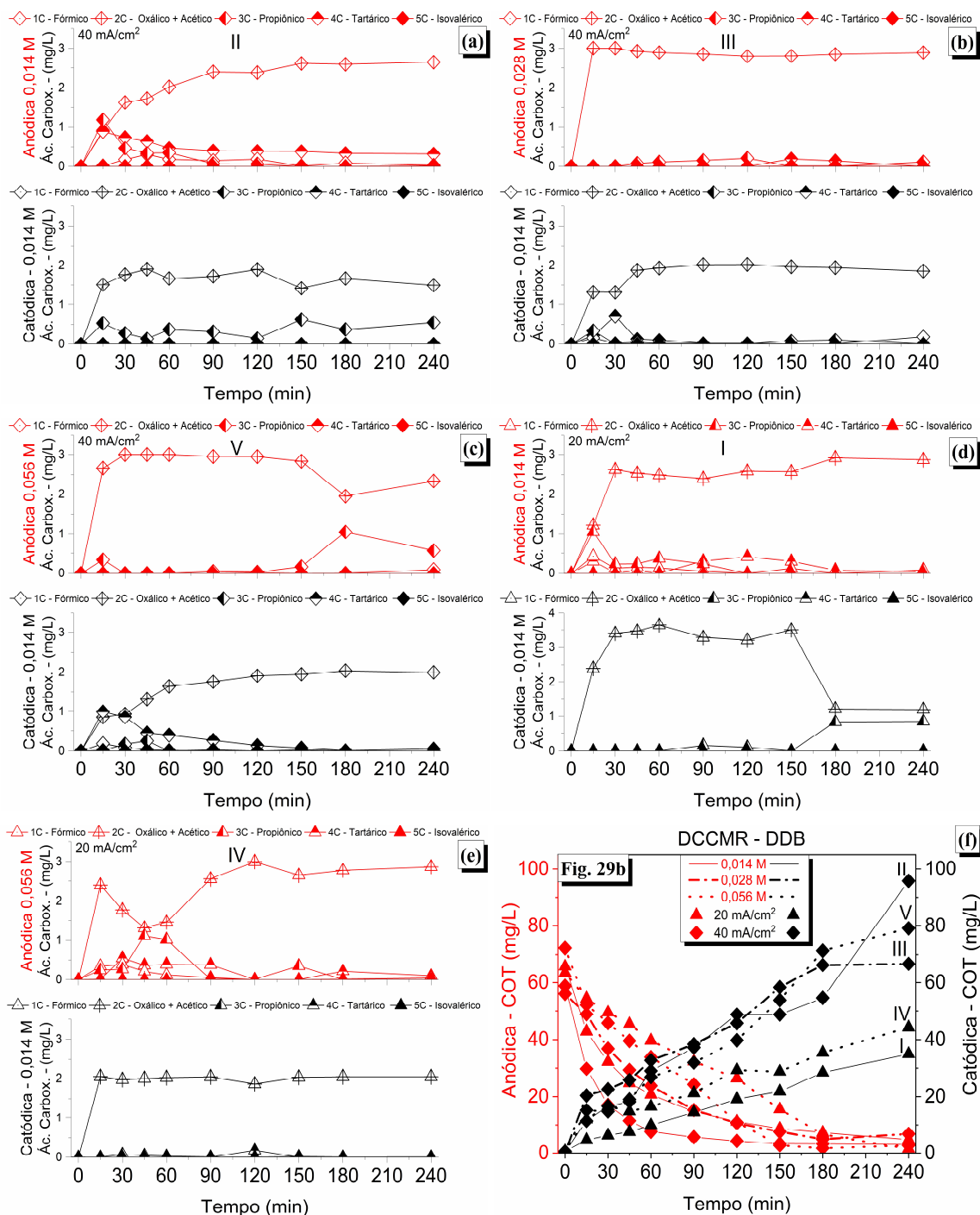


Figura 30 – Quantificação dos ácidos carboxílicos: Fórmico (1C), Oxálico + Acético (2C), Propiônico (3C), Tartárico (4C) e Isovalérico (5C) em cada compartimento ao longo do tempo em distintas condições operacionais. $40 \text{ mA/cm}^2 + 0,014 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ anódica (a), $40 \text{ mA/cm}^2 + 0,028 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ anódica (b), $40 \text{ mA/cm}^2 + 0,056 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ anódica (c), $20 \text{ mA/cm}^2 + 0,014 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ anódica (d) e $20 \text{ mA/cm}^2 + 0,056 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ anódica (e). Reprodução da Fig. 29b com os dados de COT para auxiliar na comparação (f). Os algarismos romanos indicam a ordem cronológica dos ensaios com a membrana virgem. Linhas adicionadas para auxiliar a visualização. Ensaio com reator DCCMR – DDB

O incremento na i_{apl} e concentração de sulfato de sódio, no compartimento anódico, aumenta a concentração de ácidos orgânicos nos menores tempos, entretanto, com o passar do tempo as concentrações tendem a se assemelhar. Além disso, ainda no compartimento anódico, ao comparar o incremento da i_{apl} , analisando -se as Fig. 30c e e, página 89, a menor i_{apl} avaliada leva, entre 30 e 90 min, à maior formação de ácidos orgânicos com 3 ou mais C, posteriormente surgem os ácidos de 2 C. O aumento na concentração de sulfato de sódio e i_{apl} indica intensificar as reações de degradação a ácidos orgânicos, porém os valores da concentração de ácidos orgânicos são baixos para se afirmar tal relação.

Com auxílio da Fig. 31 evidencia-se que nenhum ácido orgânico analisado apresenta especiação catiônica. Por isso, os ácidos orgânicos encontrados no compartimento catódico devem ter sido gerados no próprio compartimento catódico. Desta maneira, o ATN ou, principalmente, algum subproduto ionizável de forma catiônica, nos primeiros instantes de ensaio, passaria através da membrana, de modo rápido (igual ou menor a 15 min). O ATN seria menos provável devido ao seu tamanho molecular e, a já descrita, interação com a membrana, bem como fica evidente ao considerar-se o tempo, pois o ATN começa a ser detectado no compartimento catódico, mais prematuramente no segundo ensaio (II) (Fig. 29a, página 87), em 30 min, porém em 15 min já havia aproximadamente 2 mg/L de ácidos orgânicos (oxálico, acético e propiônico) (Fig 30a, página 89) e 21 mg/L de COT (Fig. 29b, re-exibição na Fig.30f, página 89) no compartimento em questão.

Sendo assim, algum subproduto também ionizável positivamente e de menor tamanho, deve permear a membrana para originar os ácidos orgânicos e o demais COT. No compartimento catódico, a redução eletroquímica deste subproduto deve provocar a sua degradação, de modo rápido e avançado, já que a presença dos ácidos é dada em 15 min de ensaio, ao ponto de produzir ácidos orgânicos com 2 e 3 C. Por isso, provavelmente, no compartimento catódico, estes subprodutos podem ser degradados por meio de espécies ativas proveniente da redução do oxigênio dissolvido. Ao observar a Fig. 30b e c, página 89, referente ao compartimento catódico, verifica-se uma diminuição na concentração de ácidos com 3 e 4 C (propiônico e tartárico, respectivamente), ao longo do tempo, o que possivelmente indica fenômeno de oxidação. O estudo desenvolvido por Song et al. [83], demonstra a importância das espécies ativas geradas no compartimento catódico para a oxidação do antibiótico cloranfenicol. As espécies envolvidas são o $O_2^{\bullet-}$,

HO^\bullet a partir da decomposição do H_2O_2 , devido à redução eletroquímica do O_2 . Segundo o referido estudo, essas reações são favorecidas em pH básico, o mesmo desenvolvido no compartimento catódico do presente estudo. De acordo com o observado, as reações catódicas podem cumprir um importante papel na degradação.

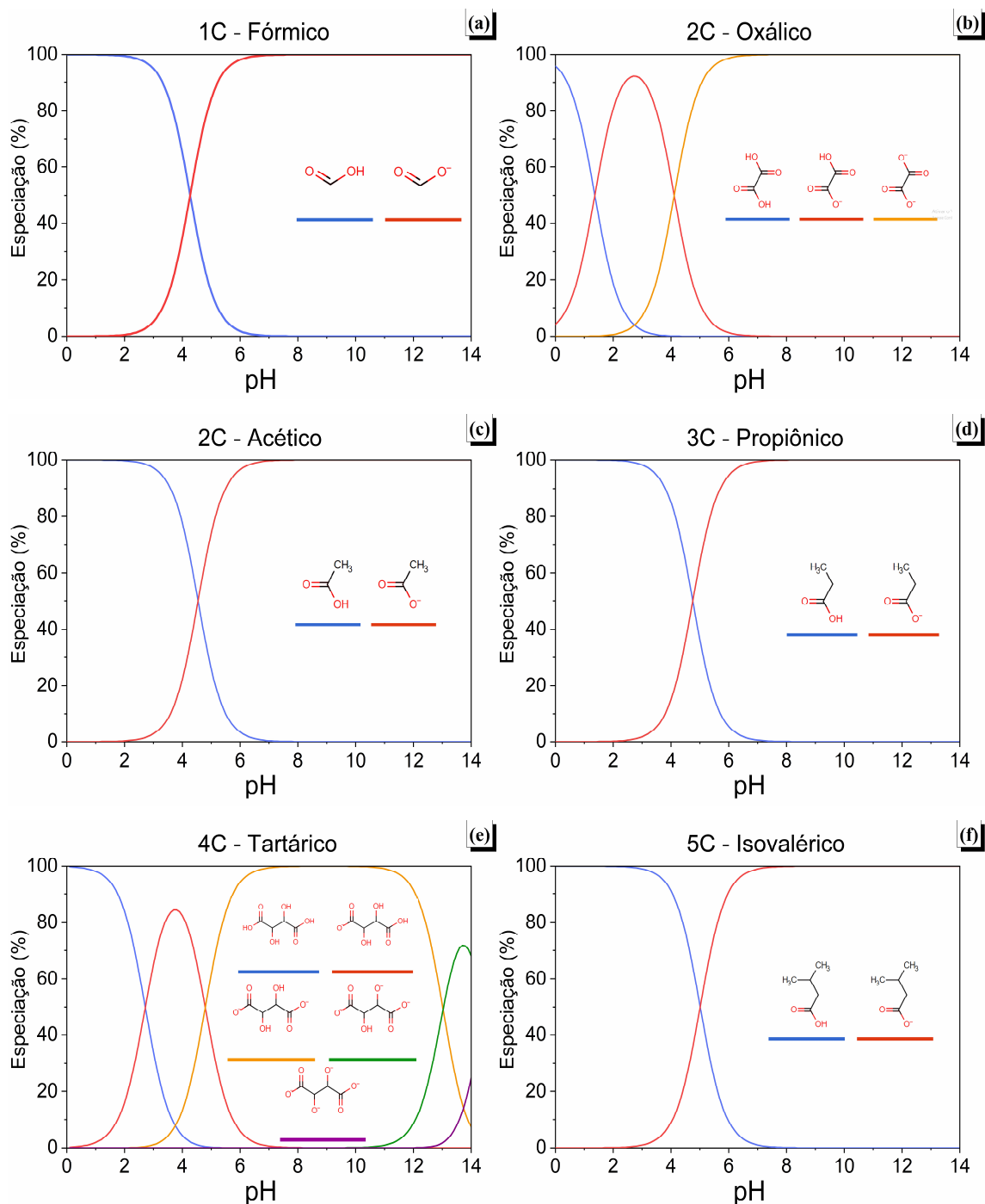


Figura 31 – Especiação dos ácidos orgânicos em função do pH. Dados obtidos na webpage: Chemicalize – ChemAxon [125].

De modo geral, na Fig. 30, página 89, nota-se uma concentração catódica de ácidos orgânicos entorno de 2 – 3,5 mg/L (oxálico, acético e propiônico, principalmente), ao final de 240 min em praticamente todos as condições avaliadas. No entanto, a concentração de COT, nos mesmos pontos finais, é bem superior que a provida pelos ácidos orgânicos, até mesmo para a condição com menor diferença, o primeiro ensaio (I), por volta de 35 mg/L de COT (Fig. 29b, re-exibição na Fig.30f, página 89). Estas evidências demonstram que os subprodutos podem ser de muitos tipos e que as moléculas retidas na membrana (comparação entre primeiro ensaio (I) e segundo (II)) parecem não interferir na concentração catódica de ácidos orgânicos analisados. As moléculas retidas provavelmente apresentam um grande tamanho molecular, semelhante ao ATN, impossibilitando a rápida conversão aos ácidos orgânicos analisados. Além disso, não se constatou evidente influência na ordem cronológica dos ensaios com a membrana virgem em relação aos ácidos carboxílicos, até mesmo porque eles não devem permear a membrana catiônica em estudo.

Afora as demais interações, a predominância entre os ácidos orgânicos analisados pode ser explicada pela sua menor velocidade de reação com o radical hidroxila em relação aos demais. O ácido oxálico, dentre os analisados, apresenta a menor constante de reação com o radical hidroxila, $1,4 \times 10^6$ L/mol.s [178]. Os ácidos orgânicos fórmico, propiônico, tartárico e isovalérico possuem constantes de reação com o radical hidroxila, respectivamente, $1,3 \times 10^8$, $6,2 \times 10^8$, $7,0 \times 10^8$ e $1,1 \times 10^{10}$ L / mol.s [178]. As reações ocorrem com diferentes constantes. Como o ácido oxálico é menos reativo com os radicais hidroxila, no mínimo, por duas ordens de magnitude, sua oxidação não é preferencial [124,178].

5.3.5.5 Possíveis rotas e mecanismos de degradação do atenolol

Conforme descrito anteriormente, e mostrado na Fig. 30 (página 89), constata-se que, dentre os ácidos orgânicos analisados, os detectados mais frequentemente e, em maior concentração, são o oxálico e acético. De acordo com a rota proposta por Isarain-Chávez et al.[179], mostrada por meio da Fig. 32, a maioria dos ácidos orgânicos advém de um subproduto em comum.

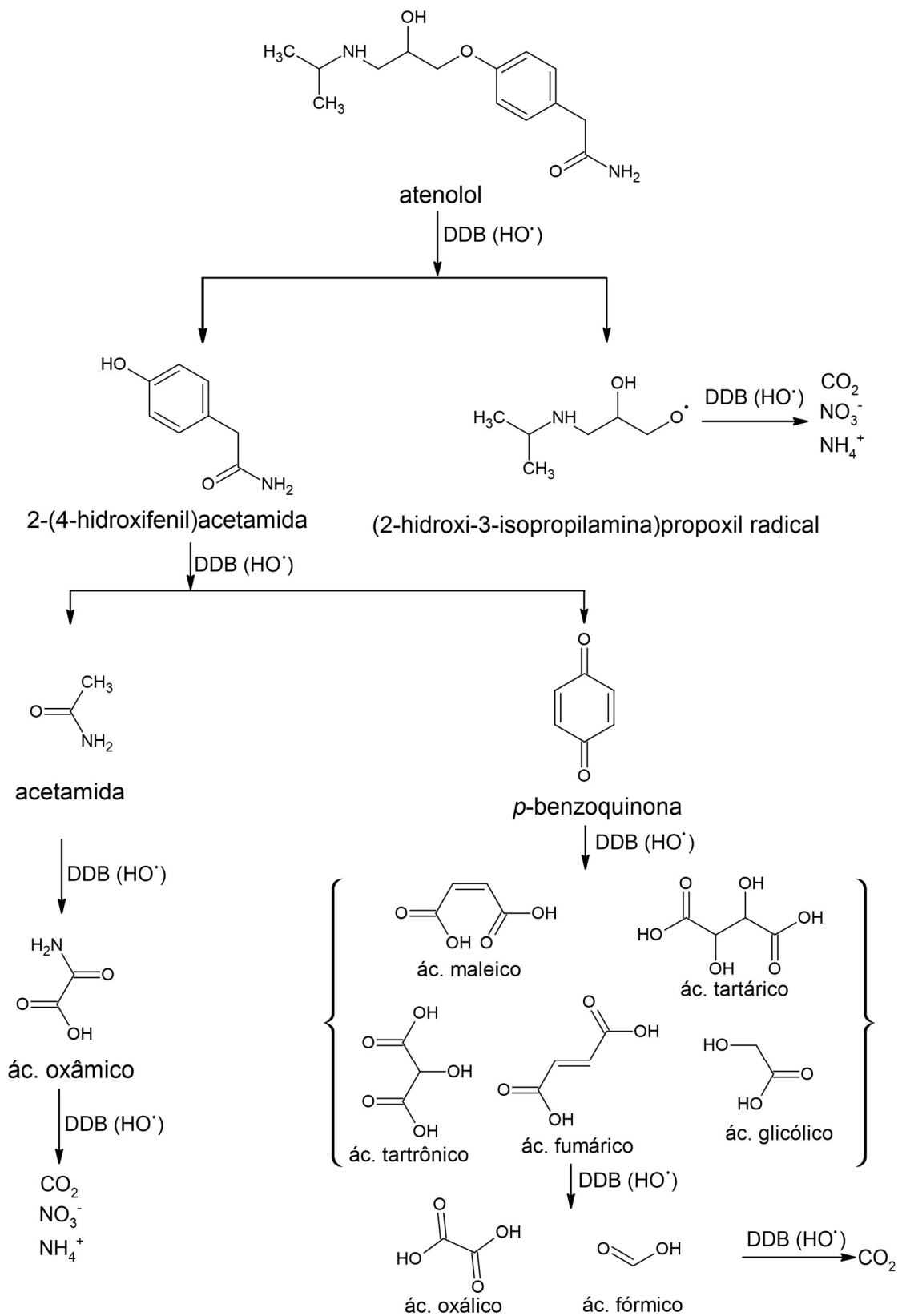


Figura 32 – Rota de degradação do ATN proposta por Isarain-Chávez et al.[179].

A *p*-benzoquinona é o composto precursor da maioria dos ácidos orgânicos, porém, esta não possui espécies ionizáveis [125], o que não justificaria a presença dos ácidos orgânicos no compartimento catódico. Deste modo, a passagem através da membrana, ao compartimento catódico, deveria ter ocorrido sob forma de um subproduto anterior. A acetamida possui, em pH 1,5, 0,12% e em pH 0,1, 3% de especiação catiônica [125], o que poderia contribuir com uma pequena parcela do carbono no compartimento catódico, pois essa molécula apresenta um tamanho reduzido, característica que favoreceria a rápida passagem pela membrana e forneceria carbono para os ácidos orgânicos encontrados no compartimento catódico nos primeiros 15 min, porém, os mecanismos que levariam à formação não foram verificados. O composto precursor da acetamida é o 2 - (4- hidroxifenil)acetamida (8 C), que também não possui espécies catiônicas [125]. Retrocedendo na rota proposta, o outro subproduto é o 2 - hidróxi - 3 - isopropilamina)propoxil radical (6 C), com espécie catiônica em pH abaixo de 9,57 (pKa). Esse subproduto poderia permear a membrana, teoricamente de maneira mais rápida, por ser menor que o ATN e subprodutos semelhantes ao ATN, para fornecer matéria orgânica. Portanto, desse modo seria possível explicar os ácidos orgânicos e o gradual incremento de COT ao longo do tempo.

O trabalho citado acima como principal rota de degradação do ATN não explicaria o total transporte do COT, já que a maior parte dos subprodutos não possui espécies catiônicas. Apenas um dos subprodutos indicados assumiria carga positiva, sendo que este contém a menor porção de carbono (6 C). Porém, os dados apresentados no presente estudo, com a membrana virgem (Fig. 29a e b, página 87) indicam que a mineralização, considerando-se ambos compartimentos, praticamente não ocorreu. Esta constatação indica que, embora não seja mais detectado ATN no compartimento anódico entre 60 e 120 min, a maioria dos subprodutos ainda podem apresentar uma estrutura semelhante ao próprio fármaco, ionizando-se de maneira parecida, penetrando e, posteriormente, transpassando a membrana. Paralelamente, algumas moléculas de ATN devem iniciar a sua degradação, de maneira rápida, em alguma parte da estrutura que produza subprodutos ionizáveis, para dar origem aos ácidos orgânicos detectados em 15 min, principalmente no compartimento catódico, mas também no compartimento anódico.

Por este motivo buscou-se outras rotas de degradação que justificariam uma presença, praticamente total, do COT anódico indo para o catódico, sendo que a oxidação não resultou em concentrações expressivas dos ácidos orgânicos analisados. Conforme

proposto pelos trabalhos de Liu et al. [180] e Xu et al. [181], o ATN ainda apresenta subprodutos na forma catiônica mesmo após as interações com o radical hidroxila, principalmente com hidroxilações (adições) no anel aromático, o que praticamente não interfere na porção mais eletronegativa da molécula (passível de ionização). Esse fenômeno permitiria ao fármaco, mesmo que degradado, atravessar a membrana, conforme constatado pelas análises de concentração de ATN e COT, pois elas indicam a ausência de ATN e transporte de praticamente todo o COT ao compartimento catódico (Fig. 29a e b, página 87). Conforme notado, dependendo das condições operacionais, esse acontecimento provavelmente ocorreria de maneira mais lenta que um subproduto menor, como já explicado. Evidentemente que uma parcela do ATN pode seguir a rota conforme proposto por Isarain-Chávez et al. [179], e um dos subprodutos, a *p*-benzoquinona, daria origem aos ácidos orgânicos no compartimento anódico.

Em relação ao estudo Liu et al. [180], e corroborado por Gligorovski et al. [17], o principal mecanismo de interação entre o radical hidroxila e compostos aromáticos é a adição e posterior substituição no anel aromático. Este mecanismo prevalece até mesmo em relação a abstração de hidrogênio. As adições de HO• no anel aromático representam mais de 90% de todos os processos de interação entre estes compostos, sendo que 44% das adições ocorrem na posição *orto*, 28% na posição *para* e 18% na posição *meta* [182].

Além disso, o mecanismo de oxidação por abstração de elétrons, entre HO• e moléculas orgânicas, não é muito comum, predominando a abstração de hidrogênio como mecanismo [178], fato que, de certa forma, alteraria pouco a estrutura molecular como um todo. Estas informações podem explicar o praticamente total deslocamento ao compartimento catódico, pois, na maioria dos casos, mesmo nos primeiros contatos com o radical hidroxila, a molécula do ATN não se degrada a ponto de romper, dividindo as porções carregadas e neutras, permitindo o deslocamento sob efeito do campo elétrico com praticamente toda a porção de carbono.

Outro radical envolvido nas reações de oxidação do presente estudo é o sulfato. Por apresentar uma meia vida maior, e principalmente interagir com orgânicos por meio de abstração de elétrons, pode ser, em alguns casos, mais eficiente que o HO•, mesmo com um potencial de oxidação menor [183]. O radical sulfato interage com a porção aromática preferencialmente por meio de abstração de elétrons, gerando o radical hidroxíciclohexadienil. Este radical reage com uma molécula de água, provocando uma hidroxilação do anel aromático [184,185]. O resultado da interação entre o radical sulfato

e compostos aromáticos, caso do ATN, resulta de maneira semelhante ao radical hidroxila, produzindo uma adição no anel aromático [163,186], corroborando com o expressado anteriormente e sustentando a hipótese de deslocamento da molécula mesmo após interações com os radicais.

De todo modo, possivelmente o ATN apresenta subprodutos de diferentes tamanhos moleculares. Por isso, os menores subprodutos (2 C) e ionizáveis de modo catiônico em pH ácido, explicariam o repentino surgimento de ácidos orgânicos no compartimento catódico, bem como os que não adquirem carga permaneceriam no compartimento anódico, também originando os ácidos orgânicos. Os subprodutos de tamanho intermediário, 8 - 6 C, sem carga, devem permanecer no compartimento anódico e os com carga dirigem-se ao compartimento catódico, entretanto, provavelmente de maneira mais lenta. Por fim, os subprodutos semelhantes aos ATN dirigem-se ao compartimento catódico, de maneira ainda mais lenta, devido a interação com a membrana. De modo geral, a imensa maioria dos subprodutos tende, mesmo degradados, a ionizar positivamente, pois praticamente todo o COT é dirigido ao compartimento oposto.

5.3.5.6 Influência da membrana aniônica HDX200

Após as constatações apresentadas anteriormente, propôs-se empregar uma membrana HDX200, aniônica, para barrar o transporte do então cátion ATN e seus subprodutos. O mecanismo de alteração do pH, e conseqüentemente de condutividade, independe do tipo de membrana, pois os efeitos da membrana continuarão a provocar o desequilíbrio dos subprodutos da reação redox da molécula de água. Por esse motivo, mesmo no DCAMR - DDB, o pH no compartimento anódico diminui e no compartimento catódico aumenta, elevando a condutividade, de maneira semelhante aos demais reatores já apresentados. De todo modo, o ATN e seus subprodutos ionizáveis de modo semelhante devem permanecer no compartimento anódico, expostos às reações de oxidação.

Deste modo, os dados apresentados na Fig. 33 demonstram o comportamento do processo em termos de concentração de ATN (Fig. 33a) e COT (Fig. 33b), em triplicata, na condição 40 mA/cm^2 e $0,014 \text{ M}$ de sulfato de sódio em ambos os compartimentos. Na Fig. 33a constata-se a redução na concentração de ATN no compartimento catódico, com 100% de remoção em praticamente 90 min, no entanto, chama atenção a diferença entre os ensaios praticados na mesma condição, evidenciado pelo pronunciado desvio padrão.

Ao contrário da membrana catiônica Nafion[®]117, o fármaco não foi detectado, na sua forma original, no compartimento catódico.

Em relação ao COT, Fig. 33b houve total remoção no compartimento anódico em 180 min. Talvez, as condições proporcionadas pelo reator em estudo tenham otimizado a mineralização em relação ao SCR – DDB, pois esse último, na melhor condição atingiu aproximadamente 75% de mineralização. No entanto, no compartimento catódico surgiu COT ao longo do tempo, sem seguir um padrão de incremento ou relação com a diminuição dele no compartimento anódico. Esta matéria orgânica pode estar associada com o próprio ATN, e/ou algum subproduto, os quais mesmo carregado positivamente transpassaria a membrana aniônica, pois apenas carregados podem ser movidos pelo campo elétrico em direção ao cátodo. Essa hipótese é bem pouco provável e até o momento não foram encontrados estudos relatando esse fenômeno. Portanto, o COT encontrado no compartimento catódico pode advir da membrana.

A diminuição de COT no compartimento catódico pode ser explicada do mesmo modo que no caso anterior, as reações catódicas geram espécies ativas capazes de interagir e degradar a matéria orgânica. Além disso, outra hipótese seria a de algum subproduto catódico se ionizar de maneira negativa (no pH básico), passando através da membrana aniônica em direção ao ânodo, que apresenta sinal oposto ao da carga da molécula, porém esse comportamento não é percebido graficamente pelo incremento de COT (Fig. 33b).

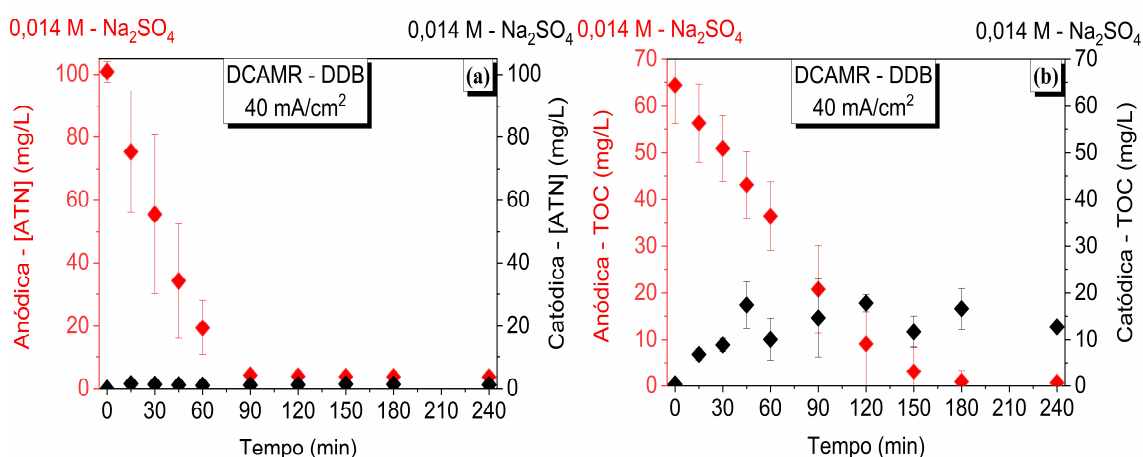


Figura 33 – Dados das soluções em ambos os compartimentos, anódica e catódica, em relação à concentração de ATN (a) e COT (b) ao longo do tempo no reator DCAMR – DDB.

Para elucidar a origem do COT no compartimento catódico, realizou-se um ensaio, nas mesmas condições anteriores, porém sem a presença do fármaco, apenas água destilada e deionizada juntamente com o eletrólito 0,014 M de sulfato de sódio. Um estudo prévio observou a degradação da membrana HDX200 em condições de trabalho com pH básico [187]. No presente estudo, o método opera com a face anódica em pH ácido, entre 0,8 e 1,5, e a face exposta ao cátodo, básico, entre 12,5 e 13,5, condições severas. Nesta condição, avaliou-se o incremento de COT, proveniente da membrana HDX200.

Foi realizado um ensaio em branco, sem adição de ATN, com uma membrana virgem HDX200, para evitar qualquer possível dessorção, com sulfato de sódio 0,014 M nos dois compartimentos e 40 mA/cm^2 . Deste modo, baseado na Fig. 34, percebe-se que o COT detectado na solução catódica advém do sistema com a membrana. Além disso, algo parecido pode acontecer no compartimento anódico, talvez em menor intensidade, porém, boa parte destas estruturas orgânicas devem acabar sendo mineralizadas mais eficientemente do que no compartimento catódico e por isso não se acumulam, conseqüentemente, não incrementam tanto o COT. Essas evidências mostram que a aplicação da membrana HDX200, conforme proposto, não é ideal, porque houve acelerado estágio de degradação, percebido por meio do incremento (desprendimento) de COT quando a membrana foi exposta ao meio, provavelmente, devido à decomposição dos polímeros que a constituem.

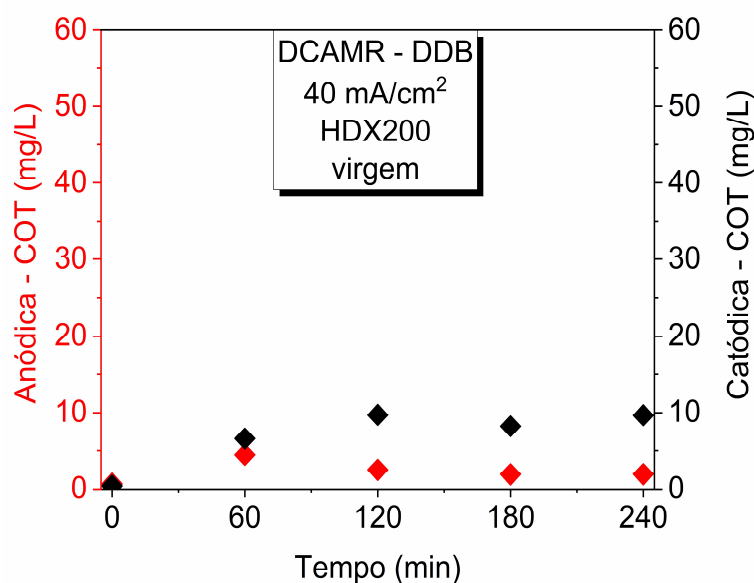


Figura 34 – Dados de COT ao longo do tempo no DCAMR – DDB, com membrana virgem, sem adição de ATN, com 0,014 M de Na_2SO_4 em ambos compartimentos e 40 mA/cm^2 .

Apesar da degradação da membrana, decidiu-se estudar a influência da i_{apl} e da concentração anódica de Na_2SO_4 no comportamento do sistema em relação à concentração de ATN e COT, conforme apresentado por meio da Fig. 35. Em termos de presença de ATN, Fig. 35a, nota-se que a i_{apl} interfere a velocidade de remoção do fármaco. No entanto, o incremento de 0,028 para 0,056 M de sulfato de sódio, com 40 mA/cm^2 , praticamente não altera o decaimento, com aproximadamente 90% de abatimento na primeira hora de teste. Independentemente das condições operacionais avaliadas, o ATN não foi detectado no compartimento catódico. A membrana aniônica HDX200 parece barrar com efetividade a molécula ATN^+ , ao menos evitando uma considerável detecção no compartimento oposto.

Com relação ao COT, Fig. 35b, a i_{apl} influencia a diminuição, com 40 mA/cm^2 sendo mais efetivo que 10 mA/cm^2 , porém, a concentração de sulfato de sódio, de 0,028 para 0,056 M, não parece influenciar tanto. No tempo total de ensaios, apenas a maior i_{apl} atinge total remoção de COT no compartimento anódico, próximo aos 180 min. No compartimento catódico, o COT tende a aumentar independentemente da i_{apl} e da diminuição do COT no compartimento anódico, o que já foi confirmado anteriormente pela matéria orgânica proveniente da própria membrana.

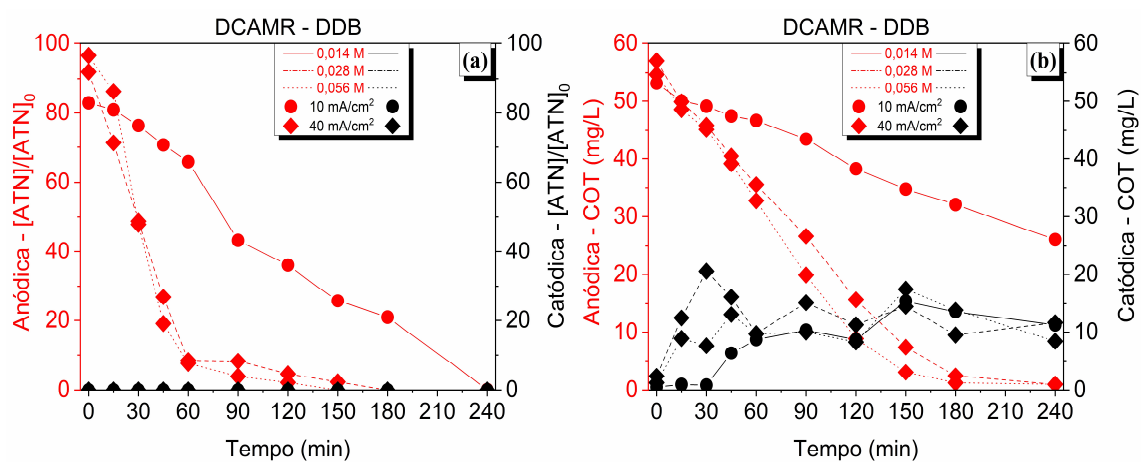


Figura 35 - Dados de concentração de ATN (a) e COT (b) nos compartimentos estudados, com distintas condições operacionais, no DCAMR – DDB com membrana aniônica HDX200. Linhas adicionadas para facilitar a visualização e indicar cada condição.

5.3.5.7 Influência da membrana aniônica AMHPP

Visto que a membrana HDX200 apresentou degradação devido ao meio proposto, avaliou-se o emprego da membrana aniônica AMHPP, resistente em qualquer faixa de

pH, de acordo com informações do fabricante. A Fig. 36, referente ao DCA2MR – DDB, mostra os valores de pH e condutividade em ambas as soluções. Percebe-se um comportamento semelhante aos demais reatores com membrana, solução anódica se tornando rapidamente ácida e a catódica, básica. Conseqüentemente, a condutividade também se altera, seguindo a tendência de incremento como mostrado nos demais reatores. Neste sentido, as condições do meio reacional serão semelhantes, o que justifica o emprego da membrana aniônica AMHPP. Além do mais, as duas características químicas afetadas tendem a não sofrer variações após 120 min, como já visto anteriormente, por isso adotou-se um tempo menor.

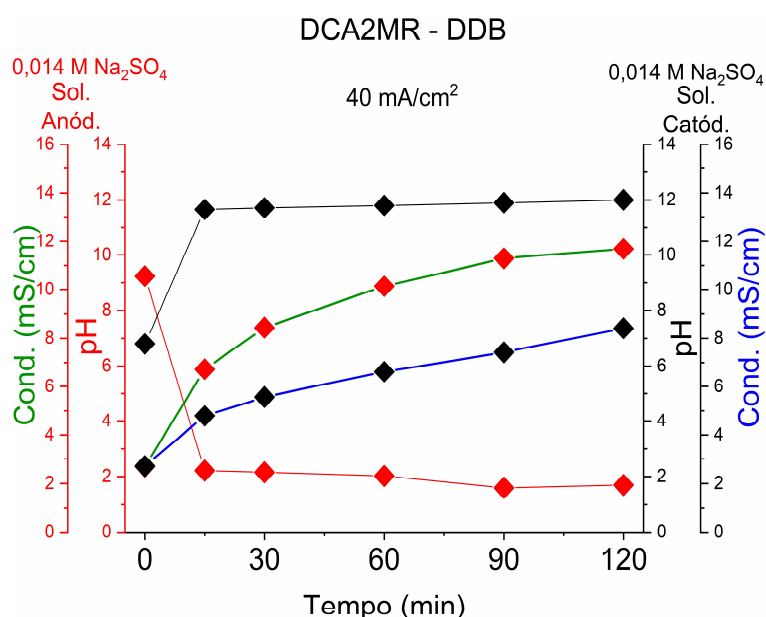


Figura 36 - Comportamento do pH e condutividade em ambos os compartimentos ao longo do tempo. Linhas ao longo do tempo adicionadas para facilitar a visualização e indicar cada condição.

Os resultados obtidos em relação à concentração de ATN e COT em cada compartimento são demonstrados por meio da Fig. 37. Os decaimentos no compartimento anódico, de ATN e COT, até 120 min, são semelhantes aos já apresentados pelos sistemas anteriores. O ATN atingiu praticamente 100% de degradação em 90 min, e aproximadamente 52% de remoção de COT em 120 min. No compartimento catódico não foi detectado ATN durante todo o ensaio, porém, detectou-se COT, com gradativo incremento nos primeiros minutos, posterior oscilação, finalizando com aproximadamente 14 mg/L de COT.

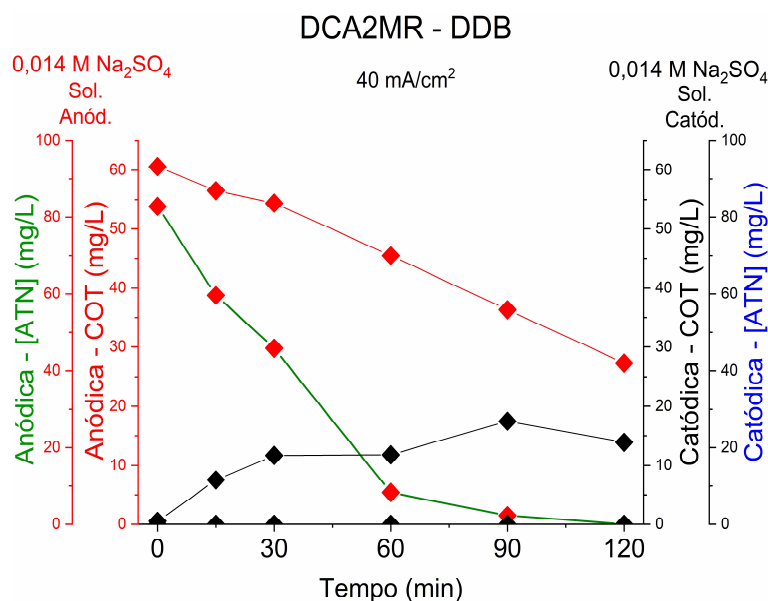


Figura 37 – Determinação da concentração de ATN e COT em cada compartimento ao longo do tempo. Linhas ao longo do tempo adicionadas para facilitar a visualização e indicar cada condição.

Do mesmo modo que anteriormente no DCAMR – DDB, realizou-se um ensaio branco, sem adição do fármaco, para verificar a possível introdução de COT proveniente da membrana aniônica AMHPP, virgem, teoricamente resistente em qualquer faixa de pH. Os resultados em termos de COT são apresentados na Fig. 38a, na qual percebe-se que ocorre desprendimento de matéria orgânica da membrana, acabando o ensaio em 120 min com 2,9 mg/L e 7,6 mg/L de COT no compartimento anódico e no compartimento catódico, respectivamente. Mesmo sendo supostamente resistente em meios de pH agressivos, a membrana desprendeu matéria orgânica para o meio. Entretanto, o carbono liberado pela membrana pode ser desprendido apenas no(s) primeiro(s) ensaio(s) e diminuir com o passar do uso, já que a membrana era virgem, mas este fenômeno não foi estudado.

Portanto, baseado nas constatações, a membrana AMHPP, mesmo sendo indicada pelo fabricante para trabalho em condições severas de pH, apresenta desprendimento de carbono para o meio quando virgem, o que pode indicar degradação da matriz polimérica, mesmo após curto período de operação.

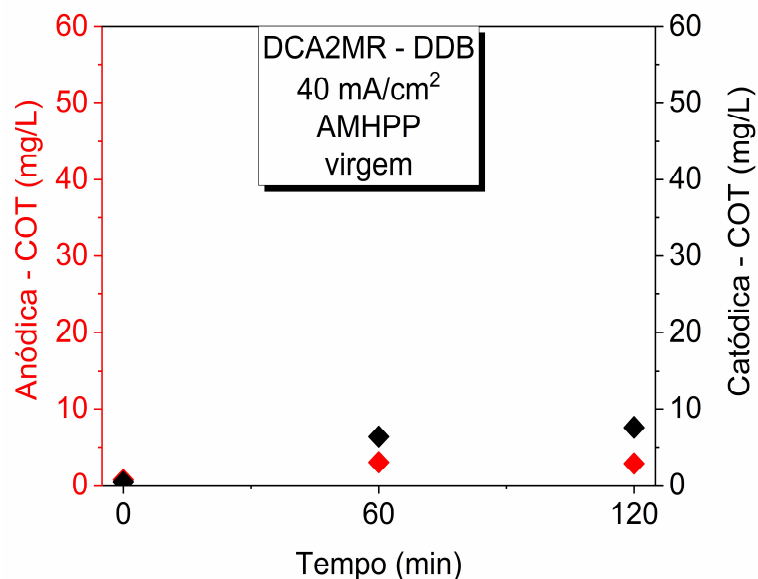


Figura 38 - Dados de COT ao longo do tempo no DCA2MR – DDB, com membrana virgem, sem adição de ATN, com 0,014 M de Na_2SO_4 em ambos os compartimentos e 40 mA/cm^2

5.3.5.8 Identificação dos ácidos carboxílicos gerados no DCA2MR – BDD

De acordo com a Fig. 39, os ácidos orgânicos analisados seguem um comportamento semelhante ao demonstrado anteriormente pelo compartimento anódico, inclusive em concentração e tipo, com a geração de ácidos orgânicos de maior cadeia carbônica (3 e 4 C) nos primeiros minutos, e a diminuição desses juntamente com o incremento de ácidos oxálico e acético predominando durante todo o tempo (em torno de 3 mg/L). Porém, após os 90 min detecta-se a presença de ácido isovalérico, com concentração máxima de $0,5 \text{ mg/L}$, que pode indicar uma degradação de estruturas mais estáveis em maiores tempos de reação. No compartimento catódico não se detectou ácidos carboxílicos dentre os analisados, o que sugere que o COT está sob forma de alguma outra estrutura orgânica. Além disso, confirma-se que, em função do pH ácido no compartimento anódico, os ácidos orgânicos analisados não possuem especiação predominantemente catiônica, apenas neutra, ou com baixa concentração aniônica em pH extremamente ácido (< 1), por isso não devem permear a membrana aniônica.

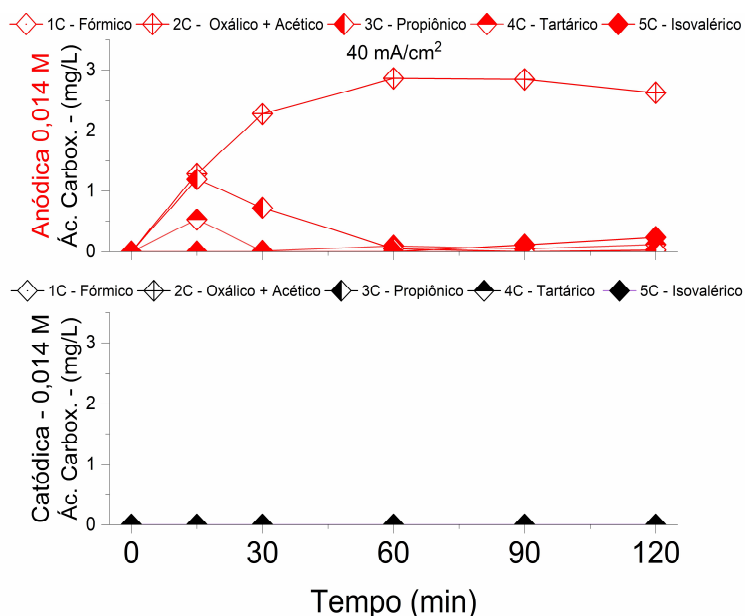


Figura 39 – Concentração dos ácidos orgânicos analisados ao longo do tempo no DCA2MR – DDB. Linhas adicionadas para facilitar a visualização.

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As técnicas voltamétricas revelaram que os eletrodos, guardadas as características de cada material, apresentaram ser de boa qualidade para o emprego em processos de OEA. Conforme esperado, o DDB mostrou potenciais mais positivos para REO, por isso, permite a oxidação do ATN por via direta e/ou mediada pelos radicais HO^\bullet e espécies ativas de sulfato.

O incremento do coeficiente de transporte de massa do reator de compartimento simples, nas vazões estudadas, demonstrou relação direta com o aumento da vazão. Com a modelagem dimensional observou-se que o reator se comporta, experimentalmente, de modo semelhante ao teórico, o que permite futuras análises de predição para degradação de qualquer orgânico.

Dentre as condições operacionais testadas no SCR – DDB, foram atingidos 100% de degradação do ATN e 75% de mineralização total, dependendo da condição operacional, entre 150 e 240 min. Esse resultado foi obtido com as densidades de corrente de 30 e 40 mA/cm^2 , juntamente com as concentrações de 0,014 e 0,056 M de sulfato de sódio, de acordo com o constatado pela análise da técnica de superfície resposta, sendo que este processo não é onerado pelas desvantagens do uso de membranas nestas condições.

Com relação às influências provocadas pelas membranas no reator com DDB, juntamente com a natureza da molécula alvo, as alterações físico-químicas proporcionadas pelos reatores com membrana nas soluções e as próprias membranas empregadas, pode-se dizer que os reatores com membranas, nas condições estudadas (objetivo de oxidar a molécula alvo), são inviáveis, especialmente pelas desvantagens de que as moléculas orgânicas ionizadas podem permeá-las, além de sofrerem acelerada degradação. Porém, são necessários mais estudos para verificar esta técnica, juntamente com a durabilidade da membrana e, principalmente, as interações membrana / moléculas orgânicas.

Portanto, o presente estudo abre perspectivas para as membranas serem empregadas na separação de moléculas orgânicas, indicando a possibilidade de se aplicar uma eletrodialise para substâncias orgânicas, em situações operadas em meios menos agressivos de pH, ou com o desenvolvimento de membranas de fato resistentes.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, o processo de OEA apresenta-se como opção para o tratamento de águas contendo ATN.

O material de ânodo empregado influencia no mecanismo de oxidação do ATN e consequentemente nos valores de degradação e mineralização. Com o eletrodo de DDB a oxidação do ATN acontece por via direta e/ou indireta, pelos radicais HO^\bullet e $\text{SO}_4^{\bullet-}$, e íon $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Já no eletrodo de ADE[®] a oxidação demonstrou ser predominantemente mediada por meio do radical HO^\bullet .

O SCR – DDB demonstrou relação direta entre incremento de vazão e do coeficiente de transporte de massa. Além disso, o comportamento hidrodinâmico teórico semelhante ao experimental, portanto, o reator é passível de estudos futuros para predição de oxidação de moléculas orgânicas.

Os mecanismos de oxidação do ATN também estão diretamente relacionadas à densidade de corrente aplicada e à concentração do eletrólito de suporte. Os melhores resultados obtidos pelo SCR – DDB foram com as densidades de corrente de 30 e 40 mA/cm² e com as concentrações de 0,014 e 0,056 M de Na₂SO₄. Nessas condições atingiu-se 100% de degradação do ATN e 75% de mineralização em 150 min de tratamento.

A inclusão das membranas provocou alterações nas características químicas das soluções, o que promoveu a ionização do ATN. A membrana catiônica Nafion[®]117 permitiu o deslocamento do ATN e subprodutos em direção ao cátodo. Observou-se ainda uma interação entre a membrana Nafion[®]117 e o ATN, inclusive com adsorções e dessorções, possivelmente vinculadas ao potencial aplicado. As membranas aniônicas HDX200 e AMHPP bloquearam a passagem do ATN, porém apresentaram degradação sob perda de matéria orgânica para o meio. As membranas, empregadas conforme o objetivo desse estudo, de oxidar a molécula alvo, indicam não ser um método viável, por permitir o transporte do ATN para o outro compartimento e por apresentarem acelerado estágio de degradação.

TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho abre muitas possibilidades para investigações futuras, porque os estudos envolvendo membranas de troca iônica e o transporte de compostos orgânicos são limitados.

Com a finalidade de aprimorar e observar o comportamento das moléculas, seria interessante identificar os subprodutos de degradação do ATN, tanto no reator de compartimento simples como nos de compartimento duplo e correlacionar a membrana com a natureza de cada subproduto e seu respectivo compartimento. Ademais, elucidar o comportamento do ATN quando exposto às reações catódicas.

Para melhor avaliar os processos de transporte do ATN, dever-se-ia promover ensaios sem contato entre a molécula alvo e o eletrodo, separando-os por meio de membranas. Com isso, evita-se a degradação e a geração de subprodutos. Essa metodologia facilitaria o estudo dos processos de transporte e minimizaria a interferência dos subprodutos.

Além disso, seria interessante um estudo futuro para identificar os mecanismos de transporte juntamente com as interações membrana / molécula, pensando-se em futuras eletrodiálises para distintos compostos orgânicos e suas características físico-químicas particulares.

Por fim, a vida útil das membranas é outro aspecto interessante que poderia ser avaliado, paralelamente com as possíveis influências no transporte de íons ou moléculas ionizadas e com a identificação dos compostos orgânicos responsáveis pelo incremento de COT que demonstraram a degradação das membranas aniônicas.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Petrovic, A. Studies, *Liquid chromatography – mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants*, (2006) 422–424. doi:10.1007/s00216-006-0450-1.
- [2] A.A. Bletsou, J. Jeon, J. Hollender, E. Archontaki, N.S. Thomaidis, Targeted and non-targeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 66 (2015) 32–44. doi:10.1016/j.trac.2014.11.009.
- [3] M. Patel, R. Kumar, K. Kishor, T. Mlsna, C.U. Pittman, D. Mohan, Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods, *Chem. Rev.* 119 (2019) 3510–3673. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00299.
- [4] R. Szewzyk, I. Feuerpfeil, Antibiotic resistance in the environment, *Schriftenr. Ver. Wasser. Boden. Lufthyg.* 106 (2013) 59–62. doi:10.13140/2.1.1371.2968.
- [5] N. de Castro-Català, M. Kuzmanovic, N. Roig, J. Sierra, A. Ginebreda, D. Barceló, S. Pérez, M. Petrovic, Y. Picó, M. Schuhmacher, I. Muñoz, Ecotoxicity of sediments in rivers: Invertebrate community, toxicity bioassays and the toxic unit approach as complementary assessment tools, *Sci. Total Environ.* 540 (2016) 297–306. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.06.071.
- [6] R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdigo-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gómez, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, A. Perdigo, A. Petre, R. Rosal, A. Rodri, A. Agu, A.R. Ferna, 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.
- [7] A. Navarro-Ortega, R. Tauler, S. Lacorte, D. Barceló, Occurrence and transport of PAHs, pesticides and alkylphenols in sediment samples along the Ebro River Basin, *J. Hydrol.* 383 (2010) 5–17. doi:10.1016/j.jhydrol.2009.12.031.
- [8] J.C.G.G. Sousa, A.R. Ribeiro, M.O. Barbosa, M.F.R. Pereira, A.M.T.T. Silva, A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines, *J. Hazard. Mater.* 344 (2018) 146–162. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.09.058.

- [9] S.A. Tabacova, C.A. Kimmel, Atenolol: Pharmacokinetic/dynamic aspects of comparative developmental toxicity, *Reprod. Toxicol.* 16 (2002) 1–7. doi:10.1016/S0890-6238(01)00193-9.
- [10] O. Koba, O. Golovko, R. Kodešová, A. Klement, R. Grabic, Transformation of atenolol, metoprolol, and carbamazepine in soils: The identification, quantification, and stability of the transformation products and further implications for the environment, *Environ. Pollut.* 218 (2016) 574–585. doi:10.1016/j.envpol.2016.07.041.
- [11] K. He, A.D. Soares, H. Adejumo, M. McDiarmid, K. Squibb, L. Blaney, Detection of a wide variety of human and veterinary fluoroquinolone antibiotics in municipal wastewater and wastewater-impacted surface water, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 106 (2015) 136–143. doi:10.1016/j.jpba.2014.11.020.
- [12] B. Yang, G.G. Ying, J.L. Zhao, S. Liu, L.J. Zhou, F. Chen, Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents, *Water Res.* 46 (2012) 2194–2204. doi:10.1016/j.watres.2012.01.047.
- [13] M. Köck-Schulmeyer, M. Villagrasa, M. López de Alda, R. Céspedes-Sánchez, F. Ventura, D. Barceló, Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact, *Sci. Total Environ.* 458–460 (2013) 466–476. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.04.010.
- [14] M.F. Ahmadi, Á.R.L. da Silva, C.A. Martínez-Huitle, N. Bensalah, Understanding the electro-catalytic effect of benzene ring substitution on the electrochemical oxidation of aniline and its derivatives using BDD anode: Cyclic voltammetry, bulk electrolysis and theoretical calculations, *Electrochim. Acta.* 369 (2021). doi:10.1016/j.electacta.2020.137688.
- [15] M.J.R. Santos, M.C. Medeiros, T.M.B.F. Oliveira, C.C.O. Morais, S.E. Mazzetto, C.A. Martínez-Huitle, S.S.L. Castro, Electrooxidation of cardanol on mixed metal oxide (RuO₂-TiO₂ and IrO₂-RuO₂-TiO₂) coated titanium anodes: insights into recalcitrant phenolic compounds, *Electrochim. Acta.* 212 (2016) 95–101. doi:10.1016/j.electacta.2016.06.145.
- [16] F.C. Moreira, R.A.R.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P.P. Vilar, Applied Catalysis B : Environmental Electrochemical advanced oxidation processes : A review on their application to synthetic and real wastewaters, "Applied Catal. B, Environ.

- 202 (2017) 217–261. doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.037.
- [17] S. Gligorovski, R. Streckowski, S. Barbati, D. Vione, A. Universite, L.C.E. Umr, Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (\bullet OH), (2014). doi:10.1021/cr500310b.
- [18] S.W. da Silva, J.B. Welter, L.L. Albornoz, A.N.A. Heberle, J.Z. Ferreira, A.M. Bernardes, Advanced Electrochemical Oxidation Processes in the Treatment of Pharmaceutical Containing Water and Wastewater: a Review, *Curr. Pollut. Reports.* (2021). doi:10.1007/s40726-021-00176-6.
- [19] A. Talib, T.O. Randhir, Managing emerging contaminants in watersheds: Need for comprehensive, systems-based strategies, *Sustain. Water Qual. Ecol.* 9–10 (2017) 1–8. doi:10.1016/j.swaqe.2016.05.002.
- [20] SDWF, Safe Drinking Water Foudation, *Emerg. Contam.* (2018). <https://www.safewater.org/fact-sheets-1/2017/1/23/emerging-contaminants>.
- [21] J.R. Deere, S. Moore, M. Ferrey, M.D. Jankowski, A. Primus, M. Convertino, J.L. Servadio, N.B.D. Phelps, M.C. Hamilton, Y. Chenaux-, D.A. Travis, T.M. Wolf, Occurrence of contaminants of emerging concern in aquatic ecosystems utilized by Minnesota tribal communities, (2020). doi:10.1016/j.scitotenv.2020.138057.
- [22] WQA, Water Quality Association, *Contam. Emerg. Concern.* (2018). <https://www.wqa.org/whats-in-your-water/emerging-contaminants>.
- [23] EPA, United States Environmental Protection Agency, *Emerg. Contam. Fed. Facil. Contam. Concern.* (2018). <https://www.epa.gov/fedfac/emerging-contaminants-and-federal-facility-contaminants-concern>.
- [24] NORMAN, Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances, *Emerg. Subst.* (2018). <http://www.norman-network.net/?q=node/19>.
- [25] X. Bai, A. Lutz, R. Carroll, K. Keteles, K. Dahlin, M. Murphy, D. Nguyen, Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds, *Chemosphere.* 200 (2018) 133–142. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.02.106.
- [26] 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.

- [27] A. Sengupta, J.M. Lyons, D.J. Smith, J.E. Drewes, S.A. Snyder, A. Heil, K.A. Maruya, The occurrence and fate of chemicals of emerging concern in coastal urban rivers receiving discharge of treated municipal wastewater effluent, *Environ. Toxicol. Chem.* 33 (2014) 350–358. doi:10.1002/etc.2457.
- [28] A. Jelic, M. Gros, A. Ginebreda, R. Cespedes-Sánchez, F. Ventura, M. Petrovic, D. Barcelo, Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment, *Water Res.* 45 (2011) 1165–1176. doi:10.1016/j.watres.2010.11.010.
- [29] OMS, WMS 2011 - Pharmaceutical Consumption, Annex 3 - Volume Growth in Pharmaceutical Consumption in the Non-hospital Sector, 2000–2008, (2011) 1. <http://apps.who.int/medicinedocs/en/m/abstract/Js20040en/> (accessed July 4, 2020).
- [30] V. Jones, M. Gardner, B. Ellor, Concentrations of trace substances in sewage sludge from 28 wastewater treatment works in the UK, *Chemosphere.* 111 (2014) 478–484. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.04.025.
- [31] K. Lees, M. Fitzsimons, J. Snape, A. Tappin, S. Comber, Pharmaceuticals in soils of lower income countries: Physico-chemical fate and risks from wastewater irrigation, *Environ. Int.* 94 (2016) 712–723. doi:10.1016/j.envint.2016.06.018.
- [32] C. Carlsson, A.K. Johansson, G. Alvan, K. Bergman, T. Kühler, Are pharmaceuticals potent environmental pollutants?. Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients, *Sci. Total Environ.* 364 (2006) 67–87. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.06.035.
- [33] M. Herrmann, O. Olsson, R. Fiehn, M. Herrel, K. Kümmerer, The significance of different health institutions and their respective contributions of active pharmaceutical ingredients to wastewater, *Environ. Int.* 85 (2015) 61–76. doi:10.1016/j.envint.2015.07.020.
- [34] I.A. Vasiliadou, R. Molina, F. Martinez, J.A. Melero, P.M. Stathopoulou, G. Tsiamis, Toxicity assessment of pharmaceutical compounds on mixed culture from activated sludge using respirometric technique: The role of microbial community structure, *Sci. Total Environ.* 630 (2018) 809–819. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.02.095.
- [35] E. Geiger, R. Hornek-Gausterer, M.T. Saçan, Single and mixture toxicity of pharmaceuticals and chlorophenols to freshwater algae *Chlorella vulgaris*,

- Ecotoxicol. Environ. Saf. 129 (2016) 189–198.
doi:10.1016/j.ecoenv.2016.03.032.
- [36] E.S. McCallum, E. Krutzmann, T. Brodin, J. Fick, A. Sundelin, S. Balshine, H. Harbour, Science of the Total Environment Exposure to wastewater effluent affects fish behaviour and tissue-specific uptake of pharmaceuticals, 606 (2017) 578–588. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.06.073.
- [37] A. Yeh, D.J. Marcinek, J.P. Meador, E.P. Gallagher, Effect of contaminants of emerging concern on liver mitochondrial function in Chinook salmon, Aquat. Toxicol. 190 (2017) 21–31. doi:10.1016/j.aquatox.2017.06.011.
- [38] V. Burkina, V. Zlabek, G. Zamaratskaia, Effects of pharmaceuticals present in aquatic environment on Phase I metabolism in fish, Environ. Toxicol. Pharmacol. 40 (2015) 430–444. doi:10.1016/j.etap.2015.07.016.
- [39] M.I. Azzam, S.M. Ezzat, B.A. Othman, K.A. El-Dougdoug, Antibiotics resistance phenomenon and virulence ability in bacteria from water environment, Water Sci. 31 (2017) 109–121. doi:10.1016/j.wsj.2017.10.001.
- [40] A. Jennifer, M.A. Abdallah, S. Harrad, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment, Emerg. Contam. 3 (2017) 1–16. doi:10.1016/j.emcon.2016.12.004.
- [41] M. Mezzelani, S. Gorbi, F. Regoli, Pharmaceuticals in the aquatic environments: Evidence of emerged threat and future challenges for marine organisms, (2018). doi:10.1016/j.marenvres.2018.05.001.This.
- [42] L.H.M.L.M. Santos, A.N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M.C.B.S.M. Montenegro, Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment, J. Hazard. Mater. 175 (2010) 45–95. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.100.
- [43] P. Rawat, P.K. Singh, V. Kumar, Anti-hypertensive medicinal plants and their mode of action, J. Herb. Med. 6 (2016) 107–118.
doi:10.1016/j.hermed.2016.06.001.
- [44] W.H. Frishman, ScienceDirect Beta-Adrenergic Receptor Blockers in Hypertension : Alive and Well, Prog. Cardiovasc. Dis. 59 (2016) 247–252.
doi:10.1016/j.pcad.2016.10.005.
- [45] J. Maszkowska, S. Stolte, J. Kumirska, P. Łukaszewicz, K. Mioduszevska, A. Puckowski, M. Caban, M. Wagil, P. Stepnowski, A. Białk-Bielin'ska, Beta-

- blockers in the environment: Part II. Ecotoxicity study, *Sci. Total Environ.* 493 (2014) 1122–1126. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.06.039.
- [46] MINISTÉRIO DA SAÚDE, Manual De Orientações Às Farmácias E Drogarias Credenciadas No “ Aqui Tem Farmácia Popular ,” (2012).
- [47] A.A. Godoy, F. Kummrow, P.A.Z. Pamplin, Occurrence, ecotoxicological effects and risk assessment of antihypertensive pharmaceutical residues in the aquatic environment - A review, *Chemosphere.* 138 (2015) 281–291. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.06.024.
- [48] J.B. Arsand, AVALIAÇÃO AMBIENTAL DA PRESENÇA DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUA DE RIO UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE MASSA, 2019.
- [49] N. Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland, 41 (2007) 1001–1012. doi:10.1016/j.watres.2006.12.017.
- [50] R.G. Amballa, C.S. Veeravalli, R.K. Ganta, R.B. Korupolu, A. Nowduri, Mn(II) catalyzed oxidation of atenolol by cerium(IV) in aqueous sulfuric acid medium: A spectrophotometer aided kinetic, mechanistic and thermodynamic study, *Zeitschrift Fur Phys. Chemie.* 232 (2018) 223–244. doi:10.1515/zpch-2017-0985.
- [51] M.A. Amirdehi, M. Pousti, F. Asayesh, F. Gharib, J. Greener, Solvent Effects on Acid – Base Equilibria of Propranolol and Atenolol in Aqueous Solutions of Methanol :, (2017) 720–733. doi:10.1007/s10953-017-0595-x.
- [52] A. Azais, J. Mendret, E. Petit, S. Brosillon, Evidence of solute-solute interactions and cake enhanced concentration polarization during removal of pharmaceuticals from urban wastewater by nanofiltration, *Water Res.* 104 (2016) 156–167. doi:10.1016/j.watres.2016.08.014.
- [53] M. Salgot, S.S. Unit, Wastewater treatment and water reuse, *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* (2018). doi:10.1016/j.coesh.2018.03.005.
- [54] M. Clara, N. Kreuzinger, B. Strenn, O. Gans, H. Kroiss, The solids retention time — a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants, 39 (2005) 97–106. doi:10.1016/j.watres.2004.08.036.
- [55] Z. Baalbaki, T. Sultana, C. Metcalfe, V. Yargeau, *Chemosphere* Estimating removals of contaminants of emerging concern from wastewater treatment

- plants : The critical role of wastewater hydrodynamics, *Chemosphere*. 178 (2017) 439–448. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.03.070.
- [56] Y. Ruan, R. Wu, J.C.W. Lam, K. Zhang, P.K.S. Lam, Seasonal occurrence and fate of chiral pharmaceuticals in different sewage treatment systems in Hong Kong : Mass balance , enantiomeric pro fi ling , and risk assessment, 149 (2019).
- [57] B. Subedi, K. Balakrishna, D. Ian, K. Kannan, *Chemosphere* Mass loading and removal of pharmaceuticals and personal care products including psychoactives , antihypertensives , and antibiotics in two sewage treatment plants in southern India, *Chemosphere*. 167 (2017) 429–437. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.10.026.
- [58] W. Ben, B. Zhu, X. Yuan, Y. Zhang, M. Yang, Z. Qiang, Occurrence , removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China : Comparison of wastewater treatment processes, 130 (2018) 38–46.
- [59] I. Rodea-palomares, M. Makowski, S. Gonzalo, M. González-pleiter, F. Leganés, F. Fernández-piñas, *Chemosphere* Effect of PFOA / PFOS pre-exposure on the toxicity of the herbicides 2 , 4-D , Atrazine , Diuron and Paraquat to a model aquatic photosynthetic microorganism, *Chemosphere*. 139 (2015) 65–72. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.05.078.
- [60] J. Rivera-utrilla, M. Sánchez-polo, M.Á. Ferro-garcía, G. Prados-joya, *Chemosphere* Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water . A review, *Chemosphere*. 93 (2013) 1268–1287. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.
- [61] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment e A critical review, 139 (2018) 118–131.
- [62] J. Hu, W. Chu, M. Sui, B. Xu, N. Gao, S. Ding, Comparison of drinking water treatment processes combinations for the minimization of subsequent disinfection by-products formation during chlorination and chloramination G R A P H I C A L AB S T R A C T, 335 (2018) 352–361.
- [63] N. De Cruz, L. Esquiús, D. Grandjean, A. Magnet, A. Tungler, Degradation of emergent contaminants by UV , UV / H 2 O 2 and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant, 7 (2013) 0–9.
- [64] K. Sivagami, K.P. Sakthivel, I.M. Nambi, *Journal of Environmental Chemical*

- Engineering Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater, (2017).
- [65] E. Brillas, I. Sirés, M.A.A.M.A. Oturan, I. Sire, M.A.A.M.A. Oturan, I. Sirés, M.A.A.M.A. Oturan, Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6570–6631. doi:10.1021/cr900136g.
- [66] G. Loos, T. Scheers, K. Van Eyck, A. Van Schepdael, E. Adams, B. Van Der Bruggen, D. Cabooter, R. Dewil, Separation and Purification Technology Electrochemical oxidation of key pharmaceuticals using a boron doped diamond electrode, 195 (2018) 184–191.
- [67] S. Garcia-segura, J. Keller, E. Brillas, J. Radjenovic, Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment, 283 (2015) 551–557.
- [68] H. Lebig-elhadi, Z. Frontistis, H. Ait-amar, S. Amrani, Electrochemical oxidation of pesticide thiamethoxam on boron doped diamond anode : Role of operating parameters and matrix effect, 116 (2018) 535–541.
- [69] A.N. Tabish, H.C. Patel, P. V Aravind, *Electrochimica Acta* Electrochemical Oxidation of Syngas on Nickel and Ceria Anodes, *Electrochim. Acta.* 228 (2017) 575–585. doi:10.1016/j.electacta.2017.01.074.
- [70] E. Brillas, E.J. Ruiz-ruiz, J.C. Murillo-sierra, I. Sir, *Chemosphere* Advanced oxidation of real sulfamethoxazole þ trimethoprim formulations using different anodes and electrolytes, 192 (2018) 225–233. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.10.136.
- [71] M. Murugananthan, S.S. Latha, G.B. Raju, S. Yoshihara, Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes, *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 56–62. doi:10.1016/j.seppur.2011.03.011.
- [72] I.A. Ike, K.G. Linden, J.D. Orbell, M. Duke, Critical review of the science and sustainability of persulfate advanced oxidation processes, *Chem. Eng. J.* 338 (2018) 651–669. doi:10.1016/j.cej.2018.01.034.
- [73] J. Davis, J.C. Baygents, J. Farrell, Understanding persulfate production at boron doped diamond film anodes, *Electrochim. Acta.* 150 (2014) 68–74. doi:10.1016/j.electacta.2014.10.104.
- [74] C. Comninellis, A. De Battisti, Electrocatalysis in anodic oxidation of organics

- with simultaneous oxygen evolution, *J. Chim. Phys. Physico-Chimie Biol.* 93 (1996) 673–679. doi:10.2307/302397.
- [75] C.D.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.
- [76] C. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the environment*, 2010. doi:10.1007/978-0-387-68318-8.
- [77] C. Comninellis, *Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion / Combustion of Organic Pollutants*, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1857–1862. doi:10.1016/0013-4686(94)85175-1.
- [78] D. Seibert, C.F. Zorzo, F.H. Borba, R.M. De Souza, H.B. Quesada, R. Bergamasco, A.T. Baptista, J.J. Inticher, Occurrence , statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes : A review, 748 (2020).
- [79] C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, I. Sirés, O. Scialdone, C.A. Mart, M.A. Rodrigo, I. Sire, 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.
- [80] L. Wang, J. Lu, L. Li, Y. Wang, Q. Huang, Effects of chloride on electrochemical degradation of li phase Ti 4 O 7 and boron doped per fl uorooctanesulfonate by Magn e diamond anodes, 170 (2020).
- [81] B.S. Tawabini, K. V Plakas, M. Fraim, E. Sa, T. Oyehan, A.J. Karabelas, Assessing the ef fi ciency of a pilot-scale GDE / BDD electrochemical system in removing phenol from high salinity waters, 239 (2020) 1–10.
- [82] F.L. Souza, C. Sáez, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, Improving photolytic treatments with electrochemical technology, 235 (2020).
- [83] X. Song, D. Huang, L. Zhang, H. Wang, L. Wang, Z. Bian, Electrochemical degradation of the antibiotic chloramphenicol via the combined reduction-oxidation process with Cu-Ni / graphene cathode, *Electrochim. Acta.* 330 (2020) 135187. doi:10.1016/j.electacta.2019.135187.
- [84] J.L. Lliberia, R. Gonzalez-olmos, A. Benito, A. Penad, *Chemosphere* Degradation pathways of aniline in aqueous solutions during electro- oxidation

- with BDD electrodes and UV / H₂O₂ treatment, 166 (2017) 230–237.
- [85] R.M. Belal, M.A. Zayed, R.M. El-sherif, N.A. Abdel, Advanced electrochemical degradation of basic yellow 28 textile dye using IrO₂ / Ti meshed electrode in different supporting electrolytes, 882 (2021) 2–10.
- [86] E. Brillas, Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides . A review on its application to wastewater treatment and soil remediation, 290 (2021).
- [87] A.Y. Bagastyo, D.J. Batstone, I. Kristiana, W. Gernjak, C. Joll, J. Radjenovic, Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on boron-doped diamond anodes at circumneutral and acidic pH, *Water Res.* 46 (2012) 6104–6112. doi:10.1016/j.watres.2012.08.038.
- [88] S.W.S.W. da Silva, J.M.J.M. do Prado, A.N.A.A.N.A.A.N.A. Heberle, D.E.D.E. Schneider, M.A.S.M.A.S.M.A.S. Rodrigues, A.M.A.M.A.M. Bernardes, Electrochemical advanced oxidation of Atenolol at Nb/BDD thin film anode, *J. Electroanal. Chem.* 844 (2019) 27–33. doi:10.1016/j.jelechem.2019.05.011.
- [89] A.N.A.N. Arenhart Heberle, M. García-Gabaldón, E.M.E.M. Ortega, A.M.A.M. Bernardes, V. Pérez-Herranz, Study of the atenolol degradation using a Nb/BDD electrode in a filter-press reactor, *Chemosphere.* 236 (2019) 124318. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.07.049.
- [90] I. Sirés, E. Brillas, M.A. Oturan, M.A. Rodrigo, M. Panizza, Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 8336–8367. doi:10.1007/s11356-014-2783-1.
- [91] C.M. Dominguez, N. Oturan, A. Romero, A. Santos, M.A. Oturan, *Chemosphere* Removal of lindane wastes by advanced electrochemical oxidation, 202 (2018) 400–409.
- [92] N. Rioja, S. Zorita, F.J. Pe, Effect of water matrix on photocatalytic degradation and general kinetic modeling, 180 (2016) 330–335.
- [93] Y. Yao, G. Teng, Y. Yang, B. Ren, L. Cui, Electrochemical degradation of neutral red on PbO₂ / α -Al₂O₃ composite electrodes : Electrode characterization , byproducts and degradation mechanism, 227 (2019).
- [94] L. Xu, S. Tang, K. Wang, X. Ma, J. Niu, *Chemosphere Insights* into the degradation and detoxication mechanisms of aqueous capecitabine in electrochemical oxidation process, 241 (2020) 1–9.

- [95] S.W. da Silva, E.M.O. Navarro, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, V. Pérez-Herranz, Using p-Si/BDD anode for the electrochemical oxidation of norfloxacin, *J. Electroanal. Chem.* 832 (2019) 112–120. doi:10.1016/j.jelechem.2018.10.049.
- [96] O.M. Cornejo, M.F. Murrieta, L.F. Casta, *Electrochimica Acta* Characterization of the reaction environment in flow reactors fitted with BDD electrodes for use in electrochemical advanced oxidation processes : A critical review, 331 (2020). doi:10.1016/j.electacta.2019.135373.
- [97] A. Kapałka, G. Fóti, C. Comninellis, *Electrochimica Acta* The importance of electrode material in environmental electrochemistry Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes, 54 (2018) 2018–2023. doi:10.1016/j.electacta.2008.06.045.
- [98] A. Kapałka, G. Fóti, C. Comninellis, The importance of electrode material in environmental electrochemistry. Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 2018–2023. doi:10.1016/j.electacta.2008.06.045.
- [99] D. Galizzioli, F. Tantardini, V. Venezian, I. Doring, G. Chemistry, P. Chemistry, S. Trasatti, Ruthenium dioxide: a new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes, *J. Appl. Electrochem.* 4 (1974) 57–67. doi:10.1007/BF00615906.
- [100] K.T. Jacob, R. Subramanian, Phase Diagram for the System RuO₂-TiO₂ in Air, *J. Phase Equilib. Diffus.* 29 (2008) 136–140. doi:10.1007/s11669-007-9236-1.
- [101] O. De Nora, Anwendung maßbeständiger aktivierter Titan-Anoden bei der Chloralkali-Elektrolyse, *Chemie Ing. Tech.* 42 (1970) 222–226. doi:10.1002/cite.330420417.
- [102] B. Scrosati, J. Lipkowski, P.N. Ross, *Electrochemistry of Novel Materials*, in: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), Vch, VCH, New York, 1993: p. 207.
- [103] L. Mancini, C. De Camillis, D. Pennington, *Security of supply and scarcity of raw materials*, 2013.
- [104] F. Cardarelli, *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, 2008.
- [105] A. Socha, E. Chrzescijanska, E. Kusmierk, Photoelectrochemical treatment of 1-amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid at electrode covered with TiO₂/RuO₂, *Dye. Pigment.* 71 (2006) 10–18. doi:10.1016/j.dyepig.2005.05.012.
- [106] S. Trasatti, *Electrocatalysis: understanding the success of DSA®*, *Electrochim.*

- Acta. 45 (2000) 2377–2385. doi:10.1016/S0013-4686(00)00338-8.
- [107] G.R.P. Malpass, R.S. Neves, A.J. Motheo, A comparative study of commercial and laboratory-made Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA?? electrodes: “In situ” and “ex situ” surface characterisation and organic oxidation activity, *Electrochim. Acta.* 52 (2006) 936–944. doi:10.1016/j.electacta.2006.06.032.
- [108] J.M. Aquino, R.C. Rocha-Filho, L.A.M. Ruotolo, N. Bocchi, S.R. Biaggio, Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β -PbO₂ and DSA® anodes, *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 138–145. doi:10.1016/j.cej.2014.04.032.
- [109] S. Aquino Neto, A.R. de Andrade, Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 2039–2045. doi:10.1016/j.electacta.2008.07.019.
- [110] B. Borbón, M.T. Oropeza-Guzman, E. Brillas, I. Sirés, Sequential electrochemical treatment of dairy wastewater using aluminum and DSA-type anodes, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014). doi:10.1007/s11356-014-2787-x.
- [111] 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.
- [112] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios, M.A. Rodrigo, New perspectives for Advanced Oxidation Processes, *J. Environ. Manage.* 195 (2017) 93–99. doi:10.1016/j.jenvman.2017.04.010.
- [113] J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, C.H. Comninellis, Electrochemical oxidation of 3-methylpyridine at a boron-doped diamond electrode: Application to electroorganic synthesis and wastewater treatment, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 346–351. doi:10.1016/S1388-2481(01)00174-6.
- [114] A.R.F. Pipi, I. Sirés, A.R. De Andrade, E. Brillas, Application of electrochemical advanced oxidation processes to the mineralization of the herbicide diuron, *Chemosphere.* 109 (2014) 49–55. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.03.006.
- [115] M.H. Sayadi, R.K. Trivedy, R.K. Pathak, Pollution of pharmaceuticals in environment, 2010. doi:10.1098/rstb.2013.0571.
- [116] M. Panizza, G. Cerisola, Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6541–6569. doi:10.1021/cr9001319.

- [117] A.N.A. Heberle, S.W. da Silva, C.R. Klauck, J.Z. Ferreira, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, Electrochemical enhanced photocatalysis to the 2,4,6 Tribromophenol flame retardant degradation, *J. Catal.* 351 (2017) 136–145. doi:10.1016/j.jcat.2017.04.011.
- [118] A.N.A. Heberle, M.E.P. Alves, S.W. da Silva, C.R. Klauck, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, Phytotoxicity and genotoxicity evaluation of 2,4,6-tribromophenol solution treated by UV-based oxidation processes, *Environ. Pollut.* (2019). doi:10.1016/j.envpol.2019.03.057.
- [119] E. Brillas, C. a. Martínez-Huitle, *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications*, n.d. doi:10.1002/9781118062364.
- [120] C. Comninellis, I. Duo, P. Michaud, S. Park, 20 . Application of Synthetic Boron-Doped Diamond Electrodes in Electrooxidation Processes, in: A. Fujishima, Y. Einaga, T.N. Rao (Eds.), *Diam. Electrochem. Handb.*, Elsevier, Amsterdam, 2008: pp. 449–476.
- [121] M. Panizza, G. Cerisola, Application of diamond electrodes to electrochemical processes, *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 191–199. doi:10.1016/j.electacta.2005.04.023.
- [122] 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.
- [123] L.C. Espinoza, A. Henríquez, D. Contreras, R. Salazar, *Electrochemistry Communications Evidence for the production of hydroxyl radicals at boron-doped diamond electrodes with different sp³ / sp² ratios and its relationship with the anodic oxidation of aniline*, *Electrochem. Commun.* 90 (2018) 30–33. doi:10.1016/j.elecom.2018.03.007.
- [124] B. Marselli, J. Garcia-gomez, P.-A. Michaud, M.A. Rodrigo, M. Mo, C. Comninellis, Electrogenation of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) D79. doi:10.1149/1.1553790.
- [125] ChemAxon, Chemicalize, (2020). chemicalize.com (accessed September 21, 2020).
- [126] B. Ramírez-pereda, A.A. Alvarez-gallegos, S. Silva-martinez, J.G. Rangel-

- peraza, Y.A. Bustos-terrones, Evaluation of the simultaneous use of two compartments of an electrochemical reactor for the elimination of azo dyes b, 855 (2019) 1–8. doi:10.1016/j.jelechem.2019.113593.
- [127] A. Moura Bernardes, M.A. Siqueira Rodrigues, J. Zoppas Ferreira, eds., *Electrodialysis and Water Reuse*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014. doi:10.1007/978-3-642-40249-4.
- [128] K.A. Mauritz, R.B. Moore, State of Understanding of Nafion, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4535–4586. doi:doi.org/10.1021/cr0207123.
- [129] Y. Zhao, J. Sheng, D. Xu, M. Gao, Q. Meng, D. Wu, L. Wang, W. Lv, Q. Chen, J. Xiao, D. Sun, Improve the performance of mechano-electrical transduction of ionic polymer-metal composites based on ordered Nafion nanofibres by electrospinning, *Polymers (Basel)*. 10 (2018). doi:10.3390/polym10070803.
- [130] T. Scarazzato, D. Cardoso, D. Crocche, R. Espinosa, D.C. Buzzi, A.M. Bernardes, D.C. Romano Espinosa, Treatment of wastewaters from cyanide-free plating process by electrodialysis, *J. Clean. Prod.* 91 (2015) 241–250. doi:10.1016/j.jclepro.2014.12.046.
- [131] P. Cañizares, J. García-Gómez, I. Fernández de Marcos, M.A. Rodrigo, J. Lobato, Measurement of Mass-Transfer Coefficients by an Electrochemical Technique, *J. Chem. Educ.* 83 (2006) 1204. doi:10.1021/ed083p1204.
- [132] A. Kapałka, G. Fóti, C. Comninellis, Basic principles of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment, in: C. Comninellis, G. Chen (Eds.), *Electrochem. Environ.*, Springer New York, 2010: pp. 1–23. doi:10.1007/978-0-387-68318-8_1.
- [133] A. Storck, D. Hutin, Mass transfer and pressure drop performance of turbulence promoters in electrochemical cells, *Electrochim. Acta.* 26 (1981) 127–137. doi:10.1016/0013-4686(81)80014-X.
- [134] F. Schwager, P.M. Robertson, N. Ibl, Use of Eddy Promoters for the Enhancement of Mass Transport in Electrolytic Cells., *Electrochim. Acta.* 25 (1980) 1655–1665. doi:10.1016/0013-4686(80)80019-3.
- [135] A.A. Wragg, A.A. Leontaritis, Local mass transfer and current distribution in baffled and unbaffled parallel plate electrochemical reactors, *Chem. Eng. J.* 66 (1997) 1–10. doi:10.1016/S1385-8947(96)03148-8.
- [136] J.W. McFarland, A. Avdeef, C.M. Berger, O.A. Raevsky, Estimating the water

- solubilities of crystalline compounds from their chemical structures alone, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 41 (2001) 1355–1359. doi:10.1021/ci0102822.
- [137] C.N.H. Atinkpahoun, N. Dinh, S. Pontvianne, H. Poirot, J. Leclerc, M. Pons, H.H. Soclo, *Science of the Total Environment Population mobility and urban wastewater dynamics*, 623 (2018) 1431–1437.
- [138] 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.
- [139] J.P. de P. Barreto, K.C. de F. Araújo, D.M. de Araújo, C.A. Martínez-Huitle, *Effect of sp³/sp² Ratio on Boron Doped Diamond Films for Producing Persulfate*, *ECS Electrochem. Lett.* 4 (2015) E9–E11.
<http://eel.ecsdl.org/content/4/12/E9.abstract>.
- [140] E. Pretsch, P. Buhlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009.
doi:10.1007/978-3-540-93810-1.
- [141] J.L. Gui, M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, J. García-Antón, J.L. Guiñón, M. García-Galbadón, V. Pérez-Herranz, J. García-Antón, J.L. Guiñón, *Electrochemical recovery of tin from the activating solutions of the electroless plating of polymers Galvanostatic operation*, *Sep. Purif. Technol.* 51 (2006) 143–149. doi:10.1016/j.seppur.2005.12.028.
- [142] S.W. da Silva, E.M.O. Navarro, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, V. Pérez-Herranz, *The role of the anode material and water matrix in the electrochemical oxidation of norfloxacin*, *Chemosphere.* 210 (2018) 615–623.
doi:10.1016/j.chemosphere.2018.07.057.
- [143] H.B. Martin, A. Argoitia, U. Landau, A.B. Anderson, J.C. Angus, *Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes*, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) L133–L136. doi:10.1149/1.1836901.
- [144] T. Watanabe, T.K. Shimizu, Y. Tateyama, Y. Kim, M. Kawai, Y. Einaga, *Giant electric double-layer capacitance of heavily boron-doped diamond electrode*, *Diam. Relat. Mater.* 19 (2010) 772–777. doi:10.1016/j.diamond.2010.02.022.
- [145] J.A. Bennett, J. Wang, Y. Show, G.M. Swain, *Effect of sp²-Bonded Nondiamond Carbon Impurity on the Response of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes*, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) E306.
doi:10.1149/1.1780111.

- [146] K. Miyata, K. Kumagai, K. Nishimura, K. Kobashi, Morphology of heavily B-doped diamond films, *J. Mater. Res.* 8 (2018) 2845–2857.
doi:10.1557/JMR.1993.2845.
- [147] E. Brillas, C.A.C.A.C.A.C.A. Martínez-Huitle, C. a. Martinez-Huitle, C.A.C.A.C.A.C.A. Martínez-Huitle, C. a. Martinez-Huitle, C.A.C.A.C.A.C.A. Martínez-Huitle, C. a. Martinez-Huitle, C.A.C.A.C.A.C.A. Martínez-Huitle, C. a. Martinez-Huitle, *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011. doi:10.1002/9781118062364.
- [148] R. Pelegrini, P. Peralta-zamora, A.R. De Andrade, J. Reyes, N. Durán, Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes, 22 (1999) 83–90.
- [149] T.A. Enache, A.M. Chiorcea-Paquim, O. Fatibello-Filho, A.M. Oliveira-Brett, Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1342–1345.
doi:10.1016/j.elecom.2009.04.017.
- [150] J. Cai, T. Niu, P. Shi, G. Zhao, Boron-Doped Diamond for Hydroxyl Radical and Sulfate Radical Anion Electrogeneration, Transformation, and Voltage-Free Sustainable Oxidation, 1900153 (2019) 1–9. doi:10.1002/sml.201900153.
- [151] S.O. Ganiyu, M.G. El-din, Applied Catalysis B : Environmental Insight into in-situ radical and non-radical oxidative degradation of organic compounds in complex real matrix during electrooxidation with boron doped diamond electrode : A case study of oil sands process water treatme, *Appl. Catal. B Environ.* 279 (2020) 119366. doi:10.1016/j.apcatb.2020.119366.
- [152] K. Serrano, P.A.A. Michaud, C. Comninellis, A. Savall, Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes, *Electrochim. Acta.* 48 (2002) 431–436. doi:10.1016/S0013-4686(02)00688-6.
- [153] J.B. Welter, S.W. da Silva, D.E. Schneider, M.A.S. Rodrigues, J.Z. Ferreira, Performance of Nb/BDD material for the electrochemical advanced oxidation of prednisone in different water matrix, *Chemosphere.* 248 (2020) 126062.
doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126062.
- [154] E. Isarain-Chávez, M.D. Baró, E. Rossinyol, U. Morales-Ortiz, J. Sort, E. Brillas,

- E. Pellicer, Comparative electrochemical oxidation of methyl orange azo dye using Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn, Ti/Ru-Pb, Ti/Pt-Pd and Ti/RuO₂ anodes, *Electrochim. Acta.* 244 (2017) 199–208. doi:10.1016/j.electacta.2017.05.101.
- [155] F. Sopaj, M.A. Rodrigo, N. Oturan, F.I. Podvorica, J. Pinson, M.A. Oturan, Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin, *Chem. Eng. J.* 262 (2015) 286–294. doi:10.1016/j.cej.2014.09.100.
- [156] R.N. Goyal, V.K. Gupta, M. Oyama, N. Bachheti, Differential pulse voltammetric determination of atenolol in pharmaceutical formulations and urine using nanogold modified indium tin oxide electrode, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 65–70. doi:10.1016/j.elecom.2005.10.011.
- [157] S. Garcia-segura, E. Vieira, C.A. Martínez-huitle, Electrochemistry Communications 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.
- [158] B. Boye, E. Brillas, B. Marselli, P.A. Michaud, C. Comminellis, G. Farnia, G. Sandonà, Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 2872–2880. doi:10.1016/j.electacta.2005.08.019.
- [159] F.L. Souza, J.M. Aquino, D.W. Miwa, M.A. Rodrigo, A.J. Motheo, Photo-assisted electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on DSA® electrode, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 811–818. doi:10.1016/j.jece.2014.02.003.
- [160] J. Chen, Y. Xia, Q. Dai, Electrochemical degradation of chloramphenicol with a novel Al doped PbO₂ electrode: Performance, kinetics and degradation mechanism, *Electrochim. Acta.* 165 (2015) 277–287. doi:10.1016/j.electacta.2015.02.029.
- [161] S.W. da Silva, G.L. Bordignon, C. Viegas, M.A.S. Rodrigues, A. Arenzon, A.M. Bernardes, Treatment of solutions containing nonylphenol ethoxylate by photoelectrooxidation, *Chemosphere.* 119 (2015) S101–S108. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.03.134.
- [162] H. Lin, J. Niu, S. Ding, L. Zhang, Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ and Ti/SnO

- 2-Sb/MnO₂ anodes, *Water Res.* 46 (2012) 2281–2289.
doi:10.1016/j.watres.2012.01.053.
- [163] L. Wojnárovits, E. Takács, Rate constants of sulfate radical anion reactions with organic molecules: A review, *Chemosphere.* 220 (2019) 1014–1032.
doi:10.1016/j.chemosphere.2018.12.156.
- [164] 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.
- [165] J. Chen, Y. Xia, Q. Dai, Electrochemical degradation of chloramphenicol with a novel Al doped PbO₂ electrode: Performance, kinetics and degradation mechanism, *Electrochim. Acta.* 165 (2015) 277–287.
doi:10.1016/j.electacta.2015.02.029.
- [166] C. Zhong, K. Wei, W. Han, L. Wang, X. Sun, J. Li, Electrochemical degradation of tricyclazole in aqueous solution using Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ anode, *J. Electroanal. Chem.* 705 (2013) 68–74. doi:10.1016/j.jelechem.2013.07.027.
- [167] S.W. da Silva, TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTAMINADAS COM POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES UTILIZANDO PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO, 2018.
- [168] H. Yang, S. Zhuang, Q. Hu, L. Hu, L. Yang, C. Au, B. Yi, Competitive reactions of hydroxyl and sulfate radicals with sulfonamides in Fe²⁺/S₂O₈²⁻ system: Reaction kinetics, degradation mechanism and acute toxicity, *Chem. Eng. J.* 339 (2018) 32–41. doi:10.1016/j.cej.2018.01.106.
- [169] E. Isarain-Chávez, R.M. Rodríguez, P.L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, J.A. Garrido, E. Brillas, Degradation of pharmaceutical beta-blockers by electrochemical advanced oxidation processes using a flow plant with a solar compound parabolic collector, *Water Res.* 45 (2011) 4119–4130.
doi:10.1016/j.watres.2011.05.026.
- [170] F.F. Rivera, T. Pérez, L.F. Castañeda, J.L. Nava, Mathematical modeling and simulation of electrochemical reactors : A critical review, 239 (2021).
- [171] M. Hamza, R. Abdelhedi, E. Brillas, I. Sirés, Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes, *J. Electroanal. Chem.* 627 (2009) 41–50.
doi:10.1016/j.jelechem.2008.12.017.

- [172] J. Mora-Gomez, E. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, M. García-Gabaldón, Electrochemical degradation of norfloxacin using BDD and new Sb-doped SnO₂ ceramic anodes in an electrochemical reactor in the presence and absence of a cation-exchange membrane, *Sep. Purif. Technol.* 208 (2019) 68–75. doi:10.1016/j.seppur.2018.05.017.
- [173] I. Sirés, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemical degradation of β -blockers. Studies on single and multicomponent synthetic aqueous solutions, 44 (2010) 3109–3120. doi:10.1016/j.watres.2010.03.005.
- [174] M. Roman, L.H. Van Dijk, L. Gutierrez, M. Vanoppen, J.W. Post, B.A. Wols, E.R. Cornelissen, A.R.D. Verliefe, Key physicochemical characteristics governing organic micropollutant adsorption and transport in ion-exchange membranes during reverse electrodialysis, *Desalination*. (2019). doi:10.1016/j.desal.2019.114084.
- [175] M. Roman, L. Gutierrez, L.H. Van Dijk, M. Vanoppen, J.W. Post, B.A. Wols, E.R. Cornelissen, A.R.D. Verliefe, Effect of pH on the transport and adsorption of organic micropollutants in ion-exchange membranes in electrodialysis-based desalination, *Sep. Purif. Technol.* 252 (2020) 117487. doi:10.1016/j.seppur.2020.117487.
- [176] M.C. Martí-Calatayud, E. Evdochenko, M. García-Gabaldón, M. Wessling, V. Pérez-Herranz, Tracking homogeneous reactions during electrodialysis of organic acids via EIS, 595 (2020). doi:10.1016/j.memsci.2019.117592.
- [177] K. Arola, A. Ward, M. Mika, M. Kallioinen, D. Batstone, Transport of pharmaceuticals during electrodialysis treatment of wastewater *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 496–504. doi:10.1016/j.watres.2019.06.031.
- [178] G. V Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, G. V Buxton, C.L. Greenstock, P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$ / $\cdot\text{O}$ in Aqueous Solution, 023103 (2011). doi:10.1063/1.555805.
- [179] E. Isarain-chávez, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, R.M. Rodríguez, J.A. Garrido, E. Brillas, Applied Catalysis B : Environmental Mineralization of the drug β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H₂O₂ electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe²⁺ regeneration, 96 (2010) 361–369.

- doi:10.1016/j.apcatb.2010.02.033.
- [180] X. Liu, T. Zhang, Y. Zhou, L. Fang, Y. Shao, Chemosphere Degradation of atenolol by UV / peroxymonosulfate : Kinetics , effect of operational parameters and mechanism, *Chemosphere*. 93 (2013) 2717–2724.
doi:10.1016/j.chemosphere.2013.08.090.
- [181] Z. Xu, M. Xie, Y. Ben, J. Shen, F. Qi, Z. Chen, Efficiency and mechanism of atenolol decomposition in Co-FeOOH catalytic ozonation, *J. Hazard. Mater.* 365 (2019) 146–154. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.11.006.
- [182] A. Hatipoglu, D. Vione, Y. Yalc, C. Minero, C. Zekiye, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* Photo-oxidative degradation of toluene in aqueous media by hydroxyl radicals, 215 (2010) 59–68.
doi:10.1016/j.jphotochem.2010.07.021.
- [183] A. Rastogi, S.R. Al-Abed, D.D. Dionysiou, Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems, *Appl. Catal. B Environ.* 85 (2009) 171–179.
doi:10.1016/j.apcatb.2008.07.010.
- [184] P. Neta, I.H. Zemel, Rate Constants and Mechanism of Reaction of $\text{SO}_4\cdot^-$ with Aromatic Compounds, (1976) 163–164.
- [185] H. Herrmann, M. Exner, G. Raabe, A. Reese, R. Zellner, Laboratory Studies of Atmospheric Aqueous-phase Free-radical Chemistry: Kinetic and Spectroscopic Studies of Reactions of NO_3 and $\text{SO}_4\cdot^-$ Radicals with Aromatic Compounds, (1995) 129–153.
- [186] L. Wojnárovits, E. Takács, Structure dependence of the rate coefficients of hydroxyl radical $\cdot\text{OH}$ aromatic molecule reaction, *Radiat. Phys. Chem.* 87 (2013) 82–87. doi:10.1016/j.radphyschem.2013.02.036.
- [187] E.H. Rotta, C.S. Bitencourt, L. Marder, A.M. Bernardes, Phosphorus recovery from low phosphate-containing solution by electrodialysis, *J. Memb. Sci.* 573 (2019) 293–300. doi:10.1016/j.memsci.2018.12.020.