



Departamento de Química – Universidade Federal de Goiás

Campus Catalão – Avenida Lamartine P. Avelar, 1120,

Setor Universitário – CEP 75.704-020

Fone: (64) 3441-5334; Fax: (64) 3441-1515



*"AVALIAÇÃO E DESEMPENHO DE ELETRODOS MODIFICADOS
APLICADOS NO TRATAMENTO ELETROQUÍMICO
DE EFLUENTES AQUOSOS"*

Kamila Pereira de Amorim^{*}, Leonardo Santos Andrade

Universidade Federal de Goiás- Campus de Catalão, Catalão, Brasil

kamilapereira1992@hotmail.com ; leonardo.andrade@catalao.ufg.br

PALAVRAS- CHAVES: antibióticos, eletrodo de DDB, eletrólise

**Catalão-GO
2011**

Revisado pelo orientador

Orientanda: Kamila Pereira de Amorim

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade

1. INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS

Do ponto de vista ambiental, os avanços alcançados pela química moderna não estão apenas ligados a aspectos negativos. A busca por novas tecnologias visando o desenvolvimento de processos químicos mais eficientes e menos agressivos ao meio ambiente, além de reduções de custo e poluição, tem se mostrado cada vez mais necessária. Portanto, se por um lado os avanços alcançados pela química moderna têm levado a fortes consequências desagradáveis no que diz respeito à degradação dos recursos naturais, por outro também têm contribuído com soluções para prevenir e conter a poluição causada por processos químicos. Também podem desempenhar um papel importante como parte de uma abordagem integrada envolvendo diversas áreas da ciência, atuando no monitoramento da carga de poluição bem como no desenvolvimento de novas técnicas para o tratamento de substâncias e efluentes tóxicos refratários (ANDRADE et al., 2009). Por exemplo, a utilização de métodos convencionais para o tratamento de efluentes tóxicos industriais, tais como o biológico e o químico ou a incineração, muitas vezes resolve esse problema de forma satisfatória. Entretanto, deve ser levado em conta que para o tratamento químico de efluentes existem alguns inconvenientes, como, por exemplo, o transporte e a estocagem de reagentes químicos, além do risco no manuseio de produtos tóxicos. Por outro lado, os métodos biológicos são caracterizados como tratamentos bastante lentos e, em alguns casos, ineficientes, nos quais são requeridas grandes áreas físicas (lagoas de digestão biológica), além da não eliminação da cor e de odores. No entanto, apesar de esse ser ainda o método mais utilizado para o tratamento de efluentes, deve ser ressaltado que efluentes que contém resíduos de antibióticos, costumam ser resistentes à degradação biológica (MELO et al., 2009). Finalmente, para o caso do tratamento por incineração, o processo pode originar a formação de produtos tóxicos que, por sua vez, podem ser arrastados pelos gases de combustão, ocasionando a poluição do ar. Nesse sentido, técnicas eletroquímicas têm sido propostas para o tratamento de efluentes diversos. Nesses processos, compostos aromáticos podem ser convertidos em produtos biodegradáveis ou, eventualmente, em CO_2 e H_2O , então denominado de combustão eletroquímica. Para este fim, é desejável a utilização de materiais de eletrodo que apresentem alto sobrepotencial para a reação de despreendimento de oxigênio (RDO) visando obter um melhor rendimento faradaico da reação, sendo que eletrodos de PbO_2 , $\text{DSA}^{\text{®}}$ e, mais recentemente, diamante dopado com boro (DDB), satisfazem esse critério.

1.2 ANTIBIÓTICOS

Recentemente, problemas envolvendo as consequências da exposição de seres humanos e animais silvestres à fármacos residuais no meio ambiente têm motivado intensos debates por parte da comunidade científica e órgãos ambientalistas. Do ponto de vista ambiental, os antibióticos são a classe terapêutica de fármacos residuais que vêm merecendo um dos maiores destaques atualmente, uma vez que suas ocorrências no meio ambiente bem como seus possíveis efeitos sobre a biota ainda vêm sendo elucidados. O principal problema associado à contaminação de antibióticos em efluentes diversos está baseado no potencial de desenvolvimento de bactérias resistentes no meio ambiente (BOWER & DAESCHEL, 1999; GUARDABASSI et al., 2002; MCKEON, et al., 1995; MIRANDA, & CASTILLO, 1998; BILA & DEZOTTI, 2003) e no fato de serem usados em grandes quantidades, tanto na medicina humana como na medicina veterinária (INGERSLEV, et al., 2001; LOKE et al., 2000; RABOLLE & SPLIID, 2000; BILA & DEZOTTI, 2003). Muitos dos antibióticos são persistentes no meio ambiente, pois se acumulam no solo e no sedimento de rios, além de serem facilmente transportados a longas distâncias pela atmosfera de suas fontes (STUMPF et al., 1999, BILA & DEZOTTI, 2003). Ademais, como são substâncias biologicamente ativas, estes fármacos podem desencadear efeitos fármaco-dinâmicos em organismos aquáticos que possuam receptores enzimáticos compatíveis (FENT et al., 2006; BOUND, & VOULVOULIS, 2004, MELO et al., 2009) alterando, portanto, a biodiversidade e o equilíbrio de ecossistemas aquáticos.

Os antibióticos sulfametoxazol (SMX) e trimetoprima (TMP), Figuras 1a e 1b, respectivamente, são utilizados frequentemente no setor da agropecuária bovina e de aves para o tratamento de animais visando prevenir infecções respiratórias e mastite. Entretanto, como os antibióticos são excretados na sua forma original ou como metabólito, eles podem contaminar o ambiente aquático caso não sejam naturalmente biodegradados, fotolisados ou eficientemente removidos nas estações de tratamento de esgotos (ETEs). Além disso, segundo MELO et al., (2009), a principal rota de entrada de resíduos de fármacos no meio ambiente é o lançamento de esgotos domésticos.



Figura 1. Estruturas químicas de (a) sulfametoxazol (SMX) e (b) trimetoprima (TMP)

Dessa forma, as principais fontes de fármacos em águas superficiais são os efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETEs) e/ou, no caso de países onde parte significativa das águas residuárias não é tratada, tal como ocorre em países em desenvolvimento, o esgoto bruto despejado nos corpos aquáticos receptores. Portanto, é teoricamente plausível que a presença de fármacos residuais nas águas esteja diretamente relacionada com a eficiência dos processos de tratamento de efluentes e de esgotos.

1.3 ELETRODO DE DDB

Devido às suas propriedades únicas, o diamante é um excelente candidato a material de eletrodo quando dopado apropriadamente para adquirir uma adequada condutividade, como é o caso dos filmes finos de DDB (HUPERT et al., 2003; PLESKOV, 2000; PLESKOV, 2002; SUFFREDINI et al., 2004; ANDRADE et al., 2009). Filmes finos de DDB possuem um importante número de propriedades eletroquímicas distinguíveis das de outras formas de carbono ligado por sp^2 comumente usadas como eletrodos, tais como carbono vítreo, grafite pirolítico e pasta de carbono. Entre essas propriedades destacam-se: (i) baixa e estável corrente de fundo; (ii) ampla janela de potencial em meios aquosos e não-aquosos; (iii) alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (iv) extraordinária estabilidade morfológica e microestrutural a altas densidades de corrente (por exemplo, 0,1-10 A/cm², em H₃PO₄ 85%); (v) boa resposta a alguns analitos aquosos e não-aquosos, após pré-tratamento convencional, e (vi) estabilidade na resposta a longo prazo (por exemplo, após exposição ao ar durante meses) (PLESKOV, 2002). Para se obter condutividade elétrica suficiente para medidas eletroquímicas, filmes de diamante devem ser dopados com uma concentração mínima de átomos de dopante de $1,0 \times 10^{19}$ cm⁻³, sendo que o boro atualmente é o dopante mais utilizado. A resistividade do diamante depende da concentração de boro no filme, sendo que suas propriedades variam sucessivamente, à medida que essa concentração aumenta, de material dielétrico a semicondutor, a semicondutor degenerado e, finalmente, a semimetal (PLESKOV, 2000).

1.4 PROCESSO DE ELETROXIDAÇÃO

O primeiro passo no mecanismo de oxidação anódica de moléculas orgânicas em eletrodo de óxidos metálicos é a formação de radicais hidroxila provenientes da descarga eletroquímica da água, os quais são os principais responsáveis pela combustão de compostos orgânicos e podendo ainda, dependendo do material de eletrodo, (i) oxidar o eletrólito

suporte; (ii) serem oxidados a oxigênio atômico, o que leva à formação de ozônio. Além disso, os radicais podem reagir com os contaminantes orgânicos por mecanismos distintos, dependendo da estrutura do composto-alvo. Também são técnicas que permitem trabalhar à temperatura ambiente e pressão atmosférica, reduzindo, assim, a possibilidade de volatilização e descarga de resíduos não tratados. O aspecto mais crítico deste tipo de tratamento é o possível alto consumo de energia elétrica decorrente de uma baixa eficiência de corrente, devido, principalmente, a reações competitivas, em especial as relacionadas ao solvente. Em meio aquoso, por exemplo, a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) ocorre simultaneamente com a reação de oxidação de interesse, diminuindo a eficiência de corrente. Por isto, é desejável que se utilize materiais de eletrodo que apresentem alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio visando obter um melhor rendimento faradaico da reação, sendo que, eletrodos de DDB satisfazem este critério levando o substrato orgânico a CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (mineralização).

2. OBJETIVO

A proposta deste trabalho foi avaliar o desempenho eletroquímico do eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) na degradação (oxidação) de sulfonamidas comumente administradas em medicina veterinária.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Inicialmente, os experimentos foram realizados utilizando os padrões dos antibióticos SMX (99.85%) e TMP (98.88%) (OURO FINO). No entanto, em virtude do grande número de experimentos realizados que envolviam não somente os estudos de degradação como da construção de curvas de calibração, rapidamente os padrões foram esgotados. Nesse sentido, considerou-se que o tempo necessário em adquirir estes padrões juntamente com seus elevados preços poderia trazer prejuízos ao projeto. Por esses motivos, optou-se por trabalhar diretamente com medicamentos comerciais uma vez que eram muito mais acessíveis. O medicamento utilizado neste trabalho foi o BACTRIM (procedência ROCHE®) na forma de comprimidos, cuja composição rotulada de cada comprimido era de 800 mg de SMX e 160 mg de TMP. Os comprimidos eram macerados, triturados e dissolvidos diretamente em solução. As soluções foram preparadas com concentração final de 250 mg/L para o SMX e 50

mg/L para a TMP. Para isso, eram primeiramente dissolvidas em pequenos volumes de metanol e, em seguida, diluídas em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 mol/L (Merck).

As alíquotas eram retiradas com o auxílio de uma micropipeta, onde um volume de 100 µL da solução contendo os antibióticos era transferido para um balão volumétrico de 10 mL e, então, completado o volume a com a própria fase móvel. A fase móvel era constituída por uma solução aquosa contendo KH₂PO₄ 0,01 mol/L, (pH= 5) e metanol, na proporção 75:25 (v:v), respectivamente.

3.2 CÉLULA ELETROQUÍMICA CONVENCIONAL

As eletrólises foram realizadas, primeiramente, em uma célula eletroquímica convencional e composta por 2 ou 3 eletrodos. Nos primeiros experimentos, foi usado o eletrodo de trabalho (área = 3,14 cm²) de DDB e apenas um contra-eletrodo de aço inoxidável. Entretanto, tendo em vista a necessidade de aumentar a área do eletrodo para que o tempo de eletrólise se tornasse menor e com isso viável do ponto de vista prático, os experimentos posteriores foram realizados usando três eletrodos nas medidas; o de trabalho (DDB), agora com área igual a 14,7 cm² e dois contra-eletrodos de aço inoxidável. Esta célula foi confeccionada em vidro e possuía capacidade total de aproximadamente 200 mL. Nesta célula, volumes de 150 mL de solução contendo os antibióticos (250 mg/L para o SMX e 50 mg/L para a TMP) foram eletroxidadas.

Os eletrodos presentes na célula eletroquímica eram alimentados por uma fonte de tensão/corrente (Instrutherm[®]). A medida da corrente utilizada nos experimentos foi monitorada com o auxílio de um multímetro (Minipa[®]), assim como também as medidas do potencial de célula. A solução presente na célula eletroquímica permanecia em constante agitação, por meio de uma barra magnética presente no fundo da solução a qual era movimentada através de um agitador magnético. O eletrodo de DDB (2000-4000 mg/L em Boro, DIACHEM[®], Alemanha) utilizado nestes experimentos possuía área variável (3,14 cm² ou 14,7 cm²). Esses experimentos foram feitos com o objetivo de estudar o efeito da densidade de corrente sobre a degradação dos antibióticos SMX e TMP.

3.3 REATOR DE FLUXO

Foram também realizados experimentos no reator de fluxo, como mostrado na Figura 2, utilizando como eletrodo de trabalho o DDB[®] (2000-4000 mg/L em Boro, DIACHEM[®], Alemanha) com área igual a 26 cm² e duas placas de aço inoxidável como contra-eletrodo.

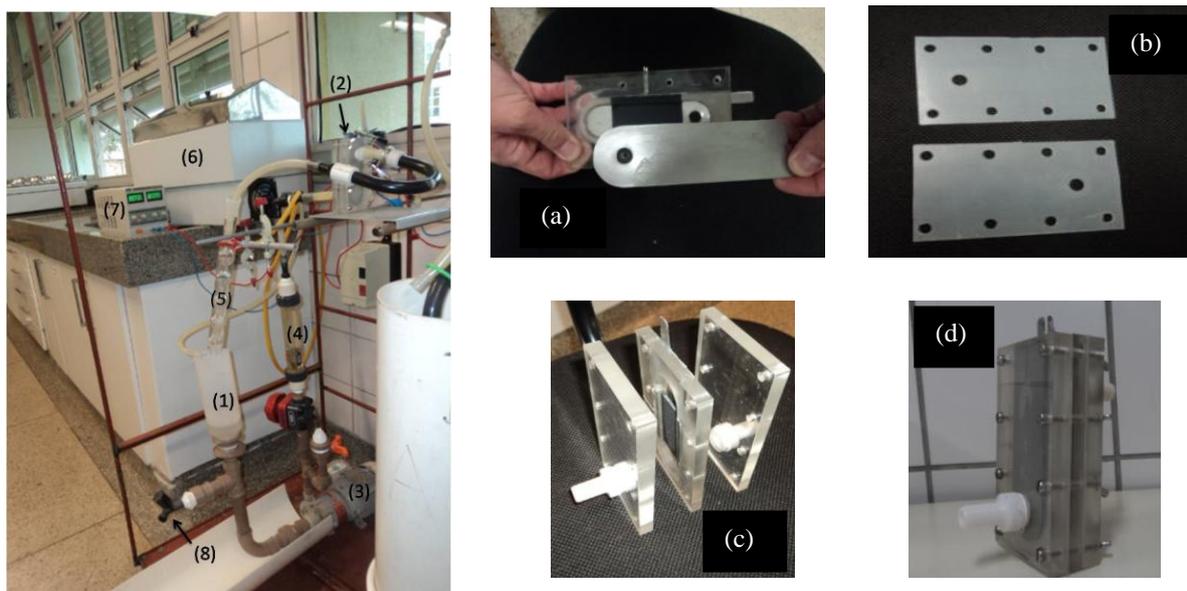


Figura 2. Fotografia do sistema experimental em e do reator eletroquímico usado na eletroxidação dos antibióticos SMX e TMP.

Na representação acima, o reservatório do efluente a ser tratado (1), era conduzido ao reator eletroquímico (2) e (d) por uma bomba de arraste magnético (3), controlada com auxílio de um rotâmetro (4). A densidade de corrente utilizada para eletroxidação foi de 50 mA/cm^2 . Acima do reservatório tem-se um trocador de calor (5) usado para manter a temperatura entre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $27 \text{ }^\circ\text{C}$. A fonte de alimentação (6) fornecia corrente para o sistema. Ao lado da fonte de E/I tem-se um banho-maria (7), o qual era mantido em $\sim 23 \text{ }^\circ\text{C}$ e usado para recircular a água do trocador de calor. As alíquotas para as medidas da degradação dos antibióticos eram retiradas por meio de uma torneira (8), localizada logo abaixo do reservatório (1), com o auxílio de um béquer. Na fotografia do reator eletroquímico, em (a) é onde estão embutidos os eletrodo de trabalho (DDB) bem como os 2 catodos de aço inoxidável, em (b) são as mantas de silicone, as quais eram colocadas entre cada uma das placas de acrílico do reator, e que servem para evitar vazamentos. Estas placas foram então justapostas (c) e prensadas (d) com o auxílio de porcas e parafusos. A distância entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, medida com um paquímetro, era de $0,53 \text{ cm}$.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Construção da curva de calibração

Foram preparadas 7 soluções padrão com concentração dos antibióticos SMX e TMP iguais a $0,05$; $0,1$; $0,2$; $0,4$; $0,8$; $1,6$ e $3,2 \text{ mg/L}$ cada. A solução de $3,2 \text{ mg/L}$ foi preparada a

partir da diluição de 100 µL de solução estoque de SMX e TMP, ambas dissolvidas em metanol e nas concentrações de 320 mg/L, em 10 mL da fase móvel. A partir desta solução de 3,2 mg/L, a solução de 1,6 mg/L foi preparada por diluição direta, também com a própria fase móvel, sendo as demais preparadas da mesma maneira. Após preparadas, 20 µL de cada solução padrão foram injetadas na cromatógrafo e analisada. As análises foram feitas em um aparelho de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) da marca Shimadzu (bomba LC-20 AT). A vazão usada foi de 1,0 mL/min e o comprimento de onda de 254 nm e 265 nm. Foi usada uma coluna C8 (Luna[®], 10 mm, 120 Å). Foram injetados 20 µL de cada alíquota previamente diluída. Como fase móvel foi usado tampão fosfato KH₂PO₄ na concentração de 0,01 mol/L (pH= 5) e metanol, nas proporções 75:25 (v:v), respectivamente. As curvas de calibração foram construídas considerando-se a área dos picos em função das concentrações nominais de cada solução padrão.

4.2 Eletrólises em célula eletroquímica convencional (ausência de fluxo)

Em uma célula eletroquímica contendo somente 250 mg/L do SMX (150 mL) em solução aquosa de sulfato de sódio (0,1 mol/L), foram realizadas eletrólises por 120 minutos sob densidade de corrente (corrente aplicada por unidade de área exposta do eletrodo) de 50 mA/cm², 75 mA/cm² e 100 mA/cm² com o eletrodo de DDB de área igual a 3,14 cm². Durante o período de eletrólise foram retiradas alíquotas, 100 µL, (0, 13, 27, 40, 66, 93, 120 min) com o auxílio de uma micropipeta, e as mesmas foram diluídas com a fase móvel para um volume de 10 mL e 20 µL foram injetados e analisados por CLAE. Na mesma célula, 250 mg/L do SMX juntamente com 50 mg/L da TMP, preparados em solução aquosa de sulfato de sódio (0,1 mol/L), foram eletrolisados por 120 minutos sob densidades de corrente de 50 mA/cm², 75 mA/cm² e 100 mA/cm², agora com o eletrodo de DDB de área igual a 14,7 cm². Durante o período de eletrólise foram retiradas alíquotas, 100 µL, (0, 5, 10, 20, 40, 80, 120 min) com o auxílio de uma micropipeta, e as mesmas foram diluídas com a fase móvel para um volume de 10 mL e 20 µL foram injetados e analisados por CLAE.

4.3 Eletrólises em reator eletroquímico

No reservatório mostrado na Figura 2 foram adicionados soluções contendo 250 mg/L do SMX e 50 mg/L da TMP, preparados em solução aquosa de sulfato de sódio (0,1 mol/L), em um volume de 1 L. Foram realizadas eletrólises por 360 min aplicando-se uma densidade de corrente de 50 mA/cm² sob vazões de 100 L/h, 200 L/h e 300 L/h. Durante o período de eletrólise foram retiradas alíquotas de 100 µL de tempos em tempos (0, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 min) as quais eram diluídas com a fase móvel para um volume de 10 mL.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Curva de calibração

Para construção das curvas de calibração, cromatogramas foram obtidos para cada concentração analisada. A Figura 3 mostra o cromatograma obtido para uma concentração de 3,2 mg/L de ambos antibióticos.

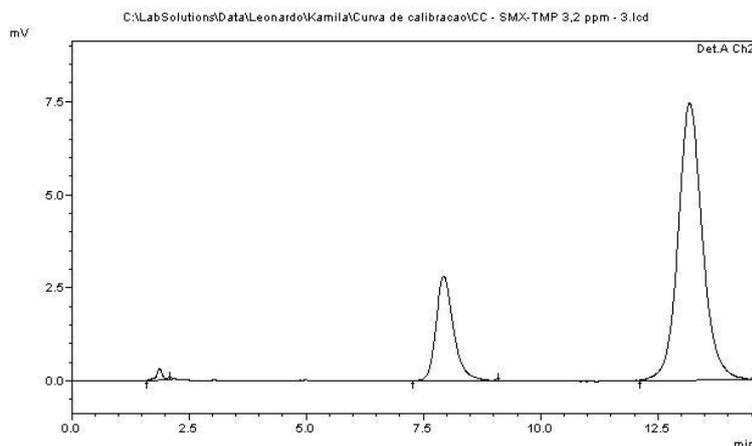


Figura 3. Cromatograma para SMX e TMP (3,2 mg/L ambas). $\lambda = 254$ nm.

O cromatograma mostrado na figura acima mostra a presença de 2 picos bem definidos. O primeiro deles, com tempo de retenção de 8,12 min refere-se à TMP e o segundo, com tempo de retenção de 13,4 min, ao SMX. De posse de cada cromatograma obteve-se as áreas dos picos, as quais foram obtidas a partir da sua integração, e, assim, lançadas em gráfico em função de suas concentrações nominais, tal como mostrado na Figura 4.

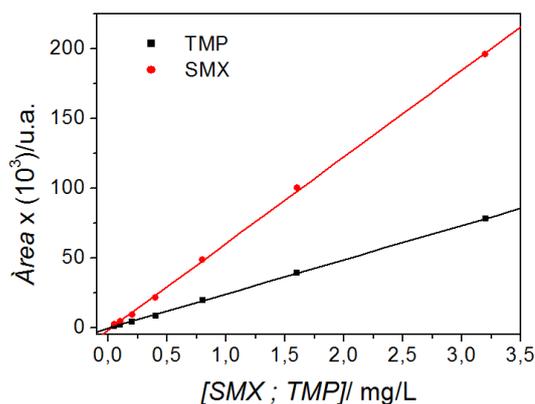


Figura 4. Figura da curva de calibração, para SMX e a TMP.

Desse gráfico foi extraída a equação da reta para SMX e TMP, conforme mostradas a seguir:

$$\text{Área} = 51698,50 [\text{SMX} - \text{em mg/L}] - 143,00$$

$$\text{Área} = 23062,29 [\text{TMP} - \text{em mg/L}] + 130,89$$

5.2 Experimentos realizados em célula eletroquímica convencional

No início do estudo, foram realizadas eletrólises apenas para o SMX, no sentido de obter informações sobre o sistema em questão. Para isso, as eletrólises foram realizadas em 3 densidades de corrente: 50 mA/cm^2 , 75 mA/cm^2 e 100 mA/cm^2 . As taxas de degradação do SMX foram obtidas medindo-se a área dos picos em função do tempo ou da carga normalizada (em unidades de Ah/L) a partir dos cromatogramas obtidos para cada tempo de retirada de alíquota. As Figuras 5a e 5b mostram os resultados dessas medidas.

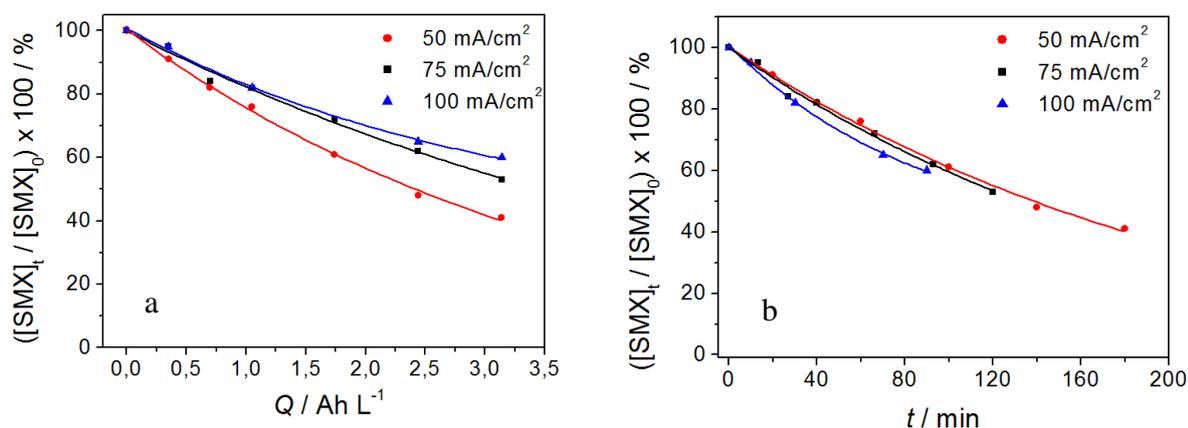


Figura 5. Concentração relativa em função da carga (a) e em função do tempo (b), para diferentes densidades de corrente. $A = 3,14 \text{ cm}^2$.

De acordo com a Figura 5a pode ser observado que quanto maior é a densidade de corrente aplicada no processo de eletrólise, menor é a taxa de degradação do antibiótico SMX. Tal resultado pode ser entendido levando-se em conta que em experimentos realizados em maiores densidade de corrente, grande parte da carga aplicada está sendo destinada à reação de desprendimento de oxigênio (RDO), a qual ocorre simultaneamente com a reação de oxidação de interesse (oxidação do SMX), diminuindo, portanto, a eficiência faradaica do processo. Ao final da aplicação de uma carga de $\sim 3,0 \text{ Ah/L}$ os resultados mostram que cerca de 60% do SMX foi degradado aplicando-se uma densidade de corrente 50 mA/cm^2 . Por outro lado, nas densidades de corrente de 75 mA/cm^2 e 100 mA/cm^2 , os resultados mostraram que $\sim 50\%$ e $\sim 40\%$ da concentração inicial de SMX puderam ser degradados, respectivamente. Se os gráficos fossem construídos levando-se em consideração somente o tempo de eletrólise, tal como mostrado na Figura 5b, a interpretação dos resultados poderia levar a uma análise equivocada ou até mesmo incompleta, uma vez que, segundo esta figura, praticamente não há influência na eficiência do processo de degradação de SMX variando-se a densidade de corrente. Daí a importância em se analisar a cinética de degradação considerando-se não somente o tempo mas, principalmente, a carga circulada. O tratamento cinético dos resultados

obtidos (Figura 6) mostrou que as eletrólises realizadas nas 3 densidades de corrente apresentam um decaimento exponencial de 1ª ordem uma vez que o gráfico de $\ln([SMX]_t/[SMX]_0)$ em função do tempo) apresenta uma dependência linear para as 3 densidades de corrente investigadas. Tal informação está baseada na descrição da lei de velocidade para reações de 1ª ordem, onde:

$$-d[SMX]/dt = k [SMX] \Rightarrow d[SMX]/[SMX] = -k dt \Rightarrow \ln ([SMX]/[SMX]_0) = -kt$$

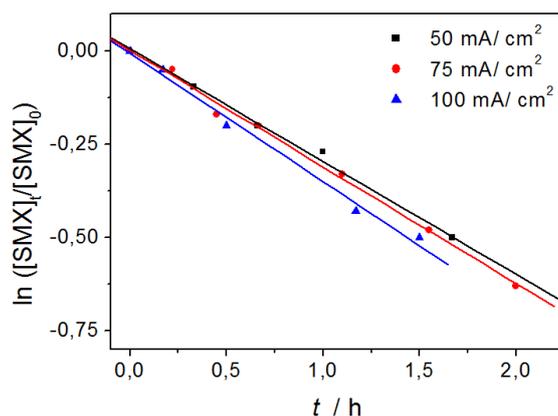


Figura 6. Logaritmo natural da concentração relativa do SMX em função do tempo de eletrólise.

Perfis como os que foram observados na Figura 6 são característicos de processos controlados por transporte de massa. As constantes de velocidade de reação calculadas (Tabela 1) evidenciam que, de fato, a velocidade da reação é pouco afetada pelo aumento da densidade de corrente. Entretanto, cabe ressaltar que, neste caso, a análise é feita baseando-se no tempo de eletrólise e não na carga circulada. Considerando-se a carga circulada, os resultados apontam que o melhor resultado é obtido quando da aplicação de 50 mA/cm².

Tabela 1: Constantes de velocidade da reação de eletroxidação do SMX.

$i / \text{mA cm}^{-2}$	50	75	100
K / h^{-1}	0,30	0,31	0,34

Considerando-se que os resultados até então mostrados e discutidos não apresentavam 100% de eliminação do antibiótico e, no sentido de evitar que os tempos dos experimentos fossem demasiadamente longos optou-se por repetir os experimentos trabalhando-se agora com um eletrodo de área maior e também na presença do outro antibiótico, a TMP. Os resultados dessas medidas são mostrados nas Figuras 7a-7d.

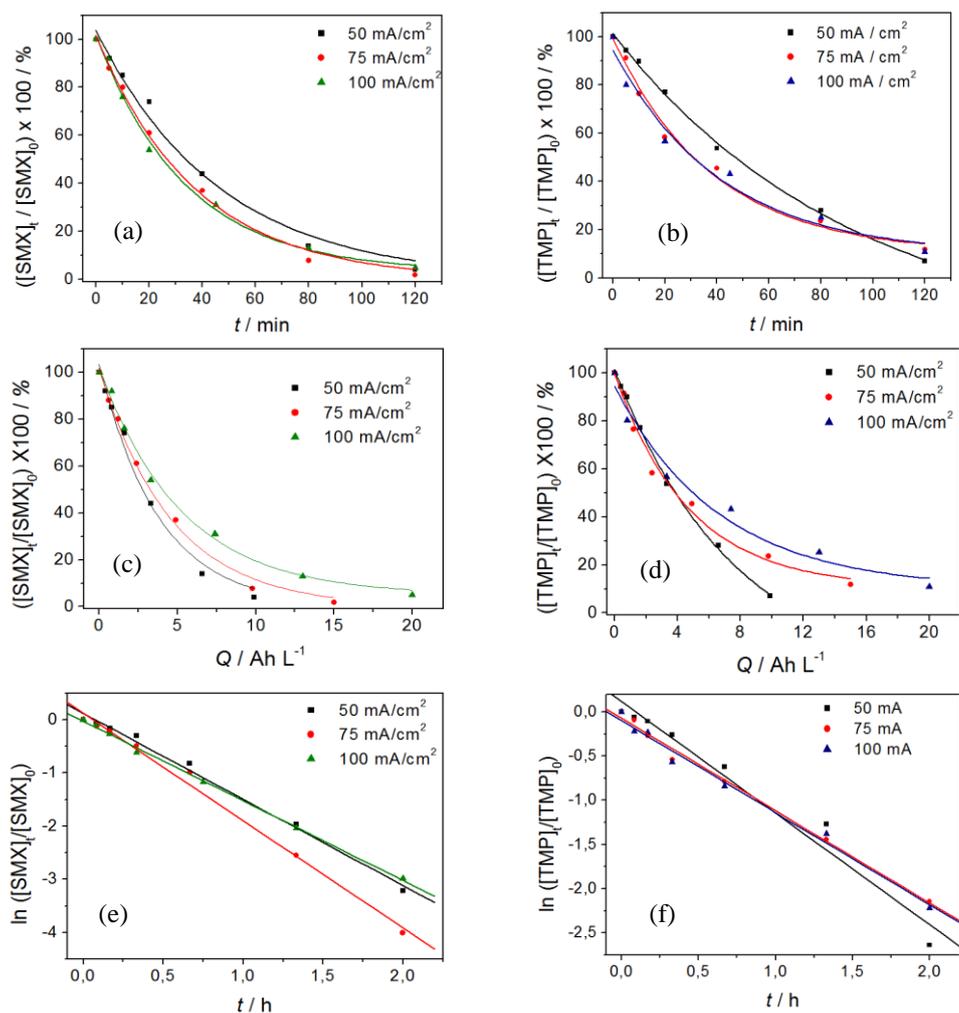


Figura 7. Concentração relativa do SMX e TMP em função do tempo (a) e (b) e da carga (c) e (d), respectivamente e logaritmo natural da concentração relativa do SMX (e) e da TMP (f) em função do tempo de eletrólise.

A análise dos resultados mostrados nas Figuras 7a e 7b mostram que a densidade de corrente pouco afeta a cinética de degradação tanto do SMX como da TMP, respectivamente. Entretanto quando os mesmos resultados são analisados levando-se em consideração a carga do processo, tal como mostrado nas Figuras 7c e 7d, a influência é bastante nítida. De acordo com a Figura 7c pode ser observado que ao final da aplicação de uma carga de ~ 10 Ah/L os resultados mostram que cerca de 96% do SMX foi degradado aplicando-se uma densidade de corrente 50 mA/cm^2 . Por outro lado, nas densidades de corrente de 75 mA/cm^2 e 100 mA/cm^2 , os resultados mostraram que $\sim 92\%$ e $\sim 77\%$ da concentração inicial de SMX puderam ser degradados, respectivamente. Já para a TMP, a Figura 7d mostra que ao final da de ~ 10 Ah/L 93%, 76% e 69% da TMP foram degradadas aplicando-se densidades de corrente 50 mA/cm^2 , 75 mA/cm^2 e 100 mA/cm^2 , respectivamente. A partir dos dados mostrados nas Figuras 7e e 7f foram obtidos os valores das constantes de velocidade para a degradação do SMX e a TMP, os quais estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Constantes de velocidade e consumo energético (CE) da reação de eletroxidação do SMX e da TMP.

$i / \text{mA cm}^{-2}$	50	75	100
$K / \text{h}^{-1} (\text{SMX})$	1,62	2,02	1,50
$K / \text{h}^{-1} (\text{TMP})$	1,26	1,05	1,04
$CE / \text{KWh g}^{-1} (\text{SMX})$	0,27	0,44	0,64
$CE / \text{KWh g}^{-1} (\text{TMP})$	1,38	2,46	3,40

Para o SMX, a velocidade de degradação em 75 mA/cm^2 é cerca de 20% maior em relação a velocidade de degradação em 50 mA/cm^2 e cerca de 10% menor para 100 mA/cm^2 . Para a TMP, as velocidades de degradação em 75 mA/cm^2 e 100 mA/cm^2 são cerca de 15% menor do que à 50 mA/cm^2 . Entretanto, analisando-se o consumo energético em cada processo, os resultados apontam para o fato de que trabalhar com 50 mA/cm^2 é economicamente mais viável, pois ao final da eletrólise, a porcentagem de degradação é praticamente a mesma em comparação às eletrólises realizadas em maiores densidades de corrente.

5.3 Experimentos realizados em reator eletroquímico

Uma vez otimizada a melhor condição de eletrólise, do ponto de vista de viabilidade econômica e eficiência, ou seja, a uma densidade de corrente de 50 mA/cm^2 , investigou-se a influência da vazão para o processo de degradação eletroquímica, tendo em vista que a vazão está diretamente relacionada com o transporte de massa. Durante a primeira eletrólise, a qual foi realizada sob uma vazão de 200 L/h , observou-se a formação um precipitado de cor amarelo-escuro, com tempo de retenção de $\sim 5 \text{ min}$, o que não ocorreu nas eletrólises realizadas em célula eletroquímica convencional. Ao final da eletrólise, uma análise semi-quantitativa da degradação deste intermediário, feita por meio do cálculo da relação entre a área de pico do cromatograma ao final da eletrólise e a área máxima do pico, mostrou que cerca de 74% deste subproduto foi degradado. Considerando-se que este subproduto formado (não identificado) pode vir a ser um problema do ponto de vista ambiental e numa tentativa de resolver parte do problema, removendo o precipitado formado, um filtro de poliéster foi adaptado logo na saída do trocador de calor o que, de fato, resolveu o problema. Entretanto, por entender que a manutenção de um filtro em um processo como este pode ser inviável, optou-se por não mais utilizá-lo nos experimentos seguintes. Além disso, os resultados evidenciam que o uso deste filtro, do ponto de vista de degradação dos antibióticos em questão, é dispensável. De qualquer forma, outros estudos tais como variações de pH deverão ser realizados no sentido de evitar a formação deste subproduto. As Figuras 8a-d mostram os resultados obtidos a partir das eletrólises realizadas nas três vazões investigadas.

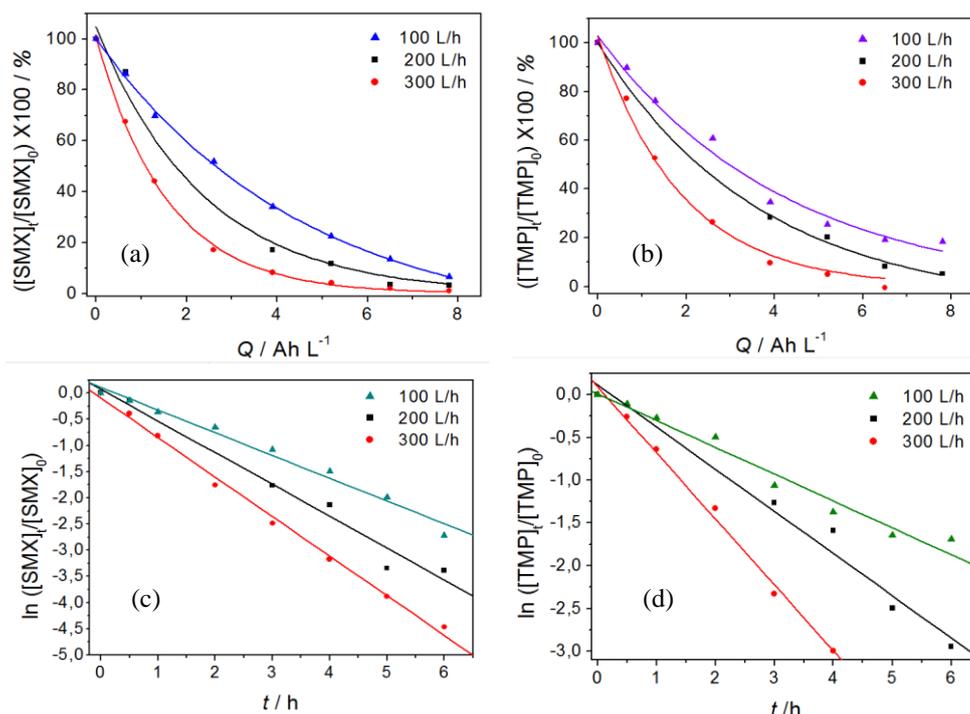


Figura 8. Concentração relativa do SMX e TMP em função da carga (a) e (b) e logaritmo natural da concentração relativa do SMX (c) e da TMP (d) em função do tempo de eletrólise para as 3 vazões investigadas.

De acordo com as Figuras 8a e 8b pode ser observado que ao final de uma carga de ~6,5 Ah/L praticamente 100% de ambos antibióticos foram degradados sob uma vazão de 300 L/h. Nas vazões de 100 L/h e de 200 L/h, os resultados mostraram que ~86% e ~96% da concentração inicial de SMX puderam ser degradados, respectivamente. Já para a TMP, os resultados mostraram que ~81% e ~92% da concentração inicial de TMP puderam ser degradados, respectivamente. A Tabela 3 mostra os valores das constantes de velocidade calculadas em diferentes vazões bem como os valores de consumo energético relativo à cada eletrólise.

Tabela 3: Consumo energético (CE) e constante de velocidade da reação de eletroxidação do SMX e da TMP para cada vazão.

Vazão / L h ⁻¹	100	200	300
CE / KWh g ⁻¹ (SMX)	0,16	0,16	0,13
CE / KWh g ⁻¹ (TMP)	0,93	0,80	0,66
K / h ⁻¹ (SMX)	0,43	0,61	0,75
K / h ⁻¹ (TMP)	0,31	0,49	0,77

Analisando a Tabela 3 fica evidente que tanto para a degradação do SMX quanto da TMP a melhor vazão é a de 300 L/h, pois é a que possui um menor consumo energético, o que torna sua aplicação mais viável do ponto de vista econômico. Além disso, as constantes de velocidade, tanto para SMX como para TMP, são significativamente maiores. Portanto, a vazão de 300 L/h é a que propicia a melhor condição dentre os experimentos realizados.

Comparando o melhor resultado obtido em célula eletroquímica convencional (Figura 7c-d) com o melhor resultado em fluxo (Figura 8a-b) observa-se que, em regime de fluxo, a degradação ocorre de modo mais eficiente, pois a carga necessária para a total degradação dos antibióticos é cerca de 40% menor. Isso ocorre devido ao melhoramento do transporte de massa. Para que um processo de degradação eletroquímica de um efluente ocorra, os poluentes em solução devem chegar à superfície do eletrodo, pois é na região da interface eletrodo/solução onde ocorrem todas as reações que envolvem transferência de elétrons. Comparando com o resultado encontrado na literatura (RODRIGO et al) e também utilizando um eletrodo de DDB, a carga necessária para a total eletroxidação de 92 mg/L de SMX, sob uma densidade de corrente de 15 mA/cm² e vazão de 150 L/h foi de 100 Ah/L, ou seja, quase 15 vezes maior do que a que foi necessária neste trabalho de IC.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram concluir que o eletrodo de diamante dopado com boro é bastante eficiente para a degradação dos antibióticos SMX e TMP. Os efeitos tanto da densidade de corrente como do fluxo na cinética de degradação dos antibióticos foram devidamente otimizados e interpretados onde foi visto que, pelos parâmetros investigados aqui, as melhores condições para se trabalhar são a aplicação de uma densidade de corrente de 50 mA/cm² e vazão de 300 L/h.

7. REFERÊNCIAS

- ANDRADE, LS; TASSO, T.T.; DA SILVA, D.L.; ROCHA-FILHO, RC; BOCCHI, N, BIAGGIO, S.R.; *Electrochim. Acta* 54: 2024, **2009**.
- BILA, D.M.; DEZOTTI, M. *Quim. Nova* 26: 523, **2003**
- BOUND, J.P.; VOULVOULIS, N. *Chemosphere* 56: 1143, **2004**.
- BOWER, C. K.; DAESCHEL, M. A. *Int. J. Food Microbiol.* 50: 33, **1999**
- RODRIGO, M.A. ; CAÑIZARES, P.; BUITRÓN, C.; SÁEZ, C. *Electrochim. Acta* 55: 8160, **2010**.
- FENT, K.; WESTON, A.A.; CAMINADA, D. *Aquat. Toxicol.* 76: 122, **2006**
- GUARDABASSI, L.; WONG, D. M. A. L. DALSGAARD, A. *Water Res.* 36: 1955, **2002**
- HEBERER, T. *Toxicol. Lett.* 131: 5, **2002**.
- HUBER, M.M.; CANONINCA, S.; PARK, G.Y.; VON GUNTEN, U. *Environ. Sci. Technol.* 37: 1016, **2003**.
- INGERSLEV, F.; TORÄNG, L.; LOKE, M. L.; HALLING-SORENSEN, B.; NYHOLM, N. *Chemosphere* 44: 865, **2001**.
- LI, S., BEJAN, D., MCDOWELL, M.S., BUNCE, N.J. *J. Appl Electrochem* 38: 151, **2008**.
- LOKE, M. L.; INGERSLEV, F.; HALLING-SORENSEN, B.; TJORNELUND, J. *Chemosphere* 40: 759, **2000**.
- MCKEON, D. M.; CALABRESE, J. P.; BISSONNETTE, G. K. *Water Res.* 29: 1902, **1995**
- MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P. *Quim. Nova* 32: 188, **2009**.
- MIRANDA, C. D.; CASTILLO, G. *Sci. Total Environ.* 224: 167, **1998**.
- PLESKOV, Y. V. *Russ. J. Electrochem.* 38:1411, **2002**.
- PLESKOV, Y. V. *J. Anal. Chem.* 55: 1045, **2000**.
- RABOLLE, M.; SPLIID, N. H. *Chemosphere* 40: 715, **2000**
- STUMPF, M.; TERNES, T.A.; WILKEN, R.D.; RODRIGUES, S.V.; BAUMANN, W. *Sci. Total Environ.* 225: 135, **1999**.
- SUFFREDINI, H. B.; PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. *Electrochim. Acta* 49: 4021, **2004**.