

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS LONDRINA**

CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

RODRIGO BECEGATO DE SOUSA DOS SANTOS

**REMOÇÃO DO FÁRMACO SULFAMETOXAZOL POR
ELETROOXIDAÇÃO**

LONDRINA

2021

RODRIGO BECEGATO DE SOUSA DOS SANTOS

**REMOÇÃO DO FÁRMACO SULFAMETOXAZOL POR
ELETROOXIDAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro

Coorientador: Ricardo Nagamine Costanzi

LONDRINA

2021

RODRIGO BECEGATO DE SOUSA DOS SANTOS

**REMOÇÃO DO FÁRMACO SULFAMETOXAZOL POR
ELETROOXIDAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação para
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Ambiental e Sanitária da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 17/Dezembro/2021

Joseane Debora Peruço Theodoro
Doutorado
Universidade Tecnologia Federal do Paraná

Ajadir Fazolo
Doutorado
Universidade Tecnologia Federal do Paraná

Orientador
Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro
Doutorado
Universidade Tecnologia Federal do Paraná

Agradecimentos

Quero agradecer à Deus e minha família pela vida que tenho e posteriormente, ao Professor Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro por aceitar ser meu orientador e por tamanha disciplina e comprometimento com o seu trabalho na Universidade, certamente, irei levar seus ensinamentos para minha carreira profissional e pessoal. Gostaria de agradecer imensamente ao Professor Ricardo Nagamine Costanzi e aos demais Professores da UTFPR-Londrina por sempre estarem disponíveis para me atender quando foi necessário. Por último, um agradecimento em especial à instituição UTFPR-Londrina, sentirei saudades.

RESUMO

SANTOS, R. B. S. Remoção do fármaco sulfametoxazol por eletrooxidação. 2021 TCC(Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2021

Com a crescente utilização de fármaco nos últimos anos pela população mundial, a preocupação com a ação e efeitos desses compostos químicos no meio ambiente e nos organismos vivos vem ganhando repercussão, haja vista que são recalcitrantes e em pequenas concentrações no meio aquático podem causar grandes problemas. Com isso, novas tecnologias estão sendo estudadas para viabilizar a remoção sustentável em estações de tratamentos de esgoto e água. Neste trabalho, a degradação eletroquímica do antibiótico sulfametoxazol em esgoto sintético é avaliada, utilizando e comparando os resultados de dois reatores, um com uma membrana trocadora de íons e o outro sem. Os ensaios de remoção do fármaco foram realizados utilizando a configuração de 3 eletrodos. Como eletrodo de trabalho foi usado o ânodo dimensionalmente estável (DAS), $Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ para o cátodo e Ag/AgCl como referência. Para avaliar o grau de degradação do SMX ao longo do tempo foi realizada a leitura de amostras no UV-Vis seguidas do teste de demanda química de oxigênio (DQO). Os resultados obtidos indicam um máximo de 25% de remoção do SMX para a carga total de tratamento utilizada. A modesta porcentagem de remoção do fármaco foi atribuída à baixa concentração de íons cloreto, de 4,6mM, característica do esgoto natural. O custo energético para aplicação do tratamento eletroquímico nas condições investigadas foi analisado, em termos de quilowatt-hora por grama de SMX removido ($kWhg^{-1}$) e o custo em R\$/ m^3 do tratamento. Os valores foram comparados com os obtidos da Sanepar no tratamento convencional de esgotos, sendo constatado um elevado custo para a implementação do tratamento eletroquímico de 6,8, 0,89 e 0,93R\$/g para as densidades de corrente de 20, 40 e 50mA/cm² respectivamente, principalmente decorrente da baixa eficiência de remoção na concentração típica de cloreto no esgoto, o que revela uma barreira econômica para aplicação deste método em larga escala.

Palavras-chave: Remoção de fármacos, Eletrooxidação, Sulfametoxazo

Abstract

SANTOS, R.B.S. Removal of the drug sulfamethoxazole by electrooxidation. 2021 TCC (Graduation in Environmental and Sanitary Engineering) – Federal Technological University of Paraná. London, 2021

The increasing use of drugs worldwide in recent years raises concerns over the action and effects of these chemicals on the environment and on living organisms. These compounds are recalcitrant to natural degradation and can cause major problems to the aquatic environment even in the small concentrations they are usually present. Thus, new technologies to improve the removal of pharmaceuticals in sewage and water treatment plants are needed. This study presents the assessment of the removal of sulfamethoxazole (SMX) by electrooxidation in a synthetic medium that mimics sewage wastewaters using the dimensionally stable anode (DSA, $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$). The electrooxidation treatment were carried out in two different electrochemical reactors, one consisting of a single compartment unit cell and the other consisting of a two-compartment cell separated by an anion exchange membrane. The experiments conducted in the latter provided the identification of the predominant species acting as mediator for the indirect electrooxidation of the target pollutant as a function of the current density. The SMX removal was evaluated by UV-Vis spectroscopy and chemical oxygen demand (COD) analyses were performed to estimate the degree of SMX electrochemical degradation. However, the latter method proved to be inadequate when applied to samples from electrochemical treatment, giving unreliable results. The results showed a dismal performance of the electrooxidation method for the SMX removal, reaching only a maximum 25% under the operation conditions investigated. This is attributable to the low chloride content in the sewage like medium, around 4.6 mM. The costs of the electrochemical treatment for SMX removal were assessed by scaling up the results obtained in the bench scale experiments. The estimated costs turned out to be excessively high compared to the conventional sewage wastewater treatment, namely 6.8, 0.89 and 0.93 R\$/g for current densities of 20, 40 and 50 mA/cm^2 respectively, which is connected to the modest removal efficiency observed in the medium with sewage wastewater characteristics.

Keywords: Pharmaceuticals removal, Electrooxidation, Sulfamethoxazole

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição química do esgoto sintético	33
Tabela 2 – Condições experimentais do tratamento eletroquímico	38
Tabela 3- DQO das soluções de partida para a elaboração da solução de trabalho	53
Tabela 4 – Análise de custo do tratamento eletroquímico para remoção de SMX. ...	69
Tabela 5 – Análise normalizada (g-1) de custo de remoção eletroquímica de SMX.	70

Lista de Figuras

Figura 1 - Evolução do mercado de Fármacos no Brasil.....	19
Figura 2 – Consumo de antibiótico em países americanos (WHO REPORT ON SURVEILLANCE OF ANTIBIOTIC CONSUMPTION, 2018)	20
Figura 3 - Vias de transporte de fármacos (Adaptado de BILA; DEZOTTI, 2003)...	21
Figura 4 Estrutura molecular do SMX (a) e (b) seu espectro de absorção na região do UV-Vis em vários pH em concentração de 10mg/L. (a)(BOREEN; ARNOLD; MCNEILL, 2004); (b) (MELO; TROVÓ; NOGUEIRA, 2009)	26
Figura 5 - Rota sequencial de mineralização via eletrooxidação direta (PANIZZA; CERISOLA, 2009)	29
Figura 6 Rota sequencial de mineralização via eletrooxidação indireta (PANIZZA; CERISOLA, 2009)	30
Figura 7 - Eletrodos utilizados na EOI: ânodo (A) (esquerda) e cátodo (B) (direita).	34
Figura 8 - Célula eletroquímica de 2 compartimentos. Na foto da direita pode ser vista a membrana trocadora de ânions já acoplada ao sistema. A) Visão dois compartimentos; B) Visão de um único compartimento; C) Visão da membrana.....	35
Figura 9 – a) Reatores com membrana (b) Reatores sem membrana. Montados e prontos para operação.	36
Figura 10 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) DSA e (b) Ti em solução de NaCl 5%. Velocidade de varredura 50 mV/s.	40
Figura 11 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) DSA e (b) Ti em meio esgoto sintético. Os voltamogramas obtidos em NaCl 5% são reproduzidos para fins de comparação. Velocidade de varredura 50 mV/s.....	41
Figura 12 - Variação do pH nos compartimentos do ânodo e do cátodo no eletrolisador com AEM operando com $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ em meio (a) ES e (b) ES + PBS 0,2 M.	42
Figura 13 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) DSA e (b) Ti em meio esgoto sintético tamponado. Os voltamogramas obtidos em NaCl 5% são reproduzidos para fins de comparação. Velocidade de varredura 50 mV/s.	44

Figura 14 - Espectros de UV-Vis obtidos em diversos tempos para os compartimentos do ânodo e cátodo em meio esgoto sintético tamponado (sem SMX) com densidades de corrente de (a) 20 mA/cm ² e (b) 40 mA/cm ²	45
Figura 15 - (a) Variação da diferença de potencial da célula de dois compartimentos em meio esgoto sintético tamponado (sem SMX) com o tempo para as densidades de corrente de 20 e 40 mA/cm ² . (b) Variação do potencial do ânodo e do pH para a densidade de corrente.....	47
Figura 16 (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo DSA em meio esgoto sintético na presença e na ausência de SMX, tanto em solução quiescente como sob rotação (legenda no gráfico). (b) Ampliações das regiões catódica (I) e anódica (II e III) dos voltamogramas. Velocidade de varredura 50mV/s.....	48
Figura 17 - (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Ti em meio esgoto sintético na presença e na ausência de SMX, tanto em solução quiescente como sob rotação (legenda no gráfico). (b) Ampliações da região catódica dos voltamogramas. Velocidade de varredura 50mV/s	49
Figura 18 - Espectros de absorbância no UV do SMX em diversas concentrações na solução de ES + PBS. (b) Relação linear entre a concentração de SMX e o valor da absorbância em 256,5 nm.....	51
Figura 19 - Curva de calibração das soluções para análise de DQO com biftalato de potássio. Os pontos vazados correspondem às duplicatas, e os pontos cheios à média.	52
Figura 20 - Variação da DQO com o tempo nos compartimentos do ânodo e do cátodo nas densidades de corrente de 20 e 40 mA/cm ² com eletrólito ES + PBS	54
Figura 21 - Variações da voltagem (a) e do potencial do ânodo (b) para as células de um e dois compartimentos durante a eletrooxidação de SMX com $i = 40 \text{ mA/cm}^2$...	56
Figura 22 - Variações da [SMX] (a) e da DQO (b) para as células de um e dois compartimentos durante a eletrooxidação de SMX com $i = 40 \text{ mA/cm}^2$. Para a célula de dois compartimentos são mostradas as variações no ânodo e no cátodo.	59
Figura 23 - Espectros de UV-Vis da solução em tratamento nos compartimentos do ânodo (a) e do cátodo (b) durante a eletrooxidação de SMX com $i = 40 \text{ mA/cm}^2$	60

Figura 24 - Diferença entre os espectros de UV-Vis da solução inicial e após o tratamento com $i = 40 \text{ mA/cm}^2$ nos compartimentos do ânodo e do cátodo. (a). Em (b) é mostrada uma fotografia da célula de dois compartimentos após o tratamento	61
Figura 25 - Variações da voltagem (a) e do potencial do ânodo (b) durante a eletrooxidação de SMX na célula de um compartimento nas para diversas para densidades de corrente 20, 40 e 50 mA/cm^2	63
Figura 26 - Variações da [SMX] (a) e da DQO (b) durante a eletrooxidação de SMX na célula de um compartimento nas para diversas para densidades de corrente 20, 40 e 50 mA/cm^2	65
Figura 27 - Diferença entre os espectros de UV-Vis da solução inicial e após o tratamento com $i = 40 \text{ mA/cm}^2$ na célula de um compartimento (a). Em (b) é mostrada uma fotografia da célula após o tratamento.	67

Lista de símbolos

Anvisa	Agencia Nacional de Vigilancia Sanitátia
DAS	Anion exchange Membrane
Ag/AgCl	Eletrodo de referencia
BDD	Boron Doped Diamond
DDD	Dose Definida Diária
DQO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DSA	Dimensionally stable anode
EOD	Eletrooxidação Direta
EOI	Eletrooxidação Indireta
EUA	Estados Unidos da América
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
ES	Esgoto Sintético
Kow	Coefficiente de Adsorção
MD	Mediadores
NaCl	Cloreto de Sódio
PBS	Phosphate Buffered Saline
pH	Potencial Hidrogeniônico
OMS	Organização Mundial da Saúde
pKa1	Constante ácida (antilogaritmo) Grupo anilina
pKa2	Constante ácida (antilogaritmo)-Grupo Sulfonamida
RDC	Reação de desprendimento de cloro
RDH	Reação de desprendimento de Hidrogênio
RDO	Reação de desprendimento de Oxigênio
Ru	Rutênio
SFA	Sulfato Ferroso Amoniacal

SNGPC	Sistema Nacional de Gerenciamento de Produtos Controlados
SMX	Sulfametoxazol
Ti	Titânio
T _{max}	Temperatura máxima
T _{sat}	Temperatura de saturação
UV-Vis	Ultravioleta – Visível

Sumário

1	Introdução.....	15
2	Objetivos	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos.....	18
3	Referencial Teórico	19
3.1	O Consumo de Fármaco	19
3.2	Fármaco no meio ambiente	21
3.3	Efeito dos fármacos no ambiente	23
3.4	Utilização de fármacos durante a pandemia COVID -19.....	24
3.5	Sulfametoxazol.....	25
3.6	Métodos de remoção do sulfametoxazol	27
3.6.1	<i>Eletrooxidação direta</i>	28
3.6.2	<i>Eletrooxidação indireta</i>	29
4.	Materiais e Métodos	32
4.1	Efluente sintético	33
4.2	Eletrodos.....	34
4.3	Célula eletrolítica.....	34
4.4	Análise da degradação do SMX	36
4.5	Experimentos eletroquímicos	37
4.5.1	<i>Caracterização dos eletrodos</i>	37
4.5.2	<i>Eletrooxidação do SMX</i>.....	37
4.5.3	<i>Viabilidade econômica do tratamento</i>.....	38
5.	Resultados e Discussão	38
5.1	Caracterização do reator eletroquímico e dos processos eletródicos	38

5.2 Caracterização dos procedimentos de análise do sulfatoxazol e do grau de oxidação.....	50
5.3 Desempenho do método de eletrooxidação para remoção do SMX em meio esgoto sintético.....	55
5.3.1 Comparação entre os reatores de membrana e sem membrana	56
5.3.2 Desempenho do reator sem membrana operando em distintas densidades de corrente.....	62
5.3.3 Consumo energético e a viabilidade econômica da remoção do SMX por eletrooxidação.....	68
6. Conclusão.....	72
7.Referencia	74

1. Introdução

A crescente utilização dos fármacos nos últimos anos está gerando preocupações em diversos países, haja vista as consequências produzidas por estes compostos na saúde dos seres humanos e demais seres vivos mesmo em baixas concentrações. Apenas para ilustrar, há informação de que no período de 2000 a 2010 houve um aumento de 36% na utilização mundial de antibióticos, sendo que o Brasil, a Rússia, a Índia, a África do Sul e a China foram responsáveis por 71% deste acréscimo (VAN BOECKEL *et al.*, 2014).

Grandes quantidades de medicamentos são despejadas no meio ambiente por diversas vias: a utilização humana em regiões urbanas os leva ao alcance da rede de esgoto e às estações de tratamento de esgoto (ETE) e de água (ETA), as quais apresentam alguns mecanismos de remoção desses compostos, como por adsorção, transformação biológica, fotodegradação e volatilização. No entanto, sabendo existir uma grande quantidade de microcontaminantes com diferentes propriedades física, química e biológica, os efeitos que cada etapa do processo da ETA ou ETE tem ação diferenciada nos compostos, sendo que uns são mais afetados na remoção e outros passam despercebidos. Assim, a não efetiva remoção desses recalcitrante favorece sua presença em efluentes de hospitais e de unidades de saúde; nas regiões rurais, utilização na pecuária, como promotores de crescimento, prevenção de doenças; e também na agricultura, por meio da utilização de adubo proveniente da degradação de dejetos orgânicos, levam os fármacos diretamente ao solo e aos corpos d'água. Assim, diante da grande quantidade de diferentes fármacos e de seu aumento no meio ambiente, há necessidade de entender os processos citados acima que estão envolvidos na sua remoção e das concentrações nas quais estas substâncias se tornam prejudiciais ao funcionamento do ecossistema, visto que as consequências do contato de medicamentos com o meio ambiente ainda não estão totalmente claras, e podem ser perigosas (BILA; DEZOTTI, 2003)

Estudos confirmam (BILA; DEZOTTI, 2003) que, apesar dos antibióticos se apresentarem em baixas concentrações no meio natural, na ordem de nano grama por litro, ainda assim favorecem o desenvolvimento de bactérias resistentes aos seus

efeitos. Essa resistência bacteriana é encarada como uma das maiores preocupações na área da saúde. Outro problema decorrente da presença de fármacos nos meios naturais refere-se à desregulação do sistema endócrino em seres humanos e de peixes em ambientes aquáticos. Nesse sentido, (PANIZZA; CERISOLA, 2004) alertam para a necessidade de compreender os efeitos imediatos e crônicos das concentrações dos medicamentos, com o fim de estabelecer limites que não afetem adversamente o meio ambiente no qual os fármacos são expostos.

O sulfametoxazol (SMX) é um antibiótico de amplo espectro da classe das sulfonamidas, cuja combinação com a trimetoprima (5:1) compõe o fármaco apontado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) como o mais indicado medicamento para combate de infecções do trato urinário (WHO REPORT ON SURVEILLANCE OF ANTIBIOTIC CONSUMPTION, [s. d.]). O SMX é também, dentre as sulfonamidas, o composto encontrado em maior concentração no sistema de esgoto municipal (GÖBEL *et al.*, 2007), já tendo sido detectado em concentrações de até 7,9 mg/L no sistema de esgoto na China, país no qual o SMX está entre os antibióticos de maior consumo. No Brasil, (LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011) detectaram o SMX na concentração de 1,1 ng/L já em um corpo d'água (Rio Atbaia – SP) e até 106 ng/L em um de seus contribuintes que recebe o esgoto tratado.

Os métodos tradicionais de tratamento de efluentes possuem eficiências de remoção diferentes para os fármacos e desreguladores endócrinos havendo, portanto, a necessidade de avaliação e estudo de métodos alternativos específicos para esse propósito. O método eletroquímico de eletrooxidação é um dentre os diversos métodos alternativos capazes de remover compostos orgânicos em baixas quantidades (MIRANDA; CASTILLO, 1998), ROSSI, 2017), que serve para a resolução de problemas ambientais associados a necessidade de mineralização de compostos orgânicos. O método de eletrooxidação, que consiste na degradação do poluente alvo por reações eletroquímicas de oxidação por espécies geradas anodicamente, apresenta várias vantagens relativamente aos demais métodos, como a compacidade, fácil automação, dispensa de adição de produtos químicos. (ANGLADA *et al.*, 2009; SARKKA, *et al.*, 2015)

Partindo dessas considerações, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência da remoção do antibiótico sulfametoxazol dissolvido em esgoto sintético,

por meio da eletrooxidação indireta com a formação de cloro como composto de ataque ao poluente, utilizando-se como variáveis a densidade de corrente elétrica aplicada e o tempo tratamento e como parâmetros a remoção de SMX, e da Demanda Química de Oxigênio (DQO), bem como identificar a eficácia do experimento e obter um efluente menos tóxico.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência da degradação do antibiótico sulfametoxazol por meio da eletrooxidação em meio sintético que mimetiza as características iônicas de um esgoto típico (esgoto sintético), utilizando o ânodo dimensionalmente estável (DSA) como material eletródico.

2.2 Objetivos específicos

1. Construir uma célula eletroquímica com polipropileno de 2 compartimentos, um para o ânodo e outro para o cátodo, separados por uma membrana trocadora de ânions para realização dos ensaios de eletrooxidação indireta.

2. Caracterizar o comportamento eletroquímico do DSA e do contra eletrodo de titânio no meio esgoto sintético na presença e na ausência de SMX.

3. Avaliar os efeitos do tempo de tratamento e da densidade de corrente na degradação de SMX por meio da absorbância das amostras ao longo do experimento e de DQO dessas mesmas amostras após digestão.

4. Avaliar a degradação do SMX e DQO, nas mesmas condições anteriores, utilizando uma célula de 1 compartimento para avaliar o efeito dos produtos de redução de oxigênio na degradação.

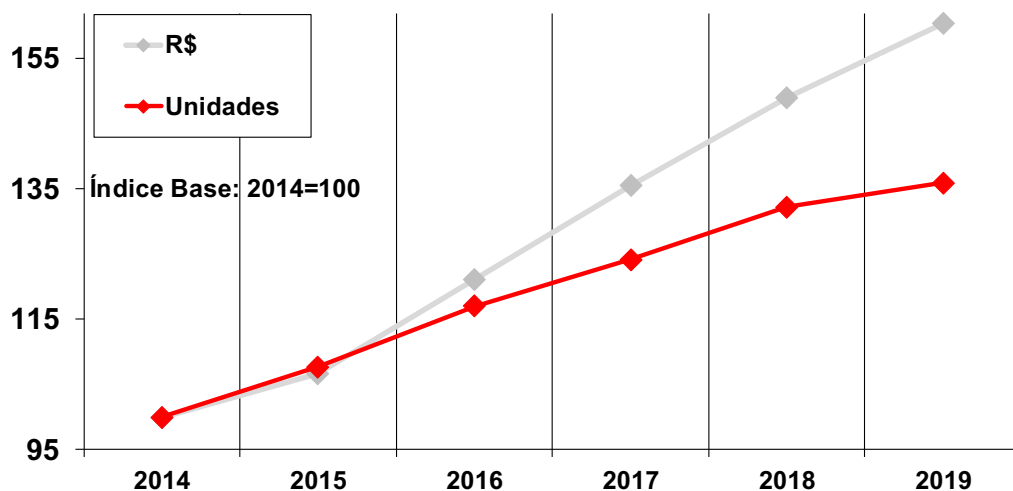
5. Avaliar o custo energético para remoção do SMX e comparar com valores obtidos na literatura.

3 Referencial Teórico

3.1 O Consumo de Fármaco

A produção da indústria farmacêutica se desenvolveu consideravelmente nos últimos anos, tendo em vista o aumento da demanda por parte de vários setores, tais como na medicina humana, na aquicultura para criação de peixes, na pecuária para criação de suínos e crescimento de bovinos (GAUTHIER; YARGEAU; COOPER, 2010). O Brasil atualmente ocupa a sexta posição entre os maiores mercados consumidores de fármacos. A Figura 1 mostra a evolução de vendas de fármacos no Brasil entre 2014 e 2019 (Sindusfarma 2019), indicando um crescimento de 36 % em termos de unidades vendidas no período. Esse acelerado crescimento do uso de fármacos leva a um aumento proporcional do impacto ambiental decorrente do uso destes produtos.

MERCADO FARMACÊUTICO - BRASIL (Canal Farmácia)
Índice da Evolução das Vendas em Reais (R\$) e Unidades
 Período: 2014 a 2019(**)



Fonte: IQVIA
 Elaboração: Sindusfarma / Diretoria de Mercados e Assuntos Jurídicos

(**) 12 meses móveis até Setembro/2019

Figura 1 - Evolução do mercado de Fármacos no Brasil.

No Brasil, a classe farmacológica de anti-infecciosos de uso sistêmico (antibióticos) corresponde a cerca de 4,3 % do total de medicamentos (VOSGERAU *et al.*, 2011). Dados da Organização Mundial da Saúde (WHO REPORT ON SURVEILLANCE OF ANTIBIOTIC CONSUMPTION, 2018) mostram que o consumo de antibióticos per capita no Brasil é o maior entre os países da América (exceto Estados Unidos da América - EUA), com um consumo de 22,75 DDD (dose definida diária) por 1000 habitantes por dia. A Figura 2 mostra o quadro comparativo de consumo de antibióticos per capita, por classe de antibiótico, em alguns países da América (figura original - Organização Mundial da Saúde -WHO, 2018). O conteúdo da Figura 2 traduzido indica que, dentre os antibióticos consumidos no Brasil, os de maior consumo são da classe das penicilinas (53 %), seguidos dos macrolídeos (16 %), quinolonas e anti beta-lactamicos (12 %), as sulfonamidas (5,3 %) e tetraciclina (3,4 %).

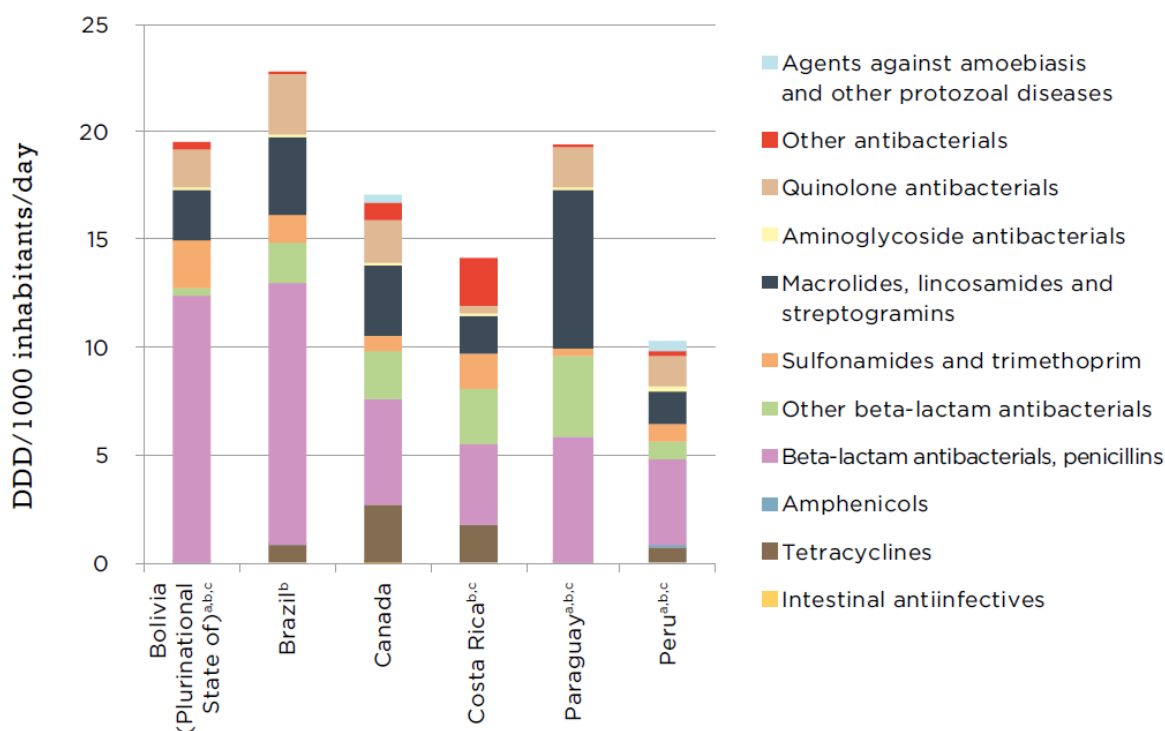


Figura 2 – Consumo de antibiótico em países americanos (WHO REPORT ON SURVEILLANCE OF ANTIBIOTIC CONSUMPTION, 2018) Tradução e interpretação dos dados no texto

3.2 Fármacos no meio ambiente

Segundo (GAUTHIER; YARGEAU; COOPER, 2010) o interesse no estudo do impacto ambiental do uso de fármacos se intensificou a partir da década de 70. Desde então, se detectou, em diversos países, uma gama de compostos fármacos na ordem de $\mu\text{g/L}$ a ng/L em efluentes domésticos, águas subterrâneas e superficiais, tais como: antibióticos, hormônios, anestésicos, antilipêmicos, anti-inflamatórios entre outros (BILA; DEZOTTI, 2003). Esses são denominados poluentes emergentes, visto que devido a não biodegradabilidade, apresentam persistência no meio ambiente, podendo ser transportados ou acumulados ao longo da cadeia trófica (JØRGENSEN; HALLING-SØRENSEN, 2000).

Os fármacos encontram o meio ambiente principalmente por meio da excreção de seus usuários, conforme esquematizado na Figura 3, sendo que fatores como a dose ingerida, características do fármaco e do indivíduo, influenciam na quantidade da substância que será excretada sem alterar sua forma original. A depender desses fatores, de 40% a 90% são excretados sem alteração de sua constituição (SACHER *et al.*, 2001). Outra parte pode ser liberada como metabólitos, hidrolisados ou conjugados com moléculas polares ocorrendo possibilidade de clivagem desses produtos e disponibilizando substâncias quimicamente ativa nos esgotos domésticos.

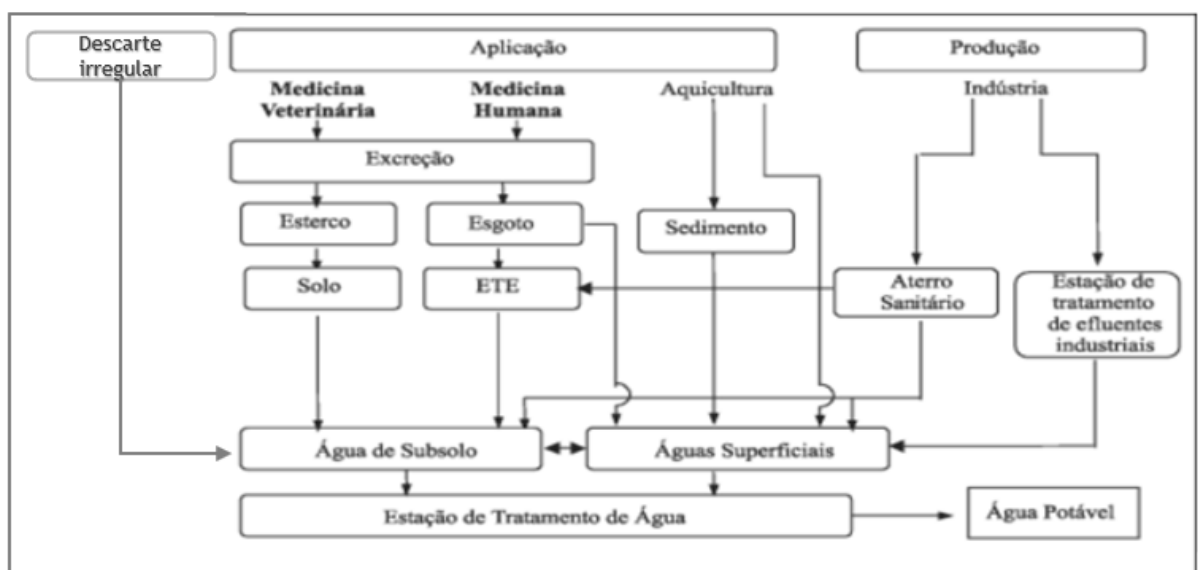


Figura 3 - Vias de transporte de fármacos (Adaptado de BILA; DEZOTTI, 2003)

Atualmente, as estações de tratamento de esgoto e de água não possuem equipamentos tecnológicos para a remoção eficiente de vários poluentes emergentes, sendo que grande parte destas substâncias ou de seus metabólitos encontram corpos receptores e chegam a residências, podendo causar efeitos na saúde e ao meio ambiente, em razão da persistência à degradação por meio do metabolismo biológico.

Nas estações de tratamento de esgoto do tipo convencional, alguns processos que ocorrem contribuem para a remoção dos micropoluentes, como a adsorção que depende do coeficiente K_{ow} , o qual representa a lipofilicidade do composto e é determinante para sua adsorção na biomassa existente no reator. Quanto maior a lipofilicidade mais facilmente o micropoluento será adsorvido nos flocos de biomassa e por consequência serão sedimentados. Rogers (1996) apontou que compostos com o Log de $K_{ow} < 2,5$ apresentam alta hidrofiliicidade, portanto baixa adsorção nas frações lipídicas, já para aquele com log K_{ow} entre 2,5 e 4 a tendência é moderada e para compostos com $K_{ow} > 4,0$ são altamente hidrofóbicos e possuem potencial de serem sorvidos nos sólidos suspensos na massa líquida dos sistemas de tratamento de esgoto. Para o SMX o valor relatado por Rogers (1996) é Log de $K_{ow} = 0,89$, revelando sua baixa adsorbabilidade nos flocos de biomassa durante as etapas do tratamento. Com pH baixo a adsorção é favorecida, porém estudos demonstram que esse mecanismo é pouco efetivo para a remoção de fármacos (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006)).

Quando os fármacos presentes nos efluentes estão em sua maioria na fase dissolvida, a biodegradação é o mecanismo de eliminação mais importante, ocorrendo reações com microrganismos aeróbicos e anaeróbicos. A eficiência da biodegradação de micropoluentes, incluindo os fármacos, aumenta conforme o maior tempo de detenção hidráulica e da idade do lodo do efluente no tratamento por lodos ativados. A exemplo, pesquisas demonstram que o composto diclofenaco necessita de no mínimo 8 dias para uma considerável biodegradação (BOREEN; ARNOLD; MCNEILL, 2004) Outros compostos mais recalcitrantes como o carbamazepina, demonstraram resistência à degradação, alcançando faixas em torno de 10% de remoção, mesmo com o aumento significativo do tempo de retenção, não sendo, portanto, degradado por vias biológicas.

Quando no ambiente, os resultados das interações irão depender de suas características estruturais, propriedades físico-químicas, solubilidade,

biodegradabilidade, lipofilicidade e fotossensibilidade. Em rios e lagoas a presença de matéria orgânica e íons nitratos, podem auxiliar no processo de degradação dos fármacos, visto que com a incidência de radiação eletromagnética são liberados compostos como o oxigênio singlete e o radical hidroxila, que são compostos altamente reativos, atacam os elementos recalcitrantes, contribuindo para sua degradação (MELO; TROVÓ; NOGUEIRA, 2009).

3.3 Efeito dos fármacos no ambiente

Os possíveis efeitos adversos dos fármacos residuais no ambiente ainda são desconhecidos em sua totalidade, porém pesquisas têm demonstrado que os efeitos podem ocorrer em qualquer escala biológica (celular, órgão), inclusive atingir níveis superiores da cadeia trófica, afetando uma grande extensão do ecossistema (BILA; DEZOTTI, 2003). Contudo, é necessária a compreensão de como e em qual grau, numa dada concentração, esses compostos interagem com os fatores bióticos e abióticos de um ecossistema. Efeitos de toxicidade em ambiente aquático foram detectados para concentrações já acima de 1ug/L (MELO; TROVÓ; NOGUEIRA, 2009).

Um efeito imediato e amplamente reconhecido da presença de antibióticos no meio natural é o aumento da resistência das bactérias aos fármacos, principal preocupação da OMS que motivou seu estudo sobre o consumo de antibióticos (WHO REPORT ON SURVEILLANCE OF ANTIBIOTIC CONSUMPTION, 2018). Segundo (JØRGENSEN; HALLING-SØRENSEN, 2000) mesmo que em concentrações baixas, na faixa de ng/L, ocorre o aumento da população de bactérias resistentes aos efeitos de antibióticos devido a fatores como a mutação de genes, a transferência desses genes para outras bactérias e as pressões exercidas pelo ambiente, gerando seletividade. No mesmo sentido, pesquisas realizadas por (MIRANDA; CASTILLO, 1998) com aeromonas isoladas, evidenciaram a resistência dessas bactérias a diversos antibióticos em concentrações variadas, dentre os quais: clorafenicol, canamicina e trimetoprim sulfametoxazol. Dentre outros estudos que demonstraram o aumento da resistência de escherichia coli a 16 tipos de antibióticos presentes no subsolo de uma área urbana (BROWN; BALKWILL, 2009)

O contínuo contato de espécies aquáticas com baixas concentrações pode gerar efeitos crônicos, o que torna mais difícil e complexa a interpretação dos mesmos. Convém ressaltar também que os compostos químicos denominados perturbadores endócrinos passaram a ser estudados, onde foram identificados como causadores de desregulação no sistema endócrino de seres humanos e animais (BILA; DEZOTTI, 2003). Pesquisas demonstram que os estrogênios afetam o sistema reprodutivo de organismos aquáticos e terrestres, causando danos ao desempenho de reprodução das espécies (CASTRO, 2002). Outro efeito em longo prazo, detectado por (BILA; DEZOTTI, 2003), foi a produção da proteína vitelogenina, que em concentrações acima de 200ng/L de 17 β -estradiol, um estrogênio endógeno, foi constatado a síntese de vitelogenina em peixes machos da espécie *Cyprinodon Variegatus*, o que é totalmente inesperado, visto que essa proteína é regulada pelo estrogênio, e portanto encontrado em organismos femininos.

Os efeitos dos reguladores endócrinos presentes na água em seres humanos são graves (CASTRO, 2002) tendo em vista que os agentes hormonalmente ativos simulam a ação de hormônios naturais nos organismos, causando a redução da produção dos mesmos e gerando efeitos que acarretam em doenças como câncer de próstata e de mama, redução da fertilidade masculina, desenvolvimento sexual irregular, entre outros.

Portanto, os mecanismos de ação de substâncias de fármacos têm se mostrado um componente com uma gama de ação diferenciada no meio ambiente, desencadeando efeitos fármacos dinâmico quando em contato com organismos em seus ambientes aquáticos ou terrestres, com potencial para afetar o bem-estar das populações e a saúde pública, frente ao potencial sinérgico em relação ao meio ambiente. Apesar disso, na literatura foi encontrado, em sua maioria, estudos referentes aos efeitos de resistência em bactérias e desregulação endócrina de organismos.

3.4 Excepcionalidade e sazonalidade do uso de fármacos

Situações excepcionais como a pandemia de COVID 19 causam o aumento do uso de medicamentos prescritos e por automedicação de diversos tipos, evidenciando a falta de informação e o medo por parte da população diante da alteração do estilo

de vida em sociedade. No Brasil alguns medicamentos se destacaram como os mais utilizados, mesmo sem evidências científicas de sua eficácia contra a doença, dentre eles temos a hidroxicloroquina ou cloroquina, associada à azitromicina, à ivermectina e nitazoxanida, além de outros suplementos como vitaminas C e D, além de zinco. (MELO et. Al, 2021).

Nesse contexto, no Brasil, o aumento do consumo da ivermectina apresentou um aumento de 826% em 2020 em relação ao ano de 2019, passando de R\$ 44 milhões para R\$409 milhões. Em vista desses dados a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) alertou sobre os riscos do uso indevido e descontrolado por parte da população

Outro medicamento com considerável aumento durante a pandemia foi hidroxicloroquina, que passou de R\$55 milhões em 2019 para R\$91,6 milhões em 2020. Além desses, segundo a base de dados do Sistema Nacional de Gerenciamento de Produtos Controlados (SNGPC) a azitromicina teve um aumento de 30,8% em suas vendas.

O uso de fármacos e assim seu potencial de ação como poluente no meio ambiente varia apresenta um padrão sazonal, ou seja, com maior ou menor intensidade em função da época do ano. Durante as estações frias há um aumento do uso de medicamentos pelo aumento de incidência de doenças como gripe e resfriado. Em períodos de secas, os efeitos mediatos e imediatos no meio ambiente são agravados por causa da baixa diluição dessas substancias no meio aquático (AQUINO, 2019)

3.5 Sulfametoxazol

O sulfametoxazol ou 4-amino-N-(5-metil-3-isoxazolil) é um antibiótico de amplo espectro pertencente ao grupo das sulfonamidas com fórmula molecular $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ (253,28 g/mol), cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 4.a. O SMX possui duas constantes de ionização ácido-base $pK_{a1} = 1,6$ (grupo anilina) e $pK_{a2} = 5,7$ (grupo sulfonamida), o que indica que em pH neutro, o SMX está na forma aniônica, com a sulfonamida deprotonada ((BOREEN; ARNOLD; MCNEILL, 2004)). O SMX possui um pico de absorção bem característico no ultravioleta entre 257 e 268 nm, dependendo do pH, que permite que sua concentração seja facilmente detectada por espectroscopia no UV-Vis (Figura 4.b).

O SMX é extensivamente utilizado na ação contra doenças como Coccidiose, diarreia e gastroenterite, e devido ao desenvolvimento de resistência bacteriana, passou a ser produzido também com outros medicamentos, a exemplo do trimetoprima, para o tratamento de doenças infecciosas, como é o caso da pneumonia (DANTAS *et al.*, 2008). O SMX é o mais indicado medicamento para combate de infecções do trato urinário (WHO REPORT ON SURVEILLANCE OF ANTIBIOTIC CONSUMPTION, 2018)). Um grande número de animais é também favorecido pela ação desse antibiótico, gerando resíduos excretados de metabólitos ativos, ou sem alterar sua composição inicial (BOXALL *et al.*, 2002)

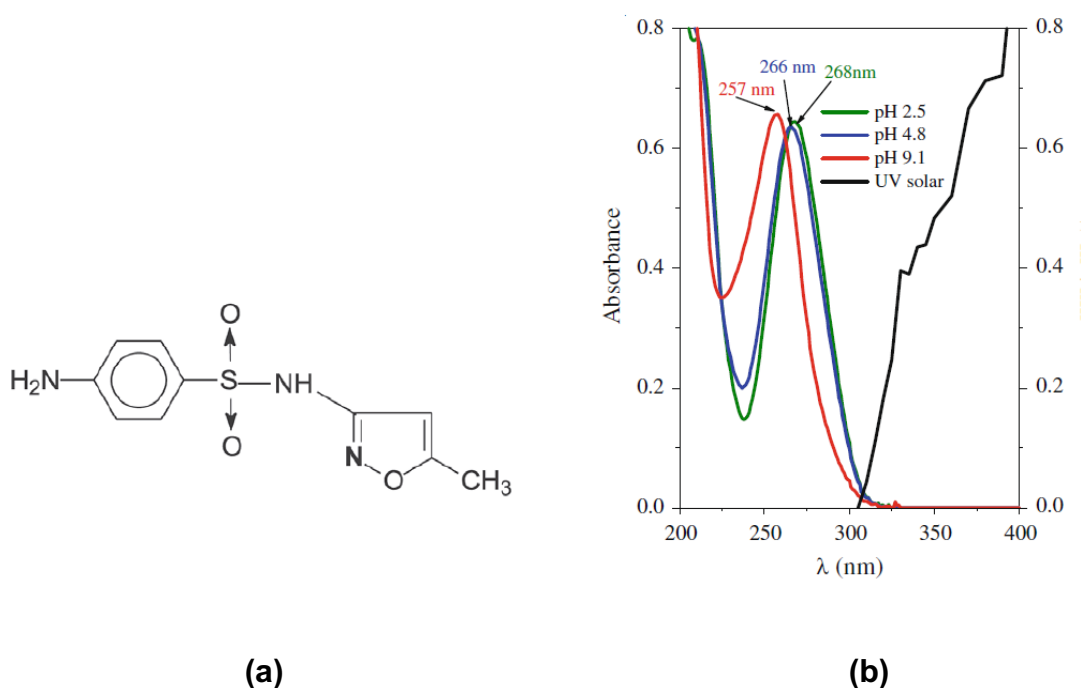


Figura 4 Estrutura molecular do SMX (a) e (b) seu espectro de absorção na região do UV-Vis em vários pH em concentração de 10mg/L. (a)(BOREEN; ARNOLD; MCNEILL, 2004); (b) (MELO; TROVÓ; NOGUEIRA, 2009)

O SMX é considerado um poluente emergente pelo fato de não ser biodegradável e estar associado a resultados negativos e outros desconhecidos quando em contato com os ecossistemas aquáticos e terrestres (AVISAR; LESTER; RONEN, 2009). Vários estudos que monitoraram a atividade do SMX, em águas subterrâneas e poços de bombeamento indicaram que devido as suas propriedades de solubilidade em água, por ser um composto hidrofílico, polar e altamente resistente

a biodegradação é favorecido seu transporte a longas distâncias em subsuperfícies sem que seja adsorvido por alguma partícula do solo (LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011) detectaram o SMX na concentração de até 106 ng/L no córrego chamado anhumas, receptor de esgoto urbano, na região de Atibaia-SP.

Em condições ambientais normais a molécula de SMX é carregada negativamente, conforme colocado anteriormente, o que aumenta sua velocidade de transporte em meio poroso pela exclusão de ânions (LINDSEY; MEYER; THURMAN, 2001). (AVISAR; LESTER; RONEN, 2009) comprovaram a capacidade de transporte do SMX, relatando concentrações de 37 ng/L em lençol freático com profundidade de aproximadamente 29 m e concentrações acima de 20ng/L para poços de bombeamento de água. A presença de sulfametoxazol e sulfadiazina foi detectada em águas superficiais e em efluentes de ETE na Alemanha (HIRSCH *et al.*, 1999). Em Separtis e Grenzach Wyhlenna Alemanha, a presença de sulfametoxazol em águas subterrâneas foi relatada por (SACHER *et al.*, 2001). Por fim, a grande mobilidade de SMX nos meios naturais pode ainda ser evidenciada em estudos realizados por (BARBER *et al.*, 2009) em Cape Cod nos Estados Unidos, local que recebeu despejos de efluentes tratados durante 60 anos (entre 1936 e 1995), resultando na formação de uma pluma de contaminação no aquífero: dos 212 contaminantes da estação de tratamentos indicados, apenas 50% foram detectados, entre eles o SMX e o hormônio sexual feminino estradiol. Os resultados indicaram grande área de ocorrência do SMX e pouca biodegradabilidade ao longo dos anos, indicando ser baixo o consumo do SMX nas condições ambientais encontradas em águas subterrâneas.

3.6 Métodos de remoção do sulfametoxazol

O crescimento do consumo de antibióticos e seus impactos ambientais expostos acima torna evidente a necessidade de estudo de métodos eficazes para sua remoção, que levem em consideração os produtos de degradação formados (metabólitos), visto que podem apresentar efeitos tóxicos mais potentes aos compostos originais.

Os métodos convencionais de tratamento de esgoto e de água não são eficientes para remoção de poluentes emergentes com alta estabilidade diante da

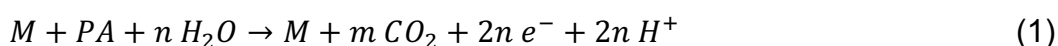
degradação biológica. Vários métodos alternativos como processos oxidativos avançados incluindo ozonização, processo foto-fenton e foto catálise vêm sendo estudados para a degradação de SMX em meio aquoso (HUSSAIN *et al.*, 2015). (GÓMEZ-RAMOS *et al.*, 2011) estudaram a degradação do sulfametoxazol por meio da ozonização. Segundo estes autores, os testes evidenciaram duas rotas de degradação, uma por ataque molecular do ozônio e a outra por ataque do radical hidroxila, levando a formação de seis subprodutos identificados por meio da cromatografia líquida em conjunto com a espectrometria de massas, como por exemplo Anilina sulfonada, aminofenol e difenol. Entretanto, estes subprodutos da degradação apresentaram toxicidade em testes com os microorganismos *Daphnia magna* e *Pseudokirchneriella*.

Um método de degradação de compostos orgânicos que apresenta várias vantagens relativamente aos demais métodos alternativos é a oxidação eletroquímica ou eletrooxidação. (ANGLADA; URTIAGA; ORTIZ, 2009), no qual esses compostos não biodegradáveis podem ser mineralizados em uma célula eletroquímica. A eletrooxidação tem se mostrado uma técnica versátil e de fácil aplicabilidade para a remoção de compostos tóxicos e persistentes, além de apresentar vantagens como a compactidade, fácil automação, dispensa de adição de produtos químicos.

Processos de eletrooxidação podem ser classificados como diretos e indiretos (PANIZZA; CERISOLA, 2004). As características destas duas modalidades são discutidas a seguir.

3.6.1 Eletrooxidação direta

A eletrooxidação direta (EOD) ocorre quando o poluente se difunde do meio aquoso até a superfície do ânodo, onde ocorre o processo de transferência de carga (elétrons) diretamente do poluente alvo para o ânodo (PANIZZA; CERISOLA, 2009), processo global pode ser descrito de forma genérica conforme a Equação (1):



Onde M é o ânodo, normalmente um metal e PA é o poluente alvo e 2n é o número de elétrons, por molécula, necessários para a mineralização do poluente alvo. Como os poluentes alvos são normalmente moléculas complexas, a mineralização não ocorre em uma única etapa, mas através de uma sequência de etapas envolvendo uma série de intermediários e subprodutos gradualmente mais oxidados, conforme a

Figura 5. Se os intermediários não ficam adsorvidos na superfície do ânodo, difundem irreversivelmente para o seio da solução, dando origem aos subprodutos da eletrooxidação. Nesse caso, o número de elétrons transferido é menor do que $2n$ e a eficiência de eletrooxidação pode ser definida pela razão entre as cargas transferida e a necessária para mineralização do PA.

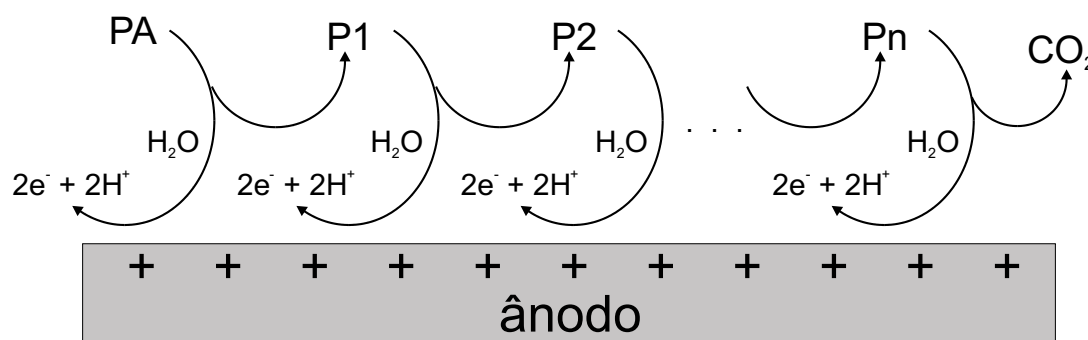


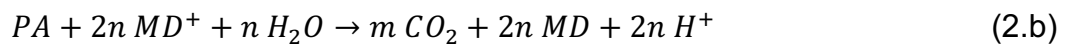
Figura 5 - Rota sequencial de mineralização via eletrooxidação direta (PANIZZA; CERISOLA, 2009)

Nem sempre é necessário que a degradação do PA ocorra até a mineralização, bastando que os subprodutos formados na eletrooxidação incompleta não apresentem toxicidade ou outra atividade biológica nociva. A eficiência da eletrooxidação depende fortemente do material do ânodo, que define sua atividade catalítica, sua capacidade de adsorver os intermediários formados, da capacidade de difusão do poluente e dos intermediários que se desorvem do ânodo. Os materiais anódicos com características mais adequadas para a EOD são os metais nobres pertencentes ao grupo da platina, o que é uma desvantagem devido a seus elevados custos. Outro fator negativo da EOD é a possibilidade de algum intermediário formar um filmes polimérico (ANDREESCU; ANDREESCU; SADIK, 2003)) que bloqueia a superfície do ânodo, inutilizando-o como eletrodo.

Como aspectos positivos, a EOD não produz nenhuma outra substância tóxica ou quimicamente agressiva durante o tratamento, sendo mais adequado para sistemas de tratamento de águas potáveis, nos quais o custo dos materiais do ânodo é fator de menor relevância quando ponderado com a garantia de um produto adequado ao pronto consumo.

3.6.2 Eletrooxidação indireta

A eletrooxidação indireta (EOI) ocorre quando não há transferência de carga diretamente entre o poluente e o ânodo. A oxidação do poluente alvo é mediada por uma ou várias espécies (mediadores, MD) que são oxidadas no ânodo. A forma oxidada dos mediadores (MD^+) possuem alta reatividade, sendo na maioria das vezes espécies radicais, e alto potencial para oxidação do poluente alvo. Por este motivo, esta modalidade é chamada de eletrooxidação mediada (PANIZZA; CERISOLA, 2004). O processo global pode ser descrito de forma genérica conforme a Equação (2a e 2b):



Nessa modalidade também, a mineralização não ocorre em uma única etapa, mas através de uma sequência de etapas envolvendo uma série de intermediários e subprodutos gradualmente mais oxidados, conforme a figura 6. Analogamente também, a degradação pode ocorrer de forma incompleta, gerando subprodutos.

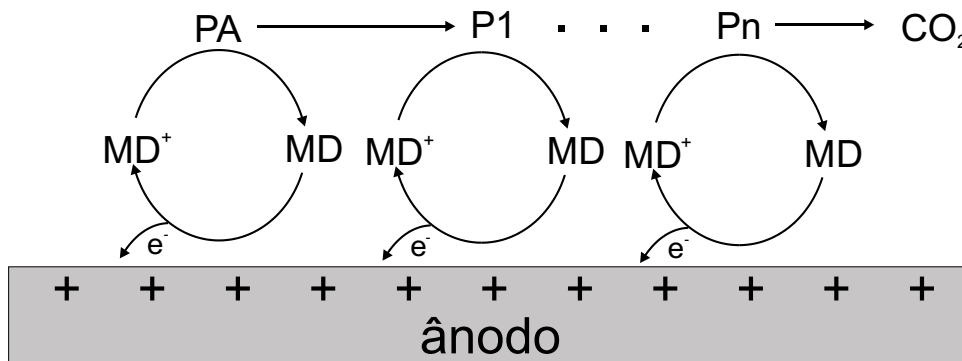


Figura 6 Rota sequencial de mineralização via eletrooxidação indireta (PANIZZA; CERISOLA, 2009)

Na eletrooxidação indireta não há necessidade da adsorção do poluente alvo ou de intermediários, que não participam diretamente da reação eletródica (PANIZZA; CEROSOLA, 2009). Isto permite a utilização de materiais anódicos de baixo custo e minimiza, ou mesmo elimina, a polimerização de intermediários que age como fator inibidor do processo. Por outro lado, a forma oxidada do mediador é geralmente um agente oxidante altamente reativo e quimicamente agressivo, que reage indiscriminadamente com quaisquer outras espécies oxidáveis presentes no meio, de forma que não há absolutamente seletividade ao poluente alvo.

Devido à baixa seletividade, a eficiência do processo pode ser inferior a 100% mesmo no caso de mineralização, pois parte do mediador oxidado produzido (consumo de corrente) pode ter participado de reações de oxidação de outros compostos presentes no meio. A eficiência do processo depende das velocidades das reações entre os mediadores e o poluente e seus subprodutos (intermediários), que devem elevadas o suficiente para que essas reações ocorram de forma preferencial em relação às possíveis reações secundárias presentes no meio. Além disso, o potencial de produção de compostos intermediários deve estar longe do potencial para a reação de desprendimento de oxigênio – RDO – (PANIZZA; CERISOLA, 2009). Este último quesito está relacionado com a carga transferida para a ocorrência da reação anódica:



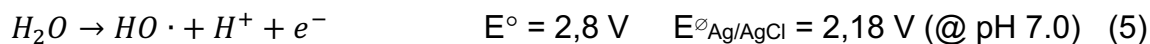
A RDO é uma reação anódica parasita no contexto da EOI, pois consome energia elétrica em sua ocorrência e produz O_2 , uma espécie relativamente inerte para oxidação de poluentes. Por esse motivo, os materiais comumente utilizados no ânodo na EOI são escolhidos de forma a apresentarem alto sobrepotencial para a RDO, em particular se destacam o diamante dopado com boro (BDD) e os eletrodos dimensionalmente estáveis (DSA). O DSA é um eletrodo composto de óxido misto de titânio (Ti) e rutênio (Ru) em proporções variáveis ($Ru_xTi_yO_2$), dependendo da aplicação. Este material foi desenvolvido primariamente visando aplicação na indústria cloro-soda, onde a RDO deve ser minimizada para que a reação anódica preferencial seja a reação de desprendimento de cloro – RDC – segundo:



Este material é especialmente interessante no presente estudo pois, o cloro formado é um forte agente oxidante para os poluentes orgânicos e o íon cloreto está sempre presente nos meios naturais e efluentes (HUSSAIN *et al.*, 2015). Neste trabalho, os autores utilizaram um sistema de degradação do SMX por EOI utilizando um reator de fluxo com configuração filtro-prensa e concluíram que o cloreto é o mediador predominante no processo. Entretanto, estes autores utilizaram uma faixa de concentração bastante elevada de cloreto (entre 20 e 100 mM), muito acima do valor típico da concentração de cloreto em efluentes de esgoto (4,3 mM) (Rossi, 2017).

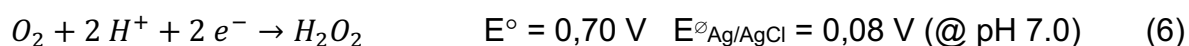
Quanto aos mediadores comuns na EOI, na presença de íons cloreto, temos a formação do cloro conforme a Equação (4), que ao ser produzido na superfície do

eletrodo pode ser difundir até o seio da solução, fazendo com que a reação de oxidação do PA se estenda até o seio da solução, a longas distâncias do eletrodo gerador. Outra espécie formada no ânodo importante na EOI é o radical hidroxila:

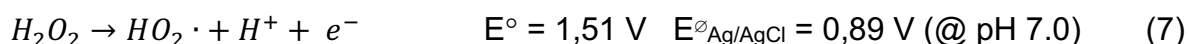


Por ser um radical, esta espécie é altamente reativa e possui curto tempo de vida em solução. Isso restringe sua atuação às regiões mais próximas do ânodo onde é gerado, pois é consumido muito rápido nas reações sem que haja tempo para se difundir além da região interfacial o seio.

Nos sistemas de tratamento por EOI, normalmente o cátodo e o ânodo ficam no mesmo compartimento e bastante próximos um ao outro para minimização da resistência da solução (queda ôhmica). Nessa configuração pode haver a participação de espécies geradas no cátodo como mediadores. Sempre há produção de O_2 no ânodo, mesmo que minimizada pela escolha adequada do material do ânodo, que ao chegar no cátodo é reduzido, formando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) segundo:



O peróxido formado pode agir como oxidante e contribuir com a EOI como mediador. Sua capacidade oxidativa pode ser potencializada ao ser subsequentemente oxidado ao atingir o ânodo pela formação de peróxido radical:



(WU *et al.*, 2012) identificaram este conjunto de etapas das equações (3), (6) e (7) como rota predominante na EOI da tetraciclina em um sistema de EOI com o ânodo e cátodo em mesmo compartimento. Nesse aspecto, seria interessante investigar comparativamente a eletrooxidação do SMX utilizando tanto um sistema de um compartimento único para o ânodo e cátodo como um sistema com compartimentos distintos para estimar a influência desta rota de EOI via formação de peróxido

4. Materiais e Métodos

Os estudos da degradação do SMX por EOI foram realizados utilizando uma célula unitária de 2 compartimentos para o ânodo e o cátodo separados por uma membrana condutora de ânions, e também uma célula unitária de apenas um compartimento. Como parâmetros de controle, foram variados o tempo de tratamento e a densidade de corrente aplicada ao sistema, de forma a manter a densidade de

carga transferida constante em todos os experimentos. As amostras para análise da degradação do SMX por EOI foram coletadas em intervalos de tempo regulares durante o tratamento. Nos experimentos com a célula de dois compartimentos, foram coletadas amostras de ambos os compartimentos, sendo o compartimento do ânodo amostrada com maior frequência. A quantidade de SMX degradada foi analisada por espectroscopia no UV-Vis, e o grau de degradação monitorada por análise de demanda química de oxigênio (DQO). Os detalhes dos equipamentos, métodos e sistema de tratamento são descritos nos tópicos seguintes.

4.1 Efluente sintético

O meio eletrolítico utilizados nos experimentos consistiu de um efluente sintético com composição sugerida por Rossi (2017), como meio que mimetiza as características eletrolíticas típicas do esgoto urbano. A composição do esgoto é mostrada na Tabela 1, bem como sua condutividade teor de cloreto, propriedades relevantes no tratamento eletroquímico.

Tabela 1 – Composição química do esgoto sintético

Componente	Concentração (mM)
Cloreto de Sódio (NaCl)	4,30
Cloreto de Cálcio Dihidratado (CaCl₂.2H₂O)	0,0306
Sulfato de Potássio (K₂SO₄)	10,0
Cloreto de Magnésio hexahidratado (MgCl₂ * 6 H₂O)	0,0930
Condutividade 3,7 mS/cm	
Cloreto total 4,55 mM	

Fonte: Adaptado Rossi (2017),

O esgoto sintético (ES) foi preparado a partir dos sais com grau de pureza P.A. dissolvidos em água proveniente do sistema de purificação por osmose reversa (água pura grau II). As soluções de trabalho foram feitas pela adição de SMX com grau de pureza P.A. na concentração de 0,4 mM (104 mg/L) ao esgoto sintético.

Nos experimentos com a célula eletrolítica de 2 compartimentos foi necessário modificar a solução de trabalho pela adição de um tampão fosfato (PBS) na concentração de 0,2 M para manter o pH constante ($\approx 7,0$) durante o tratamento

4.2 Eletrodos

O ânodo consistiu em um ânodo dimensionalmente estável (DSA), na forma de uma placa com dimensões de 3,7 cm x 6,0 cm (área geométrica 22,8 cm²) revestida de Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂. O ânodo foi montado sobre uma placa de acrílico como suporte para fixação nas células eletroquímicas. Antes de cada experimento, o ânodo foi lavado com acetona (grau PA), seguida de álcool etílico (grau PA) e então enxaguado copiosamente com água pura (osmose reversa)

O cátodo consistiu em uma placa de titânio poroso com as mesmas dimensões do ânodo, igualmente adaptado a um suporte acrílico, e submetido aos mesmos procedimentos de limpeza antes de cada experimento. O ânodo e o cátodo utilizados são mostrados na Figura 7.

Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl), ao qual todos os potenciais dos eletrodos são referidos.

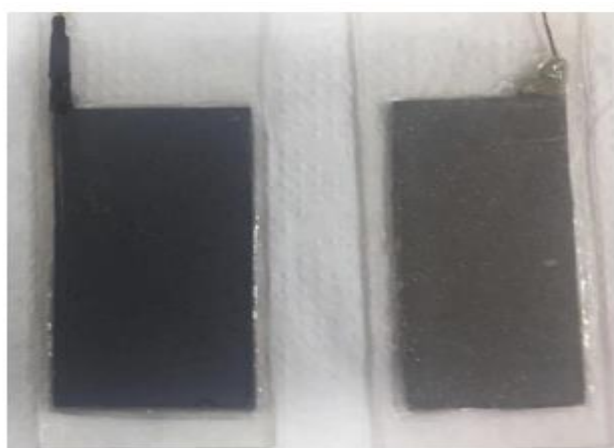


Figura 7 - Eletrodos utilizados na EOI: ânodo (A) (esquerda) e cátodo (B) (direita).

4.3 Célula eletrolítica

Duas configurações de células foram utilizadas para o experimento. A célula de dois compartimentos foi construída em acrílico e polietileno (Figura 8) com os compartimentos separados por uma membrana trocadora de ânions (AEM – “*anion exchange membrane*”) inserida em uma janela de dimensões de 4 cm x 7 cm (área geométrica e 28cm²). A célula possui capacidade total de volume de 310mL, sendo 150 mL no compartimento do ânodo. A diferença de volumes dos dois compartimentos ocorreu pela necessidade de nivelamento das soluções nos compartimentos. A célula pronta para um experimento é mostrada na Figura 8.a.

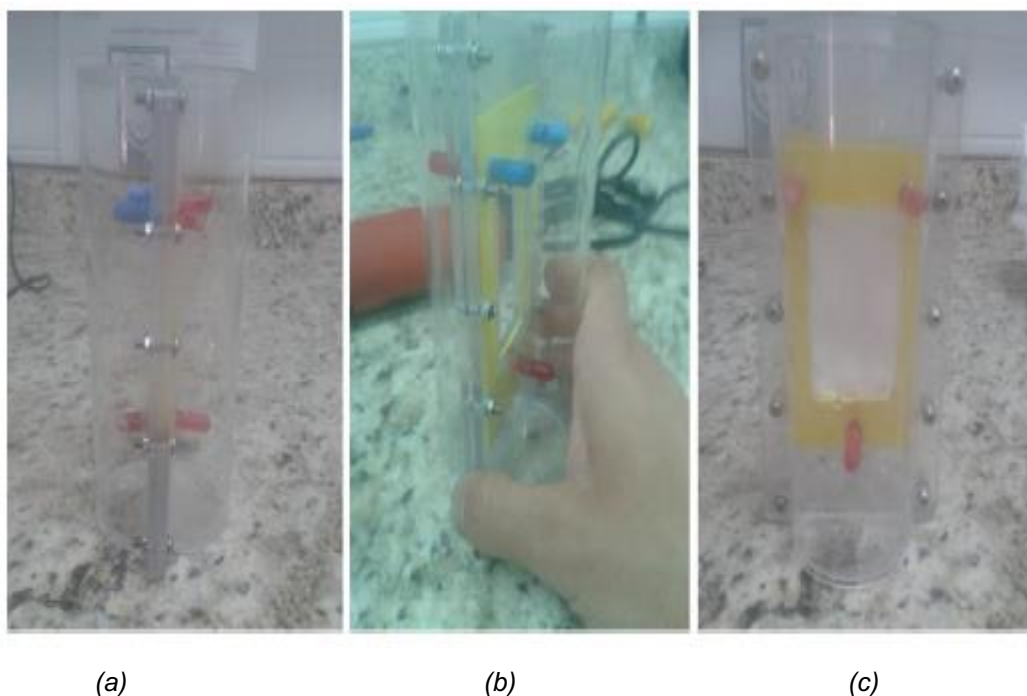


Figura 8 - Célula eletroquímica de 2 compartimentos. Na foto da direita pode ser vista a membrana trocadora de ânions já acoplada ao sistema. A) Visão dois compartimentos; B) Visão de um único compartimento; C) Visão da membrana.

A membrana trocadora de ânions (AEM – “*anion exchange membrane*”) utilizada foi uma AMI 7001 (Membranes International, Inc.) composta de uma matriz de copolímero de polistireno e divinilbenzeno funcionalizado com íon amônio quaternário (cátion da fase imóvel), com espessura de 0,45 mm, resistência elétrica menor que 40 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, capacidade de suportar densidades de corrente superiores a 500 A/m^2 ($> 50 \text{ mA/cm}^2$) e faixa de trabalho de pH entre 1 e 10. No início, a membrana foi condicionada e subsequentemente armazenada em solução 5% NaCl para manter

o cloreto como ânion móvel. No decorrer dos experimentos, foi utilizada a solução de esgoto sintético como meio de armazenamento.

A célula de um compartimento foi construída em corpo de vidro, com desenho similar ao da célula de dois compartimentos sem a adaptação da membrana, com volume de trabalho de 240 mL, conforme mostra a Figura 9.b.

Em ambas as células, as superfícies dos eletrodos ficavam aproximadamente 1,2 cm espaçadas entre si após a montagem. A parte superior foi destinada à coleta das amostras por meio de seringas de 3 mL e também para o posicionamento do eletrodo de referência. O voltímetro mostrado na Figura 9 b foi utilizado para medições do potencial do eletrodo DSA ao longo do tempo de experimento. O potencial total foi monitorado pelo computador.

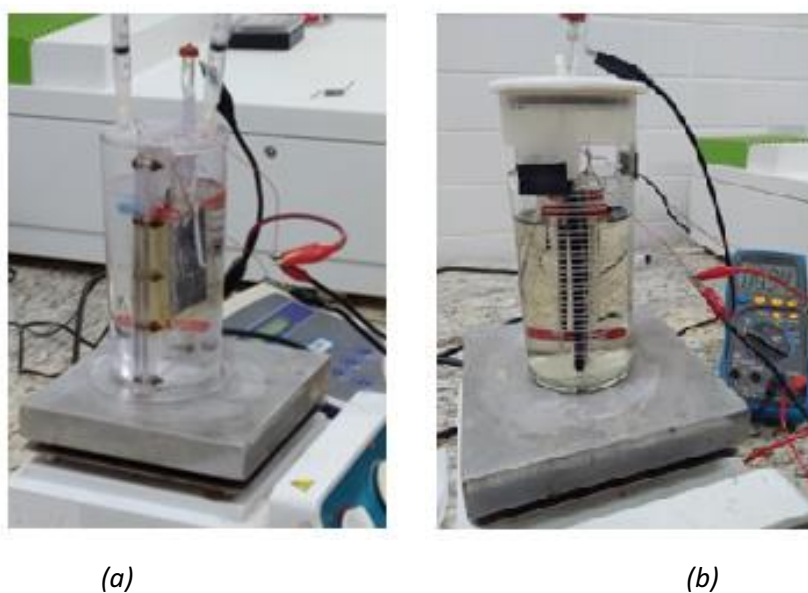


Figura 9 – a) Reatores com membrana (b) Reatores sem membrana. Montados e prontos para operação.

4.4 Análise da degradação do SMX

Durante o tratamento eletroquímico foram coletadas amostras de 2,2 mL em intervalos regulares de tempo de 1/6 do tempo total do tratamento. Ao todo foram 4 tempos diferentes 1800s, 2304s, 2880s e 5760s. As amostras foram diluídas para 4,4 mL para realizar as análises de UV-Vis e DQO (em duplicata) de forma a não alterar grandemente o volume de efluente em tratamento. Desta forma, o volume final do

tratamento foi reduzido de no máximo 7,3 % pelo processo de coleta das amostras, na pior das condições (célula de dois compartimentos).

As análises de UV-Vis foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Lambda 25 (Perkin-Elmer), com os espectros registrados no intervalo de comprimentos de onda entre 700 e 200 nm. Os ensaios de DQO serão feitos de acordo com o método 5220 D (APHA Standard Methods), com a detecção do dicromato residual pelo método titulométrico com sulfato ferroso amoniacal (SFA) como titulante e indicador ferroína.

4.5 Experimentos eletroquímicos

4.5.1 Caracterização dos Eletrodos

A análise das respostas eletroquímicas do ânodo e do cátodo na solução de trabalho foi feita por voltametria cíclica, que consiste na varredura linear cíclica do potencial do eletrodo investigado, e registro da corrente elétrica resultante (MARKEN; NEUDECK; BOND, 2010). O potencial do eletrodo é variado no tempo com taxa constante, chamada de velocidade de varredura. Dessa forma, obtém-se a informação sobre os tipos de processos eletroquímicos ocorrentes no eletrodo em cada faixa de potencial no meio de interesse (solução eletrolítica). Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados utilizando-se um potenciostato/galvanostato modelo 173 (EG&G Princeton Applied Research) acoplado a um gerador de potencial modelo 175 (EG&G Princeton Applied Research).

4.5.2 Eletrooxidação do SMX

Os experimentos de degradação do SMX foram realizados sob condições variáveis conforme esquematizado na Tabela 2. O controle da densidade de corrente foi feito utilizando uma fonte d.c. modelo 6632A (Hewlett Packard). Nesses experimentos, foram registrados a voltagem da célula (diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo) e o potencial do ânodo relativo ao eletrodo de referência (Ag/AgCl). Não Foi realizado nenhum tratamento estatístico dos dados adquiridos ao longo dos experimentos, além de que foram realizadas várias repetições deles e inseridos na

tabela aqueles em que apresentaram melhores resultados, não sendo, portanto, calculada a média aritmética dos resultados de todos os experimentos.

Tabela 2 - Condições experimentais do tratamento eletroquímico

Célula de 1 compartimento			Célula de 2 compartimentos (membrana)		
ES + SMX 0,4 mM Volume tratado 240 mL			ES + PBS + SMX 0,4 mM Volume tratado 150 mL/compartimento		
i / mAcm^{-2}	t / s	$Q_t / \text{C/L}^*$	i / mAcm^{-2}	t / s	$Q_t / \text{C/L}^*$
20	5760	10994			
40	2880	10994	40	1800	10994
50	2304	10994			

* carga total por volume tratado $Q_t = \frac{i \times A \times t}{V}$ (coulombs/Litro)

4.5.3 Viabilidade econômica do tratamento

O cálculo de viabilidade econômica do tratamento de remoção do SMX foi baseado nos valores sugeridos pela resolução homologatória de serviço público de irrigação nº 2.797 de 17/11/2021 e pela SANEPAR, que para a especificidade desse tratamento é utilizado o valor de $1,5 \text{ kWhm}^{-3}$. Para os cálculos de custos foram utilizadas duas unidades de medidas. A primeira é encontrada por meio da equação (8) com $\frac{\text{R\$}}{\text{m}^3}$ como unidade de medida.

$$\text{custo}_1 = \frac{ddp \cdot I \cdot t}{v_t} * 0,50348 \quad (8)$$

Onde ddp é a diferença de potencial do reator, i é a corrente total, t o tempo do tratamento, v_t é o volume tratado e $0,50348$ é a tarifa de energia elétrica conforme resolução nº 2.797

Posteriormente, foi calculado o valor do custo em $\text{R\$g}^{-1}$ para melhor visualização da viabilidade econômica do tratamento, usada a seguinte equação, onde tx é a taxa de remoção em g/m^3 .

$$\text{custo} \left(\frac{\text{R\$}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{custo}_1}{tx} \quad (9)$$

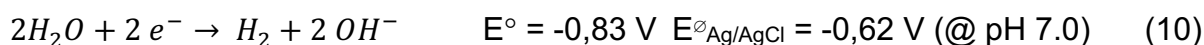
5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização do reator eletroquímico e dos processos eletródicos

Foram feitos diversos experimentos para caracterizar o comportamento de cada eletrodo no meio eletrolítico em questão, a condutividade e estabilidade da membrana trocadora de ânions, identificar os possíveis mediadores de eletrooxidação formados em função dos potenciais aplicados aos eletrodos.

As Figuras 10.a e 10.b mostram os voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV/s em solução NaCl 5% para o eletrodo DSA (ânodo) e de titânio (cátodo), respectivamente. Esses voltamogramas foram obtidos na célula de dois compartimentos separados AEM com a finalidade de verificar a condutividade da membrana. Por esse motivo foi utilizada a solução de condicionamento da membrana (NaCl 5% \approx 0,86 M), com alta condutividade elétrica. Nesse meio, qualquer anomalia observada no voltamograma associada à queda ôhmica (na resistência do eletrólito) poderia ser atribuída seguramente à problemas de condutividade da membrana. Os perfis voltamétricos da Figura 10 não mostram absolutamente nenhum comportamento típico de resistividade por queda ôhmica (Bard e Faulkner, 2001), para densidades de corrente até 20 mA/cm². Isso mostra que a membrana presente na célula de 2 compartimentos consegue conduzir bem a troca de íons, visto a passagem de corrente na solução em questão.

O comportamento anódico (potenciais mais positivos) do eletrodo DSA mostra apenas processos capacitivos no intervalo de -0,6 até 1,2 V. Correntes associadas aos processos faradáicos são observadas com valores apreciáveis a partir de 1,2V, indicando a ocorrência da RDO (Eq.3) e RDC (Eq.4) (HUSSAIN *et al.*, 2015). O comportamento catódico (potenciais mais negativos) do eletrodo de Ti mostra a ocorrência de correntes catódicas abaixo de - 0,3 V. Nessa região ocorrem predominantemente processos pseudo-capacitivos complexos de redução do filme superficial de óxido/hidróxido de Ti (De Pauli et al, 1983). Esses processos são relativamente reversíveis e os processos inversos de oxidação do filme superficial resulta no perfil de corrente positiva na varredura inversa, que apresenta um pico de corrente. Para potenciais mais negativos, abaixo de -0,75 V, a corrente catódica devido à reação de desprendimento de H₂ (RDH):



começa a ser perceptível, superposta aos processos pseudo-capacitivos. A superposição dos processos dificulta a identificação precisa do potencial onde a RDH começa.

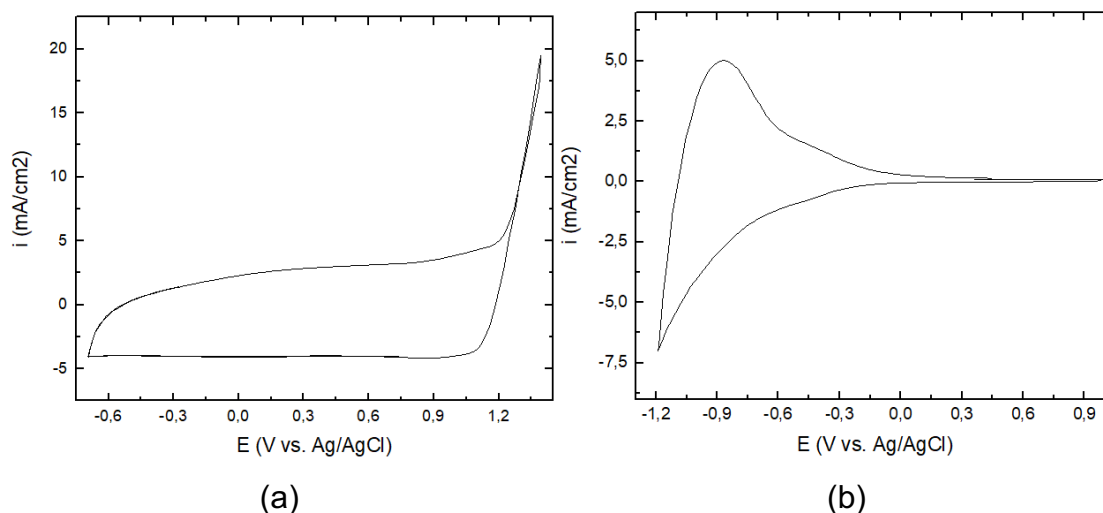


Figura 10 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) DSA e (b) Ti em solução de NaCl 5%. Velocidade de varredura 50 mV/s.

As Figuras 11.a e 11.b mostram os voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV/s em meio esgoto sintético (ES) para o eletrodo DSA e de titânio, respectivamente. Os voltamogramas em solução NaCl são também mostrados como referência. Os perfis voltamétricos mostram claramente as distorções devido à grande queda ôhmica, bastante evidentes pela inclinação do perfil de corrente nas regiões próximas dos potenciais limites inferior e superior (onde há reversão da varredura). Essa queda ôhmica ocorre principalmente na solução devido à baixa condutividade elétrica do ES, e não na membrana como discutido anteriormente. Entretanto, os experimentos com o DSA, que envolvem maiores valores de corrente, mostraram uma grande instabilidade desse eletrodo no meio: a janela de potencial onde os processos faradáicos ocorrem varia continuamente a cada ciclo. O deslocamento da janela de potencial pode chegar a quase 1,0 V entre o início dos experimentos e após vários ciclos, no final dos experimentos. No caso do eletrodo de Ti, com menores correntes, esse efeito não é tão perceptível a cada ciclo sucessivo, porém o deslocamento de potencial fica evidente na Figura 11.b, comparando com a solução de NaCl.

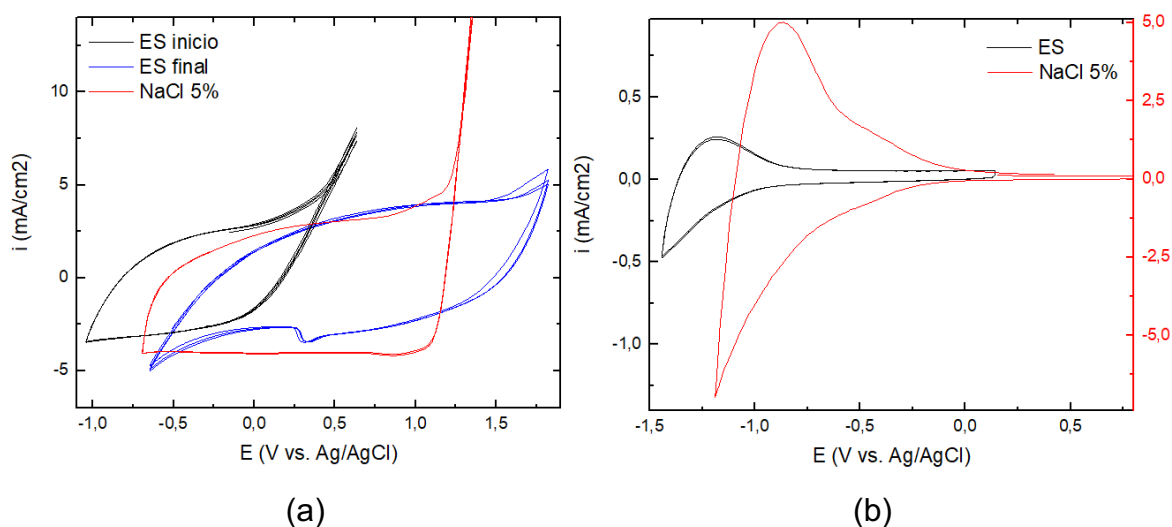


Figura 11 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) DSA e (b) Ti em meio esgoto sintético. Os voltamogramas obtidos em NaCl 5% são reproduzidos para fins de comparação. Velocidade de varredura 50 mV/s.

A presença de queda ôhmica por si só não pode explicar o deslocamento de potencial nesses valores observados. A maior parte do deslocamento de potencial se deve à grande variação de pH durante a voltametria cíclica. No caso do DSA, com a baixa concentração de cloreto relativa ao caso da solução NaCl 5%, o processo anódico nos potenciais mais altos é predominante a RDO, que produz íons H^+ no compartimento do ânodo pela Eq.3, abaixando significativamente o pH.

O inverso ocorre no compartimento do cátodo, com a produção de OH^- na RDH. Em pH neutro, pequenas quantidades produzidas nos processos faradáicos podem causar grandes variações de pH, que por sua vez alteram o potencial medido em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl. Na célula de um compartimento, esse

efeito seria minimizado pela neutralização entre as espécies H^+ e OH^- formadas nos eletrodos aos serem transportadas para o seio do eletrólito por convecção-difusão. Na célula de dois compartimentos, a neutralização também poderia ocorrer ao ser estabelecida uma diferença de pH (ΔpH) entre os compartimentos suficiente para haver a troca de íons Cl^- por OH^- como portador de carga majoritário na AEM. O deslocamento de potencial observado nos voltamogramas da Figura 11 indicam que a AEM utilizada não permite a troca de Cl^- por OH^- como portador de carga majoritário rápido o suficiente para que o estado estacionário de neutralização seja estabelecido com ΔpH pequena para as densidades de corrente pretendidas.

Esse fato foi verificado pelo acompanhamento do pH nos dois compartimentos do eletrolisador utilizando ES como eletrólito durante a operação a 20 mA/cm^2 . O resultado é mostrado na Figura 12.a. No início desse experimento, o limite de 20V da fonte foi atingindo com uma corrente inicial de 250mA (11 mA/cm^2) devido à grande queda ôhmica na solução. Com o aumento da condutividade da solução pela produção de íons H^+ (ânodo) e OH^- (cátodo), a corrente foi aumentando gradualmente até atingir o valor programado de 456 mA (20 mA/cm^2) após aproximadamente 6 minutos. A variação do pH nos compartimentos foi mais abrupta do que antecipado e na primeira medida dos pHs aos 10 minutos do experimento os valores já haviam chegado abaixo de 2 no compartimento do ânodo e próximo de 12 no compartimento do cátodo. Ou seja, as concentrações de íons H^+ e OH^- aumentaram para 0,01 M nos

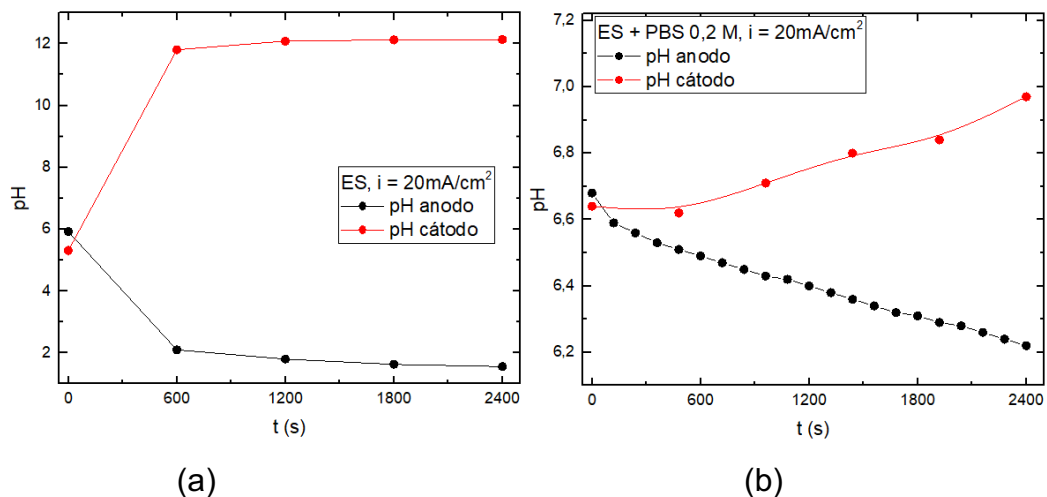


Figura 12 - Variação do pH nos compartimentos do ânodo e do cátodo no eletrolisador com AEM operando com $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ em meio (a) ES e (b) ES + PBS 0,2 M.

respectivos compartimentos. As medidas sucessivas de pH não mostraram grandes variações pois as concentrações de íons H^+ e OH^- já estavam elevadas o suficiente para não serem grandemente perturbadas (relativamente) pela taxa constante de produção dessas espécies nos compartimentos. Nos primeiros 10 minutos, estima-se que a carga através do eletrolisador foi de aproximadamente 1340 C/L, equivalente à produção de 0,015 M de íons univalentes pela lei de Faraday

$$[i] = \frac{q}{96500} \quad (11)$$

. Onde $[i]$ representa a concentração molar, q a densidade de carga em C/L e 96500 C/mol a constante de Faraday.

Isso indica que a membrana é capaz de trocar os ânions OH^- , pois aproximadamente 33% dos íons produzidos foram neutralizados. Entretanto, isso ocorre para uma diferença de pH em torno de 10, com o pH do cátodo acima do limite suportado pela membrana. De fato, após 40 minutos o experimento foi interrompido devido à degradação da membrana que ficou visível pela sua alteração da cor de branco para roxo escuro, que teve que ser substituída. Admitindo essa capacidade de troca da membrana, estima-se que o pH já deveria ter variado em mais de 3 unidades em cada compartimento após apenas os primeiros 30 s de passagem da corrente, de modo análogo à variação abrupta de pH nas curvas de titulação ácido-base.

Os experimentos com a célula de dois compartimentos tiveram que ser realizados com a adição de um tampão fosfato (PBS) de pH na vizinhança de 7,0. A concentração do tampão foi inicialmente estimada pela carga total prevista para os experimentos que correspondem à 10994 C/L, equivalente à produção de 0,11 M de íons univalentes, indicando a necessidade de um tampão com concentração mínima de 0,2 M. A variação do pH nos compartimentos do cátodo e ânodo utilizando um PBS 0,2 M é mostrada na Fig. 12.b. Com densidade de corrente de 20 mA/cm² o pH é sustentável, com variação até 0,4 unidades de pH para tempos até 2400 s (equivalentes a 7300 C/L ou 0,075 M de íons univalentes). Entretanto, a capacidade do tampão já estava próxima de ser atingida para essa carga de tratamento, situação na qual o pH variaria abrupta e rapidamente como na ausência do tampão. Por fim, optou-se em utilizar o PBS na concentração de 0,5 M nos experimentos com a célula de 2 compartimentos, para garantir que a capacidade do tampão não fosse ultrapassada.

A utilização do PBS altera grandemente a condutividade da solução, de forma que os dados de voltagem da célula não refletem a queda ôhmica do ES não tamponado, não sendo representativo da situação real de tratamento. Entretanto, a presença do PBS não interfere nos processos eletródicos, pois os íons hidrogenofosfatos são eletroquimicamente inertes. Dessa forma, todas as demais informações sobre o processo de eletrooxidação obtidas na célula de dois compartimentos podem ser aplicadas na célula de um compartimento, que dispensa a utilização do tampão com mínimas modificações.

As Figuras 13.a e 13.b mostram os voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV/s em meio esgoto sintético tamponado na célula de dois compartimentos para o eletrodo DSA e de titânio, respectivamente. Os voltamogramas em solução NaCl 5% são também reproduzidos como referência. Os voltamogramas para o meio ES tamponado mostraram comportamento altamente estável e reprodutível uma vez que os problemas associados à variação local de pH e queda ôhmica foram eliminados. Isso permite a análise segura dos processos anódicos e catódicos ocorrentes no eletrolisador em função do potencial, para as concentrações de íon cloreto típicas do efluente de esgoto.

O voltamograma do Ti em meio ES tamponado (Fig. 13.b) mostrou perfil similar ao observado sem tampão, resultante dos processos já identificados na discussão anterior; porém com os potenciais corretos, inalterados pela variação local de pH.

O voltamograma do DSA em meio ES tamponado ($[Cl^-] = 4.6 \text{ mM}$) mostra uma maior densidade de corrente na região onde não ocorrem processos faradáicos (-0.7 a 0,9 V) relativamente à solução de NaCl ($[Cl^-] = 0.86 \text{ M}$). Isso pode ser explicado pela forte adsorção de cloreto na solução de NaCl, que inibe a ocorrência de processos pseudocapacitivos de adsorção de espécies oxigenadas (OH , O_2) provenientes da água. Esses processos são precursores e participam da RDO (Eq.3).

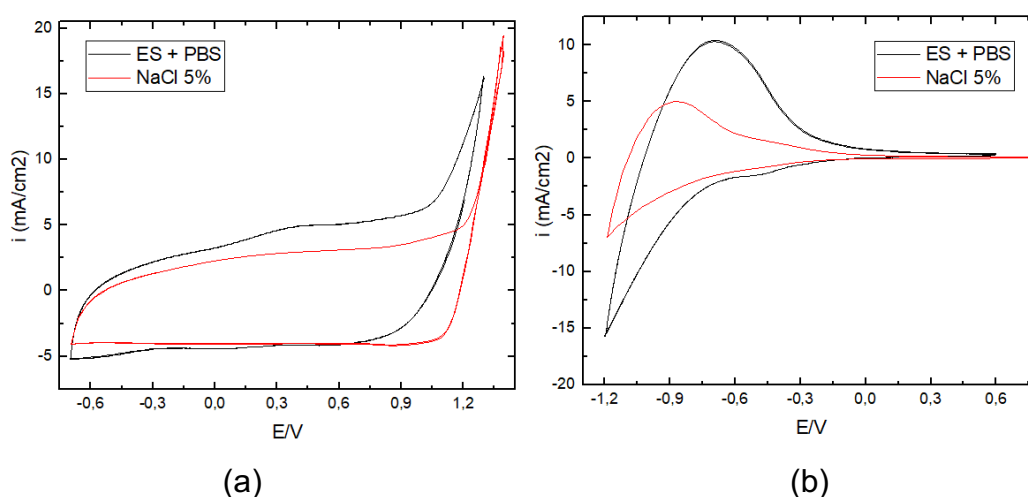


Figura 13 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) DSA e (b) Ti em meio esgoto sintético tamponado. Os voltamogramas obtidos em NaCl 5% são reproduzidos para fins de comparação. Velocidade de varredura 50 mV/s.

Por isso os processos faradáicos ocorrem em potenciais mais baixos em meio ES, sendo principalmente associados à RDO. Em meio NaCl 5%, os processos faradáicos,

principalmente associados à RDC (Eq.4), com produção de cloro, se iniciam apenas acima de 1,2 V. No meio ES, com menor concentração de íons cloreto, a ocorrência em paralelo da RDC (Eq.4) deve ser importante para potenciais superiores a 1,2 V. Em súmula, o experimento de voltametria revela que, em meio ES, a RDO é o processo predominante (ou único) em baixos potenciais e a produção de cloro só deve ocorrer a potenciais muito acima de 1,2 V.

Esse fato é importante no contexto da EOI, pois relaciona o mediador predominante da eletrooxidação ao potencial do ânodo. A Figura 14 mostra os espectros de UV-Vis das soluções base de esgoto sintético tamponado (sem SMX) obtidos na célula de dois compartimentos após diversos tempos de aplicação de densidades de corrente de 20 mA/cm² (Fig. 14.a) e 40 mA/cm² (Fig. 14.b).

A célula de dois compartimentos permite analisar os intermediários formados no ânodo e no cátodo individualmente, sem interferência mútua. Operando com densidade de corrente de 20 mA/cm², o compartimento do ânodo mostra claramente a continua formação de ozônio (O₃) como único mediador da eletrooxidação indireta, pelo aumento progressivo do pico em 260 nm característico de O₃ em solução (Oh et al, 2016; Paprocki et al, 2010). A formação do ozônio pode ocorrer em potenciais

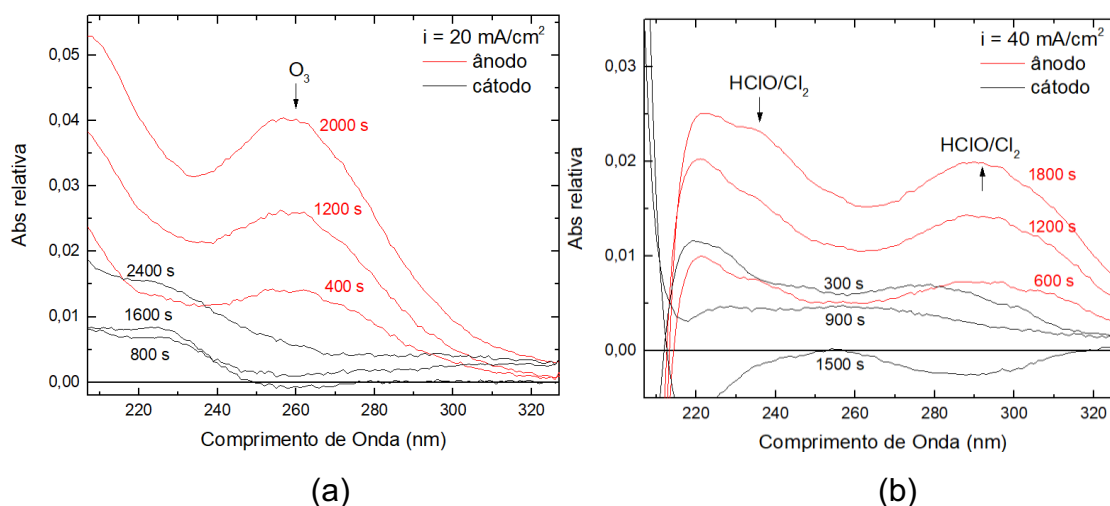
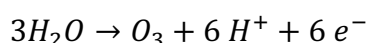


Figura 14 - Espectros de UV-Vis obtidos em diversos tempos para os compartimentos do ânodo e cátodo em meio esgoto sintético tamponado (sem SMX) com densidades de corrente de (a) 20 mA/cm² e (b) 40 mA/cm².

ligeiramente acima do potencial da RDO:



$$E^\circ = 1,51 \text{ V} \quad E_{Ag/AgCl} = 0,89 \text{ V (pH 7,0)} \quad (12)$$

Por outro lado, operando com densidade de corrente de 40 mA/cm², o compartimento do ânodo mostra apenas a formação do cloro Cl₂, que existe em solução na forma das espécies Cl₂ e hipoclorito ClO⁻. Isso é evidente pelo aumento progressivo dos picos em 292 nm e 236 nm, com intensidades relativas típicas do pH 7,0 (Nakagawara et al, 1998; Yin et al, 2018). As intensidades relativas dos 2 picos dependem fortemente do pH, pois o equilíbrio entre as espécies cloro e o hipoclorito depende do pH:



Este equilíbrio é muito rápido de forma que, do ponto de vista prático, os mediadores de eletrooxidação Cl₂ e ClO⁻ não são distinguíveis.

Esses experimentos indicam que no meio esgoto sintético onde a concentração de íons cloreto é de 4,55 mM, para tratamento com densidade de corrente de 20 mA/cm² (e certamente para densidades de correntes inferiores), o potencial no ânodo não é alto o suficiente para produção do mediador Cl₂, havendo apenas a formação do O₃ como subproduto da RDO, em concordância com o observado nos voltamogramas da Fig. 13.a.

Para tratamento com densidade de corrente de 40 mA/cm² (e certamente para densidades de correntes superiores), o potencial no ânodo já é alto o suficiente para produção predominante do mediador Cl₂ pela RDC, conforme a análise dos voltamogramas. Isso pode ser inferido da Figura 15.a, que mostra as diferenças de potencial (voltagem) da célula de dois compartimentos no decorrer do tempo durante os experimentos.

No experimento a 40 mA/cm², o potencial do ânodo iniciou em aproximadamente 1,5 V vs. Ag/AgCl (Fig.15.b, superior), o que é coerente com o resultado da voltametria, aumentando até próximo 1,67 V ao final do experimento. Essa variação é devido à variação do pH (Fig.15.b, inferior) durante o experimento. Ao final, há uma variação de até 2 unidades de pH, o que explica o aumento do potencial numa razão de 60 mV/pH. Isso mostra que a carga total injetada na solução passa ligeiramente da capacidade do tampão, entretanto, a concentração do tampão não foi aumentada pois a variação de pH não chega a comprometer a integridade da membrana.

É interessante observar que, apesar do aumento do potencial do ânodo, a voltagem total célula global diminui durante o experimento, independente da

densidade de corrente. Isso não pode ser explicado pelas variações de pH, que tem efeito oposto. A diminuição da voltagem só pode ser explicada ou por mudanças lentas nos óxidos superficiais do titânio (cátodo) ou por elevação da carga iônica da solução que diminui a queda ôhmica. No caso da célula de dois compartimentos, pode haver ainda a troca dos portadores de carga na membrana, aumentando sua condutividade.

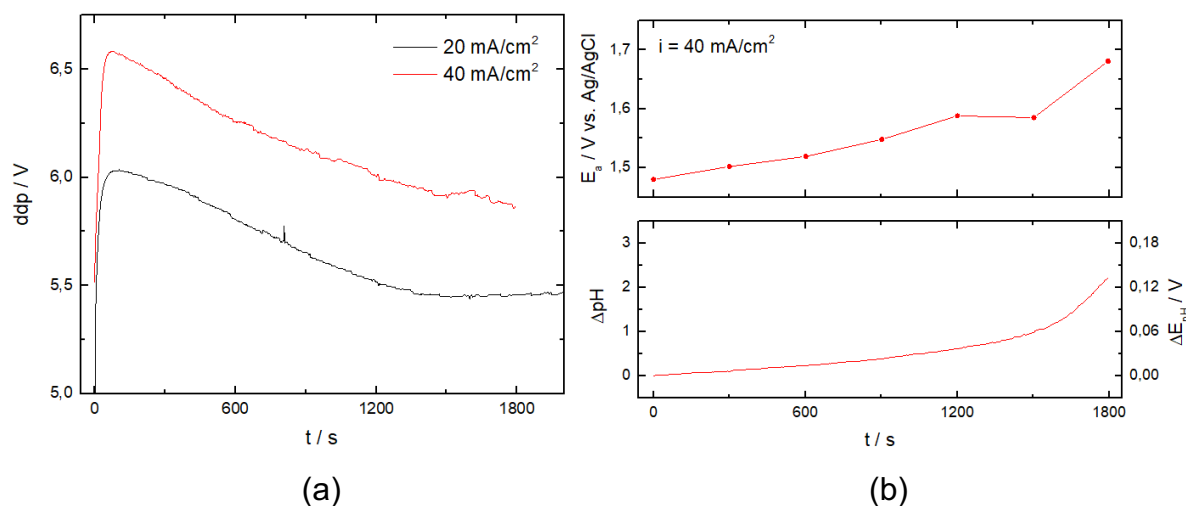


Figura 15 - (a) Variação da diferença de potencial da célula de dois compartimentos em meio esgoto sintético tamponado (sem SMX) com o tempo para as densidades de corrente de 20 e 40 mA/cm². (b) Variação do potencial do ânodo e do pH para a densidade de corrente

Como etapa final da análise do comportamento eletroquímico do sistema, foi investigada a resposta dos eletrodos na presença do SMX. A Figura 16.a mostra os voltamogramas do DSA obtidos em meio ES tamponado na ausência e na presença de SMX (1,0 mM).

A concentração de SMX utilizada foi superior à da solução de trabalho para que qualquer processo eletroquímico com participação do SMX ficasse mais evidente. Os voltamogramas foram obtidos tanto com o meio quiescente como sob convecção forçada com o auxílio de um agitador magnético. A convecção forçada favorece o transporte de espécies eletroativas para a interface e aumenta as densidades de corrente dos processos limitados por difusão devido à baixa concentração no seio do eletrólito, tornando-os mais evidentes. Além disso, o tratamento eletroquímico é realizado sob agitação e os voltamogramas obtidos nessa condição hidrodinâmica são mais representativos dos processos ocorrentes durante o tratamento. A Figura 16.b mostra as regiões catódica (I) e anódica (II) em escala ampliada. A Figura 17 mostra os voltamogramas obtidos nas mesmas situações da Figura 16 para o eletrodo de Ti.

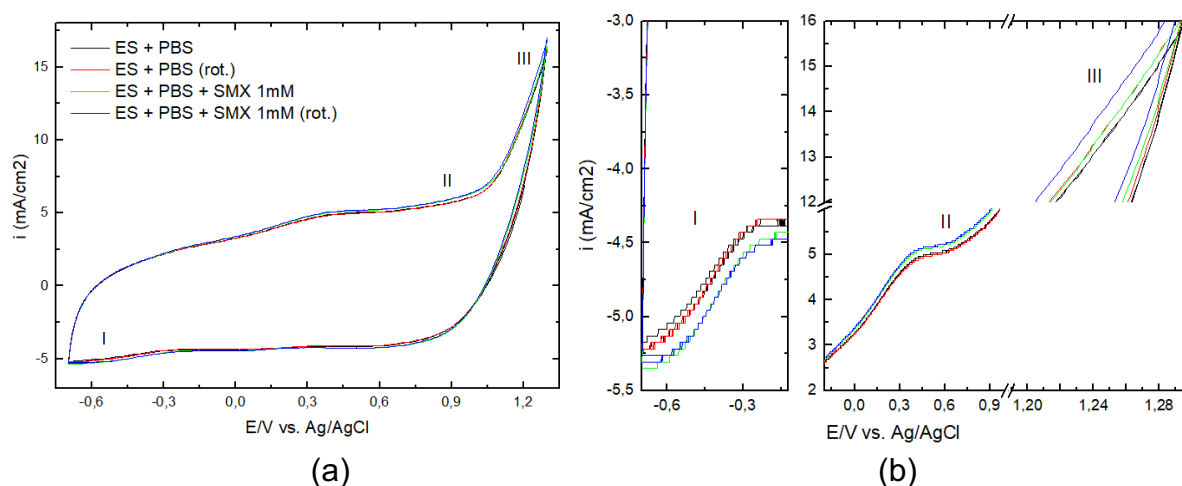


Figura 16 (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo DSA em meio esgoto sintético na presença e na ausência de SMX, tanto em solução quiescente como sob rotação (legenda no gráfico). (b) Ampliações das regiões catódica (I) e anódica (II e III) dos voltamogramas. Velocidade de varredura 50mV/s

O perfil voltamétrico do DSA em meio ES + PBS sob convecção forçada é praticamente indistinguível do perfil obtido na solução quiescente. Um ligeiro aumento de densidade de corrente, quase imperceptível, é observado na região de potenciais próximos a 1,2 V, indicando que a RDC pode ser ligeiramente potencializada pelo favorecimento do transporte de Cl^- ao eletrodo.

A alteração do perfil voltamétrico é mais pronunciada no caso da presença de SMX, mesmo em solução quiescente. A presença do SMX produz um ligeiro aumento nas densidades de corrente na varredura anódica entre 0,0 e 1,0 V, cujos valores são praticamente inalterados pela convecção forçada (região II). O mesmo ocorre na varredura catódica entre -0,3 e -0,6 V (região I)

A insensibilidade dos valores de densidade de corrente à agitação da solução sugere que o SMX participa de processos pseudo-capacitivos de adsorção/dessorção sobre o DSA nestas regiões de potencial. Esses processos são limitados a um máximo de recobrimento superficial e assim não perturbam significativamente o perfil de concentração do SMX. A ocorrência de processos de adsorção/dessorção já foi observada no caso de DSA na presença de SMX (Hussain et al, 2015) e corantes industriais (Malpass et al, 2007).

Na região de potenciais elevados onde as RDO/RDC ocorrem, acima de 1,1 V (região III), a presença do SMX produz maiores densidades de corrente cujos valores aumentam sob convecção forçada. Esse fato indica que o SMX participa de processos No caso do eletrodo de Ti, o perfil voltamétrico em meio ES + PBS sob convecção

forçada é exatamente igual ao perfil obtido na solução quiescente, como pode ser visto na figura 17.

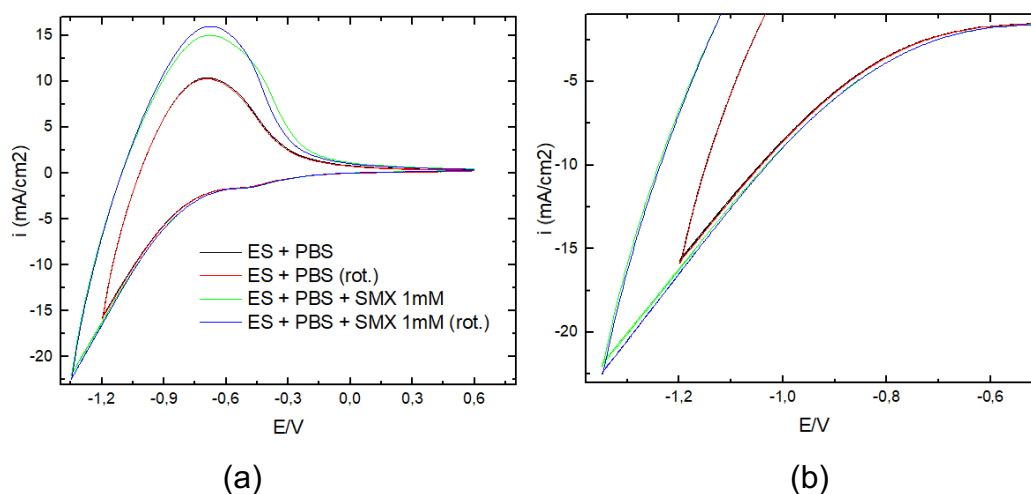


Figura 17 - (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Ti em meio esgoto sintético na presença e na ausência de SMX, tanto em solução quiescente como sob rotação (legenda no gráfico). (b) Ampliações da região catódica dos voltamogramas. Velocidade de varredura 50mV/s

A presença do SMX na solução resulta em um ligeiro aumento na densidade de corrente catódica (negativa), para potenciais abaixo do início da RDH ($-0,6$ V). (Obs: no caso das soluções com SMX, o limite inferior de potencial foi diminuído para explorar mais amplamente a região catódica, o que resulta em maior densidade de corrente de re-oxidação dos óxidos na varredura anódica.

Novamente, os valores de densidade de corrente catódicas aumentam sob convecção forçada, indicando que o SMX participa de processos faradâicos de redução diretamente sobre o Ti. De forma semelhante também, as densidades de corrente associadas à eletrorredução do SMX são pouco significativas relativamente

As observações mais pertinentes ao tratamento eletroquímico de EOI para remoção de SMX de efluentes de esgotos, obtidas dessa análise eletroquímica do sistema são sumarizadas abaixo:

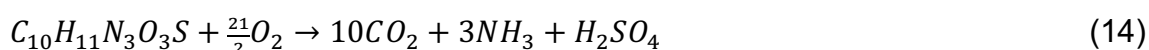
- Em meio contendo o valor típico de concentração de cloreto de efluentes de esgoto, para densidades de corrente iguais ou inferiores a 20 mAcm^{-2} , os valores do potencial do ânodo de DSA permitem apenas a formação de O_3 como mediador estável (com alto tempo de vida) em solução, oriundo da RDO como processo eletroquímico predominante.

- Nesse mesmo meio, para densidades de corrente iguais ou superiores a 40 mAcm⁻², os valores do potencial do ânodo de DSA são altos o suficiente para a formação de Cl₂ como mediador estável predominante em solução, oriundo da RDC.
- O SMX pode ser eletrooxidado diretamente sobre a superfície de DSA, bem como pode ser diretamente eletrorreduzido sobre Ti, embora as densidades de corrente associadas a esses processos sejam relativamente pequenas.

5.2 Caracterização dos procedimentos de análise do sulfametoxazol e do grau de oxidação

As análises de degradação do SMX foram feitas a partir de dados de espectroscopia de UV-vis e DQO. A Figura 18.a mostra os espectros de UV-Vis do SMX na solução de ES tamponado em diversas concentrações. Os espectros obtidos mostram o pico em 256,5 nm associados a este composto (ver Fig. 4.b). O valor da absorvância no pico mostra uma boa dependência linear com sua concentração (Fig. 18.b) na faixa de concentração de interesse. Embora o pico do SMX ocorra na vizinhança do pico do ozônio, os valores da absorvância do SMX são muito superiores ao do ozônio que pode eventualmente ser formado (Fig. 14.a). Isso mostra que uma eventual interferência do ozônio pode ser desprezada. Mesmo na concentração de 0.025 mM (o que corresponderia a uma remoção de 94% do SMX inicial), sua absorvância ainda é quase 5 vezes maior que a da maior quantidade de O₃ produzida. Quanto ao cloro formado, sua absorvância ocorre em comprimentos de onda diferentes, além dos valores de absorvância do Cl₂ também serem desprezíveis relativamente aos do SMX.

A determinação da DQO é útil para a verificação do grau de mineralização do SMX, uma vez que a presença de produtos de oxidação parcial que não apresentam absorção no UV-Vis característica pode ser evidenciada pela sua DQO. A DQO teórica do SMX na oxidação por dicromato pode ser calculada conforme:



Pela estequiometria, a reação acima resulta numa DQO teórica igual a 336 mgO₂/L por mM de SMX, e para a solução de trabalho com 0,4 mM de SMX deveria esperar uma DQO igual a 134,4 mgO₂/L.

As soluções de dicromato foram preparadas para cobrir essa faixa de DQO. A curva de calibração do conjunto de soluções, em função do volume do titulante de SFA é mostrada na Figura 19, que mostra boa linearidade e baixa dispersão do

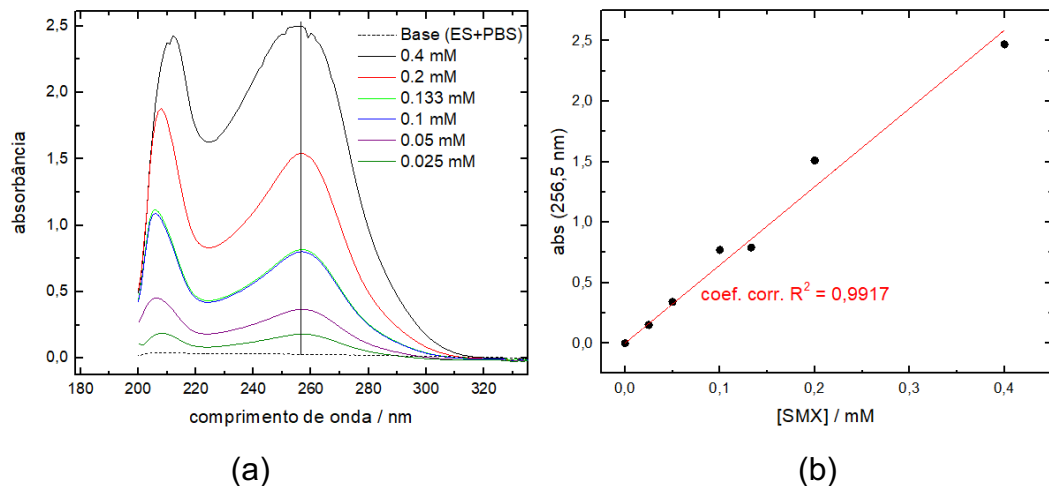


Figura 18 - Espectros de absorvância no UV do SMX em diversas concentrações na solução de ES + PBS. (b) Relação linear entre a concentração de SMX e o valor da absorvância em 256,5 nm.

método (soluções) utilizado para essa faixa de DQO. O maior problema na análise de DQO da solução de trabalho é a interferência de cloreto e impurezas da solução tampão. A oxidação do íon cloreto à cloro é um processo de um elétron, de forma que sua DQO teórica é 8 mgO₂/L por mM de cloreto.

Para a solução de trabalho com 4,6 mM em cloreto, sua DQO correspondente seria 36,4 mgO₂/L. Esse valor é desprezível em análises de amostras reais de esgoto com alta carga de matéria orgânica, mas no caso desse trabalho, o cloreto representa uma interferência de 27 % relativa ao valor da DQO do SMX. Além disso, os experimentos na célula com membrana utilizam o tampão fosfato na concentração elevada de 0,5 M. O fosfato em si não é oxidável, mas impurezas da ordem de 0,2 % nos reagentes de partida ácido fosfórico ou hidróxido de potássio podem dar origem a impurezas com concentração na ordem de 1 mM. Além disso, esse tampão é susceptível à contaminação microbiana, particularmente fungos.

A Tabela 3 mostra os resultados da análise de DQO das soluções de partida utilizadas para a elaboração das soluções de trabalho. Os dados na Tabela 3 refletem diversos experimentos: é apresentado apenas o valor médio se os resultados obtidos eram próximos, ou se apenas uma medida foi realizada; se os valores divergiam significativamente, é apresentada a faixa entre o mínimo e o máximo valor obtido.

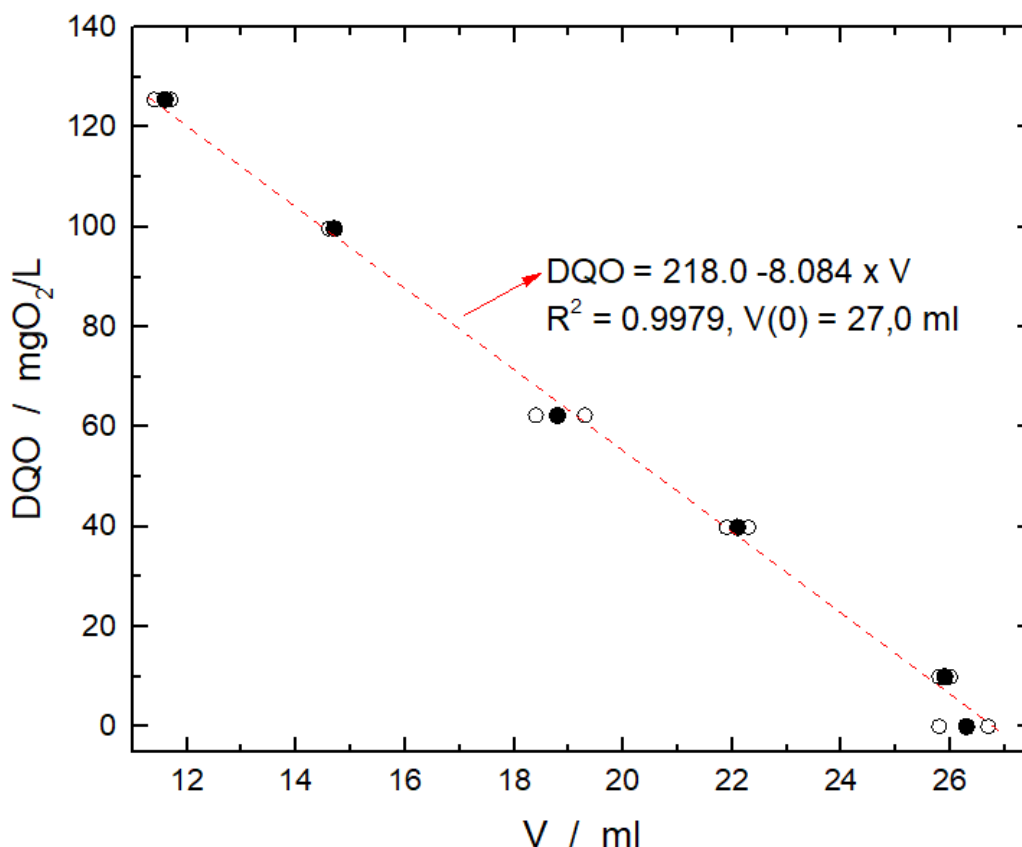


Figura 19 - Curva de calibração das soluções para análise de DQO com biftalato de potássio. Os pontos vazados correspondem às duplicatas, e os pontos cheios à média.

De modo geral, as análises de DQO apresentaram grande variância entre os resultados, chegando a ser próxima de 50% para as soluções sob tratamento. Isso compromete muito a utilização desta análise para avaliar o grau de degradação do SMX

. A Tabela 3 evidencia a grande interferência do cloreto presente no ES e das impurezas na solução de PBS. A adição de sulfato de mercúrio (II), HgSO_4 , nas soluções de DQO inibem a interferência tanto no ES como no PBS, o que sugere que grande parte das relativamente à DQO do SMX na solução em tratamento nesse trabalho impurezas oxidáveis na nesta solução é cloreto.

A análise de DQO nos experimentos de eletrooxidação é comprometida ainda por um fato adicional mais sutil: a concentração de cloreto é variável durante o tratamento eletroquímico pois esta espécie eletroativa é consumida no ânodo na RDC. Portanto, mesmo que a solução de partida possua uma DQO residual de cloreto conhecida antes do tratamento, esse valor será modificado durante o tratamento, sendo impossível distinguir se a diminuição de DQO está associada à

Tabela 3- DQO das soluções de partida para a elaboração da solução de trabalho

	DQO / mgO ₂ /L	
	Sem HgSO ₄	Com HgSO ₄
H ₂ O	-7	-0,8
ES + PBS + SMX	242	188 - 231
ES + PBS	71 - 87	24
PBS	33	16
ES + SMX	--	127-176
ES	44	12 - 20

degradação do SMX ou pelo acúmulo de Cl₂ (que permaneceu sem reagir com o SMX). Isso já seria um problema mesmo na célula de um compartimento, contendo apenas ES e SMX. Na célula de dois compartimentos, além da interferência do PBS, pode haver alteração nas concentrações de cloreto nos compartimentos por migração e difusão a partir da membrana. A Figura 20 mostra a variação da DQO com o tempo nos compartimentos do ânodo e do cátodo nas densidades de corrente de 20 e 40 mA/cm² utilizando apenas ES + PBS como eletrólito. Nesse meio, a DQO é preponderantemente oriunda do cloreto, e a análise foi feita sem o inibidor HgSO₄ de forma que os valores de DQO são diretamente relacionados à concentração de cloreto. Esse experimento é bastante ilustrativo da complexidade das interações entre os processos de transporte de cloreto e da reação eletroquímica anódica (RDC) durante a operação do reator.

Na operação em 20 mA/cm² até o tempo de 20% do tempo total do experimento (2400 s) a DQO ([Cl⁻]) aumenta em ambos os compartimentos. Isso ocorre por causa da membrana ter sido condicionada previamente em solução 5 % NaCl, e a [Cl⁻] passa a aumentar nos dois compartimentos, proveniente da membrana, durante sua acomodação ao meio do eletrólito. (Obs: a partir destes experimentos, a membrana passou a ficar condicionada na solução de ES para eliminar a inserção de cloreto por esse processo.) A partir deste tempo, a concentração [Cl⁻] continua a aumentar no ânodo à custa da diminuição da [Cl⁻] no cátodo, devido ao fluxo de migração de cloreto no transporte de corrente elétrica. Como discutido anteriormente, a RDO é predominante sobre a RDC nessa densidade de corrente, havendo pouco consumo de cloreto no ânodo.

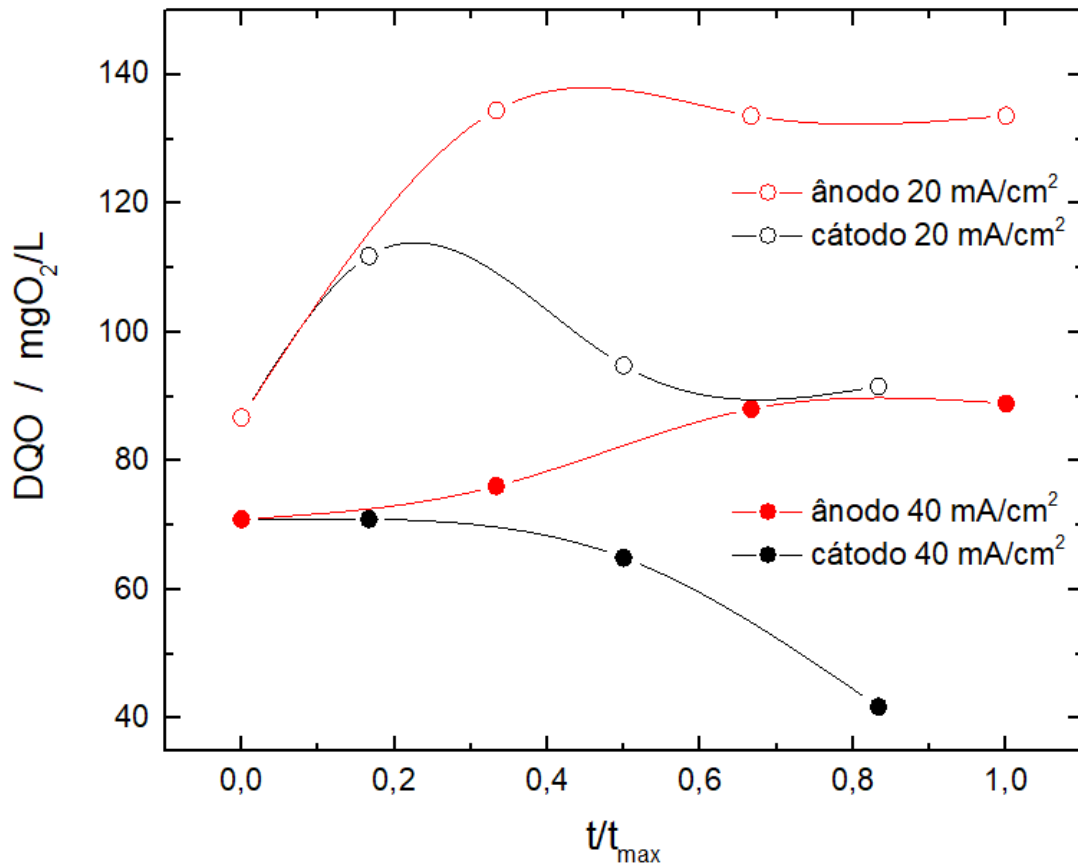


Figura 20 - Variação da DQO com o tempo nos compartimentos do ânodo e do cátodo nas densidades de corrente de 20 e 40 mA/cm² com eletrólito ES + PBS

Eventualmente, um estado estacionário é atingido pela retrodifusão de cloreto, que ocorre após a [Cl⁻] chegar ficar 60 % acima do valor inicial. A [Cl⁻] também é ligeiramente maior no cátodo, mas isso ocorre por causa da injeção inicial de cloreto proveniente da membrana.

Na operação em 40 mA/cm² o fluxo migratório (corrente) é o dobro. Nessa situação o aumento inicial da [Cl⁻] no cátodo não é observada pois o elevado fluxo migratório de cloreto remove rapidamente o cloreto cátodo, transportando-o para o compartimento do ânodo. No final do experimento, a [Cl⁻] no cátodo cai quase pela metade enquanto a [Cl⁻] no ânodo aumenta, mas não *pari passu*, chegando a apenas 25 % acima do valor inicial. Isso ocorre porque nessa densidade de corrente, a RDCorre de forma mais rápida, contribuindo com o consumo de cloreto no ânodo.

À parte de maiores aprofundamentos nos processos de transporte no reator, os experimentos da Fig. 20 tornam claro a incapacidade de se obter uma descrição adequada da degradação eletroquímica de SMX baseada de dados de DQO.

As observações mais pertinentes à análise de degradação de SMX por EOI de efluentes de esgotos, seguir

As observações mais pertinentes à avaliação do tratamento eletroquímico de EOI para remoção de SMX de efluentes de esgotos, obtidas dessa discussão dos métodos análise empregados, são sumarizadas abaixo:

- A análise da degradação do SMX por EOI pode ser feita de modo confiável por meio da espectroscopia de UV-Vis na faixa de concentração proposta nesse trabalho, sendo insignificante a interferência da absorção de mediadores eletroquímicos mesmo para remoção até próximo de 95 %.
- Em meio sintético contendo o valor típico de concentração de cloreto de efluentes de esgoto, a interferência dessa espécie nas análises de DQO, mesmo utilizando sulfato de mercúrio (II), compromete sua utilização para analisar a degradação do SMX na concentração proposta nesse trabalho. A análise de DQO será utilizada apenas de forma acessória, como suporte aos resultados de UV-Vis.
- O processo de migração de cloreto durante o tratamento eletroquímico na célula de dois compartimentos leva a um aumento de concentração de cloreto no compartimento do ânodo e à diminuição desta no compartimento do cátodo, o que reflete em variações análogas nos valores medido de DQO.

5.3 Desempenho do método de eletrooxidação para remoção do SMX em meio esgoto sintético

Os resultados de remoção de SMX em função das condições de operação do reator são apresentados nos tópicos a seguir. A primeira parte consiste na comparação entre os comportamentos observados nas duas configurações do reator, com e sem membrana, na mesma densidade de corrente. Essa comparação permite uma melhor compreensão dos processos ocorrentes no ânodo e o no cátodo separadamente. A segunda parte consiste na comparação dos resultados obtidos no reator sem membrana, para diferentes densidades de corrente. Esta última análise, obtida com o esgoto sintético de composição próxima à composição de esgotos reais, é representativa para a extrapolação dos resultados e avaliação dos custos do

tratamento eletroquímico para remoção de SMX em larga escala, que é apresentada na parte final.

5.3.1 Comparação entre os reatores de membrana e sem membrana.

Analisando os gráficos da Figura 21 a e b é possível a comparação entre os potenciais envolvidos e suas diferenças nos experimentos que ocorreram. A Figura 21 (a) apresenta uma diferença de potencial entre as curvas de quase 9V, ou seja, para o reator sem membrana é necessário maior polarização do meio para a passagem da mesma densidade de corrente de 40mA/cm^2 . A presença de PBS causa maior condutividade devido a presença de $0,5\text{M}$ de íons bifosfato e trifosfato, que apesar de não interferir nos processos eletrolíticos, contribuem majoritariamente para o transporte de carga no seio da solução. No caso sem membrana (linha azul figura 21-a), a condutividade é bem menor ($3,7\text{mS/cm}$), já que os íons transportadores de cargas no ES estão em concentrações baixas e, portanto, com disponibilidade de transporte de carga reduzido.

Para a mudança do potencial do ânodo, Figura 21 (b), a ddp de $0,4\text{V}$ entre os reatores sem membrana e com membrana é explicada pela variação de pH próximo da superfície do ânodo.

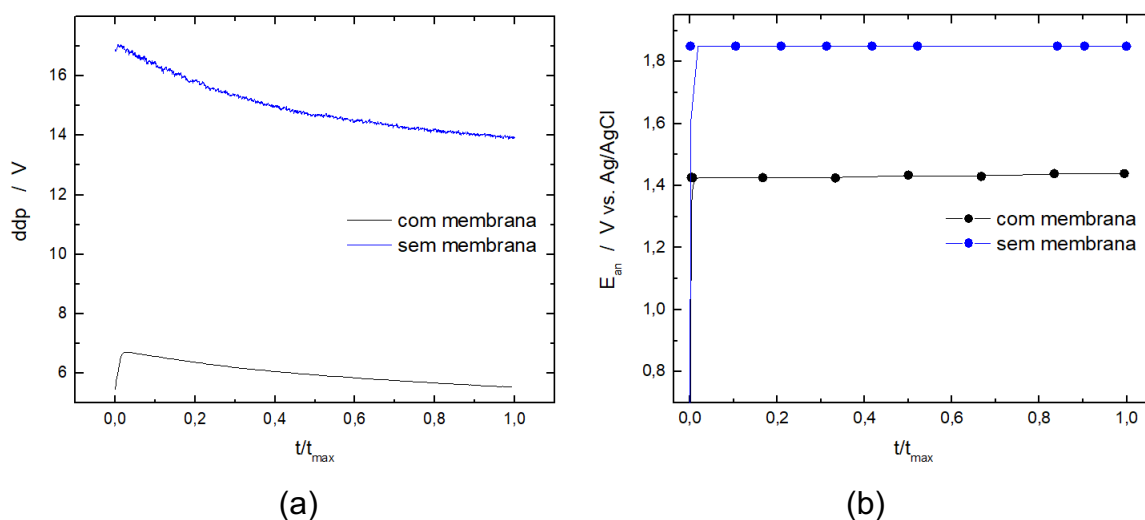


Figura 21 - Variações da voltagem (a) e do potencial do ânodo (b) para as células de um e dois compartimentos durante a eletrooxidação de SMX com $i = 40\text{ mA/cm}^2$

Essa alteração só ocorre no caso da célula sem membrana, visto não ter PBS para impedir modificações locais de pH e, dessa forma, existe um gradiente local de

pH, próximo da superfície do DSA, que proporciona o aumento do potencial do ânodo a uma taxa de 60mV/pH. É importante salientar que em ambos os casos o potencial do ânodo estava acima de 1,2V, propiciando a geração de cloreto conforme disponibilidade do meio.

A Figura 22 (a) e (b) mostra a variação da concentração de SMX ao longo do experimento com densidade de corrente de 40mA/cm², com ou sem membrana e a variação de DQO, respectivamente. Os pontos vazios correspondem à repetição do experimento, nas mesmas condições. Para o reator com membrana, a eficiência total do cátodo e ânodo ficaram bem próximas no experimento com os pontos preenchidos, aproximadamente 7% de remoção. Para os de pontos vazios é perceptível uma diferença entre as eficiências dos compartimentos, alcançando 5% para o cátodo e 12% para o ânodo.

Para o compartimento do ânodo, a eficiência de remoção alcançou 12%, menor valor do que o reator com apenas um compartimento, onde a eficiência chegou a 25%. Essa diferença pode ser explicada de acordo com algumas suposições. Primeiramente, o fenômeno de catálise ácido-base pode ter sido impedido de ocorrer no reator com membrana, visto não existir um gradiente local de pH que permita a ação de íons catalisadores que proporcionam o aumento na velocidade de reação de degradação do SMX (Gordon, 1973). Já para o reator sem membrana não há necessidade de tamponamento e, portanto, como já mencionado, existe variação local de pH favorecendo que espécies de H⁺ e OH⁻ ajam como catalisadores e aumentem a cinética de reação, obtendo maior valor de remoção com os mesmos parâmetros aplicados ao sistema, diferenciando apenas com a membrana e PBS.

Outro fator identificado para tal diferenciação é que para o reator com dois compartimentos a troca de íons entre eles depende, principalmente, da capacidade da membrana em trocar Cl⁻ por OH⁻, aumentando a concentração de cloro para reagir com o SMX no compartimento do ânodo. No entanto, como mencionado anteriormente, essa troca não ocorre com velocidade que proporcione resultados evidentes, sendo que o cloro gerado na parte do ânodo que, efetivamente, está disponível para atacar e degradar o SMX. Para a célula de compartimento único a contabilização da remoção do SMX é em decorrência da eletrooxidação na parte do ânodo quanto da eletrorredução no cátodo cumulativamente (esses produtos de eletrorredução são irreversíveis no sentido de que o SMX, após eletrorredução não será oxidado e restituído para sua forma original). A soma dos resultados de eficiência

do reator com membrana mostra valores de remoção parecido com o de um único compartimento. Para o compartimento do cátodo houve remoção de 5% do SMX, e apesar de ser um valor baixo há 3 mecanismos possíveis pelos quais pode haver remoção de SMX no cátodo. Primeiramente, o SMX pode ter sido removido por eletrorredução direta, reagindo na superfície do cátodo. Outro mecanismo seria por flotação pelo próprio hidrogênio molecular. Este mecanismo seria pouco provável uma vez que o SMX está na forma iônica em pHs 7 e acima disso, conseqüentemente, teria pouca afinidade para se adsorver sobre bolhas de Hidrogênio, além de que não foi realizado coletas de amostras por flotação.

A última possibilidades seria a eletrorredução indireta pelo H₂ formado. A concentração de saturação de H₂ por ser calculada por meio da lei de Henry ($K_{H_2} = 7,810^{-4}$ M/atm, (Mahan et. Al, 1995)) resultando em 0,78mM. Este baixo valor indica que a saturação da solução deve ocorrer muito rapidamente. Pela lei de Faraday, a carga elétrica total no tempo de 2880s (t_{max}) seria suficiente para produzir 0,05 mols de H₂ por litro de efluente a partir de íons univalentes (H⁺). Dessa forma, o tempo para atingir a concentração de saturação (t_{sat}) pode ser estimado por:

$$[t]_{sat} = \frac{0,78mM * t_{max}}{0,05M} \quad (15)$$

A Equação 15 resulta em 45 segundos, ou seja, o ponto de saturação da solução é rapidamente atingido considerando o tempo total do experimento. Dessa forma, juntamente com a análise do intervalo compreendido entre 280nm e 310nm da Figura 23-b, em que mostra elevação da absorbância ao longo do tempo de experimento, indicando o aumento da produção de compostos provenientes da eletrorredução, pode-se concluir; a eletrorredução ocorre de forma direta, visto que, apesar do hidrogênio molecular atingir rapidamente a saturação no meio e ter reação de hidrogenação favorável do ponto de vista termodinâmico, a EOI só aconteceria na presença de catalisadores. (Pinho; Suarez; 2013) Portanto, o pico de absorbância apresentado para o cátodo é provável que ocorra devido à eletrorredução direta na superfície do cátodo.

Em relação à Figura 22(b) os dados de DQO apresentam elevada imprecisão se comparados com o UV-Vis. Para o reator sem membrana essa imprecisão foi mais acentuada. O primeiro ponto que pode ter interferido na DQO é em relação ao

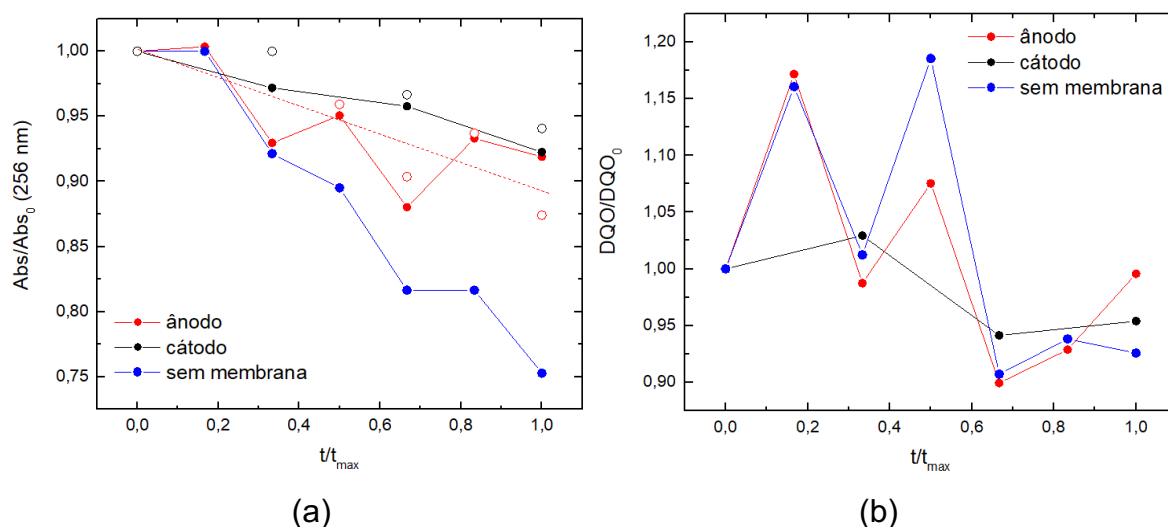


Figura 22 - Variações da [SMX] (a) e da DQO (b) para as células de um e dois compartimentos durante a eletrooxidação de SMX com $i = 40 \text{ mA/cm}^2$. Para a célula de dois compartimentos são mostradas as variações no ânodo e no cátodo.

H₂ dissolvido que formado na superfície do cátodo pode reagir com as moléculas de SMX de forma direta, resultando em compostos mais reduzidos e portanto, com maior DQO que o SMX. No entanto, existe aqui uma divergência, visto que ocorre a migração de cloro do cátodo para o ânodo, que por sua vez, age no sentido de diminuir a DQO nesse compartimento. Isso confirma a falta de confiabilidade da medição discutida anteriormente, devido à forte interferência de processos complexos. Os dois fatores levantados são os únicos que podem explicar a elevação da DQO. Para a DQO do reator com membrana é possível observar que o compartimento do cátodo apresentou resultado compatível com o UV-Vis. Já no compartimento do DSA os valores de DQO estão, novamente, confusos e de difícil interpretação, no entanto um ponto destacado no item 6.2 é que o PBS possui potencial de interferência nos resultados obtidos, além de existir um fluxo migratório de cloreto do compartimento do cátodo para o ânodo. Para esse último ponto é possível que a interferência não seja tão evidente, isso devido ao fato da troca da solução de descanso da membrana de NaCl 5% para ES, diminuindo a quantidade de cloro presente no momento do tratamento

Observando o comportamento do espectro do ânodo, o perfil de absorvância aumenta e no intervalo de 280 a 310 nm (Fig. 23. a), essa elevação da absorvância ao longo do tempo não pode ser caracterizada como um pico, mas indica a presença

de subprodutos da eletrooxidação e também de espécies contendo Cl_2 , que se manifestam em torno de 296 nm.

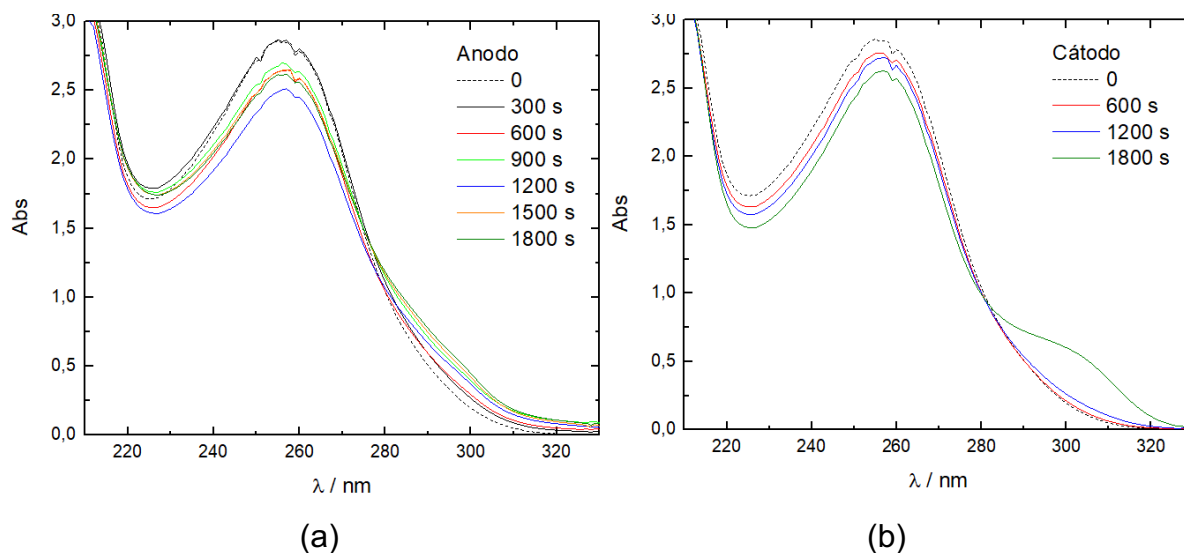


Figura 23 - Espectros de UV-Vis da solução em tratamento nos compartimentos do ânodo (a) e do cátodo (b) durante a eletrooxidação de SMX com $i = 40 \text{ mA/cm}^2$.

Já no compartimento do cátodo (Fig. 23. b) ocorre o aumento da absorbância no intervalo entre 280 e 320 nm, que indicam o aumento da concentração de subprodutos da eletrorredução do SMX na solução.

Essa elevação ao longo do tempo, muito pronunciada no final em 1800s, condiz com a hipótese levantada anteriormente de que a instabilidade nos dados de DQO estão associadas à formação de compostos com maior DQO, e, portanto, interferem nos resultados, ou seja, a natureza do funcionamento do reator proporciona a formação desses compostos estáveis e assim inviabilizam a utilização dos dados de DQO para fins de complementação dos dados de UV-Vis.

Com o exposto acima, fica mais claro o comportamento das curvas do cátodo e ânodo da Figura 24. O perfil de absorbância mostrado é resultado da diferença entre as curvas iniciais e finais, após 2880s de experimento. Para o ânodo (curva vermelha) o perfil de absorbância entre 290nm e 340 nm mostram dois picos formado. O primeiro, marcado pela linha tracejada em 290nm, pode ser atribuído ao aumento da formação do cloro, que apresenta uma crescente ao longo da degradação do SMX. O outro pico com formato mais largo, não é necessariamente um pico verdadeiro, visto que não pode ser atribuído a um comprimento de onda, mas sim, um resultado do aumento progressivo de subprodutos formados pela degradação do SMX somado ao

fato da diminuição do SMX em 256,6 nm, o que gera esse formato mostrado na Figura 24, ou seja, temos o aumento da absorbância pela formação de compostos oxidados e, na sequência, a redução da absorbância devido ao consumo de SMX, produzindo a aparência de um pico, mas que é meramente um artefato.

Para os comprimentos de onda abaixo de 700nm, a absorbância da solução no compartimento do ânodo apresenta um aumento, acentuada ainda mais no intervalo compreendido entre 500nm até 400nm. Esse aumento é também em função de subprodutos estáveis formados ao longo do processo de reação, fato esse que fica evidente na Figura 24-b onde o compartimento de trabalho adquire coloração amarelada, demonstrando compatibilidade com o comportamento de elevação da curva no espectro do visível.

No que se refere ao cátodo, existe um pico real, bem definido, e não artefato, em torno de 292 nm, sendo atribuído ao produto de eletrorredução no Ti. Esse pico está presente na Figura 23 no compartimento do cátodo, em que, entre 280-320nm ocorre uma crescente na absorção, principalmente para o último tempo de coleta de amostra.

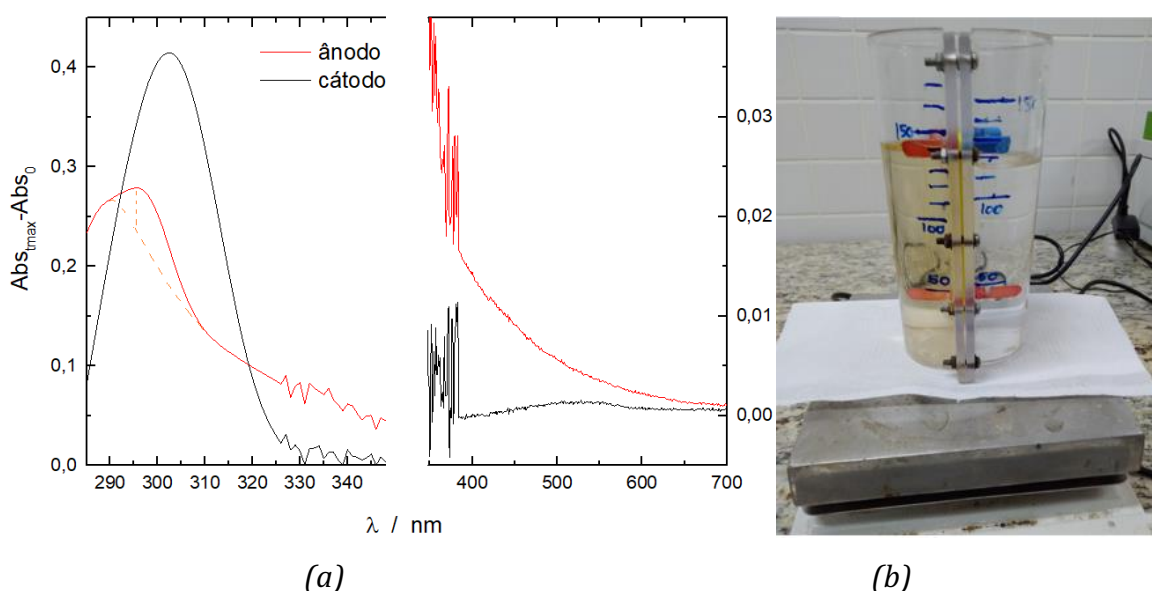


Figura 24 - Diferença entre os espectros de UV-Vis da solução inicial e após o tratamento com $i = 40 \text{ mA/cm}^2$ nos compartimentos do ânodo e do cátodo. (a). Em (b) é mostrada uma fotografia da célula de dois compartimentos após o tratamento

Na região do visível o perfil de absorbância, aparentemente, não indica nenhum subproduto de reação, sendo que não ocorre um aumento na absorção. A Figura 24-b corrobora para essa interpretação, estando a solução transparente como no início

do experimento. Assim, apenas os subprodutos gerados no compartimento do ânodo que apresentam atividades de absorvência na região do visível e tanto os compostos formados no DSA quanto no Ti interferem na confiabilidade do método da DQO.

As observações mais pertinentes ao tratamento eletroquímico de EOI para remoção de SMX de efluentes de esgotos, obtidas dessa comparação dos resultados dos reatores com e sem membrana, são sumarizadas abaixo:

- O SMX é efetivamente reduzido no cátodo de titânio, levando à formação de produtos reduzidos em solução. Esse processo deve contribuir com a remoção total de SMX em quantidades significantes no tratamento eletroquímico em reatores de um compartimento comumente utilizados nessa tecnologia.
- Esse processo também contribui com a variabilidade da DQO e sua inadequação como método de monitoramento do tratamento eletroquímico para remoção de SMX.
- Os processos de eletrooxidação de SMX no DSA leva à formação de vários subprodutos estáveis de oxidação parcial que absorvem em grande faixa de comprimento de onda, particularmente abaixo de 500 nm. A presença destes subprodutos no efluente tratado é a causa do seu aspecto amarelado após o tratamento.
- O tratamento no reator sem membrana leva a uma maior remoção de SMX em meio ES. Isso ocorre, em primeiro lugar, pelos processos ocorrentes em ambos cátodo e ânodo. Além disso, a remoção nessa configuração é maior do que a soma das remoções individuais no ânodo e no cátodo observadas no reator de membrana. Isso sugere que pode haver um efeito promotor do processo global por catálise ácido-base nos gradientes de pH locais aos eletrodos no reator sem membrana, gradientes estes ausentes no meio tamponado do reator de membrana.

5.3.2 Desempenho do reator sem membrana operando em distintas densidades de corrente

A Figura 25 a e b mostram as curvas de diferença de potencial total para diferentes densidades de corrente e também, do potencial do ânodo, respectivamente. Para a Figura 25.b, os resultados apresentados demonstraram algum desvio do

esperado. Primeiramente o potencial apresenta valores aproximados para densidades de corrente de 20 e 40 mA/cm². No entanto, a Figura 25.b mostra que para a menor densidade de corrente o potencial medido foi ligeiramente maior, indicando algum problema experimental na aquisição dos dados de potencial do Ânodo para a densidade de corrente de 40mA/cm². Para a densidade de corrente 50mA/cm² o potencial atinge valores próximos de 2,8 V, quase 2V a mais do que o potencial de 40ma/cm². Parte desse aumento é justificado pela diferença de pH local gerada pela maior densidade de corrente, o que implica num aumento de potencial para o ânodo, mas que isoladamente não justifica a diferença de quase 2V.

A Figura 26 mostra os resultados obtidos. A remoção de SMX para a densidade de corrente de 20mA/cm² foi muito pequena se comparado com a de 40mA/cm², apresentando resultados de 5% de remoção. Sabendo que a carga total aplicada para todos os experimentos foram as mesmas, pode-se concluir que essa diferença se

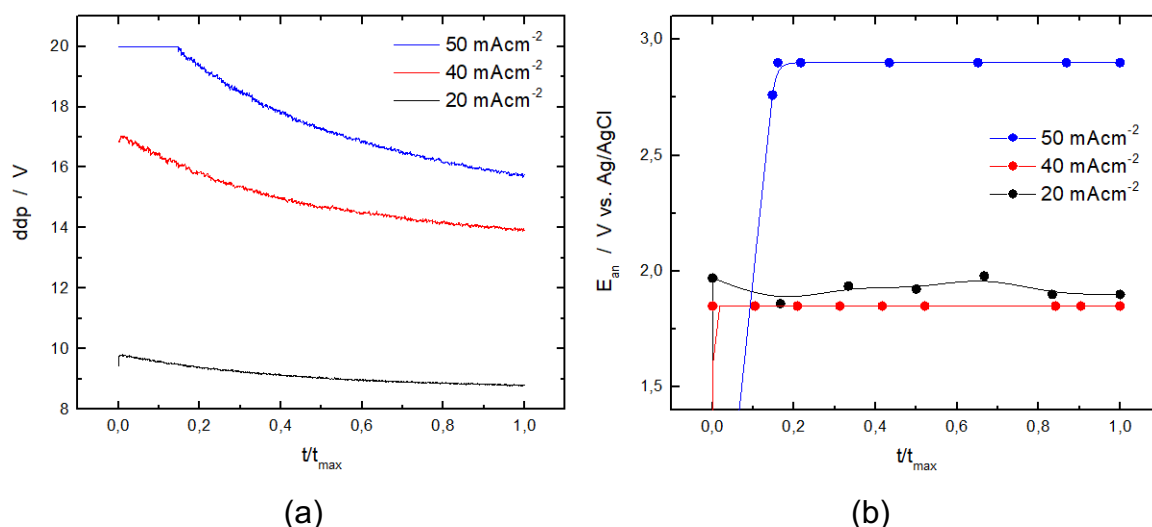


Figura 25 - Variações da voltagem (a) e do potencial do ânodo (b) durante a eletrooxidação de SMX na célula de um compartimento nas para diversas para densidades de corrente 20, 40 e 50 mA/cm².

deve à não formação de cloro, fato esse evidenciado pela Figura 14.a e 14.b, que mostra que para a densidade de corrente de 20mA/cm² apenas acontece a formação de ozônio por meio da RDO, não sendo o potencial suficiente para a formação de mediadores de cloro. A produção de cloro para a densidade de corrente de 40mA/cm² ocorre normalmente, evidenciando a necessidade de densidades acima de 20mA/cm² para sua formação. Outro ponto de destaque é que a eficácia do ozônio como

mediador para a eletrooxidação do SMX é sensivelmente inferior se comparado ao cloro.

Essa análise comparativa leva a uma suspeita do potencial do ânodo medido para a densidade de $40\text{mA}/\text{cm}^2$ na Figura 25-b, ocorrendo que, além do potencial maior aplicado à célula e a comprovada formação de mediadores de cloro (Figura 14 a e b), temos a diferença de potencial total para as diferentes densidades de 7V , que para maior potencial, pode implicar num maior potencial do ânodo, interferindo nos processos eletroquímicos e, portanto favorecendo a formação de um gradiente local de pH na região próxima à superfície do ânodo, o que certamente aumenta o potencial do DSA.

Já para a densidade de corrente de $50\text{mA}/\text{cm}^2$ a Figura 26 a mostra um tímido aumento de eficiência em relação à densidade de $40\text{mA}/\text{cm}^2$, sendo que o potencial do ânodo (Figura 26 a) apresentou valor muito maior se comparado com as demais correntes. Esse ponto pode ser explicado em termos da formação de cloro. Provavelmente, para densidade de corrente de $40\text{mA}/\text{cm}^2$ a formação de cloro já estava próxima do seu limite difusional, ocorrendo que, quando aumentada a densidade de corrente, e por consequência o potencial total da célula, a taxa de produção de cloro praticamente permanece a mesma, visto que a eficiência do processo aumentou em 3%, ou seja, de 25% para 28% para densidades de 40 e $50\text{mA}/\text{cm}^2$ respectivamente. Nessa situação o aumento do potencial não implica numa maior velocidade da RDC, aumenta apenas a RDO gerando mais O_2 no em solução, o que não tem efeito para a remoção de SMX.

Assim, as taxas de remoção do SMX para essas duas densidades não são tão diferentes, haja vista que a velocidade de formação de cloro no meio já atingiu seu limite para a concentração de cloreto no meio. Nessa situação, a única forma de aumentar a velocidade de produção de cloro, e assim a taxa de degradação, seria pelo aumento da concentração de cloreto no meio. No entanto, a intenção desse trabalho é avaliar a remoção de SMX com concentrações de cloro equivalentes às concentrações encontradas em esgoto natural, portanto, o aumento da $[\text{Cl}^-]$ não seria uma alternativa.

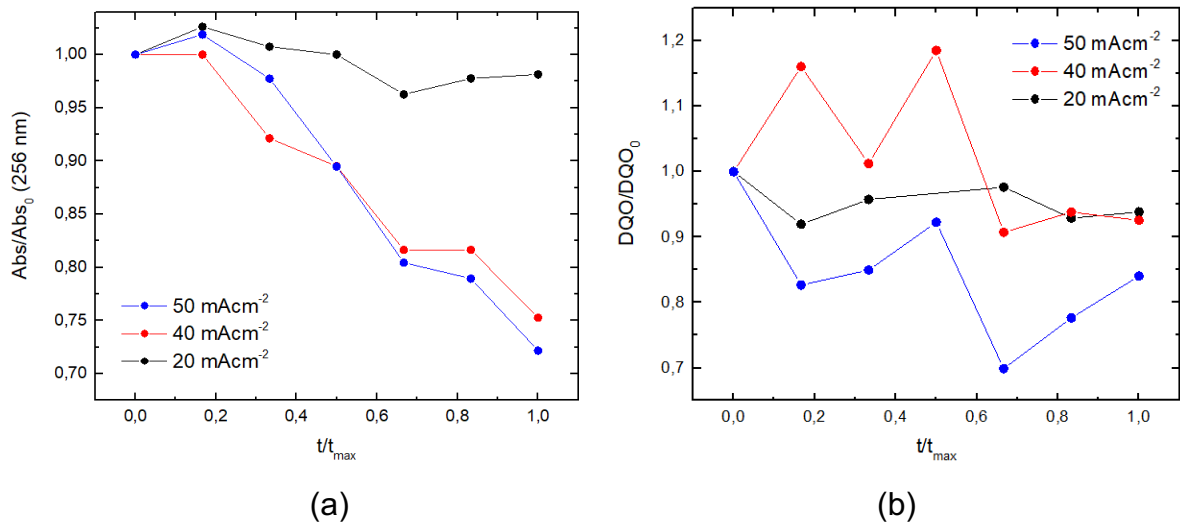


Figura 26 - Variações da [SMX] (a) e da DQO (b) durante a eletrooxidação de SMX na célula de um compartimento nas para diversas para densidades de corrente 20, 40 e 50 mA/cm².

Apesar disso, podemos estimar se a eficiência de remoção está compatível com valores encontrados no trabalho de (HUSSAIN *et al.*, 2015) por meio da estimativa do tempo de meia-vida (Equação 16.b). No trabalho do autor as concentrações de cloreto foram de 20 mM e 40 mM obtendo 58 e 80% de remoção em 60 minutos de experimento. Para as concentrações de 80mM e 100mM foi identificada a remoção completa do composto para o tempo de 60 minutos e 30 minutos de eletrólise. Todos estes resultados correspondem à densidade de corrente de 40mA/cm².

Com as Equações 16 é possível calcular a constante de velocidade k para a concentração de 4,55mM de cloreto e densidade de corrente de 40mA/cm², e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) admitindo que a remoção se SMX segue uma cinética de 1ª ordem, conforme feito por por (Hussain *et al.*, 2015) para comparar os resultados.

$$\ln \frac{C}{C_0} = e^{-kt} \quad (16.a)$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (16.b)$$

Como exposto na Figura 26 a eficiência de remoção para tal densidade de corrente foi de 25% com 2880s de experimento, com isso o valor da constante k é encontrado com valor de $9,96 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Aplicando o valor de k na Equação 16.b, o tempo de meia vida para o reator sem membrana é calculado com valor de 115 minutos, ou seja, para a concentração de 4,55mM de cloro numa densidade de

corrente de $40\text{mA}/\text{cm}^2$ o SMX demoraria quase duas horas para ter sua concentração reduzida pela metade.

Esse valor, apesar de alto, está compatível com os encontrados para as concentrações de 20, 40, 80 e 100mM , sendo que o tempo de meia vida para cada um deles foi respectivamente de 47, 24, 9 e 5 minutos, o que demonstra uma relação quase que linear entre o aumento da concentração de cloro e a redução do tempo de meia vida do SMX. Além disso, a remoção do SMX está intrinsecamente relacionada com a concentração de cloro em solução. Essa comparação permite identificar que o principal fator da baixa eficiência para o sistema sem membrana utilizado nesse estudo é a baixa concentração de cloreto. Apesar de ocorrer eletrooxidação direta do SMX, paralelamente, a EOI deve ser preponderante, dada a dependência da remoção com a concentração de cloreto.

Os dados de DQO apresentados na Figura 26.b, não foram satisfatórios quando comparados com os resultados obtidos no UV-Vis e foram apresentados apenas de forma ilustrativa, uma vez que a falta de reprodutibilidade dos dados da DQO com o método eletroquímico de remoção do fármaco já foi demonstrada anteriormente.

Para corroborar com a análise realizada até então, a curva da Figura 27 indica a diferença entre os espectros iniciais e finais de absorbância do UV-Vis para a densidade de corrente de $40\text{mA}/\text{cm}^2$. Para os comprimentos de onda contidos no intervalo de 290-340nm é possível inferir que ocorre a formação de subprodutos da eletrooxidação + eletrorredução e ocasiona o aumento da absorção, no entanto, sem apresentar picos bem definidos, visto que o aparente pico é apenas um artefato, como já discutido na Figura 24, decorrente da diminuição da absorbância com a remoção do SMX entre o tempo final e inicial.

Para a região de 700nm-400nm, ou seja, região do espectro visível, é identificado outro perfil de aumento da absorbância em relação ao espectro inicial. Esse fato indica a formação de compostos ao longo do experimento que apresentam absorbância no espectro do visível. No entanto, aqui não ocorre a divisão de compartimentos para os respectivos eletrodos, porém, com base na interpretação responsáveis pelo evidente aumento das curvas entre 700nm e 400nm

Nesse trabalho não foi realizada a análise de quais são esses intermediários formados ao longo do processo de remoção do SMX. No entanto os trabalhos de

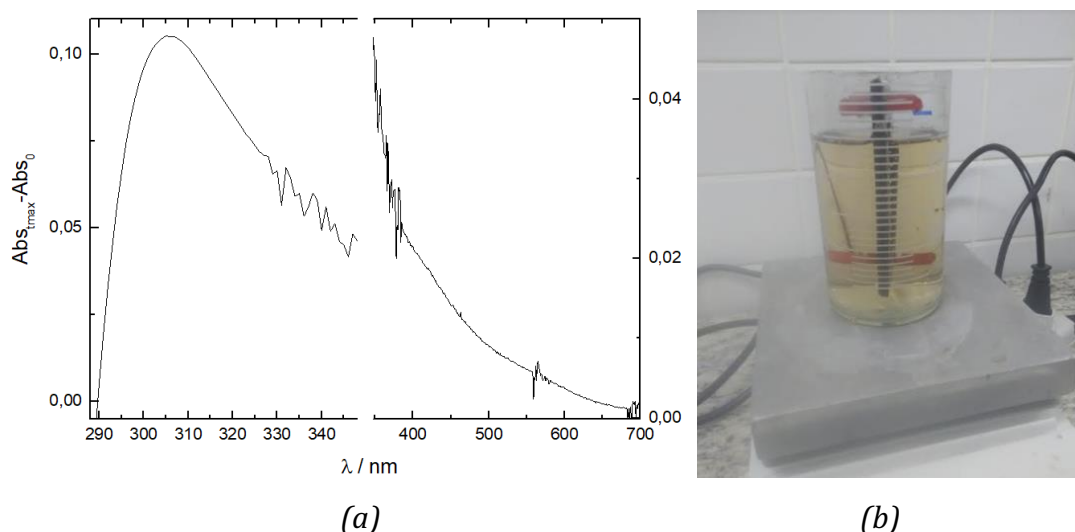


Figura 27 - Diferença entre os espectros de UV-Vis da solução inicial e após o tratamento com $i = 40$ mA/cm² na célula de um compartimento (a). Em (b) é mostrada uma fotografia da célula após o tratamento.

Hussain et. Al (2015) e Albellan et. Al. (2007) fizeram essa análise e identificaram alguns produtos que podem ter influência sobre a tonalidade amarelada encontrada aqui.

O primeiro autor identificou 9 intermediários estáveis formados ao longo da degradação contendo 200 mg/L de SMX e 100mM de NaCl durante 120 minutos com 40mA/cm² de corrente. O processo de formação desses compostos envolveu o cloro, ácido hipoclorito e o radical OH. Várias rotas de degradação estão envolvidas no processo incluindo esses compostos, e várias delas ocorre por meio da reação de cloro/hipoclorito com o anel aromático do SMX. Quanto às moléculas que possivelmente produzem efeito no UV-Vis , foram detectadas a presença da anilina sulfonada, aminofenol, difenol entre outros produtos aromáticos substituídos, quando ocorre a clivagem da ligação N-S na molécula do fármaco.

As observações mais pertinentes ao tratamento eletroquímico de EOI para remoção de SMX de efluentes de esgotos, obtidas dessa comparação dos resultados no reator sem membrana em distintas densidades de corrente, são sumarizadas abaixo:

- A remoção significativa de SMX em meio ES só ocorre para densidades de corrente acima de 20 mAcm⁻², pois nessa densidade de corrente e abaixo, a formação de cloro, mediador mais eficiente, pela RDC é desprezível.

- A remoção de SMX em meio ES já aproxima de seu valor máximo com densidade de corrente de 40 mAcm⁻²), sendo que o aumento na densidade de corrente para 50 mAcm⁻² aumenta a remoção de 25 % para apenas 28%.
- Acima de 40 mAcm⁻² a taxa de produção de cloro pela RDC já atingiu seu limite difusional, e o aumento na densidade de corrente ocorre apenas pela maior velocidade da RDO, que produz espécies pouco ativas para EOI.
- Embora haja EOD do SMX sobre o DSA paralelamente à EOI mediada pelas espécies originadas da formação do cloro, este último mecanismo é preponderante na remoção do SMX.

5.3.3 Consumo energético e a viabilidade econômica da remoção do SMX por eletrooxidação.

Primeiramente foram calculados os valores de potência, energia consumida, o custo energético e a remoção de SMX por m³ para cada valor de densidade de corrente. (Tabela 4). Esses valores foram comparados com base nas diretrizes para elaboração de projetos de saneamento da Sanepar, versão 2018. Nesse documento, considerando o tratamento de esgoto, a Sanepar orienta que o consumo energético para o tratamento esteja entre 0,6kWh/m³, refletindo os valores médios encontrados na área de abrangência de atuação da empresa, e 1,5kWh/m³ quando considerado um tratamento diferenciado. Será adotado esse último valor para a comparação. Com isso é possível calcular o custo em R\$/m³ utilizando o valor da tarifa de serviço público e irrigação.

O escalamento do tratamento (“up scaling”) pressupõe a mesma razão entre a área eletroativa e o volume do reator utilizado nos experimentos, igual a 9,5 m⁻¹ (ou m²/m³).

Ao analisar a tabela 4, fica evidente o alto custo energético requerido para a remoção de SMX. Até mesmo para a densidade de corrente de 20mA/cm², com eficiência de 2%, esse valor alcança um consumo mais de 18 vezes o indicado pela Sanepar para tratamentos específicos (1,5kWh/m³). Para as demais densidades de corrente o custo energético apresenta um aumento alcançando 52,6kWh/m³ para o tratamento com densidade de corrente de 50mA/cm²

Tabela 4 - Análise de custo do tratamento eletroquímico para remoção de SMX.

efluente: ES + SMX 101,3 g/m³ reator: razão A/V = 9,5 m⁻¹ carga de tratamento = 1,10×10⁷ C/m³

i / Am ⁻²	t / h	V _{1/2} / V	P / kWm ⁻³	E / kWhm ⁻³	Custo* R\$m ⁻³	Remoção / g.m ⁻³
200	1,6	9,0	17,1	27,4	13,78	2 (2,0)
400	0,80	14,7	55,9	44,7	22,50	25 (25,3)
500	0,64	17,3	82,2	52,6	26,48	28 (28,4)

* considerando tarifa de serviço público e irrigação de 0,50348 R\$/kWh (Resolução Homologatória nº 2.797 de 17/11/2020)

No que se refere ao custo em R\$/m³ o valor encontrado para o tratamento, considerando o valor indicado pela Sanepar é de 0,76R\$/m³. No entanto, os valores obtidos não podem ser comparados entre si de forma objetiva, visto que apresentam a mesma carga entre si, mas remoção do SMX totalmente diferente. Para a correção foi realizada a normalização do custo por grama de SMX removido presente na Tabela 5. Para o cálculo dividiu-se o valor em R\$m⁻³ pela taxa de remoção, ambos presentes na tabela 4. Assim, é possível observar que a melhor opção para a realização do tratamento de remoção do fármaco SMX, considerando fatores de custo energético e eficiência de remoção, é a para a densidade de corrente de 40mA/cm².

Apesar de na Tabela 4 o custo por m³ de tratamento ser menor para a densidade de 20mA/cm², quando comparado com a quantidade efetiva removida de SMX, infere-se que apenas 2% são removido, o que acaba tornando o tratamento mais oneroso (Tabela 5) e, portanto, não é o mais adequado. Já o tratamento para densidade de corrente de 50mA/cm² o maior custo ocorre em função da maior produção de O₂ em processos de RDO lembrando que o aumento de 10mA/cm², em relação à densidade de 40mA/cm², praticamente não altera a eficiência de remoção do SMX (apenas 3%) em função da formação do cloro ter atingido seu limite difusional em solução.

De qualquer forma, os valores encontrados de custos energéticos são muito maiores do que os recomendados pela Sanepar. No entanto, é necessária a comparação com os custos obtidos para tratamentos específicos de remoção de fármacos. Em comparação com um trabalho realizado com a intenção de avaliar a eficiência e os custos envolvidos no processo de tratamento de efluentes de uma indústria farmacêutica, os processos de ozonização, ozonização com peróxido de

hidrogênio, foto-fenton e biológico com foto-fenton apresentaram valores de 13,31; 15,31; 12,10; 4,81 R\$/m³ respectivamente (Portella, 2014). Esses valores ficam relativamente próximos dos apresentados na Tabela 4, em que para 20mA/cm² o custo é bem semelhante dos apresentados no trabalho em questão, no entanto, para essa densidade de corrente não ocorre geração de cloreto, bem como a degradação do SMX alcança valores irrisórios. Para valores de corrente de 40 e 50mA/cm² os valores energéticos ficam acima dos calculados, principalmente quando é adicionado tratamento biológico.

Tabela 5 - Análise normalizada (g-1) de custo de remoção eletroquímica de SMX.

efluente: ES + SMX 101,3 g/m ³ reator: razão A/V = 9,5 m ⁻¹				
i / Am ⁻²	V _{1/2} / V	taxa de remoção g/(m ³ h)	E / kWhg ⁻¹	Custo./. R\$g ⁻¹
200	9,0	1,3	13,5	6,80
400	14,7	31,7	1,76	0,89
500	17,3	44,3	1,85	0,93

* considerando tarifa de serviço público e irrigação de 0,50348 R\$/kWh (Resolução Homologatória nº 2.797 de 17/11/2020)

Em outro trabalho (Rocha, et. Al 2009) foi utilizado o processo de geração de peróxido para a eliminação do fármaco Ranitidina. Para a aplicação de 10 A de corrente e concentrações de 537 mg/L (1,6mM) de peróxido o custo energético em Kwh/g foi de 0,1266. Analisando a Tabela 5 para densidade de corrente de 40mA/cm² fica evidente que sistema desse trabalho apresenta valores de KWh/g de composto removido muito superior.

Assim, esses valores são elevados para o custo energético do tratamento em comparação com a Sanepar e dos trabalhos apresentados inviabilizando economicamente a aplicação. Os altos valores podem ser justificados devido à baixa condutividade existente no meio o que provoca uma necessidade maior de ddp requerida na célula para a corrente conseguir superar a resistência do eletrólito. E apesar da ddp requerida diminuir ao longo do tempo de tratamento, não é o bastante para considerar a aplicabilidade real do tratamento em larga escala, visto que os custos para tal dimensão seriam exorbitantes e proibitivos, ainda mais se analisados juntamente com a eficiência de remoção, que chega a 25% para 40mA/cm².

As observações mais pertinentes quanto a viabilidade econômica do tratamento eletroquímico via EOI de efluentes de esgoto para remoção de SMX, obtidas da extrapolação dos resultados obtidos em escala de bancada são sumarizadas a seguir:

- A remoção de SMX com a concentração de cloro típica de efluente de esgoto doméstico inviabiliza economicamente a aplicação real do tratamento em larga escala.
- Os custos energéticos, quando comparados aos recomendados pela Sanepar apresentam valores que chegam a valores 18 vezes maiores, o que é economicamente e ambientalmente inviável.
- Quando comparado com valores de custos energéticos de tratamentos específicos para remoção de fármacos, novamente, valores maiores foram obtidos nesse trabalho.

6. Conclusão

A eficiência da degradação do antibiótico sulfametoxazol por meio da eletrooxidação indireta em meio no meio sintético com o ânodo dimensionalmente estável (DSA) foi estudada em diversas configurações de reatores e condições de operação. Os reatores construídos nas configurações com e sem membrana trocadora de ânions permitiram caracterizar o comportamento eletroquímico do DSA e do contra eletrodo de titânio no meio esgoto sintético na presença e na ausência de SMX, avaliar e elucidar os efeitos da densidade de corrente na degradação de SMX na configuração sem membrana, mais típica em sistemas aplicados.

A remoção significativa de SMX em meio com características típicas de efluente de esgoto, só ocorre para densidades de corrente acima de $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Isso foi atribuído ao fato de que o ânodo de DSA em meio contendo cloreto com concentração típica de efluente de esgoto produz predominantemente O_3 como mediador estável para eletrooxidação para valores iguais ou inferiores a $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Com densidades de corrente iguais ou superiores a $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$, o ânodo de DSA em meio contendo cloreto com concentração típica de efluente de esgoto produz predominantemente Cl_2 como mediador estável para eletrooxidação indireta de SMX em solução. Além disso, a remoção de SMX em meio ES já aproxima de seu valor máximo com densidade de corrente de $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, havendo pouco aumento na remoção para operação com $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Isso foi atribuído ao fato da taxa de produção de cloro pela RDC ter atingido seu limite difusional já em $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

O SMX sofre processos de eletrorredução direta sobre cátodos de Ti e de eletrooxidação direta sobre o DSA em meio esgoto sintético, paralelamente à eletrooxidação indireta mediada pelas espécies originadas da formação do cloro. Embora a eletrooxidação indireta seja o mecanismo preponderante na remoção do SMX, a contribuição dos processos eletroquímicos diretos na remoção de SMX não é desprezível na baixa concentração típica de cloreto nesse meio, sendo necessários experimentos futuros para quantificar essa contribuição.

A eletrooxidação (direta ou indireta) do SMX não ocorre de forma completa, até a mineralização, nos intervalos de tempo de tratamento investigados, levando à formação de diversos produtos parcialmente oxidados em solução que apresentam

absorção na região do UV-Vis. É necessário estudos posteriores para avaliar a toxicidade e atividade biológica destes subprodutos formados.

Os custos energéticos e econômicos de remoção de SMX por eletrooxidação são proibitivos em relação ao custo dos métodos convencionais. Quando comparados aos custos de tratamentos específicos para remoção de fármacos, os custos da remoção eletroquímica ainda são superiores, embora as diferenças sejam menores. Os valores de custos estimados nesse estudo apontam para a inviabilidade econômica do tratamento eletroquímico por EOI em decorrência da baixa concentração de cloreto típica de efluente de esgoto doméstico.

7. Referências

- ABELLÁN, M.N. ; BAYARRI, B.; GIMÉNEZ, J.; COSTA, J. **Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂**, *Appl. Cat. B: Environ.*, **74**, pp. 233–241, 2007.
- ANDRÉA A. G. F; ROCHA R.S.; OLIVEIRA J. G; LANZA M. R. V; Estudo da degradação de ranitidina via H₂ O₂ eletrogerado/Fenton em um reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 1, 125-130, 2009
- 5220 CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD) (2011, EDITORIAL REVISIONS) - BAIXAR PDF DE DOCERO.COM.BR. [s. d.]. **Docero.com.br**. Disponível em: <https://docero.com.br/doc/n15s8sx>. Acesso em: 10 set. 2021.
- ANDREESCU, S.; ANDREESCU, D.; SADIK, O. **A new electrocatalytic mechanism for the oxidation of phenols at platinum electrodes**. *Electrochemistry Communications - ELECTROCHEM COMMUN*, v. 5, p. 681–688, 1 ago. 2003. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(03\)00166-8](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(03)00166-8).
- ANGLADA, Á.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. **Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications**. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 84, n. 12, p. 1747–1755, 2009. <https://doi.org/10.1002/jctb.2214>.
- Anvisa emite nota de esclarecimento sobre ivermectina. <https://observiumufrj.wixsite.com/observium/singlepost/2020/07/15/anvisa-emite-nota-de-esclarecimento-sobre-ivermectina> (acessado em 20/12/2021).
- AVISAR, D.; LESTER, Y.; RONEN, D. **Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer**. *The Science of the Total Environment*, v. 407, n. 14, p. 4278–4282, 1 jul. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.03.032>.
- BARBER, L. B.; KEEFE, S. H.; LEBLANC, D. R.; BRADLEY, P. M.; CHAPPELLE, F. H.; MEYER, M. T.; LOFTIN, K. A.; KOLPIN, D. W.; RUBIO, F. **Fate of Sulfamethoxazole, 4-Nonylphenol, and 17β-Estradiol in Groundwater Contaminated by Wastewater Treatment Plant Effluent**. *Environmental Science & Technology*, v. 43, n. 13, p. 4843–4850, 1 jul. 2009. <https://doi.org/10.1021/es803292v>.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. 2nd ed. New York, NY: Willey. 2001. p. 226-227.
- BASIRI PARSA, J.; ABBASI, M. **High-efficiency ozone generation via electrochemical oxidation of water using Ti anode coated with Ni–Sb–SnO₂**. *Journal of Solid State Electrochemistry - J SOLID STATE ELECTROCHEM*, v. 16, 1 mar. 2012. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1440-6>.

- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Fármacos no meio ambiente**. Química Nova, v. 26, p. 523–530, ago. 2003. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000400015>.
- BOREEN, A. L.; ARNOLD, W. A.; MCNEILL, K. **Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups**. Environmental Science & Technology, v. 38, n. 14, p. 3933–3940, 15 jul. 2004. <https://doi.org/10.1021/es0353053>.
- BOXALL, A.; BLACKWELL, P.; CAVALLO, R.; KAY, P.; TOLLS, J. Boxall AB, Blackwell P, Cavallo R, Kay P, Tolls J.. **The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems**. Toxicol Lett 131: 19-28. Toxicology letters, v. 131, p. 19–28, 1 jun. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00063-2](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00063-2).
- BROWN, M. G.; BALKWILL, D. L. **Antibiotic Resistance in Bacteria Isolated from the Deep Terrestrial Subsurface**. Microbial Ecology, v. 57, n. 3, p. 484–493, 2009. .
- CASTRO, C. M. B. de. **Perturbadores endócrinos ambientais: uma questão a ser discutida**. 2002. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/23130>. Acesso em: 10 ago. 2021.
- DANTAS, R. F.; CONTRERAS, S.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. **Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation**. Journal of hazardous materials, v. 150, n. 3, p. 790–794, 1 fev. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.034>.
- DE PAULI, C. P.; GIORDANO, M. C.; ZERBINO, J. O. **Ellipsometric response of titanium electrodes in sulfate acid solutions under different potential perturbation**, *Electrochim. Acta*, 28 (12), pp. 1781-1788 (1983).
- FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. **Ecotoxicology of human pharmaceuticals. Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands)**, v. 76, n. 2, p. 122–159, 10 fev. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.09.009>.
- GAUTHIER, H.; YARGEAU, V.; COOPER, D. G. **Biodegradation of pharmaceuticals by Rhodococcus rhodochrous and Aspergillus niger by co-metabolism**. The Science of the Total Environment, v. 408, n. 7, p. 1701–1706, 1 mar. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.12.012>.
- GÖBEL, A.; MCARDELL, C. S.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.; GIGER, W. **Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies**. The Science of the Total Environment, v. 372, n. 2–3, p. 361–371, 1 jan. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.07.039>.
- GÓMEZ-RAMOS, M.; MEZCÚA, M.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.; GONZALO, S.; RODRIGUEZ, A.; ROSAL, R. **Chemical and toxicological evolution of the antibiotic sulfamethoxazole under ozone treatment in water solution**. 2011. Journal of hazardous materials. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.072>.
- GORDON M. HARRIS. **Cinética Química**. 1. Ed. New York: REVERTÉ, 1973

- HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K. L. **Occurrence of antibiotics in the aquatic environment**. *The Science of the total environment*, v. 225, n. 1–2, p. 109–118, 1 jan. 1999. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(98\)00337-4](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(98)00337-4).
- HUSSAIN, S.; GUL, S.; STETER, J. R.; MIWA, D. W.; MOTHEO, A. J. **Route of electrochemical oxidation of the antibiotic sulfamethoxazole on a mixed oxide anode**. *Environmental Science and Pollution Research International*, v. 22, n. 19, p. 15004–15015, out. 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4699-9>.
- JØRGENSEN, S. E.; HALLING-SØRENSEN, B. **Drugs in the environment**. *Chemosphere*, v. 40, n. 7, p. 691–699, abr. 2000. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(99\)00438-5](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(99)00438-5).
- LINDSEY, M. E.; MEYER, T. M.; THURMAN, E. M. **Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry**. *Analytical Chemistry*, v. 73, n. 19, p. 4640–4646, 1 out. 2001. <https://doi.org/10.1021/ac010514w>.
- LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. **Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry**. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 60, n. 3, p. 385–393, abr. 2011. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9550-1>.
- MALPASS, G.R.P.; MIWA, D.W.; MORTARI, D.A; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A. J. **Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration**, *Wat. Res.*, **41**, pp. 2969 – 2977, 2007.
- MAHAN, Bruce M. & MYERS, Rollie J. **Química, um curso universitário**, 4-ed. Traduzido por: Koiti Araki; Denise de Oliveira Silva; Flávio Massao Matsumoto. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. 582p
- MARKEN, F.; NEUDECK, A.; BOND, A. M. **Cyclic voltammetry. Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications**, , p. 57–106, 1 dez. 2010. https://doi.org/10.1007/978-3-642-02915-8_4.
- MELO, J, R,R; DUARTE, E, C; MORAES, M, V; FLECK, K; ARRAIS, P, S, D **Automedicação e uso indiscriminado de medicamentos durante a pandemia COVIDA19** 37nº4, *Cadernos de Saúde Pública* dx.doi.org/10.1590/0102-311X00053221; Rio de Janeiro, Abril 2021
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, I. R. B. e R. F. P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados**. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009. .
- MIRANDA, C. D.; CASTILLO, G. **Resistance to antibiotic and heavy metals of motile aeromonads from Chilean freshwater**. *The Science of the Total Environment*, v. 224, n. 1–3, p. 167–176, 11 dez. 1998. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(98\)00354-4](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(98)00354-4).

NAKAGAWARA, S.; GOTO, T., NARA, M.; OZAWA, Y.; HOTTA, K.; ARATA, Y. **Spectroscopic Characterization and the pH Dependence of Bactericidal Activity of the Aqueous Chlorine Solution**, *Anal. Sci.*, **14 (4)**, pp. 691-698, 1998.

OH, J. S.; YAJIMA, H.; HASHIDA, K.; ONO, T.; ISHIJIMA, T.; SERIZAWA, I.; FURUTA, H.; HATTA, A. **In-situ UV Absorption Spectroscopy for Observing Dissolved Ozone in Water**, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **29 (3)**, pp. 427-432, 2016

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. **Electrochemical Oxidation as a Final Treatment of Synthetic Tannery Wastewater**. *Environmental Science & Technology*, v. 38, n. 20, p. 5470–5475, 1 out. 2004. <https://doi.org/10.1021/es049730n>

PAPROCKI, A.; SANTOS, H. S.; HAMMERSCHITT, M. E.; PIRES, M.; AZEVEDO, C. M. N. **Ozonation of Azo Dye Acid Black 1 under the Suppression Effect by Chloride Ion**, *J. Braz. Chem. Soc.*, **21 (3)**, pp. 452-460, 2010.

PINHO, D. M M; SUARES, P. A. Z. **CA Hidrogenação de Óleos e Gorduras e suas Aplicações Industriais**. Ver. *Virtual Química*, v 05, n. 1, 9 de fev de 2013 DOI: **10.5935/1984-6835.20130006**

Portal Brasileiro de Dados Abertos. **Venda de Medicamentos Industrializados Sujeitos à Escrituração no SNGPC**. <https://dados.gov.br/dataset/venda-de-medicamentos-industrializados-sngpc> (acessado em 28/Fev/2021).

PORTELA R. B. M. **Aplicação de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluente da produção de antibióticos; PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**. Belo Horizonte 2014

RAJKUMAR, D.; SONG, B. J.; KIM, J. G. **Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds**. *Dyes and Pigments*, v. 72, n. 1, p. 1–7, 1 jan. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.07.015>.

ROGERS, H.R. (1996) **Sources, behavior and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges**. *Science of the Total Environment*, v. 185, p. 3-26.

SACHER, F.; LANGE, F. T.; BRAUCH, H. J.; BLANKENHORN, I. **Pharmaceuticals in groundwaters analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany**. *Journal of Chromatography. A*, v. 938, n. 1–2, p. 199–210, 14 dez. 2001. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)01266-3](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)01266-3).

SARKAA, H; BHATNAGAR, A; SLILANPÂÂ, M; **Recent developments of electro-oxidation in water treatment**, *Journal of electroanalytical chemistry* , 754, p46-56; 2015. doi: 10.1016/j.jelechem.2015.06.016

SANEPAR. **Diretrizes para elaboração de projetos de saneamento**. Versão 2018. Disponível em <

tecnicas/mps-versao-2018/modulo_09.5_-_diretrizes_para_projetos_-_sustentabilidade.pdf >. Acesso em 20/10/2021.

VAN BOECKEL, T. P.; GANDRA, S.; ASHOK, A.; CAUDRON, Q.; GRENFELL, B. T.; LEVIN, S. A.; LAXMINARAYAN, R. **Global antibiotic consumption 2000 to 2010: an analysis of national pharmaceutical sales data**. *The Lancet. Infectious Diseases*, v. 14, n. 8, p. 742–750, ago. 2014. [https://doi.org/10.1016/S1473-3099\(14\)70780-7](https://doi.org/10.1016/S1473-3099(14)70780-7).

VOSGERAU, M. Z. da S.; SOARES, D. A.; SOUZA, R. K. T. de; MATSUO, T.; CARVALHO, G. dos S. **Consumo de medicamentos entre adultos na área de abrangência de uma Unidade de Saúde da Família**. *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 16, p. 1629–1638, 2011. <https://doi.org/10.1590/S1413-81232011000700099>.

WHO REPORT ON SURVEILLANCE OF ANTIBIOTIC CONSUMPTION. [s. d.].

Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/who-report-on-surveillance-of-antibiotic-consumption>. Acesso em: 10 ago. 2021a.

WHO REPORT ON SURVEILLANCE OF ANTIBIOTIC CONSUMPTION. [s. d.].

Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/who-report-on-surveillance-of-antibiotic-consumption>. Acesso em: 10 ago. 2021b.

WU, J.; ZHANG, H.; OTURAN, N.; WANG, Y.; CHEN, L.; OTURAN, M. A.

Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode. *Chemosphere*, v. 87, n. 6, p. 614–620, maio 2012. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.036>.

YIN, R.; LING, L.; SHANG, C. **Wavelength-dependent chlorine photolysis and subsequent radical production using UV-LEDs as light sources**, *Wat. Res.*, **142**, pp. 452 – 458, 2018.