

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PEQUISAS HIDRÁULICAS E ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

BIANCA WURLITZER CASTILLO

**OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA APLICADA À REMOÇÃO DE
ANTIBIÓTICO DA ÁGUA**

Porto Alegre

Maio de 2021

BIANCA WURLITZER CASTILLO

**OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA APLICADA À REMOÇÃO DE
ANTIBIÓTICO DA ÁGUA**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Pesquisas Hidráulicas e à Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva

Coorientadora: Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes

Porto Alegre

Maio de 2021

CATÁLOGO

CIP - Catalogação na Publicação

Castillo, Bianca Wurlitzer
OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA APLICADA À REMOÇÃO
DE ANTIBIÓTICO DA ÁGUA / Bianca Wurlitzer Castillo. --
2021.

51 f.

Orientador: Salatíel Wohlmuth da Silva.

Coorientadora: Andréa Moura Bernardes.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Pesquisas Hidráulicas, Curso de Engenharia
Ambiental, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. Tratamento Avançado. 2. Oxidação Anódica. 3.
Eletro Fenton. 4. Contaminantes Emergentes. 5.
Sulfametoxazol. I. da Silva, Salatíel Wohlmuth,
orient. II. Bernardes, Andréa Moura, coorient. III.
Titulo.

AGRADECIMENTOS

Fazer um agradecimento neste espaço é pouco para o tanto de pessoas que me auxiliaram nesta longa jornada até aqui e não é nada fácil, então peço desculpas antecipadamente.

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Gisela e Ricardo, por terem me proporcionado ensino de qualidade, nunca duvidando das minhas capacidades e sempre me amparando quando precisei.

À minha irmã Paolla e ao meu sobrinho Caetano pela parceria, compreensão e amor dedicados.

Às minhas avós, Yara e Lilian Daise, por todo o amor, carinho e compreensão durante toda a minha vida e especial durante o período da graduação, bem como toda a minha família.

Ao meu incrível orientador, Salatiel, por todo o tempo e dedicação dedicados a este trabalho, por toda a ajuda e parceria construída, sem ele nada disso teria sido possível.

À minha coorientadora, Andréa, pela inspiração e por abrir caminhos para que mais mulheres estejam em espaços de pesquisa, servindo de modelo de trabalho e dedicação.

Aos meus queridos amigos, Kailã, Isabele e Rinaldi por tudo.

À família barratreze por todos os momentos felizes, outros nem tanto, compartilhados.

Às minhas amigas, Maria Paula, Pâmela e Tuane, vocês tornaram tudo melhor.

Aos meus colegas de LACOR que me ensinaram muito, pelas risadas, pelos cafés, pela companhia e pelas trocas compartilhadas.

A todos os professores que contribuíram para que eu realizasse esse sonho de me formar numa universidade pública, em um curso de Engenharia.

RESUMO

O desafio de remover contaminantes de preocupação emergente (CPE) de efluentes e da água reside no fato de que os tratamentos convencionais atualmente aplicados não foram projetados para a remoção destes contaminantes, fazendo com que estes atinjam as mais diversas matrizes no ambiente, incluindo a água potável. Dessa forma, esse trabalho avaliou a utilização de processos oxidativos avançados, como a oxidação anódica (OA), oxidação anódica com eletrogeração de peróxido OA-H₂O₂ e eletro-Fenton (EF), visando a remoção do antibiótico sulfametoxazol (SMX). O sistema foi operado em batelada com agitação, e como ânodo, para todos os processos, utilizou-se o diamante dopado com boro (DDB). Como cátodo para a OA utilizou-se o Ti/TiO₂RuO₂, já para OA-H₂O₂ e EF foi utilizado como cátodo o Ti/TiO₂RuO₂ envolto com feltro de carbono. Os parâmetros operacionais variados foram a densidade de corrente aplicada, a vazão de ar injetada e o controle ou não do pH. Os ensaios foram realizados em duplicata, com 20 mg L⁻¹ de SMX e adição de 4260 mg L⁻¹ de eletrólito de suporte (Na₂SO₄), além disso, para o EF foi utilizado 10 mg L⁻¹ de Fe₂SO₄.7H₂O. Os resultados encontrados apontaram que a densidade de corrente aplicada teve efeito direto no desempenho de todos os processos. Além disso, os ensaios foram conduzidos com uma corrente menor que a corrente limite, o que pode ter servido de fator limitante para a remoção e mineralização do SMX. Outro parâmetro importante foi o pH, servindo de limitador para o processo de EF. O consumo energético encontrado foi baixo para todos os processos, provavelmente associado ao sistema estar sendo operado abaixo da corrente limite, o que diminui as reações parasíticas, levando à baixos consumos de energia. Os melhores resultados de remoção do SMX foram encontrados quando empregado o EF valendo-se da geração homo e heterogênea de HO[•].

Palavras -chave: Tratamento avançado; Oxidação anódica; Eletro-Fenton; Contaminantes Emergentes; Sulfametoxazol.

ABSTRACT

The challenge of removing contaminants of emerging concern (CEC) from water and wastewater lies in the fact that conventional treatments currently applied were not designed to remove these contaminants, causing them to reach the most diverse matrices in the environment, including drinking water. Thus, this work evaluated the use of advanced oxidation processes, such as anodic oxidation (AO), anodic oxidation with electro generation of hydrogen peroxide (AO-H₂O₂) and electro-Fenton (EF), aiming the removal of the antibiotic sulfamethoxazole (SMX). The system was operated in batch mode with agitation, and boron-doped diamond (DDB) was used as anode in all processes. The Ti/TiO₂RuO₂ was used as the cathode for AO, while Ti/TiO₂RuO₂ wrapped with carbon felt was used for AO-H₂O₂ and EF. The varied operational parameters were the applied current density, the airflow injected and the control or not of the pH. The tests were performed in duplicate, with 20 mg L⁻¹ of SMX and the addition of 4260 mg L⁻¹ of support electrolyte (Na₂SO₄), in addition, for EF 10 mg L⁻¹ of Fe₂SO₄.7H₂O was used. The results found pointed out that the applied current density had a direct effect on the performance of all processes. Also, the tests were conducted with a current below the limiting current density, which may have served as a restrain factor for the removal and mineralization of the SMX. Another important parameter was the pH, serving as a limiter for the EF process. The energy consumption found was little for all processes, probably associated with the system being operated below the limiting current density, which reduces parasitic reactions, leading to low energy consumption. The best results for SMX removal were found when with the EF process using the homogeneous and heterogeneous generation of HO[•]

Keywords: Advanced treatment; Anodic oxidation; Electro-Fenton; Emerging Contaminants; Sulfamethoxazole.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Estrutura molecular do SMX. | 19 |
| Figura 2: (a) Distribuição de micro espécies do SMX de acordo com o pH e (b) detalhe das microespécies geradas nos pHs trabalhados | 20 |
| Figura 3: Esquema do tratamento convencional de água | 23 |
| Figura 4: Fluxograma dos experimentos e análises realizadas | 30 |
| Figura 5: Configuração experimental (a) da etapa 1, (b) das etapas 2, 3 e 4 e (c) foto do sistema experimental. | 32 |
| Figura 6: Influência da densidade de corrente aplicada j (mA cm^{-2}) na degradação do SMX. Condições da OA: temperatura ambiente, pH_i 5, $j = 5$ ou 10 mA cm^{-2} | 36 |
| Figura 7: Influência do material de cátodo e injeção de ar (2 L min^{-1}) na degradação do SMX. Condições: temperatura ambiente, pH_i 5,5 e $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ | 37 |
| Figura 8: Influência do controle do pH da solução na degradação do SMX. Onde CC pH é com controle de pH e SC é sem controle de pH. Condições da OA- H_2O_2 : temperatura ambiente, $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$, injeção de ar 2 L min^{-1} e cátodo CFC | 39 |
| Figura 9: Avaliação da mineralização (a) e do consumo energético entre todos os ensaios de OA e AO- H_2O_2 (b). Onde: CFC: com feltro de carbono, SFC: sem feltro de carbono, CC pH: com controle de pH, SC pH: sem controle de pH. Condições: vazão de ar = 2 L min^{-1} e temperatura ambiente. | 41 |
| Figura 10: Influência de j na degradação do SMX. Condições do EF: temperatura ambiente, $\text{pH}_i = 2,8$, vazão de ar 1 L min^{-1} e $[\text{Fe}_2\text{SO}_4] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ | 43 |
| Figura 11: Influência do pH na remoção de SMX usando o processo de EF. Condições do EF: vazão de ar: 1 L min^{-1} , $[\text{Fe}_2\text{SO}_4] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, temperatura ambiente, densidade de corrente: 10 mA cm^{-1} | 45 |
| Figura 12: Desempenho da mineralização (a) e do consumo energético (b) para a técnica de EF usando diferentes valores de j e com e sem controle de pH. Condições do EF: temperatura ambiente, vazão de ar injetada: 1 L min^{-1} e $[\text{Fe}_2\text{SO}_4] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ | 46 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Informações técnicas do SMX..... | 18 |
| Tabela 2: Potencial padrão de oxi/redução de algumas espécies químicas | 25 |
| Tabela 3: Resumo das etapas experimentais, apresentando os processos e condições experimentais..... | 33 |

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

ANA – Agência Nacional de Águas

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

COT – Carbono orgânico total

CPE – Contaminante de preocupação emergente

DBB – Diamante dopado com boro

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DQO – Demanda química de oxigênio

EF – Eletro-Fenton

ETE – Estação de tratamento de esgoto

FEF – Fotoeletro-Fenton

FEFS – Fotoeletro-Fenton Solar

IFA – Insumo farmacêutico ativo

OA – Oxidação anódica

OEA – Oxidação eletroquímica avançada

POA – Processo oxidativo avançado

pH – Potencial de hidrogênio

RAFA – Reator de fluxo ascendente

REO – Reação de evolução do oxigênio

SMX – Sulfametoxazol

USEPA – Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos

UV – Radiação ultravioleta

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 | OBJETIVOS | 13 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL..... | 13 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 13 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 14 |
| 3.1 | CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE..... | 14 |
| 3.1.1 | Fármacos | 15 |
| 3.1.2 | Antibióticos | 16 |
| 3.1.3 | Sulfametoxazol..... | 18 |
| 3.2 | PROCESSOS TRATAMENTO..... | 21 |
| 3.2.1 | Processos baseados em tecnologias convencionais..... | 22 |
| 3.2.2 | Processos oxidativos avançados..... | 24 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 30 |
| 4.1 | SOLUÇÕES | 30 |
| 4.2 | SISTEMA E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS..... | 31 |
| 4.3 | ANÁLISES..... | 33 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 35 |
| 5.1 | OXIDAÇÃO ANÓDICA | 35 |
| 5.2 | ELETRO-FENTON..... | 42 |
| 6 | CONCLUSÕES | 47 |
| 7 | TRABALHOS FUTUROS | 48 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 49 |

1 INTRODUÇÃO

A Política Nacional de Recursos Hídricos, instituída nacionalmente pela Lei nº 9.433/1997 (BRASIL, 1997), visa a gestão das águas no Brasil no contexto de atender aos usos múltiplos das águas e na gestão pelas bacias hidrográficas, objetivando assim assegurar a todas as gerações a disponibilidade de água com padrões de qualidade compatíveis. Pelo seu tamanho e diversidade de recursos hídricos, essa tarefa se torna um desafio enorme para o Brasil, principalmente em cidades e regiões metropolitanas, onde se encontra uma crescente complexidade para garantir o abastecimento das populações urbanas (ANA, 2017). Somado a isso, o desafio do crescente aumento de contaminantes nas águas residuais torna essa temática de extrema importância para estudos e pesquisas envolvendo este tema.

O aumento populacional e a demanda cada vez maior de água geram uma necessidade de controle superior a que se tinha antes, já que a quantidade de efluentes sem tratamento sendo despejados nos corpos hídricos aumentou proporcionalmente à população. Nesse cenário, surgem os contaminantes de preocupação emergente (CPE), que vêm sendo detectados em concentrações cada vez maiores nas águas residuais. Os CPE são compostos de origem antrópica (efluentes industriais, domésticos, hospitalares e os provenientes de atividades agrícolas e pecuária) ou de ocorrência natural (presentes em diferentes espécies de plantas, por exemplo a cafeína) e podem apresentar alguns riscos ao ecossistema mas ainda não possuem legislação de controle específica (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

No Brasil, a parcela de todo o esgoto gerado e lançado sem tratamento para corpos hídricos é de 57,4%, sendo que esses mesmos corpos hídricos servem de fonte de abastecimento de água para a população (ANA, 2017). Isso significa que podem estar sendo despejados nas águas uma quantidade não mensurável de CPE, incluindo plastificantes, pesticidas, fármacos, hormônios, produtos de cuidado pessoal, drogas ilícitas e perturbadores do sistema endócrino (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014). No grupo desses CPE, o que mais vem chamando atenção são os antibióticos e, embora a concentração deles no ambiente esteja geralmente em níveis traço e ultra traço, a contínua entrada deles ao longo do tempo pode promover o acúmulo em organismos aquáticos e terrestres, e causar efeito desconhecidos para além da resistência bacteriana (JANK et al., 2014).

Portanto, regulamentos relativos a esses contaminantes em todas fontes de água exigem um compromisso de pesquisadores e órgãos reguladores, principalmente em função da

recorrência do problema de poluição das águas superficiais e qualidade da água potável no Brasil e no mundo (MACHADO et al., 2016).

Esses contaminantes podem apresentar riscos à saúde humana e ao meio ambiente que ainda não foram completamente estudados e não se tem dimensão dos seus efeitos. Nem todos eles podem ser de fato malignos e possuir um potencial de causar preocupações, porém sem os dados ecotoxicológicos e toxicológicos, bem como um destino ambiental adequado fica difícil avaliar adequadamente os riscos associados (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014), inclusive, esses contaminantes possuem baixa remoção em plantas convencionais de tratamento de efluentes.

Nesse contexto, os processos baseados em oxidação eletroquímica avançada (OEA) aparecem como recurso para o tratamento destas águas e efluentes contaminados com CPE. Os OEA são métodos eletroquímicos que geram *in situ* o radical hidroxila (HO[•]) como principal oxidante, que é capaz de reagir não seletivamente com a maioria dos contaminantes orgânicos por meio da hidroxilação ou desidrogenização até a mineralização completa da substância (SIRÉS; BRILLAS, 2012). Dentre os OEA, podemos destacar a oxidação anódica (OA) e o eletro-Fenton (EF) (MOREIRA et al., 2017). A principal vantagem é a compatibilidade ambiental já que o reagente principal é o elétron, além de apresentar versatilidade, eficiência energética, de fácil manuseio e seguro. Nesse cenário, mecanismos e processos de degradação destas substâncias aparecem como uma forma de remediar esse problema, e possivelmente preveni-lo no futuro.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho é utilizar processos baseados na oxidação eletroquímica avançada visando a remoção de antibiótico da água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar os processos de oxidação anódica (OA), oxidação anódica com geração de peróxido (OA – H₂O₂) e eletro-Fenton (EF) visando a remoção do antibiótico sulfametoxazol (SMX);
- Avaliar a influência de diferentes condições operacionais nos processos de OA, OA-H₂O₂ e EF como a densidade de corrente aplicada (j) e o controle ou não de pH;
- Estimar as constantes cinéticas para cada processo e condição operacional;
- Estimar o consumo energético em cada processo aplicado, comparando com as condições experimentais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

Efluentes líquidos, quando não tratados, são fonte ativa de contaminação de corpos hídricos e solos. A Resolução CONAMA 430/2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, diz que o tratamento de efluentes deve remover 60% da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) para o lançamento direto nos corpos receptores. Porém, a grande maioria das cidades brasileiras apresenta níveis inferiores aos 60% da carga gerada. Além disso, a situação do atendimento da população brasileira com serviços de esgotamento sanitário pode ser caracterizada da seguinte forma: 43% é atendida por sistema coletivo; 12% é atendida por solução individual; 18% da população se enquadra na situação em que os esgotos são coletados, mas não são tratados; e 27% é desprovida de atendimento, ou seja, não há coleta nem tratamento de esgotos (ANA, 2017). Estes efluentes possuem diversas matrizes, dependendo da região onde são gerados, quando e de que forma são lançados, podendo afetar a flora e fauna aquáticas.

Os contaminantes de preocupação emergente (CPE) vêm ganhando atenção nas últimas décadas e são definidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês *United States Environmental Protection Agency* – USEPA) como contaminantes que não são necessariamente novos, e sim um grupo de substâncias que muitas vezes estiveram presentes no ambiente, mas cuja presença e significado só agora estão sendo avaliados e monitorados. Estes possuem conteúdos diversos, como: produtos farmacêuticos, hormônios, produtos de higiene pessoal, retardantes de chama, agrotóxicos, entre outros produtos.

Substâncias que aumentaram a longevidade da população e a qualidade de vida, hoje representam um problema ambiental, pois se encontram em concentrações cada vez mais altas em águas residuais, solo e até em algumas culturas irrigadas com água de reuso. Inclusive, foram encontrados diversos perturbadores do sistema endócrino junto com antibióticos e estrogênios sintéticos no norte da Antártica (ESTEBAN et al., 2016). Neste grupo de contaminantes, os fármacos ganham atenção especial pois suas concentrações abrangem faixas amplas e sua contínua adição ao ambiente em pequenas, mas significativas, quantidades provenientes de várias fontes tornam, muitos deles, “pseudo-persistentes” (PATEL et al., 2019).

O Brasil, como muitos países, ainda não possui legislação de controle de lançamento destes contaminantes no ambiente. A Austrália por enquanto é o único país que formulou

diretrizes para a presença de fármacos na água potável (POMATI, 2007). Algumas ações já foram tomadas por agências regulatórias, como a USEPA e a União Europeia (MACHADO et al., 2016), mas são poucas as ações efetivas de se mensurar a contaminação por parte destas substâncias nas águas residuais e para consumo.

Apesar de ter grandes proporções, o Brasil sofre com desigualdades em todo seu território, seja populacional, econômica ou ambiental. Dessa maneira, o uso dessa gama de contaminantes varia de acordo com cada região e suas características socioeconômicas, por exemplo, a crise econômica na Grécia (entre 2011 e 2014) causou mudanças significativas no padrão de consumo de fármacos, particularmente no uso de drogas psicoativas (PATEL et al., 2019).

Se por um lado, o Brasil é um país visto como uma das maiores economias do mundo, por outro sofre com problemas estruturais de saneamento básico, o que acarreta outras dificuldades, como epidemias de dengue e outras de veiculação hídrica. Unindo este cenário, ao fato de ser o maior consumidor de pesticidas do mundo, com uma extensa área cultivada (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017) e ocupar, em 2015, a sétima posição no ranking mundial de consumo de fármacos, com previsão de subir para a quinta posição em 2020 (AITKEN; KLEINROCK, 2015) tem-se a receita ideal para a contaminação desenfreada de corpos hídricos através do território brasileiro.

A preocupação de se mensurar e controlar o descarte destes contaminantes na água se dá pelo fato de que não aparecem individualmente e sim misturados podendo levar a uma combinação indesejada no ambiente (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015) o que acarreta condições tóxicas, acumulativas e torna-os persistentes.

3.1.1 Fármacos

São substâncias que permitiram o aumento da longevidade da população, bem como melhora da qualidade de vida das pessoas ao longo dos anos, os fármacos são um marco na história do mundo. O Insumo Farmacêutico Ativo (IFA), ou fármaco é uma substância química ativa que tem propriedades farmacológicas com finalidade medicamentosa, utilizada para diagnóstico, alívio ou tratamento, empregada para modificar ou explorar sistemas fisiológicos ou estados patológicos, em benefício da pessoa que os utiliza (ANVISA, 2021).

Nas últimas três décadas, resíduos da indústria farmacêutica foram descobertos em quase todos os ambientes matrizes de todos os continentes (PATEL et al., 2019), uma vez em contato com a água e solo, esses resíduos acabam contaminando também culturas, como o tomate, por exemplo (CHRISTOU et al., 2017). A absorção e a bioacumulação de compostos farmacêuticos nas partes comestíveis de culturas alimentares e a subsequente entrada na cadeia alimentar humana tem ganhado destaque na última década, além de numerosos estudos conduzidos em condições hidropônicas ou de estufa expondo plantas a concentrações conhecidas desses compostos demonstrou sua bioacumulação e conseguinte importância do estudo destas contaminações nas água (CHRISTOU *et al.*, 2017 *apud* HERKLOTZ *et al.*, 2010; WU *et al.*, 2010; KARNJANAPIBOONWONG *et al.*, 2011; SHENKER *et al.*, 2011; CALDERON-PRECIADO *et al.*, 2012; EGGEN E LILLO, 2012; SABOURIN *et al.*, 2012; TANOUE *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2013; CHRISTOU *et al.*, 2016).

Apesar das informações sobre o consumo de fármacos estar disponível em diversos países, elas ainda não são adequadas para estabelecer os dados específicos do país para o consumo destas substâncias (BEEK et al., 2016). No Brasil, esse consumo é exemplificado pelo relatório emitido pelo Instituto de Ciência de Dados Humanos dos EUA, União Europeia entre outros países (AITKEN et al., 2019) em 2019 em que o país aparecia em sétimo lugar, no ranking dos maiores mercados farmacêuticos do mundo, em relação ao mercado estadunidense. Além disso, em 2016 foi lançado um alerta mundial pela Organização Mundial da Saúde (OMS) sobre a problemática com relação ao uso indiscriminado de fármacos, principalmente antibióticos, em função do crescente aumento da resistência aos antimicrobianos (WHO/FAO, 2018). Tornando necessário o controle da administração destas substâncias em todas as esferas de atuação dos fármacos, principalmente os antibióticos, objeto de estudo deste trabalho.

3.1.2 Antibióticos

O uso de antibióticos na medicina humana e veterinária tornou-se uma prática terapêutica corriqueira, acarretando num elevado consumo destas substâncias e sua consequência acumulação no meio ambiente, provenientes de diversas fontes de contaminação, como águas residuais, aterros sanitários, efluentes hospitalares, entre outros (MANZETTI; GHISI, 2014), tornando-o um grupo de substâncias capaz de ameaçar os corpos

hídricos e meio ambiente bem como a saúde humana, sendo de grande importância a investigação sobre esse tipo de contaminação.

O reuso indireto da água se tornou muito comum em centros urbanos, onde uma cidade capta água de um manancial superficial e lança seu efluente à jusante do corpo hídrico e, após alguns quilômetros, outra cidade utiliza o mesmo corpo receptor para abastecimento público. No Brasil, essa prática é muito comum e sem qualquer planejamento urbano, o que ainda é mais prejudicado com o aporte de grandes quantidades de esgoto bruto nos mananciais, dificultando ainda mais o tratamento da água que é distribuída à população (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Antibióticos são compostos por estruturas diferentes, e alguns possuem componentes cíclicos, representados por anéis de benzeno, unidades de piperazina, hexa-hidropirimidinas, bem como grupos sulfonamidas, quinolonas e morfolinias (RENEW; HUANG, 2004). Podem ser agrupados por sua estrutura química ou mecanismo de ação, sendo divididos em diferentes subgrupos, como β -lactâmicos, quinolonas, tetraciclina, macrolídeos, sulfonamidas e outros, podendo a mesma molécula ter funções diferentes (KÜMMERER, 2009a). Esses compostos têm propriedades metaestáveis e produzem metabólitos ativados, conjugados e formas hidroxiladas após o processamento em humanos e animais (MANZETTI; GHISI, 2014) o que significa que estes compostos, após serem digeridos pelo metabolismo, são liberados no meio ambiente com diferentes propriedades que podem ter consequências amplamente desconhecidas. Além disso, estes compostos quando metabolizados, podem ser ingeridos de forma secundária através da água, peixe, carnes e outros produtos agrícolas (MANZETTI; GHISI, 2014).

Como os fármacos possuem baixa volatilidade, o meio aquático é o principal transporte destes contaminantes, juntamente com a cadeia alimentar. Assim, os efluentes domésticos são os principais meios de disseminação dos antibióticos. Efluentes hospitalares, contendo misturas com concentrações elevadas de diversos tipos de fármacos, são a segunda maior fonte de emissão e a excreção animal de produtos farmacêuticos e seus metabólitos tornam a pecuária a terceira maior fonte (PATEL et al., 2019).

Em 2010, um estudo identificou a presença de muitos produtos farmacêuticos e pesticidas em reservas de água subterrânea na Europa; dentre esses compostos, o sulfametoxazol (SMX, antibiótico de uso humano e veterinário) foi identificado em 24% dos pontos de amostragem e em concentrações de até 38 ng L⁻¹ (LOOS et al., 2010). Sendo, dessa

forma, a má descontaminação de águas residuais e a resistência dos compostos antibióticos aos métodos de purificação, utilizados comumente nos processos de tratamento de água e esgoto, questões importantes a serem consideradas ao reduzir os antibióticos no meio ambiente (MANZETTI; GHISI, 2014).

3.1.3 Sulfametoxazol

O SMX é um importante membro dos antibacterianos sintéticos sulfonamida ou sulfas, que têm sido usadas extensivamente em medicamentos humanos e veterinários para o tratamento de doenças e infecções, além de utilizadas em rações para promover a taxa de crescimento e ganho de peso de animais para alimentação (DODD; HUANG, 2004). As sulfonamidas têm efeito bacteriostático e inibem o metabolismo do ácido fólico, o sulfametoxazol geralmente é empregado em associação com a trimetoprima, associação conhecida como cotrimazol (ANVISA, 2021)

A sua administração geralmente é indicada para o tratamento de infecções gastrointestinais, infecções no trato respiratório, da pele e do trato urinário e renal. Sua meia vida é de 11 (onze) horas e é eliminado, junto dos seus metabólitos, exclusivamente por via renal, sendo que um quarto da dose é excretado inalterado. Sua denominação oficial dada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) é

4 -amino-N-(5-metil-1,2-oxazol-3-il) benzessulfanomida e tem fórmula molecular $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ (DRUGBANK 2021). Suas informações técnicas e físico-químicas estão descritas na Tabela 1 e sua estrutura molecular na Figura 1 a seguir.

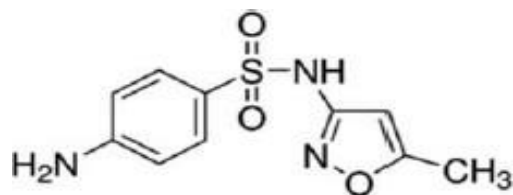
Tabela 1: Informações técnicas do SMX.

| | |
|--------------------------------|--|
| Número CAS | [723-46-6] |
| Nome IUPAC | 4-amino-N-(5-metil-1,2-oxazol-3-yl) benzessulfanomida |
| Fórmula molecular | $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ |
| Solubilidade (g/L) | 0,6 (37°C) |
| Peso molecular (g/mol) | 253,28 |
| log K_{ow} | 0,9 |

Fonte: DRUGBANK 2021.

Abaixo a estrutura molecular no SMX, demonstrando a sua composição e anéis aromáticos.

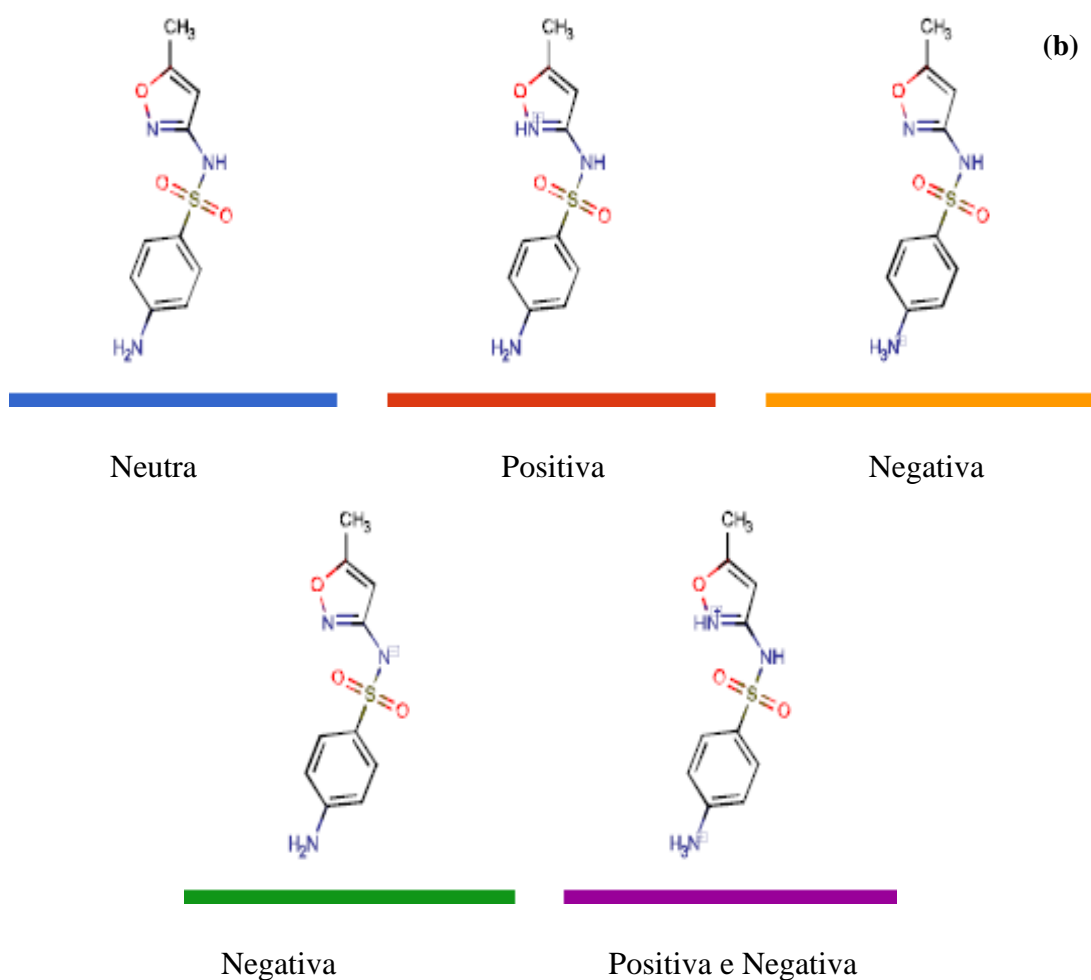
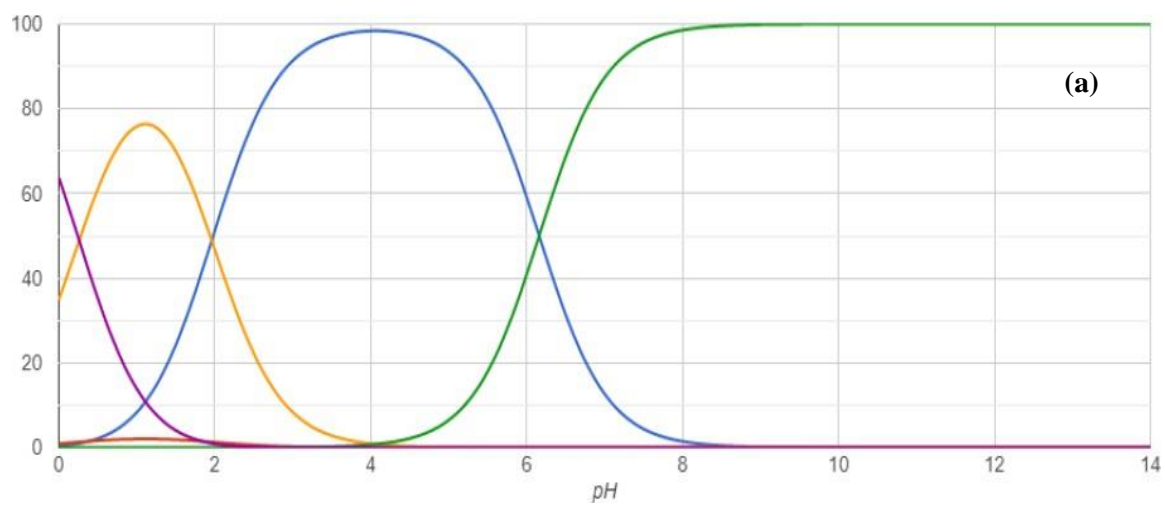
Figura 1: Estrutura molecular do SMX.



Fonte: *DRUGBANK 2005*.

A Figura 2 representa as microespécies do SMX de acordo com a variação do pH e como elas se comportam em solução. Essa distribuição é importante, pois ajuda a compreender a distribuição de cargas do fármaco em determinado pH de trabalho, podendo este interferir nos processos, devido a interações eletrostáticas ou repulsões, além de favorecer processos de abstração de elétrons.

Figura 2: (a) Distribuição de micro espécies do SMX de acordo com o pH e (b) detalhe das microespécies geradas nos pHs trabalhados.



Fonte: *CHEMICALIZE, ChemAxon 2019*. Disponível em: <https://chemicalize.com/welcome>. Acesso em 20/05/2021.

Amostras de água estudadas nos Estados Unidos acusaram o aparecimento de SMX em águas subterrâneas (LINDSEY; MEYER; THURMAN, 2001). Embora saibamos os efeitos de antibióticos sobre bactérias patogênicas, os dados sobre a toxicidade e mutagenicidade em organismos que não são alvo são muito escassos. Um estudo italiano analisou amostras de água e realizou ensaios para avaliar a toxicidade de seis antibióticos, entre eles o SMX, onde foi comprovada a toxicidade deste antibiótico principalmente em teste crônicos, mais do que os testes agudos (ISIDORI et al., 2005). Além disso, AUS DER BEEK et al., 2016 comprovaram a ocorrência do SMX e outros fármacos em águas do mundo inteiro, tanto em países emergentes quando em países industrializados e em desenvolvimento.

No Brasil, há poucos dados sobre a concentração de antibióticos na água, mas um estudo conduzido em Porto Alegre/ RS em 2014 verificou a presença de oito antibióticos no principal arroio da cidade, Arroio Dilúvio, onde, em comparação com outros estudos de referência, obteve as maiores concentrações de SMX em águas residuais, variando entre 376 e 572 ng L⁻¹ (JANK et al., 2014) Esses compostos farmacêuticos, não são facilmente removidos em processos convencionais de tratamento de esgotos, ainda mais quando se trata de antibióticos já que são criados para que sejam biologicamente ativos até em concentrações bem baixas (ABELLÁN; GIMÉNEZ; ESPLUGAS, 2009). Por isso, antibióticos estão entre os compostos mais encontrados em matrizes aquáticas (TROVÓ et al., 2009).

3.2 PROCESSOS TRATAMENTO

O processo de tratamento, seja de água bruta ou de efluentes urbanos e industriais, requer primordialmente uma avaliação quanto às substâncias encontradas e, no caso de mananciais, para abastecimento público, classificação quanto à potabilidade dessas águas. A Resolução CONAMA nº 357 de 2005 (BRASIL, 2005) estabelece os padrões de classificação de corpos d'água e a partir desta classificação é que se planeja quais os tratamentos necessários para o uso desta água. Esses tratamentos podem incluir processos convencionais ou avançados, dependendo da classificação desta água.

Os convencionais, relacionados ao tratamento da água, envolvem os processos: coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção. Os avançados envolvem processos a mais do que os mencionados acima, ou substituindo-os, como por exemplo: ozônio, radiação UV, sistemas de membranas filtrantes e processos oxidativos avançados. Os processos convencionais para tratamento de esgoto diferem, para águas brutas, pois incluem etapa de

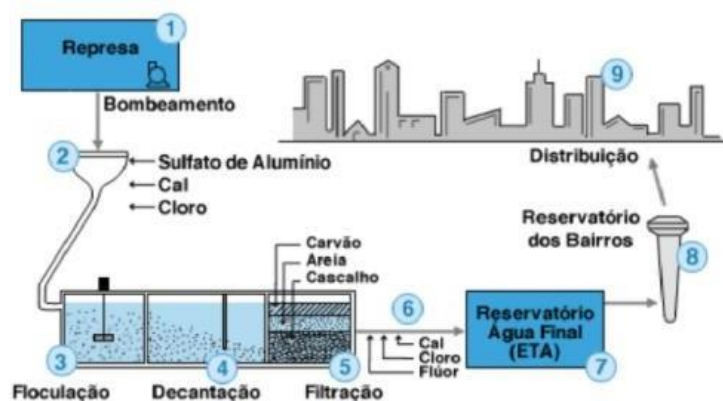
tratamento biológico e/ou físico-químico, nesse caso sendo utilizados reatores biológicos, lodo ativado, lagoas de estabilização, anaeróbias e aeróbias, por exemplo.

3.2.1 Processos baseados em tecnologias convencionais

O Brasil é um dos países mais ricos em recursos hídricos superficiais do planeta. A disponibilidade hídrica total das águas superficiais do país, computada pelas vazões dos mananciais perenes, é da ordem de 91 mil $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$, considerando o somatório dos escoamentos contribuintes até o exutório de todas as regiões hidrográficas brasileiras (ANA, 2010). Do total de municípios brasileiros, 47% são abastecidos exclusivamente por mananciais superficiais, 39% por águas subterrâneas e 14% pelos dois tipos de mananciais (abastecimento misto), e a estimativa desse estudo é de que, do ano de 2005 ao ano de 2025, as demandas médias para abastecimento da população urbana do Brasil devem crescer em torno de 28%. Esses dados servem para que os governos, municipais e estaduais, possam se organizar e planejar ações para o combate da escassez hídrica no país, algo que já aconteceu no Estado de São Paulo em 2014. A maioria dos problemas de abastecimento urbano no país está relacionada com a capacidade dos sistemas de produção de água, impondo alternativas técnicas para ampliação das unidades de captação, adução e tratamento (ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (BRASIL), 2010).

No território brasileiro, o tratamento de água é dividido basicamente em seis etapas, sendo elas: captação, coagulação/floculação, decantação, filtração, cloração/fluoretação, reservação. Ou seja, nas estações de tratamento de água (ETA), que fazem parte do Sistema de Abastecimento de Água de uma cidade, a água bruta começa sendo captada nos mananciais, passando por gradeamento nesta etapa, impedindo que elementos grosseiros passem pela tubulação. Em seguida que a água chega na ETA inicia-se o processo de desinfecção com a adição de floclantes para que os materiais suspensos sejam coagulados a fim de serem decantados na etapa seguinte. Chegando na decantação a água fica retida para depois ser filtrada e, por fim, é adicionado o cloro e flúor. Esse processo é realizado para que água seja reservada e encaminhada para as residências através das redes de distribuição da cidade. A Figura 3 representa esquematicamente esse processo.

Figura 3: Esquema do tratamento convencional de água.



Fonte: SABESP. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=47>.

Acesso em 28/04/2021

Com relação ao tratamento de esgotos no Brasil, o panorama não é favorável para o tratamento dos CPE. As redes de esgoto alcançam 61,4% da população, sendo que os outros 38,6% não possuem sistema coletivo de afastamento dos esgotos sanitário (ANA, 2017). Esse estudo também acusa a parcela brasileira atendida com coleta e tratamento dos esgotos e essa representa apenas 42,6% da população urbana.

De forma sucinta, pode-se caracterizar o tratamento de esgotos sanitário como sendo o processo que reduz a matéria orgânica, microrganismos patogênicos, sólidos em suspensão e, em alguns casos, nutrientes presente nos esgotos. As estações de tratamento de esgotos (ETE) podem ser divididas em quatro etapas: preliminar, primária, secundária e terciária. O objetivo do tratamento preliminar é remover sólidos grosseiros, já o primário objetiva remover sólidos suspensos e parte da carga orgânica; no tratamento secundário ocorre a remoção da carga orgânica e de alguns nutrientes (nitrogênio e fósforo) de forma, predominantemente, biológica e, por fim, no tratamento terciário ocorre a remoção de poluentes específicos ou ainda a remoção complementar de poluentes que não foram removidos no tratamento secundário, porém essa última etapa não é comum em países em desenvolvimento (SPERLING, 2007).

O tratamento primário pode incluir adsorção em sólidos suspensos, sedimentação ou coagulação e o secundário é a etapa de tratamento biológico, por meio de lodo ativado, ou filtro biológico, e/ou biodegradação anaeróbica por meio de reator de fluxo ascendente, RAFA (ou *UASB*, do inglês *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*); depois ocorre a degradação química por processos de hidrólise ou nitrificação, e então a desinfecção (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Além de reatores RAFA, outras técnicas de

tratamento incluem lagoas anaeróbias e lagoas facultativas, ambas com o objetivo de reduzir a DBO do esgoto. Segundo o Atlas de Esgoto (ANA, 2017), os processos mais encontrados no país incluem: lagoa anaeróbia seguida de lagoa facultativa, ou sistema australiano, que somam 364 ETE e em segundo lugar o reator anaeróbio, com 328 unidades. Esses processos são muito eficientes quando o objetivo é remover a carga orgânica, DBO carbonácea e promover a nitrificação do efluente, porém em se tratando de CPE, esses sistemas sozinhos não são capazes de fazer essa remoção adequadamente (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Dessa forma, novas técnicas têm sido testadas e experimentadas com o objetivo de obter a melhor remoção destes CPE. Atualmente, em diversos países, já é realizado o tratamento avançado de efluentes e de água utilizando O_3 , H_2O_2 , UV e/ou membranas filtrantes, porém é sabido que, ainda há uma lacuna a ser preenchida em se tratando de processos oxidativos avançado (POA) (SIRÉS et al., 2014).

3.2.2 Processos oxidativos avançados

Os POA, são processos baseados na geração de radicais hidroxila (HO^\bullet), que são extremamente reativos e menos seletivos que outros oxidantes, como cloro e ozônio (HOMEM; SANTOS, 2011). Os HO^\bullet , podem agir por abstração de elétrons (das ligações C-H, N-H ou O-H) do composto que sofre a oxidação, gerando um radical orgânico (R^\bullet) e água (ALBORNOZ, 2021). Essa reação ocorre geralmente em hidrocarbonetos alifáticos (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018). Esse R^\bullet reage com oxigênio presente na solução formando o radical RO_2^\bullet , ainda, de forma síncrona pode ocorrer a oxidação do composto RH por adição eletrofílica em hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018). Quando as reações de adição eletrofílica ou a abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como na oxidação de hidrocarbonetos que contém halogênios em sua composição (RX), ocorre a transferência direta de elétrons do composto RX para o HO^\bullet e transferência de um próton que dá origem a um radical $RX^{\bullet+}$ que reage com o oxigênio dando prosseguimento à oxidação (ALBORNOZ, 2021).

Por ter um elevado potencial de oxi/redução, é extremamente eficaz na oxidação de uma grande variedade de compostos orgânicos, incluindo CPE (GARCÍA-ESPINOZA; MIJAYLOVA-NACHEVA; AVILÉS-FLORES, 2018; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018; THIAM et al., 2018) A Tabela 2 mostra a diferença entre os potenciais padrão de oxi/redução de algumas espécies químicas.

Tabela 2: Potencial padrão de oxi/redução de algumas espécies químicas.

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

Fonte: SILVA, 2013.

Os principais POA são químicos como o Fenton, fotoquímicos incluindo H_2O_2/UV , O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, foto-Fenton e fotocatalise heterogênea, sonoquímicos incluindo ultrassom (US), O_3/US , H_2O_2/US , fotocatalise/US e Sono-Fenton, e eletroquímicos incluindo oxidação anódica (AO), eletro-Fenton (EF), fotoeletro-Fenton (FEF), sonoeletroquímico e sonoeletro-Fenton (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

Dentre os processos acima mencionados, os processos baseados em oxidação eletroquímica avançada (OEA) tem chamado a atenção por causa das inúmeras vantagens que apresentam e da eficiência na remoção dos contaminantes (DA SILVA, *et al.*, 2019; HAI *et al.*, 2020; LOOS, G. *et al.*, 2018; WELTER *et al.*, 2020).

Segundo DA SILVA *et al.*, 2021, a oxidação anódica é um dos processos mais utilizados, devido a sua simplicidade de operação, possibilidade de escalonamento etc. No entanto, por gerar HO^\bullet em sua superfície, acaba sendo limitado pelo transporte de massa, mas essa limitação pode ser sobreposta quando utilizado o processo de EF, gerando também HO^\bullet no seio da solução, aumentando as taxas de oxidação dos CPE.

3.2.2.1 Oxidação anódica

Na oxidação anódica (AO), a degradação dos contaminantes podem ocorrer por meio de dois mecanismos. Um deles é a oxidação direta que ocorre quando o poluente é adsorvido na superfície do ânodo e oxidado por transferência direta de elétrons entre o composto e a superfície do eletrodo (COMNINELLIS, 1994). O segundo mecanismo é oxidação indireta (ou mediada) por meio da geração de agentes oxidantes como o HO[•] via equação 1, ou ainda, pela ativação eletroquímica de um íon como o cloreto (Cl₂, ClO⁻, ClO₂, ClO₂⁻, ClO₃⁻ e HClO) e o sulfato (S₂O₈⁻ e SO₄⁻) (GARCÍA-ESPINOZA; MIJAYLOVA-NACHEVA; AVILÉS-FLORES, 2018).



Comninellis (1994) descreve em seu estudo a importância do material de ânodo, os quais influenciam diretamente no mecanismo de oxidação (direto e/ou indireto), também nas espécies oxidantes e na quantidade destas, geradas eletroquimicamente. Nesse estudo, os materiais de ânodo foram divididos em “ativos” e “não ativos” para a reação de evolução de oxigênio (REO). De acordo com esse mecanismo, ânodos com baixo potencial de evolução de oxigênio, como carbono, grafite, IrO₂, RuO₂, ou platina têm um comportamento “ativo” para REO, permitindo de forma geral a oxidação parcial dos contaminantes orgânicos, enquanto ânodos com alto potencial de evolução de oxigênio, como óxido de estanho dopado com antimônio, dióxido de chumbo ou diamante dopado com boro (DBB), possuem um comportamento “inativo” para REO, o que favorece em geral, a oxidação completa dos compostos orgânicos.

Além disso, em eletrodos “ativos”, considera-se que o HO[•] está quimiosorvido na superfície do ânodo, aumentando a possibilidade da REO, por outro lado, em eletrodos “não ativos”, o HO[•] é considerado fisissorvidos e quase-livre aumentando a oxidação não seletiva de compostos orgânicos.

Alguns desses parâmetros já foram estudados em trabalhos propostos por WELTER *et al.*, 2020 como no caso da influência do pH na degradação da prednisona (PRED), ou a influência da concentração do eletrólito suporte sulfato de sódio (DA SILVA, *et al.*, 2019) e ainda a densidade de corrente aplicada (ARENHART *et al.*, 2019). A densidade de corrente, por exemplo, controla quais reações podem ocorrer e, geralmente, estão diretamente associadas à eficiência do processo, mas esses valores não podem ser aumentados infinitamente, já que podem promover reações paralelas não desejadas, como a de evolução do oxigênio (MOREIRA *et al.*, 2017). Diferentes eletrólitos de suporte podem ser

empregados nos processos eletroquímicos de forma a permitir a passagem de corrente, além de melhorarem a eficiência do processo, já que agentes oxidantes secundários podem ser gerados a partir deles, como o cloro e os íons sulfato por exemplo (CAÑIZARES et al., 2009). Quanto ao efeito do pH nos processos, não há, por parte dos autores, um consenso. Estudos reportam que os processos de OEA não dependem de pH (CAÑIZARES *et al.*, 2009; COMNINELLIS; CHEN, 2010), já outros autores que utilizaram pH ácidos ou neutros obtiveram bons resultados também (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; PÉREZ et al., 2015).

No entanto, o processo de OA é limitado pelo transporte de massa, ou seja, o contaminante precisa chegar até a superfície do ânodo para que ocorra a interação com o HO[•], conduzindo assim, sua oxidação.

3.2.2.2 Oxidação anódica com geração de peróxido de hidrogênio

O processo de OA pode ser melhorado utilizando cátodos carbonosos, principalmente os do tipo de difusão de ar (GDE), o qual permite a geração *in situ* de H₂O₂ via redução catódica de acordo com a equação 2, originando o processo de OA – H₂O₂ (MOREIRA et al., 2017).



Os GDE têm sido muito usados em aplicações eletroquímicas e especialmente em processos de OA-H₂O₂ e eletro-Fenton (EF) em função de suas excelentes propriedades como: grande área superficial específica e alta eficiência para produção de H₂O₂, boa integridade mecânica e disponibilidade comercial tornam esse material catódico extremamente atraente (ZHOU; OTURAN; SIREN, 2018). Além disso, apresenta alta estabilidade físico-química e pode ser usado continuamente por muitos ciclos, sem diminuição da eficiência do tratamento, reduzindo, assim, os custos associados ao emprego da tecnologia eletroquímica.

A produção do H₂O₂ pode ser obtida a partir da redução do oxigênio em forma gasosa quando injetada diretamente como gás puro ou ar borbulhado na solução, caso desse trabalho. A transferência de massa de O₂ da fase gasosa para o cátodo ocorre quando o O₂ é primeiro dissolvido na fase aquosa e então transferido da solução para a superfície catódica, onde é reduzido a H₂O₂ (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

A eletrogeração *in situ* de H₂O₂ pode aumentar as taxas de oxidação de alguns contaminantes orgânicos, no entanto, o seu potencial de oxi/redução é baixo, e poderia ser melhor aproveitado se o H₂O₂ pudesse ser quebrado gerando HO[•], o que poderia ser realizado

na presença de um catalisador, como o Fe^{2+} .

Além disso, outro fator que influencia o desempenho do sistema é a injeção de ar no reator. Nesse caso, as taxas de fluxo de oxigênio, seja ele puro ou em forma de ar atmosférico, são empregadas para vários tipos de GDE a fim de manter as soluções saturadas de oxigênio, garantindo a máxima eletro geração de H_2O_2 (MOREIRA et al., 2017). Porém, taxas de fluxo de alimentação de oxigênio muito altas não são recomendadas, pois podem causar problemas operacionais, como a diminuição do contato entre a solução e os eletrodos, podendo obstruir a transferência de íons, ou até mesmo o rompimento de bombas usadas para circulação.

3.2.2.3 Eletro-Fenton (EF)

O processo de OA – H_2O_2 pode ser incrementado de forma indireta, no qual o H_2O_2 eletrogerado pode ser quebrado, desencadeando na geração de HO^\bullet , via reação de Fenton (FENTON, 1894) (equação 5), originando o processo de Eletro-Fenton (EF).



Como vantagem da equação 3, o Fe^{3+} pode ser regenerado a Fe^{2+} devido à redução catódica equação 4.



A principal diferença entre o processo EF e o Fenton é a geração eletroquímica *in situ* de H_2O_2 , que acarreta em redução de custos e inconvenientes relacionados à sua produção, transporte, armazenamento e manuseio (ZHOU; OTURAN; SIREN, 2018).

O pH também é um fator importante no processo de EF, provavelmente apresenta mais influência do que no processo de OA. No processo EF, as espécies de ferro começam a precipitar como hidróxidos férricos em valores de pH mais elevados, porém em valores de pH muito baixos elas formam complexos estáveis com o peróxido, levando à desativação dos catalisadores reduzindo a eficiência de degradação da solução (WANG et al., 2010). Dessa forma, o pH ideal de trabalho para o EF é entre 2,8 e 3 (LIU et al., 2018).

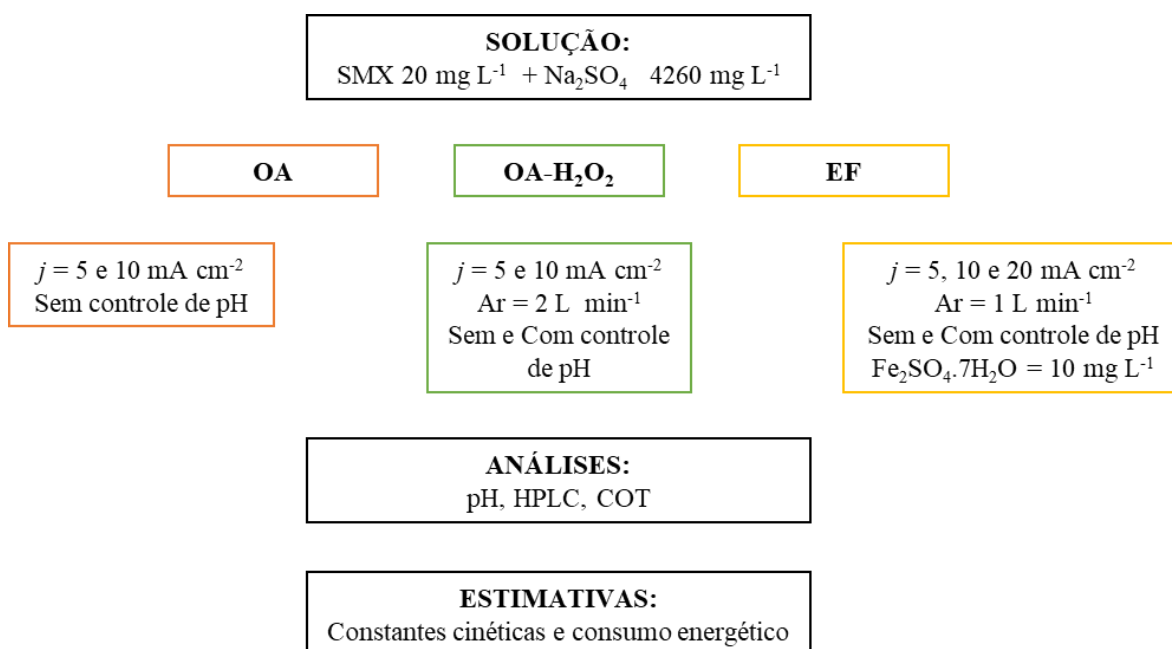
Na literatura, é possível encontrar estudos bem-sucedidos na remoção de contaminantes, principalmente os CPE, utilizando essas técnicas. GUINEA *et al.*, 2010 comparou as técnicas de OA, EF e fotoeletro-Fenton solar para avaliar a degradação de enrofloxacino (ENR). No caso da OA, os autores realizaram um estudo comparativo com ânodos de platina e diamante

dopado com boro (DDB) e com um tempo de reação de 360 minutos foi possível obter 45% e 78% de mineralização e degradação, respectivamente. Já utilizando a técnica de EF, os resultados com o mesmo tempo de reação e a adição de 0,2 mM de Fe^{2+} , foram de 29 e 45% para Pt e DDB, respectivamente, e quando utilizado o fotoeletro-Fenton solar (FEFS), a mineralização atingiu valores próximos de 100%, sendo 97% para DDB como ânodo e 91% para platina.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos, foram divididos em três etapas. A primeira etapa consistiu na utilização do processo de OA com ânodo de diamante dopado com boro (DDB) e cátodo composto por Ti/TiO₂RuO₂(70%30%), ambos com 4 cm² de área superficial geométrica. Na segunda etapa foram realizados ensaios de OA – H₂O₂, utilizado um feltro de politetrafluoretileno impregnado com carbono envolto no Ti/TiO₂RuO₂(70%30%) como cátodo de difusão de ar, aqui denominado como CFC (com feltro de carbono). A terceira etapa consistiu nas mesmas condições da segunda etapa, porém com a adição de sais de Fe²⁺, visando o processo de EF. A seguir, a Figura 4 apresenta as etapas do processo de realização dos experimentos.

Figura 4: Fluxograma dos experimentos e análises realizadas.



4.1 SOLUÇÕES

Um litro da solução mãe era preparada conforme a necessidade. Em um copo Becker com capacidade de 1,5 L era colocada água deionizada, depois eram pesados 0,02 g do SMX e adicionados ao copo Becker. Então, a solução era agitada com agitador magnético por uma hora, até que estivesse completamente solubilizada.

Com a solução pronta para uso, ela era armazenada em recipiente de plástico, rotulada e mantida refrigerada. Água deionizada com condutividade de 2 μS cm⁻¹ e pH 6,5 em 25°C foi

utilizada no preparo de todas as soluções de trabalho. O SMX foi adquirido em uma farmácia de manipulação local e possui grau de pureza analítico ($\geq 98\%$).

Para iniciar os experimentos, 200 mL da solução mãe, à temperatura ambiente, eram medidas utilizando balão volumétrico, então, adicionada a um copo Becker com capacidade de 250 mL. Para aumentar a condutividade elétrica da solução e atingir as densidades de corrente desejadas, pesava-se 0,852 g do eletrólito de suporte Na_2SO_4 , a qual era adicionada no copo Becker. Essa solução era agitada com agitador magnético, na velocidade 6 do equipamento que variava de 0 a 10, até que estivesse completamente solubilizada. Ao final, a solução nomeada de solução de trabalho sem ferro, continha 20 mg L^{-1} de SMX e 4260 mg L^{-1} de Na_2SO_4 .

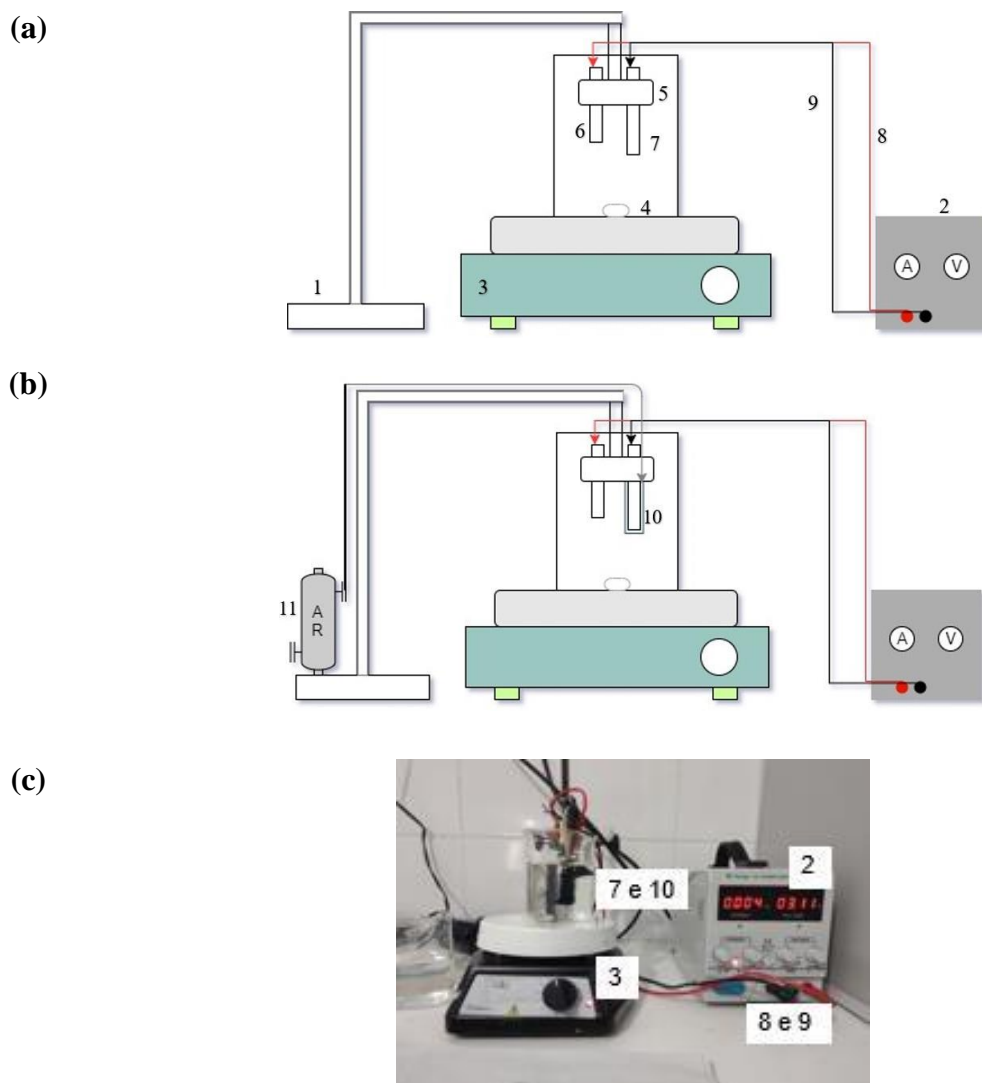
Uma segunda solução de trabalho, nomeada de solução de trabalho com ferro foi preparada igualmente a anterior, mas nessa, era adicionado 10 mg L^{-1} de FeSO_4 .

Esse valor de concentração da solução escolhida, está de acordo com a solubilidade do SMX, conforme a Tabela 1 (item 1.1.3), além de estar de acordo com a literatura revisada (JI et al., 2014; MAHDI AHMED et al., 2012; NIMAI et al., 2020; WANG et al., 2020; ZHUAN; WANG, 2020) em que as concentrações de SMX utilizadas variaram entre $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ a 38 mg L^{-1} . A concentração escolhida também teve como objetivo estar consoante com os valores de SMX encontrados em efluentes da indústria farmacêutica (SOUZA et al., 2018). A concentração do eletrólito suporte está de acordo com os trabalhos realizados anteriormente por (DA SILVA et al., 2018, 2019a). Já a concentração de Fe^{2+} está em consonância com os limites de lançamento (15 mg L^{-1}) estabelecidos pela CONAMA 430/11 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA, 2011)

4.2 SISTEMA E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

O sistema experimental foi montado de acordo com a Figura 5. Onde 1 é o suporte de metal, 2 é a fonte de alimentação, 3 é o agitador magnético, 4 é a barra magnética, 5 é o espaçador para os eletrodos, 6 é o ânodo, 7 é o cátodo, 8 e 9 são os cabos de conexão dos eletrodos. A figura 5 (a) representa a etapa sem o filtro de carbono (SFC) e injeção de ar, já a figura 4 (b), representa as etapas com o filtro de carbono (CFC) e ar. A figura 5 (c) representa uma foto do sistema experimental.

Figura 5: Configuração experimental (a) da etapa 1, (b) das etapas 2, 3 e 4 e (c) foto do sistema experimental.



Fonte: Autoria própria.

Os experimentos foram divididos em 3 etapas cada uma com processos e configurações diferentes. No entanto, todos foram realizados com a mesma solução base contendo 20 mg L^{-1} de SMX e 4260 mg L^{-1} do eletrólito suporte Na_2SO_4 (tabela 3). Em todos os processos foi estudada a influência da densidade de corrente aplicada (j), e em alguns o controle ou não do pH, a adição do feltro de carbono, a adição de ar e sua vazão, bem como a presença de ferro, conforme pode ser visto na tabela 3.

Tabela 3: Resumo das etapas experimentais, apresentando os processos e condições experimentais.

| | ETAPA 1 | ETAPA 2 | ETAPA 3 |
|---|----------------|----------------------------------|----------------|
| Processo | OA | OA-H ₂ O ₂ | EF |
| SMX (mg L⁻¹) | 20 | 20 | 20 |
| Na₂SO₄ (mg L⁻¹) | 4260 | 4260 | 4260 |
| FeSO₄ (mg L⁻¹) | - | - | 10 |
| Uso do feltro | SFC | CFC | CFC |
| Ar (L min⁻¹) | - | 2 | 1 |
| <i>j</i> (mA cm⁻²) | 5 e 10 | 5 e 10 | 5, 10 e 20 |
| Controle de pH | Não | Sim e Não | Sim |
| Valor inicial de pH | 5,5 | 2,8 e 4,5 | 2,8 |

Fonte: Autoria própria.

4.3 ANÁLISES

As amostras foram coletadas antes, durante e após os ensaios de oxidação nos tempos 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos para as análises de pH, cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *High Pressure Liquid Chromatography*, HPLC) e carbono orgânico total (COT).

A análise de pH foi realizada utilizando pHmetro digital portátil (KASVI K39-0014PA) calibrado com padrões 4, 7 e 10. Para os ensaios de AO, a coleta dos dados era feita nos tempos 0 e 60 min. Quando utilizado os sais de ferro na solução, o pH foi monitorado a cada coleta para avaliar a necessidade de adicionar solução tampão de H₂SO₄ 1 mM para manter o pH em 2,8.

A degradação do SMX foi determinada utilizando um HPLC modelo LC20A da Shimadzu, equipado com um detector UV-VIS de arranjo de diodos (do inglês *Diode Array Detector*, DAD) modelo SPD 20AV e amostrador automático modelo SIL-20A. Para a separação do SMX foi utilizada uma coluna *Shim-pack XR ODS C18* (3,0 mm ID x 50 mm, Shimadzu). Como fase móvel A foi utilizado tampão fosfato 0,025 M (pH 2,5; 2,5 g NaH₂PO₄·2H₂O Merck P.A.; 0,65 mL de H₃PO₄ Synth P.A. 85%) e como fase móvel B foi utilizada

acetonitrila (Merck, grau HPLC). Realizada no modo isocrático (50% fase móvel A e 50% fase móvel B) com vazão de 1 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 µL, detecção no DAD em $\lambda = 285$ nm, temperatura de 25 °C e tempo de retenção de 4,53 min.

Com base nos dados de degradação, foi possível estimar a constante cinética de acordo com a equação integrada da Lei de ordem-zero (equação 5).

$$C = C_0 - k_{app} \cdot t \quad \text{Equação 5}$$

onde C é a concentração de SMX (mg L⁻¹) ao longo do tempo, C_0 é a concentração inicial de SMX (mg L⁻¹), k_{app} é constante cinética aparente de zero-ordem (mg min⁻¹) e t é tempo (min).

A partir da constante cinética aparente de zero-ordem, também se pode calcular a energia elétrica por ordem (E_{EO} , equação 6), ou a energia necessária para diminuir a concentração de SMX em uma ordem de magnitude em uma unidade de volume (1 m³) de água contaminada (FRANZEN RAMOS *et al.*, 2020 *apud* BOLTON *et al.*, 2001)

$$E_{EO} = \frac{38,4 \cdot P}{V \cdot k_{app}} \quad \text{Equação 6}$$

onde 38,4 é um fator de conversão, P é a potência inserida no sistema (kW) e V é o volume tratado (L).

As análises de COT, necessárias para a informação da mineralização (conversão em CO₂, H₂O e íons inorgânico) do SMX, foi realizada utilizando o equipamento TOC-L CPH da Shimadzu equipado com um injetor automático de amostra. As análises foram realizadas por oxidação térmica catalítica a 680 °C em esferas de alumina revestidas com platina, com fornecimento contínuo de fluxo de oxigênio (6,0). Foi utilizado o método do carbono orgânico não-purgável (do inglês *Non-Purgeable Organic Carbon*, NPOC), que mede o carbono orgânico não volátil presente na amostra, e todos os procedimentos foram realizados de acordo com o manual padrão Shimadzu.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são discutidos os resultados encontrados para os distintos processos aplicados na degradação do SMX e as variações operacionais, tais como: variação da densidade de corrente aplicada, presença do feltro, ferro e controle do pH.

5.1 OXIDAÇÃO ANÓDICA

A Figura 6 apresenta os resultados da influência de j na degradação de SMX por meio do processo de OA. É possível observar que em todas as condições avaliadas houve degradação do SMX, atingindo valores próximos a 40%. Observa-se ainda que ao aplicar 5 ou 10 mA cm⁻² o decaimento da concentração do SMX é linear. Esse comportamento pode ser explicado pelo modelo proposto por PANIZZA, M.; KAPALKA; COMNINELLIS, 2008, para um reator eletroquímico operando em batelada sob condições galvanostáticas. Nesse estudo a densidade de corrente limite foi estabelecida, e dois regimes de operação diferentes foram encontrados, um deles com densidade de corrente superior a limite e o outro inferior. Quando a corrente aplicada no sistema é superior a corrente limite, reações secundárias ocorrem resultando na diminuição imediata da eficiência de corrente, nesse modo de operação a remoção do contaminante é limitada pelo transporte de massa e segue uma tendência exponencial. Por outro lado, se a corrente aplicada é inferior a limite, então o sistema é limitado pela corrente e a remoção do contaminante segue uma tendência linear e a eficiência de corrente se aproxima à 100%.

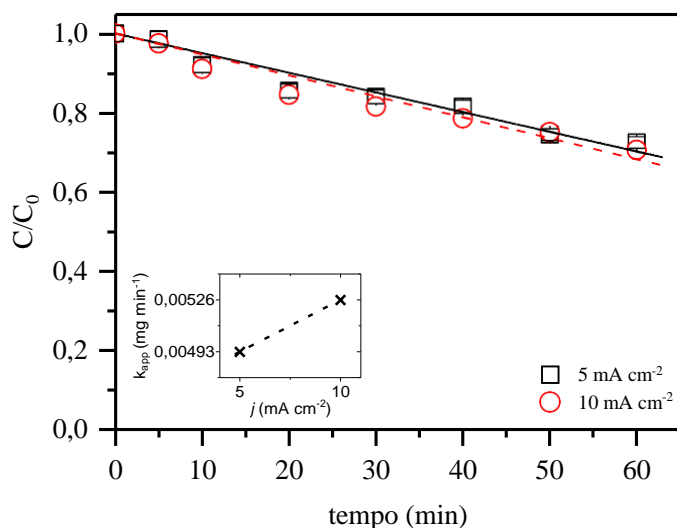
Assim, pode-se dizer que o sistema apresentado na figura 6, foi operado abaixo da corrente limite e que o processo tende a ter eficiências de corrente elevadas e baixo consumo energético devido a poucas reações paralelas.

Para MARTÍNEZ-HUITLE *et al.* (2015) a principal falha do modelo proposto por KAPALKA; FÓTI; COMNINELLIS, (2008) é que ele não considera os diferentes fenômenos que podem ocorrer na superfície do ânodo envolvendo outras espécies químicas, como oxidantes a base de cloro e a base de sulfato, pois estes não estão limitados à superfície do eletrodo e podem ser transportados para o seio da solução. Esse fato foi observado em estudo realizado por DA SILVA, *et al.*, (2018) o qual avaliou um modelo baseado na oxidação puramente por HO[•] ou por oxidação direta, ambos na superfície do ânodo, verificando que o modelo proposto apresentava constantes cinéticas menores do que o encontrados no sistema

experimental, devido à formação de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, que podem ser transportados para o seio da solução, mudando as cinéticas de degradação.

Para melhor avaliar a influência de j , um modelo de reação de zero-ordem foi proposto apresentando excelente coeficiente de correlação ($R^2 = 0.999$), os valores das constantes cinéticas encontradas estão dispostos no gráfico inserido na figura 6. Observa-se que um aumento de duas vezes nos valores de j , leva a um aumento linear nas constantes cinéticas, o que pode indicar que a transferência de massa (migração de uma ou mais espécies químicas em um dado meio) está ocorrendo via difusão (diferença de potenciais químicos) e não por convecção (condições de escoamento), como por exemplo, a solução em movimento sobre o eletrodo.

Figura 6: Influência da densidade de corrente aplicada j (mA cm^{-2}) na degradação do SMX. Condições da OA: temperatura ambiente, pH_i 5, $j = 5$ ou 10 mA cm^{-2} .



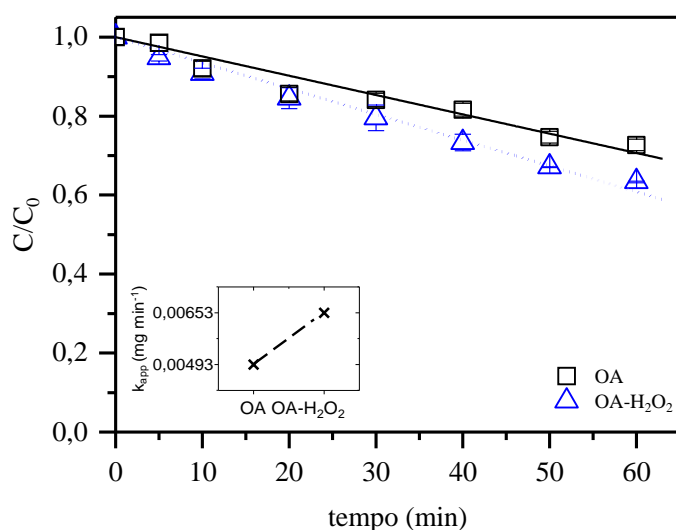
A figura 7 apresenta o resultado da comparação do processo de OA e do processo de OA – H_2O_2 (com adição do feltro de carbono e ar) e o mesmo comportamento linear pôde ser observado, indicando que a densidade de corrente aplicada ficou abaixo da corrente limite, além disso, a geração de H_2O_2 não influenciou no regime (linear ou exponencial).

Assim, é possível observar na figura 7 a influência da adição do feltro no sistema bem como a injeção de oxigênio na mistura. O esperado, em função das características citadas acima é a melhora da degradação do SMX no sistema via H_2O_2 , como de fato pode-se observar na figura 7. De maneira geral, a adição do feltro de carbono, bem como da injeção de ar na solução aumentou a degradação em torno de 10% e apresentou um desempenho melhor em comparação com o sistema sem o feltro de carbono, o que é esperado pois de acordo com a literatura

(BU et al., 2019) com o CFC no cátodo, outros componentes, como oxigênio, podem aceitar elétrons para serem transformados em espécies reativas em função do alto potencial de evolução de hidrogênio deste material.

Observa-se ainda que a cinética se mantém em zero-ordem e o sistema de transporte de massa continua sendo controlado por difusão.

Figura 7: Influência do material de cátodo e injeção de ar (2 L min^{-1}) na degradação do SMX. Condições: temperatura ambiente, pH: 5,5 e $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$.



O pH pode ser um parâmetro operacional importante nos processos eletroquímicos, pois ele, em muitos casos, define a geração ou não de espécies oxidantes e interfere na distribuição das microespécies de compostos orgânicos podendo facilitar o dificultar sua oxidação. Esse comportamento de micro espécies é atribuído à estrutura química do poluente, dado que as espécies eletroativas em meio alcalino podem ser mais facilmente oxidadas do que se estiverem em meio ácido (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015).

O pH também pode afetar várias reações e equilíbrios e tem influência sobre a decomposição homogênea dos oxidantes, como é o caso da reação entre o ácido hipocloroso e hipoclorito (que ocorre em pH quase neutro), e a capacidade do poluente orgânico de ser oxidado, uma vez que seu equilíbrio ácido-base pode produzir estruturas com uma tendência diferente à degradação (WU; HUANG; LIM, 2014).

Sendo assim, a relação entre controlar o pH na solução (pH = 2,8) ou não, mostra que o composto SMX é mais bem degradado em condições neutras, do que ácidas, o que pode estar relacionado à sua forma molecular.

Em um estudo conduzido por LI *et al.* 2008 foi proposto um modelo de degradação de SMX utilizando DDB como ânodo em que dois comportamentos de reação foram explorados, o de ordem zero (linear) e o de ordem um (exponencial), além de ter sido explorado um modelo de ordem parcial. Para fins de investigação do modelo, foram realizados testes com a sulfonamida (SA), fármaco similar ao SMX, porém sem o substituinte heterocíclico, e o resultado encontrado pelo grupo demonstrou que o principal local de oxidação das moléculas seria o anel, no SMX, substituído por amino no SA. Outra observação do estudo foi a de que em solução ácida (pH = 2), na qual o grupo NH₂ é protonado, a taxa de oxidação do SA foi quase a mesma que em solução neutra, o que vai de encontro à natureza eletrofílica do radical hidroxila.

Na oxidação anódica, existem diversos relatos sobre a influência do pH da solução, porém os resultados são contraditórios em função dos diferentes contaminantes orgânicos e eletrodos utilizados nos processos de oxidação. No estudo conduzido por LI, X. *et al.*, 2014, foi avaliada a influência do pH na degradação da laranja de metila (do inglês *Methyl Orange – MO*) e foi observada uma tendência de maior eficiência na remoção da MO em meio ácido, do que alcalino. Esse comportamento se deu em função de que a substância muda de estrutura conforme o valor de pH muda, a proporção da estrutura azo aumenta concomitante com o pH, e a proporção da estrutura quinoide aumenta com a diminuição do pH, sendo mais propensa a ser degradada. Nesse estudo, a melhor eficiência de remoção foi obtida em pH igual a 5, e não em pH igual a 3 como esperavam os autores em função da combinação do processo de eletrocoagulação com o de oxidação catalítica. Quando eletrodos com propriedades catalíticas muito fortes operam com pH mais baixo, parte das espécies de hidroxila produzidas coagulam com o eletrodo, o que faz com que partículas suspensas se depositem e, assim, causem a perda da atividade do eletrodo.

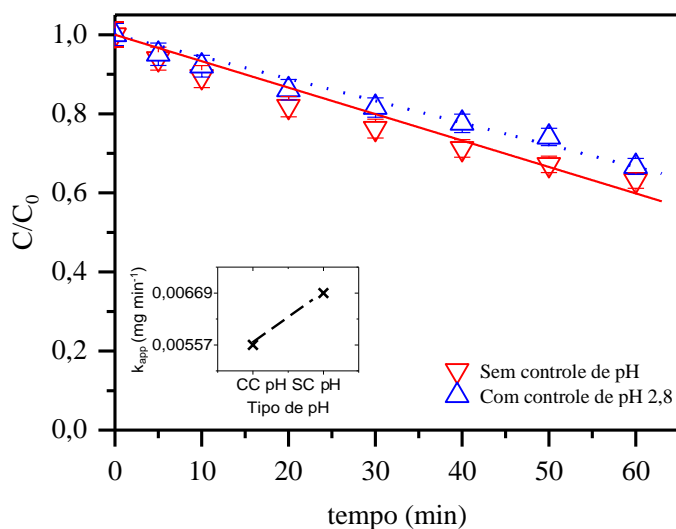
BARIŞÇI *et al.*, 2018 também relataram que o meio neutro foi melhor para a degradação de fármacos quando comparados ao meio ácido e alcalino, no processo de OA, devido ao acúmulo mais lento de partículas de óxido na solução durante os estágios iniciais de eletro oxidação.

Esse comportamento vai de encontro ao que ocorreu nessa etapa dos experimentos, sendo que o SMX também possui uma estrutura quinoideal, a melhora de eficiência em pH mais elevado deve-se à sua estrutura e em função do DDB ser um eletrodo com propriedades catalíticas fortes. Dessa forma, pode ter havido a deposição de partículas ao redor do eletrodo na configuração com controle (CC) do pH = 2,8, diferente da configuração sem o controle (SC).

Além disso, em pH mais ácido a forma protonada do NH_2 favorece a troca de elétrons. A mudança de degradação ocorrida foi muito sutil, e fica evidenciada pelo gráfico da constante aparente na Figura 8, onde ambas são comparadas de acordo com o controle ou não do pH. Além disso o gráfico principal também mostra a pequena diferença entre os resultados.

Essa diferença pode ser embasada, também, no gráfico de micro espécies do SMX (Figura 2, seção 3.1.3) onde, nessa faixa de pH em que se obteve esses resultados (4,3 e 3), três formas podem estar influenciando o processo, uma com carga positiva, uma negativa e uma neutra. No ensaio com controle de pH, o SMX possui micro espécies de carga neutra e carga positiva podendo apresentar uma leve repulsão eletrostática no ânodo, isso pode ser verificado na Figura 2. Por outro lado, sem o controle parte do SMX pode ser encontrado com carga neutra e outra negativa, sendo mais atraído pelo ânodo, resultando em maior degradação do contaminante.

Figura 8: Influência do controle do pH da solução na degradação do SMX. Onde CC pH é com controle de pH e SC é sem controle de pH. Condições da OA- H_2O_2 : temperatura ambiente, $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$, injeção de ar 2 L min^{-1} e cátodo CFC.



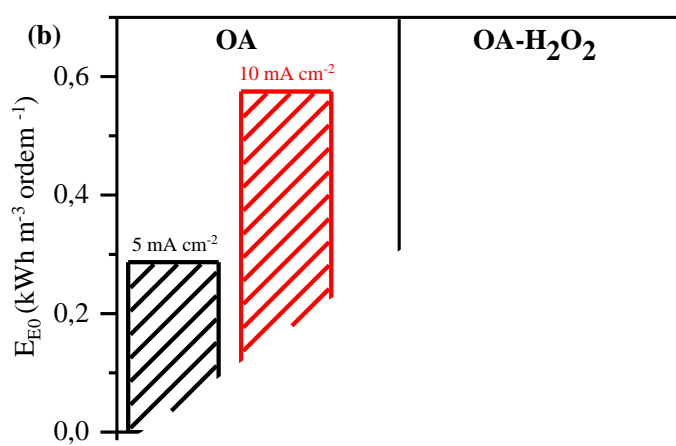
A figura 9a apresenta os resultados de mineralização do SMX em diferentes processos e condições experimentais. É possível observar que a mineralização do SMX foi baixa, e esse fato pode estar associado ao fato do sistema ter sido operado abaixo da corrente limite. Quando o sistema eletroquímico é operado nessa condição a oxidação dos contaminantes ocorre mais por oxidação direta e menos por HO^\bullet , diminuindo a mineralização, aumentando a eficiência de corrente e conduzindo a baixos consumos energéticos (PANIZZA; CERISOLA, 2009).

PANIZZA, M.; KAPALKA; COMNINELLIS, (2008), estudaram a degradação do 3,4,5 -trihidroxibenzoico e observaram que com a diminuição da densidade de corrente, era possível obter alta eficiência de corrente e baixo consumo de energia, porém a mineralização orgânica exigiria um tempo maior de eletrólise, pois parte da capacidade do reator acabava sendo subutilizada. No entanto, quando a corrente operacional excedia seu limite, a eletrólise ocorria de forma rápida, porém a eficiência de corrente diminuía, aumentando o consumo de energia, em função da corrente ser desperdiçada na reação secundária de evolução do oxigênio. Estudo esse, indo ao encontro dos resultados apresentados na figura 9.

Para fins de aplicação industrial e comparação de eficiência entre parâmetros e processos, foi feita a avaliação do consumo energético. Algumas observações quanto ao consumo ficam evidenciadas na figura 9b, sendo os menores consumos encontrados no processo de OA – H₂O₂ (com feltro de carbono), porém sem o controle do pH (5,7) para a densidade de corrente de 5 mA cm⁻². Era de se esperar que ao utilizar uma densidade de corrente maior, gerasse um custo mais elevado de energia para o sistema, pois o potencial da célula é aumentado, além do incremento nas reações parasíticas. Porém esse custo poderia ser justificado caso a eficiência de degradação fosse de fato muito superior, o que não ocorreu.

Para os cálculos, utilizando a Eq. 6, não foram incluídos os gastos de energia com a bomba de injeção de ar e nem com o agitador magnético que foi utilizado na velocidade 6, um pouco acima da metade de sua capacidade.

Figura 9: Avaliação da mineralização (a) e do consumo energético entre todos os ensaios de OA e AO-H₂O₂ (b). Onde: CFC: com filtro de carbono, SFC: sem filtro de carbono, CC pH: com controle de pH, SC pH: sem controle de pH. Condições: vazão de ar = 2 L min⁻¹ e temperatura ambiente.



5.2 ELETRO-FENTON

De acordo com SIRÉS *et al.*, (2014) a corrente aplicada no sistema EF é um dos parâmetros mais importantes do processo, pois controla a taxa de geração de H_2O_2 , bem como a transformação do Fe^{2+} e, conseqüentemente, a geração de HO^\bullet . Dessa forma, foram avaliadas 3 densidades de corrente diferentes para a degradação do SMX com o processo de EF.

A Figura 10 apresenta a influência de j , que variou entre 5, 10 e 20 mA cm^{-2} . De maneira geral, era esperado que a degradação do SMX aumentasse conforme o aumento da densidade de corrente, o que ocorreu quando aumentado j de 5 para 10 mA cm^{-2} , porém, ao aumentar o valor de j para 20 mA cm^{-2} , a degradação não acompanhou esta evolução. Esse achado pode estar associado ao comportamento da geração de H_2O_2 que pode ter sido prejudicada com o aumento da corrente.

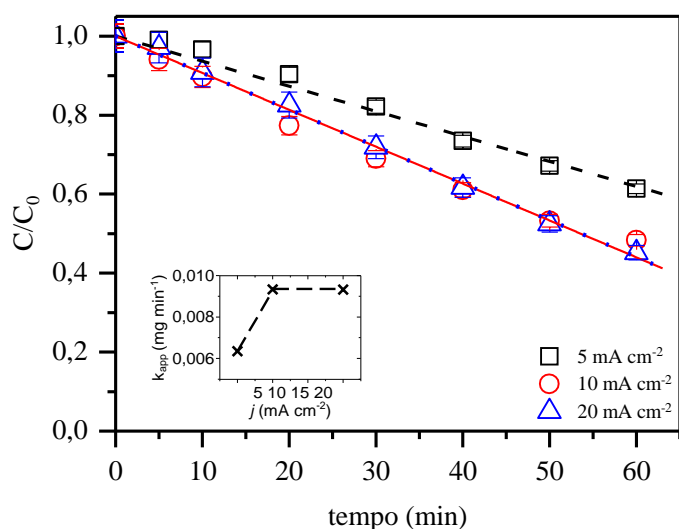
MURILLO-SIERRA *et al.*, (2018) em seu estudo sobre a degradação do SMX, comparou fotólise, OA- H_2O_2 , EF e solar foto-eleto-Fenton (SFEF) em uma planta piloto, avaliando a geração de H_2O_2 , e quando a corrente aumentou de 31,5 para 47 mA cm^{-2} a diferença da sua geração foi insignificante. Esse fato foi confirmado também através do cálculo da eficiência de corrente na eletrogeração do H_2O_2 . A possível explicação para esse comportamento é em função das reações parasíticas que ocorrem competindo com a formação de H_2O_2 .

Um fator que não foi avaliado, mas que segundo MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, (2015) pode causar o aparecimento de limitações de transporte de massa, afetando a ação da densidade de corrente é a taxa de agitação da solução. Segundo os autores, a agitação adequada minimiza o aparecimento de gradientes de concentração na célula eletrolítica, garantindo assim, condições mais homogêneas. Também favorece o movimento dos íons gerados aumentando a eficiência de remoção de poluentes e o transporte de oxidantes fortes da superfície do ânodo em direção à solução. Esse parâmetro não foi avaliado neste trabalho, porém com base no supracitado acredita-se que, aumentado a velocidade de agitação, a degradação em j mais elevadas, como 10 e 20 mA cm^{-2} poderia ter sido mais elevada.

Os autores BARD; FAULKNER, (2000), dizem que para reatores contínuos convencionais de EF, a eficiência de remoção de poluentes ainda é insatisfatória devido à baixa eficiência de tratamento no espaço-tempo e limitação de transferência de massa. Essas limitações surgem uma vez que a convecção se torna desprezível perto da interface eletrodo-água e a difusão molecular relativamente lenta para a superfície do eletrodo não pode ser

concluída cineticamente com a transferência de elétrons. Dessa forma, o fluxo da solução que ocorre entre o ânodo e o cátodo é capaz de aumentar a transferência de massa para a superfície do eletrodo, o que não só aumentaria a extensão da formação eletroquímica, mas também resultaria em eficiência de corrente aprimorada e consumo energético reduzido.

Figura 10: Influência de j na degradação do SMX. Condições do EF: temperatura ambiente, $\text{pH}_i = 2,8$, vazão de ar 1 L min^{-1} e $[\text{Fe}_2\text{SO}_4] = 10 \text{ mg L}^{-1}$.



O estudo conduzido por MA *et al.*, 2016 que avaliou a degradação do corante azul de metileno através de três processos com diferentes parâmetros de EF utilizando um reator de fluxo direto de alta eficiência, verificando parâmetros como a influência da densidade de corrente, pH, concentração de sais de Fe^{2+} e vazão de efluente passando pelo reator. Das correntes avaliadas (30, 50, 70 e 90 mA cm^{-2}), a melhora de degradação do azul de metileno foi sutil quando a corrente aumentou de 50 para 90 mA cm^{-2} e esse fato pode ter sido devido ao pequeno tempo de residência no reator que controlava a taxa de reação quando o peróxido era produzido no cátodo, além também de estar ligado a algumas reações colaterais que podem ocorrer junto ao aumento da corrente, como a reação de evolução do hidrogênio e a redução de quatro elétrons para H_2O . Porém, nesse estudo o que mais chama atenção foi a relação com os diferentes valores de pH trabalhados (3, 5, 6,3 e 9) juntamente com a produção de peróxido, que acompanhou o aumento do pH, atingindo seu maior valor de $61,5 \text{ mg L}^{-1}$ no $\text{pH} = 9$. Esse resultado é explicado pelo reforço das reações secundárias competitivas e consumo de peróxido gerado em solução ácida. Os autores estavam cientes do pH ótimo para as reações de Fenton, porém a degradação do azul de metila com pH ligeiramente acima de 3, como o 5, demonstrou degradações em torno de 30 % menores do que a encontrada em $\text{pH} = 3$.

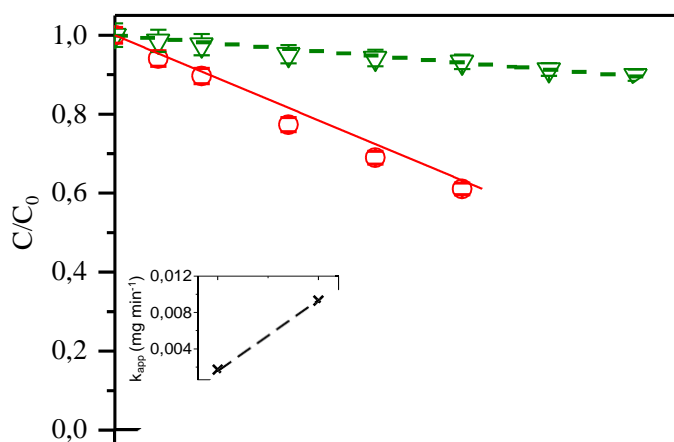
Em outro estudo, WANG, C. T. *et al.*, (2010) avaliaram a remoção de DQO em um efluente contaminado com corantes utilizando processo de EF com tecido de fibra de carbono ativado como cátodo, alguns parâmetros foram estudados e dentre eles o pH, injeção de ar e densidade de corrente. A melhor densidade de corrente encontrada, entre as que foram estudadas (0,8, 1,6, 2,4, 3,2, 4,0, e 4,8 mA cm⁻²), foi a de 3,2, já para a vazão de ar, valores entre 50 e 250 cm³ min⁻¹, o melhor encontrado foi o mais elevado (que seria o equivalente a 0,25 L min⁻¹).

Dessa forma, as reações de Fenton são geralmente conduzidas a pH com valores entre 2 e 4. Com relação à produção de peróxido, um pH baixo teoricamente é favorável, pois a conversão de oxigênio dissolvido em H₂O₂ consome prótons em solução ácida, mas um pH muito baixo também promove a evolução do H₂O₂, reduzindo o número de sítios ativos para a geração de peróxido (SEIBERT *et al.*, 2020).

WANG *et al.* (2010) verificaram que quando o pH aumentava de 3 para 4, o percentual de remoção de DQO diminuía cerca de 10%. Além disso, foi verificada a concentração ideal de Fe²⁺ de 2 mM para a melhor remoção da DQO no processo.

Para avaliar a influência do pH na remoção de SMX, foi feita a verificação do processo de EF de duas maneiras, uma com controle de pH e outra sem controle. Os ensaios sem controle de pH, apenas tiveram seus valores iniciais e finais verificados, já os com controle foram ajustados durante toda duração do ensaio em 2,8. Os resultados encontrados estão descritos na Figura 11, onde é possível verificar que o pH ideal de trabalho para o EF foi de 2,8, indo ao encontro dos resultados encontrados por WANG, C. T. *et al.*, (2010).

Figura 11: Influência do pH na remoção de SMX usando o processo de EF. Condições do EF: vazão de ar: 1 L min^{-1} , $[\text{Fe}_2\text{SO}_4] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, temperatura ambiente, densidade de corrente: 10 mA cm^{-2} .



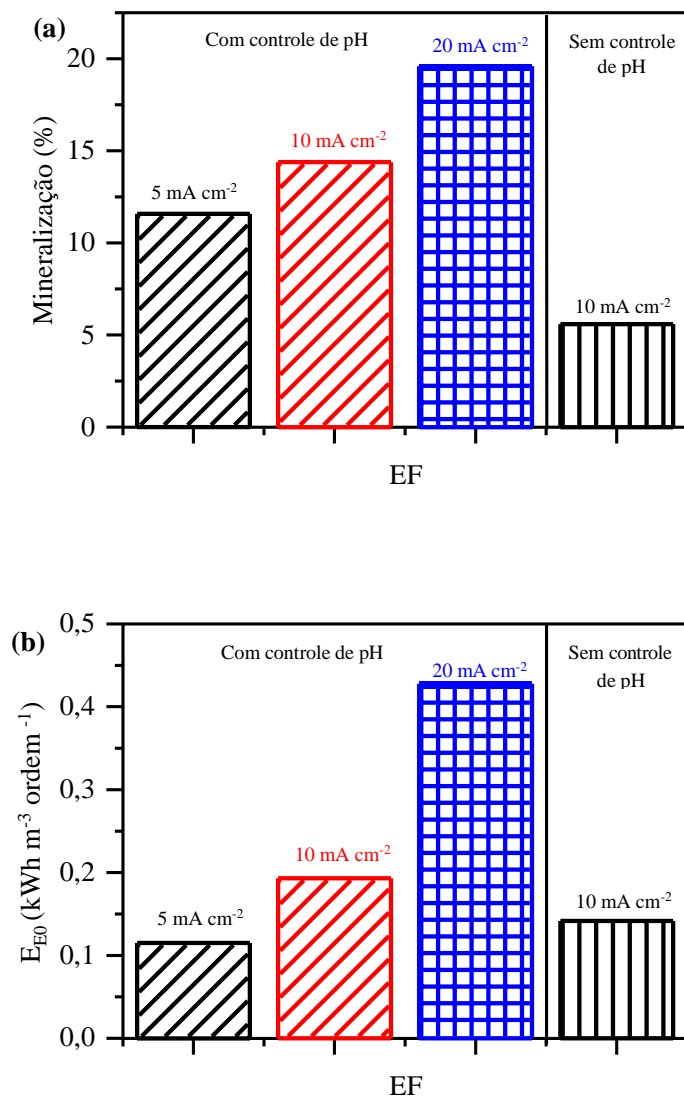
Na Figura 12 encontram-se os valores de mineralização e consumo energético para o processo de EF com vazão de ar igual 1 L min^{-1} , variando-se os valores de j e com e sem o controle de pH. Observa-se na Figura 12, que ao aumentar j maiores valores de mineralização foram encontrados para o processo de EF, o que pode estar associado à maior formação de HO^\bullet heterogêneo no ânodo, bem como HO^\bullet homogêneo no seio da solução via reação de Fenton. Além disso, percebe-se que ao aumentar os valores de j , o consumo energético também aumenta devido às reações parasíticas que ocorrem no processo.

Segundo BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, (2009), em células não divididas de dois eletrodos o poder de oxidação depende da densidade de corrente, concentração de contaminantes, configuração da célula e ânodos utilizados, que podem eletro gerar oxidantes fortes competitivos, como é o caso do DDB. Dessa forma, para otimizar os valores de E_{EO} (Eq. 6), correntes mais baixas e maiores conteúdos orgânicos levam a uma maior eficiência de corrente, sendo assim menor consumo de energia, mas nesse caso requer tempos mais longos para atingir graus de mineralização aceitáveis. Assim, diversos fatores devem ser contabilizados para além do valor do consumo energético.

No caso dos resultados obtidos para o SMX neste estudo e levando em consideração que os cálculos não incluíram o gasto energético com a bomba de ar e o agitador magnético é possível concluir que o melhor resultado em termos de consumo energético é, como esperado, a corrente de 5 mA cm^{-2} , porém levando em consideração a eficiência de remoção do SMX e a pequena diferença entre as remoções utilizando as correntes de 10 e 20 mA cm^{-2} , o melhor

resultado é o ensaio utilizando a densidade de 10 mA cm^{-2} . Mesmo incluindo nesse cálculo os valores do gasto energético com a bomba de ar e o agitador magnético, ainda sim seria possível que essa corrente obtivesse o melhor desempenho energia/eficiência.

Figura 12: Desempenho da mineralização (a) e do consumo energético (b) para a técnica de EF usando diferentes valores de j e com e sem controle de pH. Condições do EF: temperatura ambiente, vazão de ar injetada: 1 L min^{-1} e $[\text{Fe}_2\text{SO}_4] = 10 \text{ mg L}^{-1}$.



6 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos, pôde-se observar que todos os processos empregados, OA, OA-H₂O₂ e EF foram capazes de degradar o SMX. No entanto, o processo de EF apresentou os melhores resultados de degradação e mineralização do SMX.

A densidade de corrente teve efeito direto no desempenho de todos os processos, porém quando aplicadas acima de 10 mA cm⁻², para o processo de EF, o efeito não foi tão significativo. Além disso, todos os ensaios foram feitos com a corrente menor que a corrente limite, o que pode ter servido de fator limitante para a remoção e mineralização do SMX. Outro parâmetro importante foi o pH, servindo de limitador para o processo de EF, sendo os resultados obtidos convergentes com a literatura quanto a esse aspecto.

Quanto ao consumo energético dos processos, verificou-se que, de maneira geral, todos tiveram baixo consumo, podendo estar relacionado ao fato de que não foi incluído nos cálculos a energia gasta pela bomba de ar e pelo agitador magnético. Porém, o parâmetro decisivo no consumo foi o aumento da densidade de corrente, o que faz sentido, já que quanto maior ela for, maior será o potencial da célula, também maior serão as reações parasíticas, determinando a quantidade de energia sendo colocada no sistema para a degradação do SMX.

Por fim, pode-se concluir que, para a remoção do SMX, o melhor processo empregado foi o EF valendo-se da geração homo e heterogênea de HO[•], utilizando-se as seguintes condições: densidade de corrente = 10 mA cm⁻², vazão de ar de 1 L min⁻¹, controle de pH = 2,8, [Fe²⁺] = 10 mg L⁻¹ e agitação na velocidade 6 do aparelho.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar outros valores de vazão de ar para o processo de OA-H₂O₂;
- Trabalhar com valores de densidade de corrente acima da corrente limite;
- Avaliar a influência da agitação;
- Fazer um estudo das espécies intermediárias de reação geradas após a quebra das moléculas de SMX;
- Realizar ensaios de fitotoxicidade.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBORNOZ, L. L. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA DE $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ E AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA HETEROJUNÇÃO TIPO II NA DEGRADAÇÃO DA ERITROMICINA. p. 176, 2021.

ANA. **Agência Nacional de Águas (ANA) - Atlas Esgotos - Despoluição de bacias hidrográficas.** [s.l.: s.n.].

ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (BRASIL). Atlas Brasil: Abastecimento Urbano de Água. *Ana*, v. 1, p. 1–72, 2010.

ANVISA. **AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA.** Antimicrobianos - Bases Teóricas e Usos Clínicos. Disponível em: <https://www.anvisa.gov.br/servicosauade/controlere_rm/cursos/rm_controlere_opas_web/modulo1/sulfonamidas2.htm> Acesso em 27 de abril de 2021.

ARENHART HEBERLE, A. N. et al. Study of the atenolol degradation using a Nb/BDD electrode in a filter-press reactor. *Chemosphere*, v. 236, dez. 2019.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.** [s.l.] Wiley, 2000.

BARIŞCI, S. et al. Electro-oxidation of cytostatic drugs: Experimental and theoretical identification of by-products and evaluation of ecotoxicological effects. *Chemical Engineering Journal*, v. 334, n. November 2017, p. 1820–1827, 2018.

BOLTON, J. R. et al. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. *Pure and Applied Chemistry*, v. 73, n. 4, p. 627–637, 2001.

BRASIL. Política Nacional de Recursos Hídricos. **Lei N° 9.433 / 1997 .Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1° da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990,** p. 20, 1997.

BRASIL. Resolução Conama N° 357, De 17 De Março De 2005* (Retificada). **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, n. 204, p. 36, 2005.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 2009.

BU, L. et al. Unraveling different mechanisms of persulfate activation by graphite felt anode and cathode to destruct contaminants of emerging concern. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 253, n. December 2018, p. 140–148, 2019.

CAÑIZARES, P. et al. Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 39, n. 11, p. 2143–2149, 2009.

COMNINELLIS, C. ELECTROCATALYSIS IN THE ELECTROCHEMICAL CONVERSION/COMBUSTION OF ORGANIC POLLUTANTS FOR WASTE WATER TREATMENT. *Electrochimica Acta*, v. 39, n. 11–12, p. 1857–1862, 1994.

COMNINELLIS, C.; CHEN, G. **Electrochemistry for the Environment.** New York, NY: Springer New York, 2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA. Resolução N° 430, De 13 De

Maio De 2011. p. 8, 2011.

DA SILVA, S. W. et al. The role of the anode material and water matrix in the electrochemical oxidation of norfloxacin. **Chemosphere**, v. 210, p. 615–623, 2018.

DA SILVA, S. W. et al. Electrochemical advanced oxidation of Atenolol at Nb/BDD thin film anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 844, n. January, p. 27–33, 2019a.

DA SILVA, S. W. et al. Using p-Si/BDD anode for the electrochemical oxidation of norfloxacin. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 832, n. August 2018, p. 112–120, 2019b.

DA SILVA, S. W. et al. Advanced Electrochemical Oxidation Processes in the Treatment of Pharmaceutical Containing Water and Wastewater: a Review. **Current Pollution Reports**, 2021.

DRUGBANK. Chemicalize – Cheminformatics Solutions. Disponível em <<https://go.drugbank.com/drugs/DB01015>> Acesso em 29 de abril de 2021.

ESTEBAN, S. et al. Presence of endocrine disruptors in freshwater in the northern Antarctic Peninsula region. **Environmental Research**, v. 147, p. 179–192, 2016.

FENTON, H. J. H. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, n. 0, p. 899–910, 1894.

FRANZEN RAMOS, L. et al. Mineralization of erythromycin by UV-based and electro-oxidation processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, n. October 2019, p. 101039, 2020.

GARCÍA-ESPINOZA, J. D.; MIJAYLOVA-NACHEVA, P.; AVILÉS-FLORES, M. Electrochemical carbamazepine degradation: Effect of the generated active chlorine, transformation pathways and toxicity. **Chemosphere**, v. 192, p. 142–151, 2018.

GUINEA, E. et al. Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 6, p. 2101–2115, 2010.

HAI, H. et al. Electrochemical oxidation of sulfamethoxazole in BDD anode system: Degradation kinetics, mechanisms and toxicity evaluation. **Science of the Total Environment**, v. 738, p. 1–11, 2020.

JANK, L. et al. Simultaneous determination of eight antibiotics from distinct classes in surface and wastewater samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography-electrospray ionisation mass spectrometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 94, n. 10, p. 1013–1037, 2014.

JI, Y. et al. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. **Science of the Total Environment**, v. 472, p. 800–808, 2014.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 189–207, 2018.

KAPAŁKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 1, p. 7–16, 2008.

LI, S. et al. Mixed first and zero order kinetics in the electrooxidation of sulfamethoxazole at a

- boron-doped diamond (BDD) anode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 2, p. 151–159, 2008.
- LI, X. et al. Preparation of 3D PbO₂ nanospheres@SnO₂ nanowires/Ti electrode and its application in methyl orange degradation. **Electrochimica Acta**, v. 146, p. 15–22, 2014.
- LIU, X. et al. Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: Mechanism study and research gaps. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, n. March, p. 379–397, 2018.
- LOOS, G. et al. Electrochemical oxidation of key pharmaceuticals using a boron doped diamond electrode. **Separation and Purification Technology**, v. 195, n. August 2017, p. 184–191, 2018.
- LOOS, R. et al. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. **Water Research**, v. 44, n. 14, p. 4115–4126, 2010.
- MA, L. et al. A highly energy-efficient flow-through electro-Fenton process for organic pollutants degradation. **Electrochimica Acta**, v. 200, p. 222–230, 2016.
- MACHADO, K. C. et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 138–146, 2016.
- MAHDI AHMED, M. et al. Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 440–447, 2012.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. et al. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 2015.
- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.
- MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017.
- MURILLO-SIERRA, J. C. et al. Sulfamethoxazole mineralization by solar photo electro-Fenton process in a pilot plant. **Catalysis Today**, v. 313, n. August 2017, p. 175–181, 2018.
- NIMAI, S. et al. Efficient degradation of sulfamethoxazole by acetylene black activated peroxydisulfate. **Chinese Chemical Letters**, v. 31, n. 10, p. 2657–2660, 2020.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6541–6569, 2009.
- PANIZZA, M.; KAPALKA, A.; COMNINELLIS, C. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2289–2295, 2008.
- PÉREZ, T. et al. Solar photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic metronidazole using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell and a CPC photoreactor. **Electrochimica Acta**, v. 165, p. 173–181, 2015.
- POMATI, F. (UNIVERSITY OF N. S. W. Letter t. **Environmental Science & Technology**, n. Phase 2, p. 6526, 2007.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p. 15, 26 dez. 2014.

SEIBERT, D. et al. Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review. **Science of the Total Environment**, v. 748, p. 141527, 2020.

SILVA, S. W. DA. Fotoeletrooxidação na degradação de nonilfenol etoxilado em águas residuárias. p. 1–89, 2013.

SIRÉS, I. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. **Environment International**, v. 40, n. 1, p. 212–229, 2012.

SOUZA, D. I. DE et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Nano filtration for the removal of norfl oxacin from pharmaceutical effluent. v. 6, n. September, p. 6147–6153, 2018.

THIAM, A. et al. Electrochemical advanced oxidation of carbofuran in aqueous sulfate and/or chloride media using a flow cell with a RuO₂-based anode and an air-diffusion cathode at pre-pilot scale. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, n. July 2017, p. 133–144, 2018.

WANG, C. T. et al. COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. **Desalination**, v. 253, n. 1–3, p. 129–134, 2010.

WANG, Y. et al. Insights into the electrochemical degradation of sulfamethoxazole and its metabolite by Ti/SnO₂-Sb/Er-PbO₂ anode. **Chinese Chemical Letters**, v. 31, n. 10, p. 2673–2677, 2020.

WELTER, J. B. et al. Performance of Nb/BDD material for the electrochemical advanced oxidation of prednisone in different water matrix. **Chemosphere**, v. 248, 2020.

WU, W.; HUANG, Z. H.; LIM, T. T. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 480, p. 58–78, 2014.

ZHOU, M.; OTURAN, M. A.; SIRE, I. **Electro-Fenton: New Trends and Scale-Up**. [s.l.: s.n.].

ZHUAN, R.; WANG, J. Enhanced degradation and mineralization of sulfamethoxazole by integrating gamma radiation with Fenton-like processes. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 166, n. May 2019, p. 108457, 2020.