



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

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

Salatiel Wohlmuth da Silva
Engenheiro de Bioprocessos e Biotecnologia e Mestre em Engenharia, área de
concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais

TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTAMINADAS COM
POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES UTILIZANDO PROCESSOS
AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO

Diretores de tese:

Dra. Andréa MOURA BERNARDES. UFRGS – Porto Alegre, Brasil

Dr. Valentín PÉREZ HERRANZ. UPV – Valencia, España

Porto Alegre, junho de 2018.



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

Salatiel Wohlmuth da Silva
Engenheiro de Bioprocessos e Biotecnologia e Mestre em Engenharia, área de
concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais

TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTAMINADAS COM
POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES UTILIZANDO PROCESSOS
AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de
concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais

Diretores de teses:

Dra. Andréa MOURA BERNARDES. UFRGS – Porto Alegre, Brasil

Dr. Valentín PÉREZ HERRANZ. UPV – Valencia, Espanha

Porto Alegre, junho de 2018.



TESIS

Presentada en cotutela en vías de obtener el
DOCTORADO
por la Universitat Politècnica de València
y por la Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Salatiel WOHLMUTH DA SILVA

TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON CONTAMINANTES ORGÁNICOS EMERGENTES MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Directores de tesis:

Dra. Andréa MOURA BERNARDES. UFRGS – Porto Alegre, Brasil

Dr. Valentín PÉREZ HERRANZ. UPV – Valencia, España

Miembros del tribunal:

Presidente: Dra. Simone Stülp. UNIVATES – Porto Alegre, Brasil

Secretario: Dra. Montserrat García Gabaldón. UPV – Valencia, España

Vocales: Dr. José Roberto Guimarães. UNICAMP – Campinas, Brasil

Porto Alegre, junio de 2018.



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

**TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTAMINADAS COM
POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES UTILIZANDO PROCESSOS
AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO**

Tese de doutorado realizada em regime cotutela no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e no Programa de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial da Universitat Politècnica de València como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais (UFRGS)

Especialidad: Ingeniería Electroquímica y Corrosión (UPV)

Directores de tesis:

Dra. Andréa MOURA BERNARDES. UFRGS – Porto Alegre, Brasil

Dr. Valentín PÉREZ HERRANZ. UPV – Valencia, España

Porto Alegre, junio de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradecer pode não ser tarefa fácil, nem justa. Então, para não correr o risco da injustiça, agradeço de antemão a todos que de alguma forma passaram pela minha vida e contribuíram para a construção de quem sou hoje. Agradeço, particularmente, a algumas pessoas pela contribuição direta na construção deste trabalho:

Aos meus pais Lucídio Antônio Soares da Silva e Lúcia Wohlmuth da Silva que nem sempre podendo, tiram de si para que pudessem me dar condições para chegar onde estou. Pela base educacional, caráter, respeito, trabalho dentre outras coisas.

À minha irmã Caroline Wohlmuth da Silva e ao seu marido Fábio Lúcio Lopez Zampieri, grandes amigos, por me apoiarem, bem como pelo carinho, risadas, companheirismo e conselhos.

À minha irmã Camila Wohlmuth da Silva.

À minha companheira Mariana Jobim Benedetti pelo amor, apoio incondicional, companheirismo, incentivo e compreensão.

Aos meus orientadores professores Andréa Moura Bernardes (Brasil) e Valentín Pérez-Herranz (Espanha) pelas contribuições intelectuais e pela oportunidade de aprendizado.

Aos demais professores do LACOR (Brasil) e do IEC (Espanha) e seus colaboradores: Álvaro Meneguzzi, Hugo Marcelo Veit, Jane Zoppas Ferreira, Marco Antônio Siqueira e Emma María Ortega pelo companheirismo e contribuições intelectuais.

À todos os AMIGOS do LACOR (Brasil) e do IEC (Espanha) pela troca de conhecimento, pelo amparo nos maus momentos, pelo companheirismo, pelas comemorações e pelas risadas.

À CAPES, Cnpq, CITED, FAPERGS e FINEP, pelo apoio financeiro.

O homem nasce como se fosse uma “folha em branco”. John Locke

RESUMO

Essa tese de doutorado avaliou o papel de diferentes materiais de ânodo, como o diamante dopado com boro (DDB), com diferentes substratos de aporte do filme de diamante (Si ou Nb) e diferentes concentrações de boro, bem como um ânodo dimensionalmente estável (ADE[®]), aplicados à oxidação eletroquímica avançada (OEA) do norfloxacino (NOR). Os materiais de ânodo foram caracterizados por técnicas eletroquímicas, quanto à qualidade do filme de diamante, eletro-geração de oxidantes e mecanismo de oxidação da NOR (direta e/ou mediada). Os resultados mostraram que eletrodos não ativos para a reação de evolução de oxigênio (REO) obtiveram uma oxidação do NOR muito maior quando comparados com o eletrodo ativo para a REO. Para eletrodos de DDB, quanto mais impurezas de grafite— sp^2 maior é a possibilidade de oxidação direta e de gerar oxidantes a partir do eletrólito suporte, reduzindo a oxidação dos contaminantes por radicais hidroxila (HO^\bullet), conduzindo à formação de subprodutos. Por outro lado, quanto mais diamante— sp^3 , maior é a oxidação por HO^\bullet , levando à oxidação completa do contaminante. Pequenas diferenças nas proporções de sp^3/sp^2 não afetaram significativamente o processo de OEA. O substrato de Si, utilizado como aporte do filme de diamante, apresentou melhores resultados na eficiência de corrente quando comparado com o suporte de Nb, devido a maiores diferenças nas razões sp^3/sp^2 . No entanto, o processo de OEA utilizando o Nb apresentou um consumo energético 60% menor, o que pode ser uma vantagem tecnológica para aplicação industrial.

RESUMEN

Esta tesis evaluó el papel de diferentes materiales de ánodo, como el diamante dopado con boro (DDB), con diferentes sustratos de aporte de la película de diamante (Si o Nb) y diferentes concentraciones de boro, así como un ánodo dimensionalmente estable (ADE[®]), aplicados a la oxidación electroquímica avanzada (OEA) del norfloxacin (NOR). Los materiales de ánodo se caracterizaron por técnicas electroquímicas, en relación a la calidad de la película de diamante, la posibilidad de generar electroquímicamente agentes oxidantes desde el electrolito soporte y el mecanismo de oxidación del NOR (directa y/o mediada). Los resultados mostraron que los electrodos no activos para la reacción de evolución de oxígeno (REO) obtuvieron una oxidación mayor del NOR cuando se comparó con el electrodo activo para la REO. Para electrodos de DDB, cuanto más impurezas de grafito- sp^2 en la película de diamante, mayor es la posibilidad de oxidación directa y de generar oxidantes a partir del electrolito soporte, reduciendo la oxidación de los contaminantes por radicales hidroxilo (HO^\bullet) lo que conduce a la formación de subproductos. Por otro lado, cuanto más diamante- sp^3 , mayor es la oxidación por HO^\bullet , llevando a la oxidación completa del contaminante. Pequeñas diferencias en las proporciones de sp^3/sp^2 no afectaron significativamente el proceso de OEA. El sustrato soporte de la película de diamante, Si, presentó mejores resultados en la eficiencia de corriente que cuando el sustrato es Nb, debido a mayores diferencias en las razones sp^3/sp^2 . Sin embargo, el proceso de OEA utilizando el Nb presentó un consumo energético un 60% menor, lo que puede ser una ventaja tecnológica para la aplicación industrial.

RESUM

Aquesta tesi va avaluar el paper de diferents materials anòdics, com el diamant dopat amb bor (DDB), amb diferents substrats de suport per a la pel·lícula de diamant (Si o Nb) i amb diferents continguts de bor, així com un ànode dimensionalment estable (ADE[®]), aplicats a l'oxidació electroquímica avançada (OEA) del norfloxacin (NOR). Els materials d'ànode es varen caracteritzar mitjançant tècniques electroquímiques, en relació a la qualitat de la pel·lícula de diamant, la possibilitat de generar electroquímicament agents oxidants a partir de l'electròlit suport i el mecanisme d'oxidació del NOR (directa o indirecta). Els resultats mostraren que els elèctrodes no actius per a la reacció d'evolució de l'oxigen (REO) obtingueren una oxidació major del NOR quan es compara amb allò obtingut per l'elèctrode actiu per a la REO. Per a elèctrodes de DDB, segons augmenta la quantitat d'impureses de grafit- sp^2 en la pel·lícula de diamant, major és la possibilitat d'oxidació directa i de generar oxidants a partir de l'electròlit suport, de forma que es redueix l'oxidació de contaminants per l'acció dels radicals hidroxil (HO^\bullet) cosa que condueix a la formació de subproductes. Per una altra banda, a major contingut de diamant- sp^3 , major és l'oxidació per HO^\bullet , de forma que s'afavoreix l'oxidació completa del contaminant. Es va comprovar, també, que xicotetes diferències en les proporcions sp^3/sp^2 no van afectar significativament el procés de OEA. Pel que fa a l'efecte del substrat de la pel·lícula de diamant, la base amb Si presentà millors resultats d'eficiència de corrent que quan s'emprà la base amb Nb, com a conseqüència de majors diferències en les raons sp^3/sp^2 d'ambdós elèctrodes. No obstant això, el procés d'OEA amb l'elèctrode amb base de Nb va presentar un consum energètic un 60% menor, fet que pot suposar un avantatge tecnològic per a la seua aplicació industrial.

ABSTRACT

This thesis evaluated the role of different anode materials, such as boron-doped diamond (BDD), with different diamond film substrates (Si or Nb) and distinct boron concentrations, as well as a dimensionally stable anode (DSA[®]), applied to the electrochemical advanced oxidation (EAO) of norfloxacin (NOR). The anode materials were characterized by electrochemical techniques regarding to the diamond film quality, electro-generation of oxidants and NOR oxidation mechanism (direct and/or mediated). The results showed that non-active electrodes for the oxygen evolution reaction (OER) obtained a higher NOR oxidation, when compared to the electrode OER active. For diamond films with high graphite–sp² impurities, higher was the possibility of direct oxidation and oxidants generation from the supporting electrolyte, reducing the oxidation of contaminants by hydroxyl radicals (HO[•]), leading to byproducts formation. On the other hand, using diamond films with higher diamond–sp³ content, higher was the oxidation by HO[•], conducting to complete oxidation. Small differences in sp³/sp² ratios did not significantly affect the EAO process. The Si substrate of the diamond film presented better current efficiency when compared to Nb substrate, due to higher differences in the sp³/sp² ratios. Nevertheless, the EAO process using Nb substrate had a 60% lower energy consumption, which may be a technological advantage for industrial application.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estrutura molecular do antibiótico norfloxacino (NOR). 25
- Figura 2.** Frequência dos artigos contendo CPE (Decisão 2015/495/EU e diretiva 2013/39/UE), por substância e classe de substâncias, publicado desde 2012 até 2017 em águas subterrâneas, superficiais, de rios, estuarina, de lagos ou costeiras. Figura adaptada de Souza et al [4] sob licença número 4231411318849. 25
- Figura 3.** Esquema dos processos de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (R). (a) oxidação direta; (b) oxidação mediada por radicais hidroxila; e (c) oxidação mediada por íons existentes na solução. Figura adaptada de Comninellis et al [182]. .. 29
- Figura 4.** Oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (R) em óxidos metálicos (MO_x) ativos para a REO, onde **1** é a descarga da água; **2** é a formação de óxido superior, **3** e **4** é a reação de evolução de O_2 ; **5** é a combustão do composto orgânico (R) e **6** é a conversão de R para RO. Adaptado de Comninellis et al [116]. 32
- Figura 5.** Oxidação eletroquímica do composto orgânico (R) em DDB (M) não ativo para a REO, onde **1** é a descarga da água; **2** é a combustão de R e **3** é a reação de evolução de O_2 . Adaptado de Comninellis et al [116]. 33
- Figura 6.** Fluxograma da caracterização do sistema..... 38
- Figura 7.** Fluxograma da avaliação dos parâmetros operacionais do processo de OEA na degradação do NOR..... 39
- Figura 8.** Células utilizadas nas análises eletroquímicas de voltametria cíclica, voltametria de varredura linear e cronoamperometria. (a) eletrodos de Si/DDB e (b) eletrodos de Nb/DDB e ADE[®]. 41
- Figura 9.** Processo de OEA descontínuo com um reator eletroquímico de compartimento único. **1** é o reservatório de parede dupla conectado a um banho termostaticado para controle da temperatura, **2** é a válvula de abertura, **3** é a bomba peristáltica, **4** é o controlador de fluxo (rotâmetro), **5** é a célula tipo filtro-prensa **c**, **d** ou **e** equipada com eletrodos de placa paralela operado em batelada com recirculação e **6** é a fonte de corrente e / ou potencial..... 46
- Figura 10.** Curvas de concentração do NOR vs. absorvância no espectro UV/Vis a 272 nm. A curva (a) foi realizada no equipamento UV4 ThermoSpectronic enquanto que a curva (b) foi realizada no T80+UV/Vis Spectrometer – PG Instruments Ltd..... 50
- Figura 11.** Voltametria cíclica em solução base contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . (a) Si/DDB₁₀₀; (b) Si/DDB₂₅₀₀; (c) Si/DDB₁₀₀₀₀; (d) Nb/DDB₂₅₀₀; (e) ADE[®]; (f) comparação entre os eletrodos policristalinos de Si/DDB sem detecção de grafite- sp^2 (I) e baixa concentração de Boro. Com baixa detecção de grafite- sp^2 (II) e maior concentração de Boro. Com grande detecção de grafite- sp^2 e alta concentração de Boro (III). Carbono vítreo (IV). A figura (f) possui conteúdo publicado licenciado por Cambridge University Press sob licença número 4203101133183 [165]. 54
- Figura 12.** Voltametria de varredura linear em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 para os eletrodos de Si/DDB [B] = 100, 2500 e 10000 ppm; Nb/DDB [B] = 2500 ppm e ADE[®] Ti/TiO₂(70%)RuO₂(30%). 56

- Figura 13.** Voltametria cíclica em solução base contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do eletrólito suporte Na_2SO_4 . **(a)** Si/DDB [B] = 100 ppm; **(b)** Si/DDB [B] = 2500 ppm; **(c)** Si/DDB [B] = 10000 ppm; **(d)** Nb/DDB [B] = 2500 ppm; **(e)** ADE[®] Ti/TiO₂(70%)RuO₂(30%) e **(f)** Adicionando passo a passo concentrações conhecidas de Na_2SO_4 em eletrodo Si/DDB [B] = 2500 ppm..... 59
- Figura 14.** Resposta voltamétrica do eletrodo de Si/DDB₁₀₀ adicionando passo a passo $0,31 \text{ mol L}^{-1}$ de NOR em solução base contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 60
- Figura 15.** Resposta voltamétrica do eletrodo de Si/DDB₂₅₀₀. **(a)** adicionando passo a passo $0,31 \text{ mol L}^{-1}$ de NOR em solução base contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e **(b)** amplificação do ombro anódico irreversível correspondente a transferência direta de elétrons entre o NOR e a superfície do DDB. O gráfico inserido exibe a relação entre i_p e a concentração de NOR. 62
- Figura 16.** Resposta voltamétrica do eletrodo de Si/DDB₁₀₀₀₀. **(a)** adicionando passo a passo $0,31 \text{ mol L}^{-1}$ de NOR em solução base contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e **(b)** amplificação do ombro anódico irreversível correspondente a transferência direta de elétrons entre o NOR e a superfície do DDB. O gráfico inserido exibe a relação entre i_p e a concentração de NOR. 62
- Figura 17.** Resposta voltamétrica do eletrodo de Nb/DDB com [B] 2500 ppm. **(a)** adicionando passo a passo $0,31 \text{ mol L}^{-1}$ de NOR em solução base contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e **(b)** amplificação do ombro anódico irreversível correspondente a transferência direta de elétrons entre o NOR e a superfície do DDB. O gráfico inserido exibe a relação entre i_p e a concentração de NOR. 63
- Figura 18.** Resposta voltamétrica do eletrodo de ADE[®] Ti/TiO₂(70%)RuO₂(30%) adicionando passo a passo $0,31 \text{ mol L}^{-1}$ de NOR em solução base contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 64
- Figura 19.** Resposta cronoamperométrica do eletrodo de Si/DDB₂₅₀₀, adicionando NOR passo a passo em uma solução base contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 em diferentes potenciais: **(a)** $1,260 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ e **(b)** $2,406 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. O gráfico inserido mostra que a densidade de corrente correspondente aumenta em função da concentração do NOR..... 66
- Figura 20.** Curva dos valores experimentais da densidade de corrente vs. potencial aplicado para as células tipo filtro-prensa **c**, **d** e **e** (tabela 3)..... 67
- Figura 21.** **(a)** Número de Sherwood determinado experimentalmente vs. os valores calculados usando o parâmetro de melhor ajuste a para regime laminar $Re < 2000$ e **(b)** influência da vazão no coeficiente de transporte de massa. 68
- Figura 22.** Influência da densidade de corrente aplicada na diminuição da concentração de [NOR] e na redução da DQO em função do tempo para o ânodo de Si/DDB₂₅₀₀. **(a)** 5 mA cm^{-2} , **(b)** 10 mA cm^{-2} , **(c)** 20 mA cm^{-2} e **(d)** logaritmo natural de C/C_0 em função do tempo. 71
- Figura 23.** Influência da concentração do antibiótico norfloxacino na conversão do NOR. **(a)** $0,031 \text{ mmol L}^{-1}$ de NOR e **(b)** $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de NOR; e na conversão da DQO **(c)** $0,031 \text{ mmol L}^{-1}$ de NOR e **(d)** $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de NOR..... 72
- Figura 24.** Efeito da densidade de corrente aplicada e da concentração do NOR no rendimento espaço-tempo. **(a)** $0,031 \text{ mmol L}^{-1}$ de NOR e **(b)** $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de NOR... 74

Figura 25. Efeito da densidade de corrente aplicada e da concentração de NOR na eficiência de corrente. (a) 0,1 mmol L ⁻¹ de NOR e (b) 0,031 mmol L ⁻¹ de NOR.	75
Figura 26. Efeito da densidade de corrente aplicada e da concentração de NOR no consumo energético. (a) 0,031 mmol L ⁻¹ de NOR e (b) 0,1 mmol L ⁻¹ de NOR.	76
Figura 27. Influência da concentração do eletrólito suporte (0,01 mol L ⁻¹ e 0,5 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄) e da densidade de corrente aplicada (10 ou 50 mA cm ⁻²) na degradação de 0,1 mmol L ⁻¹ de NOR e na redução da DQO.	78
Figura 28. Mudanças no espectro de UV/Vis devido a influência da concentração do eletrólito suporte e da densidade de corrente aplicada na degradação de 0,1 mmol L ⁻¹ de NOR. (a) 10 mA cm ⁻² e 0,01 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , (b) 10 mA cm ⁻² e 0,5 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ e (c) 50 mA cm ⁻² e 0,5 mol L ⁻¹	80
Figura 29. Mudanças no pH devido ao efeito da concentração do eletrólito suporte e da densidade corrente aplicada.	81
Figura 30. Efeito da concentração de boro e da proporção diamante-sp ³ /sp ² -grafite na oxidação do NOR. (a) eficiência de corrente e (b) consumo energético.	84
Figura 31. Efeito do material de suporte (Si ou Nb) do filme de diamante na oxidação do NOR. (a) eficiência de corrente e (b) consumo energético.	85
Figura 32. Comparação entre o eletrodo ativo (ADE [®]) e o não ativo (Nb/DDB ₂₅₀₀) para a reação de evolução de oxigênio (REO) na degradação do NOR e redução da DQO (a) . (b) Logaritmo natural de C/C ₀ vs. tempo de recirculação.	87
Figura 33. Degradação experimental e teórica do NOR utilizando a célula tipo filtro-prensa c e o ânodo de Nb/DDB ₂₅₀₀ para diferentes concentrações iniciais do antibiótico. (a) 0,0031 mmol L ⁻¹ e (b) 0,1 mmol L ⁻¹	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Poder de oxidação do material do ânodo em meio ácido [182].....	30
Tabela 2. Principais características dos materiais de eletrodo (de acordo com os fabricantes) utilizados nas análises eletroquímicas de voltametria cíclica, voltametria de varredura linear, cronoamperometria e nos ensaios de OEA.	40
Tabela 3. Principais características das células utilizadas nos ensaios de OEA e para estimar o coeficiente de transporte de massa e condições hidrodinâmicas.	42
Tabela 4. Potencial aproximado para a REO com base nos resultados de voltametria de varredura linear.....	55

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

a_e – área exposta

A_e – área superficial do eletrodo

ADE[®] – ânodo dimensionalmente estável

C – concentração em qualquer tempo de tratamento

C_0 – concentração inicial de norfloxacino

$C_E(0)$ – concentração do contaminante emergente

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

C_{SE} – concentrações na superfície do eletrodo

C_{SS} – concentrações no seio da solução

CPE – contaminantes de preocupação emergente

[B] – concentração de Boro

[NOR] – concentração de norfloxacino

d – distância entre eletrodos

D – difusividade

DDB – diamante dopado com boro

d_h - diâmetro equivalente

DQO – demanda química de oxigênio

DQO_0 – concentração inicial da demanda química de oxigênio

E_s – consumo energético específico

ETE – estações de tratamento de efluentes

F – constante de Faraday

ϕ – eficiência de corrente

η – rendimento espaço-tempo

i – densidade de corrente

I – corrente

i_{lim} – densidade de corrente limite

I_{lim} – corrente limite

l – comprimento

L – altura

Le – Lewis
 k – coeficiente de transferência de massa
 k' – constante de primeira-ordem
 n – número de elétrons trocados na reação
NOR – norfloxacino
OE – oxidação eletroquímica
OEA – oxidação eletroquímica avançada
POA – processos oxidativos avançados
 Q_V – vazão
 r_1 – velocidade do processo eletroquímico
 r_2 – taxa de transferência
 Re – Reynolds
REO – reação de evolução de oxigênio
 Sc – Schimidt
 Sh – Sherwood
 τ – tempo de retenção na célula eletroquímica
 t – tempo
 t_c – tempo crítico
 U – voltagem da célula
VC – voltametria cíclica
 V_L – volume da solução
 V_R – volume do reator
 V_T – volume total da solução eletrolítica
 ν – viscosidade cinemática do fluido
 $X (DQO)$ – conversão da DQO
 $X (NOR)$ – conversão do NOR

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	21
2.1	OBJETIVO GERAL	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE (CPE)	22
3.1.1	Compostos Farmacêuticos	23
3.1.2	Antibióticos	24
3.2	PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO	26
3.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	27
3.4	OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA (OEA)	28
3.4.1	Âodos dimensionalmente estáveis (ADE®)	30
3.4.2	Diamante dopado com boro (DDB)	32
3.5	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DOS SISTEMAS DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	MATERIAIS DE ELETRODO	40
4.2	CÉLULAS	40
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA	43
4.3.1	Caracterização dos eletrodos	43
4.3.2	Avaliação da geração eletroquímica de oxidantes	44
4.3.3	Avaliação do comportamento eletroquímico do norfloxacino	44
4.3.4	Avaliação do mecanismo de oxidação do norfloxacino	45
4.3.5	Determinação do coeficiente de transporte de massa e avaliação dimensional	45
4.4	ENSAIOS DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA	46
4.4.1	Influência da densidade de corrente aplicada	47
4.4.2	Efeito da concentração inicial do norfloxacino	47
4.4.3	Influência da densidade de corrente aplicada e da concentração inicial do antibiótico no rendimento espaço-tempo, eficiência de corrente e consumo energético	47
4.4.4	Avaliação da concentração inicial do eletrólito suporte	47
4.4.5	Efeito da concentração de boro e da proporção diamante-sp³/sp²-grafite	48

4.4.6	Influência do suporte (Si ou Nb) do filme de diamante	48
4.4.7	Efeito do material que compõe o eletrodo: eletrodo ativo vs. não ativo para a reação de evolução do oxigênio	49
4.4.8	Avaliação da cinética de degradação do norfloxacino	49
4.5	MÉTODOS ANALÍTICOS	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO	52
5.1.1	Caracterização dos eletrodos	52
5.1.2	Geração eletroquímica de oxidantes	56
5.1.3	Comportamento eletroquímico do norfloxacino	60
5.1.4	Avaliação do mecanismo de oxidação do norfloxacino por cronoamperometria	65
5.2	COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA E AVALIAÇÃO DIMENSIONAL	66
5.3	OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA	68
5.3.1	Efeito da densidade de corrente aplicada	69
5.3.2	Efeito da concentração inicial do antibiótico	71
5.3.3	Influência da densidade de corrente aplicada e da concentração inicial do antibiótico no rendimento espaço-tempo, eficiência de corrente e consumo energético	73
5.3.4	Efeito da concentração do eletrólito suporte	76
5.3.5	Efeito da concentração de boro e da proporção diamante–sp ³ /sp ² –grafite	82
5.3.6	Efeito do suporte (Si ou Nb) do filme de diamante	84
5.3.7	Efeito do material que compõe o eletrodo: eletrodo ativo vs. não ativo para a REO	85
5.3.8	Avaliação da cinética e predição de degradação do NOR	87
5.3.9	Avaliação da importância da caracterização do material de eletrodo e dos parâmetros operacionais na degradação do NOR por OEA	88
6	CONCLUSÕES	90
7	TRABALHOS FUTUROS	91
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

1 INTRODUÇÃO

Os contaminantes de preocupação emergente (CPE) e/ou poluentes de preocupação emergente (PPE) compreendem três grandes grupos de compostos [1]: **(i)** substâncias que foram introduzidas no meio ambiente recentemente, como novos compostos inorgânicos, orgânicos e sequências biológicas [2]; **(ii)** compostos presentes no ambiente conhecidos há mais tempo, mas não antes reconhecidos como potencialmente perigosos para os ecossistemas e/ou humanos [3]; e **(iii)** compostos que foram detectados usando técnicas analíticas contemporâneas, apesar de estarem presentes no ambiente por um longo período de tempo.

Um número crescente de estudos mostra que uma grande variedade de produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais e outros produtos químicos comerciais ou industriais, além de sequências biológicas, são frequentemente detectados em águas superficiais [4–6]. Embora esses contaminantes sejam tipicamente detectados em águas superficiais a baixas concentrações, a preocupação está crescendo em relação à evidência de que muitos desses contaminantes exercem efeitos negativos no meio ambiente e na saúde humana devido a exposição multigeracional, incluindo resistência bacteriana [7–9], desregulação endócrina [10–12], alterações hormonais [13,14], câncer [13,15–19] entre outros.

Em relação à ocorrência de produtos farmacêuticos, eles alcançam as estações de tratamento de águas residuais através da rede de esgoto [20], após o metabolismo e a excreção como compostos inalterados ou como metabólitos, na urina e/ou em fezes. Por outro lado, a liberação direta pode ocorrer por despejo impróprio dos produtos farmacêuticos não utilizados ou expiradas diretamente nos vasos sanitários, pias ou como resíduos sólidos [21]. É importante ressaltar ainda que águas residuais da indústria farmacêutica podem ter um impacto importante sobre a poluição dos corpos d'água e, assim, investigações focadas nessas áreas são de grande interesse.

Nesse sentido, o tratamento de águas residuais tem um papel importante na remoção de contaminantes. No entanto, as estações de tratamento de efluentes (ETE) são projetadas para eliminar sólidos, contaminantes particulados, nutrientes e matéria orgânica dissolvida biodegradável. Assim, não são eficazes o suficiente na remoção dos CPE que são fracamente biodegradáveis. Estudos demonstram que a maioria dos CPE (por exemplo, carbamazepina, crotamiton, naproxeno, cetoprofeno, norfloxacino e triclosan) são mal removidos por ETE

convencionais [22,23]. Além disso, a remoção dos CPE não significa necessariamente sua remoção do ambiente, já que os CPE podem adsorver na matriz sólida, permanecendo no lodo e sedimentos das ETE.

Considerando o grande uso global dos antibióticos e a conhecida resistência parcial ou completa da maioria das fluoroquinolonas à eliminação em estações convencionais de tratamento, esses são frequentemente detectados em efluentes, águas superficiais e água potável [6]. Os efluentes contendo antibióticos, como o norfloxacino (NOR), podem levar o processo biológico a duas vias, **i**) mortalidade dos organismos e/ou **ii**) resistência microbiana, podendo tornar o uso do método biológico impossível. Logo, a remoção desses CPE do ambiente tem sido um grande desafio tecnológico e tais tecnologias convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente.

Os processos oxidativos avançados (POA) caracterizam-se por melhorar a eficiência da mineralização, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila (HO^\bullet), e surgem como uma opção para a remoção desses CPE; uma vez que o HO^\bullet é o segundo agente oxidante mais forte que existe e não é seletivo, seu uso pode implicar que os produtos finais das reações de degradação serão CO_2 , H_2O , ácidos orgânicos de cadeia curta, e íons inorgânicos, tipicamente menos tóxicos e passíveis de biodegradação [24,25].

Vários processos avançados de oxidação vêm sendo empregados na remoção dos CPE, incluindo a combinação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com irradiação UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254\text{nm}}$), com sais ferrosos (Reagente de Fenton), com ozônio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) e com irradiação UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}_{254\text{nm}}$) [26–31]; a Fotocatálise homogênea e heterogênea com materiais semicondutores (por exemplo, TiO_2 , WO_2 , Zn_2 e etc.) [32–36]; a sonólise com ou sem irradiação UV [37–40]; o ultrassom com ou sem irradiação UV [41–45]; a fotoeletrooxidação [35,46–48], dentre várias outras combinações. No entanto, alguns desses processos avançados possuem algumas desvantagens como a dependência de manutenção de pH, a adição de produtos químicos e o difícil escalonamento industrial.

Por outro lado, o processo de oxidação eletroquímica avançada (OEA) vem sendo largamente aplicada na remoção de CPE [49–54] devido à sua facilidade de aplicação e operação, fácil escalonamento, baixo consumo energético e geração eletroquímica de agentes oxidantes a partir de íons em solução, como exemplo íons persulfato [55,56], hipoclorito e cloro [57,58].

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a degradação do antibiótico norfloxacino (NOR) por oxidação eletroquímica avançada (OEA).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Esclarecer o papel do material que compõe o ânodo no processo de OEA, Si/DDB com diferentes cargas de boro ($[B] = 100, 2500$ e 10000 ppm), Nb/DDB ($[B] = 2500$ ppm) e um ânodo dimensionalmente estável (ADE[®]) composto de Ti/TiO₂(70%)RuO₂(30%);
- Avaliar a influência de parâmetros operacionais no processo de OEA como a densidade de corrente aplicada, a concentração inicial do NOR e do eletrólito suporte Na₂SO₄;
- Elucidar a influência dos parâmetros anteriores no mecanismo de oxidação do NOR, através de técnicas eletroquímicas, como a voltametria cíclica e de varredura linear, bem como a cronoamperometria.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE (CPE)

Grandes avanços tecnológicos de instrumentação analítica sensível e métodos para análise de compostos orgânicos em níveis traço (pg L^{-1} , ng L^{-1} e/ou $\mu\text{g L}^{-1}$), foram desenvolvidas nas últimas décadas [59]. Conseqüentemente, o número de relatórios sobre a detecção de contaminantes orgânicos no ambiente aumentou nos últimos anos [60,61].

Além disso, diferentes fontes de produção, uso e disposição de inúmeros produtos químicos comumente empregados na medicina, indústria, agricultura e até mesmo conveniências domésticas comuns [62], levaram à ocorrência generalizada de contaminantes/poluentes orgânicos [63]. Schnoor [2] estima que cerca de 15 mil novas substâncias químicas e sequencias biológicas são registradas todos os dias, somando-se a um total de 89 milhões de substâncias inorgânicas e orgânicas, além de 65 milhões de sequencias biológicas já existentes.

A descarga descontrolada de tais substâncias no ambiente supera a capacidade de autodepuração, mesmo em concentrações traço, e contribui para o acúmulo de alguns desses contaminantes em diferentes níveis ambientais, podendo levar a efeitos potencialmente prejudiciais para os ambientes aquáticos e saúde humana.

A introdução contínua dos CPE em nichos ambientais os torna persistentes, aumentando o potencial para desencadear efeitos nocivos. Essas substâncias provêm de uso industrial, medicinal e familiar, lixiviação de solos agrícolas, pecuária e aquicultura [64], sendo encontradas mundialmente em diversos nichos ambientais por décadas [1]. Além disso, muitos desses compostos industriais não são regulamentados, sendo frequentemente lançados diretamente nas águas superficiais; mesmo quando os efluentes são descarregados em estações de tratamento de efluentes (ETE), a maioria desses contaminantes não é efetivamente removida [65]. Na verdade, é consensual que os efluentes das ETE sejam uma das principais vias para a introdução dos CPE no meio aquático [1].

Os efeitos contínuos, mas não detectados, destes CPE podem gradualmente se acumular, levando a mudanças irreversíveis na vida selvagem e na saúde humana [66]. Além disso, vários estudos relataram que diferentes compostos podem ter interações sinérgicas levando a efeitos adversos inesperados para humanos e outros organismos [67].

3.1.1 Compostos Farmacêuticos

O vasto uso e a prevalência ambiental dos produtos farmacêuticos aumentam anualmente devido a uma variedade de razões, incluindo a ampliação da gama de tratamentos médicos disponíveis, maior disponibilidade de medicamentos em todo o mundo, acessibilidade, crescimento populacional e envelhecimento da população (em alguns países) [68]. De fato, os produtos farmacêuticos representam a classe mais estudada de compostos da lista de observação da União Europeia devido à alta detecção no ambiente [69–72], representando 42,9% [1].

Os produtos farmacêuticos têm sido detectados em todos os nichos ambientais, como na água, solo, sedimentos, ar, entre outros [73–77]. Embora a mera presença de produtos farmacêuticos nem sempre esteja associada a danos ao meio ambiente ou à saúde humana, as preocupações estão aumentando devido a possibilidade de resistência antimicrobiana e impactos crônicos sobre a biodiversidade, incluindo os efeitos de desregulação do sistema endócrino [22,78–82].

Em relação à ocorrência de produtos farmacêuticos, eles alcançam as estações de tratamento de águas residuais através da rede de esgoto [20], após o metabolismo e a excreção como compostos inalterados ou como metabólitos, na urina e/ou em fezes. Por outro lado, a liberação direta pode ocorrer por despejo impróprio dos produtos farmacêuticos não utilizados ou expiradas diretamente nos vasos sanitários, pias ou como resíduos sólidos [21].

Além disso, os produtos farmacêuticos veterinários utilizados para animais de estimação, pecuária e aquicultura, que excretam os medicamentos originais e seus metabólitos [6], também atingem o ambiente. É importante ressaltar ainda, que águas residuais da indústria farmacêutica podem ter um impacto importante sobre a poluição dos corpos d'água e, assim, investigações focadas nessas áreas são de grande interesse.

Uma vez que os produtos farmacêuticos são projetados com o objetivo de ter um efeito biológico, os organismos que vivem em ecossistemas aquáticos podem ser afetados negativamente pela liberação para o meio ambiente. Até 2008, os compostos farmacêuticos ativos não estavam incluídos na lista de 33 substâncias prioritárias regulada pela Diretiva do Parlamento Europeu 2008/105/CE [83], que define a concentração máxima tolerada em água. No entanto, a decisão 2015/495/EU adicionou alguns compostos farmacêuticos em sua lista de observação [84].

3.1.2 Antibióticos

Em particular, os antibióticos são de grande preocupação devido à sua ampla administração em seres humanos para tratar infecções [85] e, como consequência, sua presença nas águas residuais e sua persistência por meio de processos de tratamento de águas residuais está relacionada com a preocupação de que eles possam contribuir para a prevalência da resistência aos antibióticos em espécies bacterianas [9].

A presença de antibióticos em águas representa uma ameaça grave e crescente à saúde humana e dos animais selvagens em ambientes terrestres ou aquáticos. Um número cada vez maior de estudos confirma a ideia de que o uso excessivo e má utilização de agentes antimicrobianos levou à seleção de microrganismos resistentes aos medicamentos [86]. Na verdade, o lançamento de qualquer novo antibiótico tem sido acompanhado pelo aparecimento posterior de cepas resistentes em ambientes clínicos [87].

Os níveis relatados de antibióticos específicos detectados no esgoto parecem diferir entre os países, possivelmente refletindo as práticas de prescrição e diferenças no consumo per capita de água, que levam a vários graus de diluição [88]. Além disso, variações sazonais nas concentrações de antibióticos em esgotos também têm sido relatadas [89].

Um dos grupos de antibióticos mais encontrados em esgotos, águas residuais e água para abastecimento são as fluoroquinolonas. Esses antibióticos têm sido muito utilizados no tratamento de doenças infecciosas [90], para promover o crescimento do gado [91] e na aquicultura [92].

As fluoroquinolonas são antibióticos eficazes contra vários tipos de bactérias Gram-negativas e Gram-positivas e atuam inibindo a função de uma enzima essencial para a produção de DNA [93]. Entre as fluoroquinolonas, os antibióticos Ciprofloxacino, Norfloxacino (NOR), e Ofloxacino são da geração antiga, enquanto que os da nova geração são Gemifloxacino, Levofloxacino e Moxifloxacino. A figura 1 mostra a estrutura molecular do antibiótico norfloxacino.

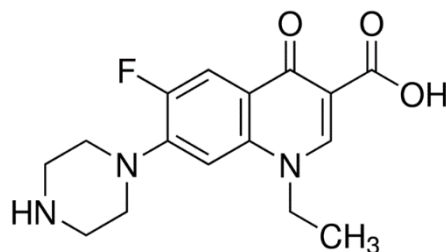


Figura 1. Estrutura molecular do antibiótico norfloxacino (NOR).

A ocorrência de fluoroquinolonas em efluentes foi relatada na Austrália [8], Canadá [88], China [67], Itália [15], México [85], Suécia [94] e EUA [95]. Além disso, o Ciprofloxacino, Enrofloxacin, Danofloxacin e Norfloxacino foram encontrados em amostras de solo de São Paulo [96]. Também foram relatados casos de resistência a antibióticos fluoroquinolonas de *Streptococcus agalactiae* em fazendas de peixes no Brasil [60], a *Campylobacter* e *Salmonella* em carcaças de aves [61], a *Streptococcus agalactiae*, recuperados de moradores da região metropolitana do Rio de Janeiro [97], a *Salmonella spp.* isoladas de produtos alimentares e amostras humanas no Brasil [81]. A figura 2 mostra o número de artigos contendo CPE publicados desde 2012, nos quais se encontram o antibiótico norfloxacino [4].

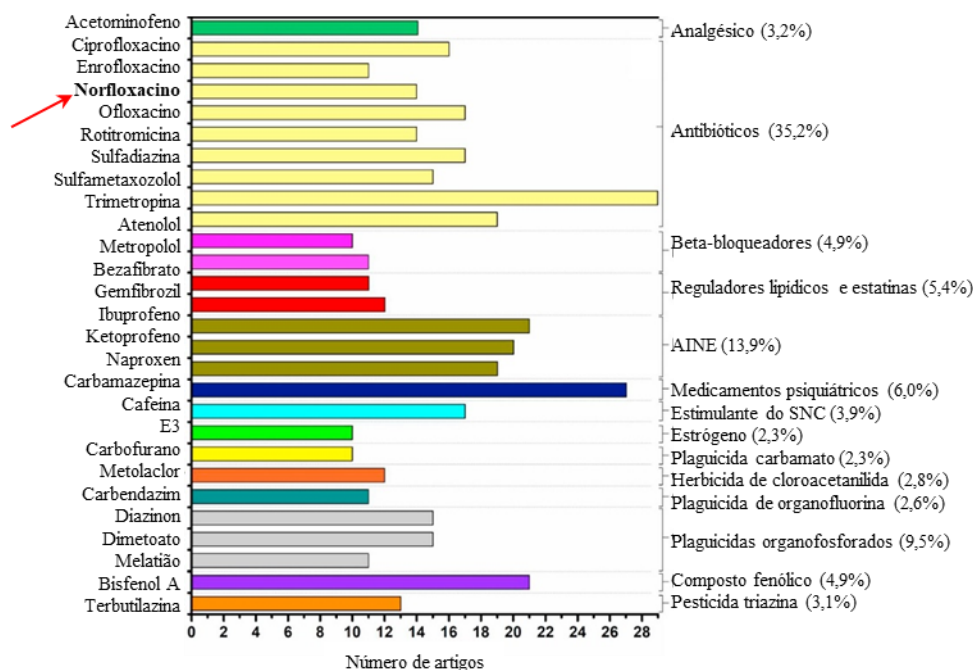


Figura 2. Frequência dos artigos contendo CPE (Decisão 2015/495/EU e diretiva 2013/39/UE), por substância e classe de substâncias, publicado desde 2012 até 2017 em águas subterrâneas, superficiais, de rios, estuarina, de lagos ou costeiras. Figura adaptada de Souza et al [4] sob licença número 4231411318849.

Ao monitorar 12 antibióticos de uso para humanos em cinco estações de tratamento de águas residuais na Suécia, Lindberg et al. [98] relataram que os antibióticos fluoroquinolonas são os mais frequentemente detectados acima dos limites de quantificação analíticos. Nesse estudo, o norfloxacino foi detectado em 97% das amostras analisadas. Estudos realizados por Kümmerer et al. [99] demonstram que as fluoroquinolonas não são facilmente biodegradáveis. Uma eficiência de 80% na remoção de norfloxacino da fase aquosa durante o tratamento de águas residuais na Suécia foi relatada [94]. Já Zorita et al. [74] relataram uma eficácia de 70% na remoção de norfloxacino em tratamentos químicos de coagulação/floculação.

Reutilizar efluentes tratados para fins não potáveis ou potáveis aumenta a gama de cenários de exposição humana e ambiental para as bactérias potencialmente portadores de resistência a antimicrobianos. Assim, uma compreensão aprofundada da eficácia dos processos de tratamento empregados nos sistemas de reuso de água para evitar ou reduzir a liberação do NOR para o meio ambiente é justificada [12].

3.2 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO

O tratamento convencional das águas residuais baseia-se em diferentes processos biológicos, físicos, químicos ou combinados, sendo divididos em processos primários, secundários e as vezes terciários, que incluem sistemas biológicos aeróbicos ou anaeróbicos, lodo ativado, biorreatores a membrana e reatores de biofilme de leito móvel [100,101]. No entanto, esses sistemas de tratamento convencionais são bastante influenciados por fatores operacionais, incluindo a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), existência e tamanho de compartimentos aeróbicos, anóxicos e anaeróbicos, carga de sólidos suspensos, tempo de retenção hidráulica [102], índice de alimentos / microrganismos, pH, temperatura [101,103,104], água da chuva [105], incrustação de membrana e porosidade da membrana. Assim, a eficiência de remoção das fluoroquinolonas varia com as diferentes plantas de tratamento, dependendo dos fatores e limitações acima mencionados [106].

De fato, as estações de tratamento convencionais não foram originalmente projetadas para a eliminação dos CPE e alguns desses contaminantes são potencialmente tóxicos. Além disso, a eficiência das estações de tratamento para eliminar esse tipo de contaminante ainda não é claramente entendida [15]. Tendo em vista o grande uso global dos antibióticos e a conhecida

resistência parcial ou completa da maioria das fluoroquinolonas à eliminação em estações convencionais de tratamento, esses são frequentemente detectados em efluentes, águas superficiais e água potável [6].

Alguns estudos envolvendo a remoção do antibiótico NOR já foram realizados: Dorival-García et al. [107] atingiram 72% de remoção do NOR utilizando lodo ativado, enquanto que Berglund et al [108] utilizando banhado construído pelo sistema de fluxo horizontal subsuperficial obtiveram uma remoção do NOR de 100%. No entanto, deve ser lembrado que os trabalhos descrevem a remoção do NOR, ou seja, ele pode ter ficado adsorvido no lodo (como mostrando anteriormente) ou pode ter sido oxidado por via biológica a produtos intermediários de reação mais tóxicos que seu precursor.

Assim, a falta de conhecimento sobre os efeitos de meio e/ou longo prazo dos CPE, em particular dos antibióticos do grupo das fluoroquinolonas para os ecossistemas e a saúde humana [109] exige um comportamento de precaução devido à exposição crônica [65]. Nesse sentido, a implementação de tecnologias avançadas de oxidação antes do processo biológico, adicionais ou etapas terciárias de tratamento, antes da descarga no meio ambiente, tem surgido como uma prática para a mineralização total desses contaminantes, ou para transformação em compostos biodegradáveis.

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Os processos oxidativos avançados (POA) caracterizam-se por melhorar a eficiência da mineralização, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila (HO^\bullet). Este é considerado não seletivo, podendo degradar inúmeros compostos tanto em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em matriz sólida [24]. Além disso, o HO^\bullet é um agente fortemente oxidante (E° , $\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O} = 2,73 \text{ V}$), o que implica que podem ser gerados produtos finais das reações de degradação como CO_2 , H_2O , ácidos orgânicos de cadeia curta, e íons inorgânicos, tipicamente menos tóxicos e passíveis de biodegradação [24,25].

Vários estudos tem relatado o tratamento de efluentes, águas residuais e água potável por POA para a remoção dos CPE [28,36,116–120,52,54,110–115]. No entanto, alguns desses processos avançados possuem algumas desvantagens como a dependência de manutenção de pH em caso de ozonização (O_3) e em reações de Fenton (Fenton, Foto-Fenton, Eletro-Fenton,

Fotoeletro-Fenton e etc) [121]; e a adição de produtos químicos como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no caso dos processos baseados na tecnologia de Fenton. Além disso, devido à baixa seletividade desses processos, pode haver a oxidação da matéria orgânica dissolvida, dos compostos nitrogenados, carbonatos entre outros, o que interfere na destruição do CPE alvo e, em última instância, reduz a efetividade do processo avançado de oxidação selecionado.

Por outro lado, o processo de oxidação eletroquímica avançada (OEA) vem sendo largamente aplicada na remoção de CPE [49–54] devido a sua facilidade de aplicação e operação, fácil escalonamento, baixo consumo energético e geração eletroquímica de agentes oxidantes a partir de íons em solução, como exemplo íons persulfato [55,56], hipoclorito e cloro [57,58].

3.4 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA (OEA)

A oxidação eletroquímica (OE) consiste na aplicação de um potencial ou densidade de corrente em uma célula eletroquímica composta de um ou mais pares de eletrodos (ânodos e cátodos), gerando assim um campo elétrico. Os pares de eletrodos polarizados atuam nas reações de redução, que ocorrem no cátodo, e nas reações de oxidação, que ocorrem ânodo. No entanto, a OE, por si só, não se caracteriza como um processo avançado de oxidação porque é necessário a utilização de materiais especiais como ânodo, para que o processo possa propiciar a geração eletroquímica de HO^\bullet [122].

O processo de OEA com ânodos especiais pode envolver a oxidação direta ou indireta. A oxidação direta envolve a transferência direta de elétrons do contaminante com a superfície do ânodo (M). Já a oxidação indireta ou mediada pode envolver:

- ↪ espécies reativas de oxigênio (ERO) produzidas como intermediárias de oxidação da água em oxigênio, incluindo o radical hidroxila (HO^\bullet) adsorvido na superfície do material de acordo com a equação 1;
- ↪ oxidação por oxidantes mais fracos como o H_2O_2 produzido a partir da dimerização do $M(HO^\bullet)$ segundo a equação 2 e o O_3 formado a partir de descarga da água na superfície do ânodo (equação 3);
- ↪ outros agentes oxidantes mais fracos produzidos eletroquimicamente a partir de íons existentes na solução (eletrólito suporte) [123].

O esquema da oxidação direta e/ou mediada estão demonstradas na figura 3.



Dada a existência de diferentes espécies heterogêneas formadas no processo eletroquímico, duas abordagens principais foram propostas para a oxidação de contaminantes orgânicos por OEA [124]: **i)** conversão eletroquímica, na qual os contaminantes orgânicos são transformados seletivamente em compostos biodegradáveis sob a ação do oxigênio ativo quimicamente adsorvido (equação 4) e **ii)** combustão eletroquímica, em que os contaminantes orgânicos são completamente mineralizados em H_2O , CO_2 e íons inorgânicos por HO^\bullet (equação 5).

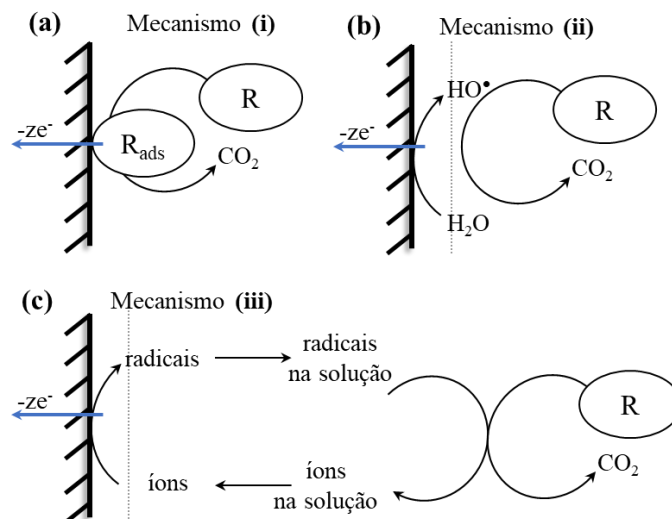


Figura 3. Esquema dos processos de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (R). (a) oxidação direta; (b) oxidação mediada por radicais hidroxila; e (c) oxidação mediada por íons existentes na solução. Figura adaptada de Cominellis et al [182].

A reação dos contaminantes orgânicos com os HO^\bullet gerados eletroquimicamente (equação 5) concorre com a reação paralela de evolução de oxigênio (REO). Assim, a atividade dos radicais hidroxila está fortemente ligada à sua interação com o material do eletrodo M [125,126].

Como regra geral, quanto mais fraca a interação $M(HO^\bullet)$, menor é a atividade eletroquímica em direção à reação de evolução de oxigênio e maior é a reatividade química de oxidação em direção aos contaminantes orgânicos. Com base nesta abordagem, foram

classificados os diferentes materiais de ânodo de acordo com o seu poder de oxidação em meio ácido (tabela 1) [122,124,125,127,128].

Tabela 1. Poder de oxidação do material do ânodo em meio ácido [182].

Eletrodo	Entalpia de adsorção do $M - HO^*$	Poder de oxidação do ânodo
RuO ₂ -TiO ₂	↑	↓
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅		
Ti/Pt		
Ti/PbO ₂		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅		
DDB		

A tabela 1 mostra que o potencial de oxidação do ânodo está diretamente relacionado com o potencial para a evolução de oxigênio e com a entalpia de adsorção dos radicais hidroxila na superfície do ânodo, ou seja, para um determinado material de ânodo (exemplo do DDB), quanto mais alto o potencial de oxigênio, maior é o seu poder de oxidação (material não ativo para a REO).

Um ânodo de baixo poder de oxidação (exemplo do anodo dimensionalmente estável composto por RuO₂-TO₂) é caracterizado por uma interação eletrodo-radical hidroxila forte, resultando numa atividade eletroquímica elevada para a reação de evolução de oxigênio e a uma baixa reatividade química para oxidação de contaminantes orgânicos (material ativo para a REO) [125].

3.4.1 Ânodos dimensionalmente estáveis (ADE[®])

Os Ânodos dimensionalmente estáveis (ADE[®]) são eletrodos de óxidos metálicos ou óxidos de metais mistos depositados sobre um substrato de titânio. A inclusão desses óxidos em 1960 por Henri Beer [129] substituiu com sucesso muitos dos materiais de ânodo convencionais sendo posteriormente disseminados na indústria por Vittorio e Oronzio De Nora [130]. Estes materiais podem unir a atividade eletroquímica da fase dispersa com a estabilidade mecânica e química das matrizes, o que pode ser de interesse prático, uma vez que contêm quantidades reduzidas de espécies eletrocatalíticas caras [131].

O desenvolvimento de ânodos revestidos com RuO_2 e TiO_2 trouxe melhorias significativas na indústria de cloro, enquanto os ânodos revestidos com IrO_2 foram comercialmente utilizados para reações de evolução de oxigênio em meio ácido [132]. Devido à boa condutividade elétrica e da atividade eletrocatalítica, o RuO_2 foi promissor em testes como catalisador em muitas reações industriais. A atividade catalítica da superfície do RuO_2 ajusta-se a temperaturas relativamente baixas, levando à economia no consumo de energia durante o funcionamento do catalisador.

Além disso, o RuO_2 é um catalisador eficiente na transferência de elétrons em TiO_2 e parece melhorar a eficiência de separação de cargas na interface óxido de metal / semicondutor, quando depositado em pequenas quantidades, uma vez que, quantidades em excesso são capazes de atuar como centros de recombinação. Tecnicamente o RuO_2 é utilizado como óxido misto, geralmente associado ao TiO_2 como $\text{Ti/Ti}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$). A percentagem utilizada de TiO_2 está entre 0 e 70%, porque a resistividade do óxido binário $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ é essencialmente inalterada e semelhante à resistividade metálica, sendo a morfologia do $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ similar à do RuO_2 puro [133].

Apesar de muitos estudos terem sido realizados utilizando eletrodos do tipo ADE[®] visando a degradação de contaminantes orgânicos [134,135,144,136–143], materiais do tipo ADE[®] como o $\text{Ti/TiO}_2(1-x)\text{RuO}_2(x)$ possuem baixo potencial para a reação de desprendimento de oxigênio, tornando-o um ânodo ativo para a REO, o que poderá conduzir a conversão eletroquímica dos contaminantes orgânicos. Com isso, estudos comparativos com eletrodos de alto potencial para a REO (eletrodos não ativos), que conduzem preferencialmente a combustão dos contaminantes orgânicos, devem ser realizados. A figura 4 exibe as reações eletroquímicas que ocorrem em materiais do tipo ADE[®].

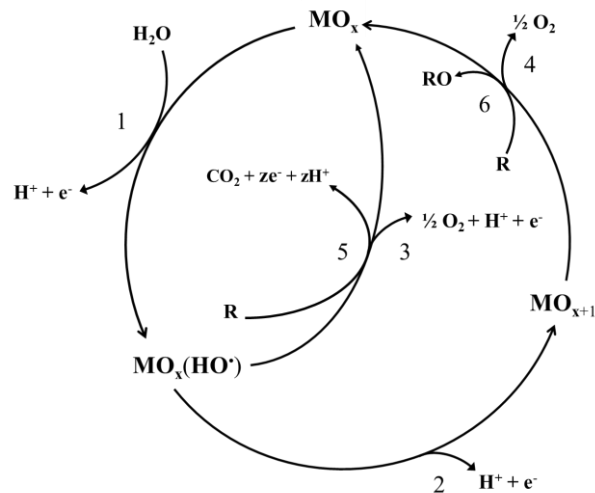


Figura 4. Oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (R) em óxidos metálicos (MO_x) ativos para a REO, onde **1** é a descarga da água; **2** é a formação de óxido superior, **3** e **4** é a reação de evolução de O_2 ; **5** é a combustão do composto orgânico (R) e **6** é a conversão de R para RO. Adaptado de Cominellis et al [116].

3.4.2 Diamante dopado com boro (DDB)

O carbono pode formar compostos em que seus átomos se unem diretamente formando cadeias de carbono variável com três tipos de hibridização, sp^1 , sp^2 e sp^3 . Devido a estas propriedades de hibridização, o carbono possui diversas formas alotrópicas cristalinas (diamante, grafite e fulerenos) e amorfas (fibras de carbono, carbono vítreo, carvão entre outros.). O grafite é uma forma estável de carbono cristalino e ocorre em condições normais de pressão e temperatura, consistindo em uma hibridização sp^2 . Já o diamante, possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, constituída por átomos de carbono com hibridização sp^3 e ocorre sob alta pressão e alta temperatura [145].

O diamante possui muitas propriedades (baixo coeficiente de atrito, alta condutividade térmica, inerte quimicamente, entre outras) que permitem uma vasta aplicação em diferentes áreas. A partir do grande interesse no uso e aplicação do diamante, desenvolveu-se métodos para a sintetização desse material, como o processo de deposição química a vapor (CVD). Com o aprimoramento da técnica de CVD, a produção de filmes de diamante de alta qualidade sobre os mais variados substratos (Si, Nb, Ti e Ta) foi difundida. Depois, descobriu-se que incorporar dopantes nos filmes de diamante CVD permite criar semicondutores do tipo $-p$ (dopados com boro) ou do tipo $-n$ (dopados com nitrogênio) [146]. Devido ao seu pequeno tamanho e a facilidade de incorporação junto à densa rede cristalina do diamante, a utilização do boro difundiu-se. No entanto, ao incorporar grandes quantidades de boro no filme de diamante, esse

pode causar distorções nos lattices, facilitando a hibridização sp^2 , diminuindo a qualidade do filme de diamante [147,148].

Na década de 1990, trabalhos de investigação evidenciaram que o DDB era um material excepcional, ou seja, exibia potenciais elevados para a eletrólise da água (evolução de hidrogênio e de oxigênio), oferecendo uma janela eletroquímica nunca antes observada com outros materiais [117,131]. Além disso, o material de DDB possui alta estabilidade (sem degradação microestrutural ou morfológica), adsorção molecular fraca, baixa corrente de fundo, boa atividade sem pré-tratamento convencional, transparência óptica e potencial extremamente elevado para a reação de evolução de oxigênio [149].

Graças a essas propriedades, durante a eletrólise na região de descarga da água, o ânodo de DDB produz uma grande quantidade de HO^\bullet que é fracamente adsorvido na sua superfície (primordialmente fisicamente), e conseqüentemente possui elevada reatividade para a oxidação de compostos orgânicos, possibilitando uma aplicação eficaz para o tratamento de água [150,151]. De fato, estudos realizados por Marselli et al. [152] utilizando ressonância eletrônica de spin confirmaram a formação de HO^\bullet durante a polarização anódica de eletrodos de DDB. Foi relatado que a interação entre o DDB – HO^\bullet é tão fraca (não há orbitais p ou d livres no DDB) que é possível considerar que o HO^\bullet está quase livre e, esse HO^\bullet quase livre é muito reativo e pode resultar na combustão dos compostos orgânicos (mineralização) de acordo com o mecanismo proposto na figura 5.

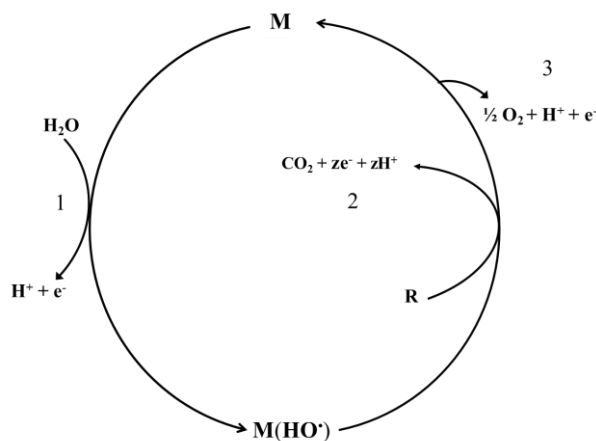


Figura 5. Oxidação eletroquímica do composto orgânico (R) em DDB (M) não ativo para a REO, onde **1** é a descarga da água; **2** é a combustão de R e **3** é a reação de evolução de O_2 . Adaptado de Comninellis et al [116].

A boa estabilidade eletroquímica e alto potencial do DDB para a eletrólise da água permite a produção de uma mistura de oxidantes muito fortes sob vários mecanismos. De fato,

além de radicais hidroxila e peróxido de hidrogênio, produzidos diretamente pela oxidação da água, na presença de cloretos, sulfatos e carbonatos pode haver geração de cloro livre e hipoclorito, persulfato e percarbonatos [153–155].

No entanto, alguns estudos têm demonstrado que as características do filme de diamante (razão diamante– sp^3/sp^2 –grafite, quantidade de boro e espessura do filme de diamante) e as propriedades do substrato (resistividade e rugosidade da superfície) podem influenciar os resultados do processo de oxidação eletroquímica [56,58,156–163].

3.5 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DOS SISTEMAS DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA

O uso de tecnologias eletroquímicas para a remoção de contaminantes orgânicos presentes em águas residuais tem recebido uma grande atenção nos últimos anos [49–54,56,156,160]. Como já demonstrado por outros autores [49,127,144,164–166], o comportamento do sistema eletroquímico pode ser previsto se as condições experimentais forem conhecidas. Dentre essas podemos destacar a densidade de corrente aplicada, a vazão da solução, a área de eletrodo, o número de elétrons, a corrente limite, o coeficiente de transferência de massa, dentre outras.

De maneira geral, as condições experimentais dos processos de OEA (Ex.: densidade de corrente aplicada, vazão da solução, área de eletrodo e etc.) são facilmente dadas pelo sistema. No entanto, a corrente limite deve ser medida experimentalmente, e através de seu valor o coeficiente de transporte de massa pode ser estimado.

A técnica de corrente limite utilizando o sistema ferrocianeto ($Fe(CN)_6^{4-}$)/ferricianeto ($Fe(CN)_6^{3-}$) em solução aquosa alcalina tem ganho grande aceitação, tanto para as reações anódicas quanto as catódicas [166,167]. Esses compostos estão relacionados através da reação de transferência reversível de um elétron ($1 e^-$):



A técnica de corrente limite (I_{lim}) é baseada em conduzir uma reação química com a máxima velocidade possível em que é limitada pela transferência de massa. O limite é indicado por um platô (corrente limite) em um gráfico corrente versus (*vs.*) potencial aplicado. Nessa situação a velocidade do processo eletroquímico (r_1) é cineticamente controlado e r_1 depende

apenas da corrente I (A), do número de elétrons trocados na reação (n) e da constante de Faraday (F).

$$r_1 = \frac{I}{n \cdot F} \quad \text{Eq. 7}$$

Quando o platô é atingido, a taxa de transferência r_2 pode ser expressa como uma função do coeficiente de transferência de massa k ($m \text{ s}^{-1}$), da área superficial do eletrodo A_e (m^2) e das concentrações na superfície do eletrodo ($C_{SE}, \text{mol m}^{-3}$) e no seio da solução ($C_{SS}, \text{mol m}^{-3}$):

$$r_2 = k \cdot A \cdot (C_{SS} - C_{SE}) \quad \text{Eq. 8}$$

No caso limite onde C_{SE} é zero, I (A) assume o valor I_{lim} determinado a partir do gráfico corrente *vs.* potencial ($I \text{ vs. } E$) e, em ambas, as taxas são iguais. Sendo assim, o valor de k pode ser determinado por:

$$k = \frac{I_{lim}}{n \cdot F \cdot A \cdot C_{SS}} \quad \text{Eq. 9}$$

Além disso, para modelar os processos de transporte de massa a análise dimensional é comumente usada. A descrição dos processos de transporte de massa que ocorrem numa célula eletroquímica são descritos através de três grupos não dimensionais: o número de Sherwood (Sh), o número de Reynolds (Re), e o número de Schmidt (Sc). Estes grupos relacionam o coeficiente de transporte de massa com a difusividade D ($m^2 \text{ s}^{-1}$), o diâmetro equivalente d_h (m), a velocidade do fluido u ($m \text{ s}^{-1}$) e a viscosidade cinemática do fluido ν ($m^2 \text{ s}^{-1}$).

$$Sh = \frac{k \cdot d_h}{D} \quad \text{Eq. 10}$$

$$Re = \frac{u \cdot d_h}{\nu} \quad \text{Eq. 11}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad \text{Eq. 12}$$

O efeito da geometria da célula, incluso o fator forma, é dado pelo número de Lewis (Le) não dimensional) conforme a equação 13.

$$Le = \frac{d_h}{L} \quad \text{Eq. 13}$$

onde L é a altura do reator (m).

Uma solução analítica para o balanço de massa do sistema, relaciona esses grupos de acordo com:

$$Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \cdot Le^d \quad \text{Eq. 144}$$

Os valores dos parâmetros a, b, c e d podem ser obtidos pelo rearranjo do sistema de equações diferenciais, ou eles podem ser determinados experimentalmente. Vários autores têm estudado e publicado as equações resultantes de alguns sistemas específicos e representativos para condições de fluxo laminar (equação 15) e turbulento (equação 16) [168–170]:

$$Sh = a \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \cdot Le^{1/2} \text{ para } 58 < Re < 2000 \text{ e } 2850 < Sc < 5140 \quad \text{Eq. 15}$$

$$Sh = a \cdot Re^{2/3} \cdot Sc^{1/3} \cdot Le^{1/4} \text{ para } 2000 < Re < 20000 \text{ e } 2850 < Sc < 5140 \quad \text{Eq. 16}$$

Através do conhecimento das condições dos processos de OEA (design de célula, modo de operação, coeficiente de transporte de massa, densidade de corrente aplicada, concentração de contaminante etc.) é possível formular modelos que predizem as reações de oxidação dos contaminantes orgânicos presentes no processo.

De maneira geral, a formulação dos modelos de predição mais simples é feita para processos eletroquímicos diretos. No entanto, como a geração eletroquímica dos radicais hidroxila é uma reação de transferência de carga envolvendo um elétron, a razão dos HO^\bullet para o elétron é 1 [132]. Assim, o modelo a seguir pode ser aplicado para sistemas nos quais os radicais hidroxila são os principais mediadores, uma vez que estas espécies têm uma vida útil muito curta e, conseqüentemente, só estão disponíveis muito próximas da superfície do ânodo. Além disso, a oxidação dos contaminantes por HO^\bullet também é controlada pelo transporte de massa.

Os reatores eletroquímicos de compartimento único, utilizando células tipo filtro-prensa com eletrodos de placas planas paralela, operados em batelada com recirculação em processos descontínuos, podem assemelhar-se ao Reator de Fluxo em Pistão (RFP). Assim, as reações descritas para prever a degradação do contaminante poderão ser relacionadas a esse tipo de reator.

Desta forma, a formulação do modelo começará a partir da estimativa da densidade de corrente limite (i_{lim}) rearranjando a equação 9:

$$i_{lim} = n \cdot F \cdot k \cdot C_E(0) \quad \text{Eq. 17}$$

onde $C_E(0)$ é a concentração do contaminante emergente em $mol\ m^{-3}$.

Na descrição do modelo, dois tipos de comportamentos podem ser considerados dependendo do valor da i_{lim} . Quando a densidade de corrente limite é maior que a densidade de corrente aplicada ($i < i_{lim}(0)$) a reação é controlada pela transferência de carga e, nesse

caso, a eficiência de corrente é máxima durante a oxidação, e a diminuição da concentração do contaminante com o tempo é linear [132].

O tempo crítico (t_c) é o tempo a partir do qual a densidade de corrente aplicada é igual a densidade de corrente limite e, após esse período de tempo, a densidade de corrente aplicada é maior do que a densidade de corrente limite, mudando o sistema controlado pela transferência de carga para limitado pela transferência de massa.

$$t_c = \frac{n \cdot F \cdot V_T \cdot C_E(0)}{i \cdot A} - \frac{\tau}{1 - \exp\left(\frac{k \cdot A}{Q_V}\right)} \quad \text{Eq. 18}$$

onde V_T é o volume total da solução eletrolítica em m^3 , Q_V é a vazão ($m^3 s^{-1}$) e τ é o tempo de retenção na célula eletroquímica em segundos (s) calculado pela fração do volume do reator (V_R) e a vazão ($\tau = V_R/Q_V, s$).

Para $i < i_{lim}(0)$: a degradação do contaminante quando $t < t_c$ pode ser descrito pela equação 18.

$$C_E(t) = C_E(0) - \frac{i \cdot A}{n \cdot F \cdot V_T} t \quad \text{Eq. 19}$$

onde $C_E(t)$ é a concentração do contaminante emergente em um determinado tempo, dado em $mol m^{-3}$.

No entanto, quando o tempo crítico é atingido ($t \geq t_c$), a equação 20 descreverá a degradação do contaminante.

$$C_E(t) = C_E(0) \exp \left\{ - \left(\frac{t-t_c}{\tau} \right) \left(1 - \exp \left(\frac{k \cdot A}{Q_V} \right) \right) \right\} \quad \text{Eq. 20}$$

Por outro lado, se a densidade de corrente aplicada for maior que a densidade de corrente limite ($i > i_{lim}(0)$) o processo estará sendo controlado pela transferência de massa. Neste caso, a eficiência de corrente diminui durante a oxidação e a diminuição da concentração com o tempo é exponencial [132]. Do ponto de vista matemático, esse comportamento pode ser modelado através da equação 20.

Para $i > i_{lim}(0)$:

$$C_E(t) = C_E(0) \exp \left\{ - \frac{t}{\tau} \left(1 - \exp \left(\frac{k \cdot A}{Q_V} \right) \right) \right\} \quad \text{Eq. 21}$$

A predição da cinética de degradação dos CPE para um determinado sistema de OEA é uma importante ferramenta para o planejamento experimental e escalonamento industrial a fim de diminuir o tempo de residência, o consumo energético o consumo de reagentes químicos, entre outros.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Tendo em vista os objetivos do presente trabalho, o sistema foi caracterizado por voltametria cíclica (VC), voltametria de varredura linear (VVL), cronoamperometria (CA) e curvas de densidade de corrente versus potencial antes de iniciar os ensaios de OEA do NOR. As etapas das caracterizações realizadas estão apresentadas na figura 6.

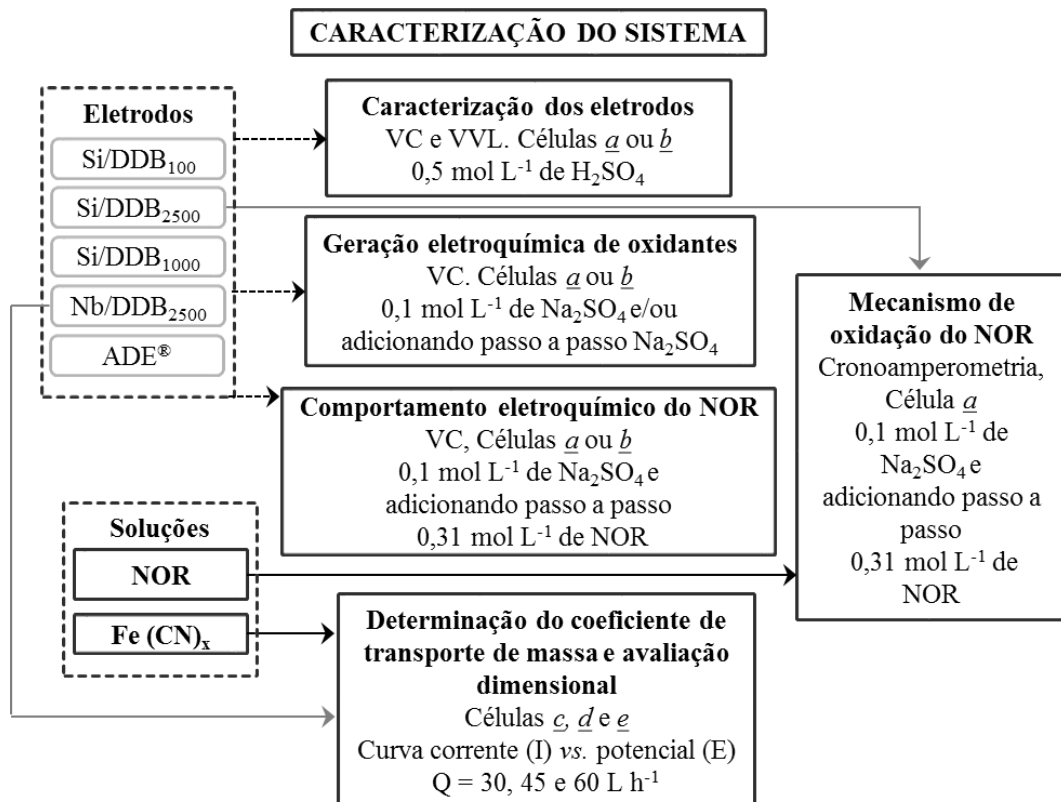


Figura 6. Fluxograma da caracterização do sistema.

Depois de caracterizado o sistema, o processo de OEA foi aplicado na degradação do antibiótico NOR. Alguns parâmetros de processo como a densidade de corrente aplicada, concentração inicial do antibiótico ou do eletrólito suporte, efeito da concentração de boro e da proporção diamante–sp³/sp² –grafite, suporte do filme de diamante (Si ou Nb) e o material ativo (ADE®) e não ativo (Nb/DDB₂₅₀₀) para a REO foram variados a fim de melhorar o desempenho do processo de OEA. O esquema do processo de OEA e da variação dos parâmetros operacionais estão descritos na figura 7.

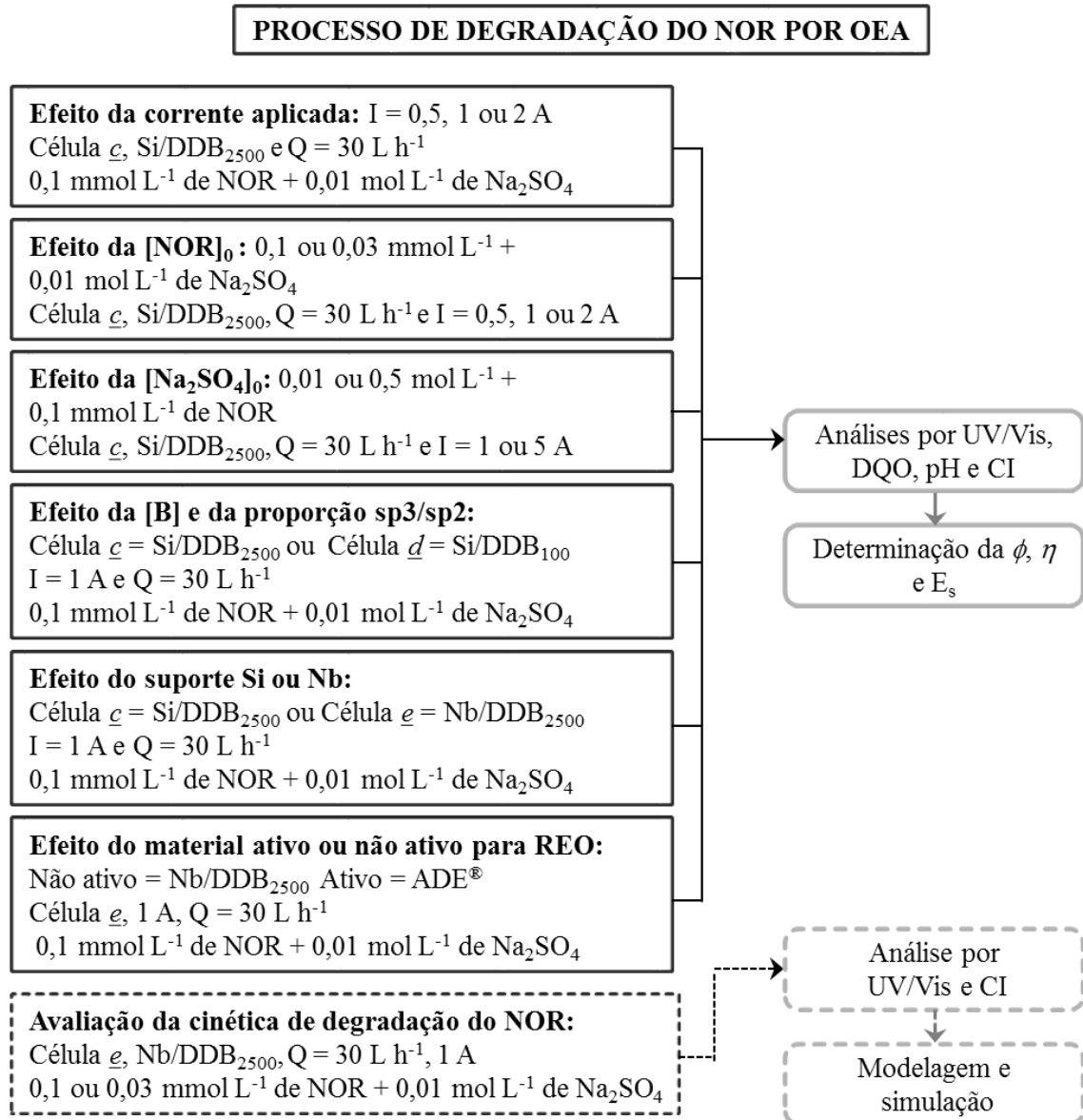


Figura 7. Fluxograma da avaliação dos parâmetros operacionais do processo de OEA na degradação do NOR.

Os materiais e métodos utilizados para a caracterização do sistema e para os processos de degradação eletroquímica do norfloxacino serão explicados a seguir.

4.1 MATERIAIS DE ELETRODO

Os materiais de eletrodo utilizados nas análises eletroquímicas de VC, VVL, CA e nos ensaios de OEA foram: Si/DDB₁₀₀, Si/DDB₂₅₀₀ e Si/DDB₁₀₀₀₀, o Nb/DDB₂₅₀₀ e o ADE[®] composto por Ti/(70%)TiO₂(30%)RuO₂. As características desses eletrodos estão sumarizadas na tabela 2.

Tabela 2. Principais características dos materiais de eletrodo (de acordo com os fabricantes) utilizados nas análises eletroquímicas de voltametria cíclica, voltametria de varredura linear, cronoamperometria e nos ensaios de OEA.

Substrato	p-Silício	p-Silício	p-Silício	Nióbio	Titânio
Tamanho do substrato (mm)	Ø 0,5 ou 100 × 100	Ø 0,5 ou 100 × 100	Ø 0,5 ou 100 × 100	100 × 100	100 × 100
Forma do substrato	Disco ou Quadrado plano	Disco ou Quadrado plano	Disco ou Quadrado plano	Quadrado plano	Quadrado plano
Espessura do substrato (mm)	1	1	1	1	1
Estrutura do filme	Policristalino	Policristalino	Policristalino	Policristalino	Policristalino
Lado do revestimento	Monopolar	Monopolar	Monopolar	Monopolar	Bipolar
Tipo de revestimento	DDB	DDB	DDB	DDB	(70%)TiO ₂ (30%)RuO ₂
Espessura do filme (µm)	2,8±0,2	3,1±0,2	2,4±0,2	2,5±0,2	5±0,3
Concentração de boro (ppm)	100	2500	10000	2500	-
sp³/sp²	~186	~150	~100	~200	-
Resistividade (mΩ cm)	90	90	90	15	-
Uniformidade 100 mm (3σ)	±5% (100 mm)	±5% (100 mm)	±5% (100 mm)	±5% (100 mm)	-
Nome	Si/DDB ₁₀₀	Si/DDB ₂₅₀₀	Si/DDB ₁₀₀₀₀	Nb/DDB ₂₅₀₀	ADE [®]

Além desses materiais, o AISI 304 L com forma de quadrado plano e área superficial geométrica de 100 × 100 mm foi utilizado como cátodo em todos os ensaios de OEA.

4.2 CÉLULAS

As análises eletroquímicas de VC, VVL e CA foram realizadas utilizando duas células convencionais de três eletrodos ligadas a um potenciostato/galvanostato Autolab modelo

PGCTAT 302N controlado por um computador. As diferentes células foram nomeadas de célula a e célula b, conforme a figura 8. Na célula a foram utilizados os eletrodos de trabalho com o formato de disco e tamanho de substrato igual a $\varnothing 0,5$ mm com uma superficial geométrica exposta de $0,19$ cm². Por outro lado, para a célula b, foram utilizados os eletrodos de trabalho com formato de quadrado plano, tamanho de substrato igual a 100×100 mm e uma superficial geométrica exposta de $0,72$ cm².

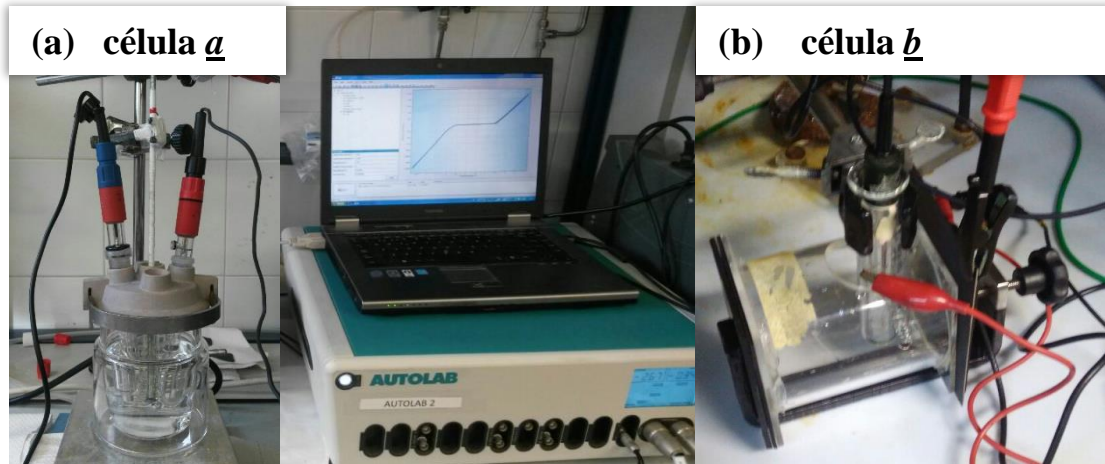

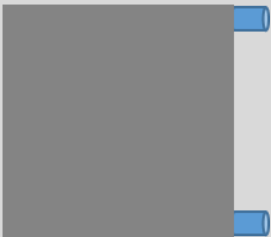

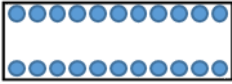

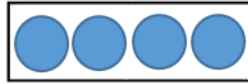


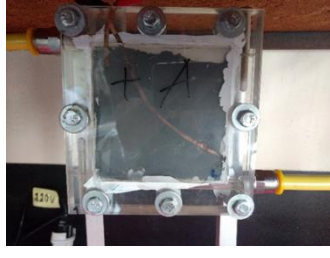


Figura 8. Células utilizadas nas análises eletroquímicas de voltametria cíclica, voltametria de varredura linear e cronoamperometria. (a) eletrodos de Si/DDB e (b) eletrodos de Nb/DDB e ADE[®].

Já para os ensaios de oxidação eletroquímica avançada foram utilizadas as células c, d e e. A diferença entre as células está sumarizada na tabela 3.

Tabela 3. Principais características das células utilizadas nos ensaios de OEA e para estimar o coeficiente de transporte de massa e condições hidrodinâmicas.

	Célula <i>c</i>	Célula <i>d</i>	Célula <i>e</i>
Distância entre eletrodos (<i>d</i>, m)	0,03	0,03	0,01
Altura (<i>L</i>, m)	0,1	0,1	0,09
Comprimento (<i>l</i>, m)	0,1	0,1	0,09
Área superficial do eletrodo (<i>A_e</i>, m²)	0,01	0,01	0,0081
Volume do reator (<i>V_R</i>, m³)	0,0003	0,0003	0,000081
Vazão (<i>Q_V</i>, m³s⁻¹)	$8,33 \times 10^{-6}$	$8,33 \times 10^{-6}$	$8,33 \times 10^{-6}$
Tempo de retenção (τ, s)	36	36	9,72
Área exposta (<i>a_e</i>, m⁻¹)	33,33	33,33	100
Ânodo utilizado	Si/DDB₂₅₀₀	Si/DDB₁₀₀	Nb/DDB₂₅₀₀ e ADE®
Esquema da célula			
Distribuidor de fluxo			
Promotor de turbulência	-	Sim	-
Foto da célula			

As células tipo filtro-prensa *c*, *d* e *e* apresentadas na tabela 3 utilizam eletrodos de placas planas paralelas (100 × 100 mm) e são operadas em batelada com recirculação em um processo de OEA descontínuo.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA

A caracterização do sistema envolveu a caracterização dos eletrodos quanto à qualidade do filme de diamante (razão diamante— sp^3/sp^2 —grafite), o potencial para a REO, geração eletroquímica de oxidantes, o comportamento eletroquímico do NOR, o mecanismo de oxidação do NOR, bem como a determinação do coeficiente de transporte de massa.

4.3.1 Caracterização dos eletrodos

Os materiais de eletrodo compostos por Si/DDB com diferentes concentrações de boro ([B] = 100, 2500 ou 10000 ppm), o Nb/DDB₂₅₀₀ e o ADE[®] foram caracterizados por VC e VVL em solução aquosa contendo 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

As análises foram realizadas utilizando as células convencionais de três eletrodos *a* e *b* (figura 8) ligadas a um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGCTAT 302N controlado por um computador. As células utilizaram prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência e platina (Pt) como contra eletrodo.

4.3.1.1 Voltametria cíclica

As análises de VC foram realizadas com o intuito de avaliar a qualidade do filme de diamante (conteúdo de impureza de grafite— sp^2 na superfície do eletrodo) [148]. As curvas de VC foram realizadas em soluções não agitadas a uma velocidade de varredura de 0,1 V s⁻¹, iniciando em 0 V seguindo no sentido anódico até 3 V e no sentido catódico até -1,5 V terminado em 0 V.

4.3.1.2 Voltametria de varredura linear

Com o objetivo de caracterizar a reação anódica de evolução do oxigênio para os diferentes tipos de materiais de eletrodo, foram realizadas análises de VVL. As curvas de

polarização linear deram-se em soluções não agitadas a uma velocidade de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$ a um passo de $0,00045 \text{ V}$ e um intervalo de tempo de $0,045 \text{ s}$. As curvas iniciaram em 0 V prosseguindo no sentido anódico até 3 V .

4.3.2 Avaliação da geração eletroquímica de oxidantes

Para elucidar o papel da relação diamante- sp^3/sp^2 -grafite na geração eletroquímica de oxidantes [56,58,148,158] a partir do eletrólito suporte, foram realizadas análises de VC em solução aquosa não agitada contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do eletrólito suporte Na_2SO_4 .

As análises de VC foram realizadas utilizando as células convencionais de três eletrodos a e b, (figura 8) ligadas a um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGCTAT 302N controlado por um computador. As células utilizaram prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência, platina (Pt) como contra eletrodo e como eletrodo de trabalho foram utilizados o Si/DDB com diferentes concentrações de boro ($[\text{B}] = 100, 2500$ ou 10000 ppm), o Nb/DDB₂₅₀₀ e o ADE[®]. As curvas de VC foram obtidas a uma velocidade de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$, iniciando em 0 V seguindo no sentido anódico até 3 V e no sentido catódico até $-2,5 \text{ V}$ terminado em 0 V .

Além disso, curvas de VC foram obtidas a uma velocidade de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$, iniciando em 0 V seguindo no sentido anódico até 3 V terminado em 0 V , adicionando passo a passo concentrações conhecidas do eletrólito suporte Na_2SO_4 em eletrodo de trabalho composto por Si/DDB₂₅₀₀.

4.3.3 Avaliação do comportamento eletroquímico do norfloxacino

Curvas de VC foram realizadas utilizando os eletrodos de trabalho compostos por Si/DDB₁₀₀, Si/DDB₂₅₀₀, Si/DDB₁₀₀₀₀, Nb/DDB₂₅₀₀ e ou ADE[®] adicionando passo a passo $0,31 \text{ mol L}^{-1}$ de NOR em uma solução base contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 . Se uma relação linear entre a concentração de NOR e a densidade de corrente de pico (i_p) for encontrada, será verificado o indicativo da transferência de elétrons entre a superfície do material de eletrodo e o NOR, ou seja, oxidação direta.

As análises de VC foram realizadas utilizando as células convencionais de três eletrodos a e b (figura 8) ligadas a um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGCTAT 302N

controlado por um computador. As células utilizaram prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência e platina (Pt) como contra eletrodo. As curvas de VC foram obtidas a uma velocidade de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$, iniciando em 0 V seguindo no sentido anódico até 3 V e terminado em 0 V.

4.3.4 Avaliação do mecanismo de oxidação do norfloxacino

Para obter maiores informações sobre o mecanismo de oxidação do NOR e confirmar as reações de transferência eletrônica direta na superfície do eletrodo de trabalho composto por Si/DDB₂₅₀₀, foram realizadas medidas cronoamperométricas adicionando concentrações conhecidas de NOR passo a passo em uma solução base contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

As curvas de cronoamperometria foram realizadas utilizando a célula convencional de três eletrodos a (figura 8) ligada a um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGCTAT 302N controlado por um computador. A célula utilizou prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência e platina (Pt) como contra eletrodo. As curvas foram obtidas em dois potenciais, um a baixo do potencial de estabilidade termodinâmica da água ($1,260 \text{ vs. Ag/AgCl}$) e outro acima do potencial de estabilidade termodinâmica da água, onde a formação de radicais hidroxila será favorecida ($2,406 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) [171]. As medidas deram-se com um intervalo de tempo de 0,1 s e um tempo de duração de 200 s. Além disso, as médias foram feitas em soluções agitadas para prevenir problemas de difusão.

4.3.5 Determinação do coeficiente de transporte de massa e avaliação dimensional

Para determinar a densidade de corrente limite dos sistemas em diferentes células de OEA, uma solução eletrolítica foi preparada diluindo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 ($\geq 99\%$, Merck) em água destilada. A solução eletrolítica preparada foi então colocada no reservatório e bombeada através da célula eletroquímica tipo filtro-prensa c, d ou e (tabela 3) com fluxo controlado conforme o esquema da figura 9. Depois, um potencial foi aplicado entre os eletrodos presentes na célula e, após estabilizado o potencial, a densidade de corrente resultante foi anotada, e assim, sucessivamente, originando um gráfico densidade de corrente *vs.* potencial aplicado. A partir do gráfico, foi possível estimar a densidade de corrente limite e calcular o coeficiente de transporte de massa utilizando a equação 9 (página 35).

Como os parâmetros dimensionais b , c , e d são reprodutíveis em diferentes dispositivos experimentais (equações 15 e 16, página 36), apenas o parâmetro a foi determinado. Os dados para diferentes vazões foram usados em conjunto com a ferramenta *Solver* do Excel para calcular o valor de a que melhor se adapta ao Sherwood experimental (equação 11, página 35) e ao Sherwood teórico (equações 15 e 16, página 36). Desta forma, foi possível caracterizar as condições hidrodinâmicas das células eletroquímicas tipo filtro-prensa para diferentes vazões.

4.4 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA

Todos os ensaios de OEA do antibiótico NOR foram realizados em células eletroquímicas tipo filtro-prensa (\underline{c} , \underline{d} ou \underline{e} , tabela 3) de compartimento único utilizando eletrodos quadrados planos de 100×100 mm. Em todos os casos, o cátodo utilizado foi o aço inoxidável AISI 304. Uma fonte de alimentação ICEL PS-6000 foi utilizada para aplicar a corrente necessária entre o par de eletrodos.

1 L da solução eletrolítica foi armazenada em um reservatório e circulado através da célula por meio de uma bomba centrífuga com uma vazão de 30 L h^{-1} . Os processos de OEA foram realizados em modo galvanostático e, durante os processos, não foram realizados controle do pH. O esquema dos processos de OEA do NOR está demonstrado na figura 9.

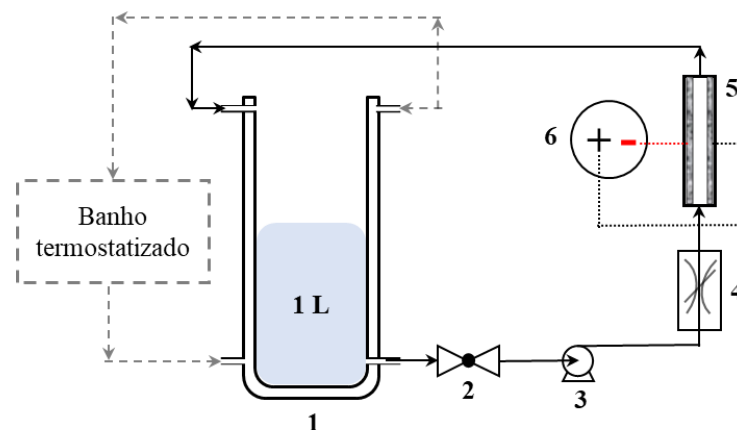


Figura 9. Processo de OEA descontínuo com um reator eletroquímico de compartimento único. **1** é o reservatório de parede dupla conectado a um banho termostático para controle da temperatura, **2** é a válvula de abertura, **3** é a bomba peristáltica, **4** é o controlador de fluxo (rotâmetro), **5** é a célula tipo filtro-prensa \underline{c} , \underline{d} ou \underline{e} equipada com eletrodos de placa paralela operado em batelada com recirculação e **6** é a fonte de corrente e / ou potencial.

4.4.1 Influência da densidade de corrente aplicada

Os experimentos visando avaliar o efeito da densidade de corrente aplicada (5, 10 ou 20 mA cm⁻²) foram realizados utilizando uma solução eletrolítica contendo 0,001 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ e 0,1 mol L⁻¹ do antibiótico NOR. Essa solução abastece a célula tipo filtro-prensa \underline{c} equipada com um ânodo composto por Si/DDB₂₅₀₀. Os parâmetros avaliados foram a degradação do NOR, a redução da demanda química de oxigênio (DQO) e a cinética de reação calculada com base na equação 23 (página 50).

4.4.2 Efeito da concentração inicial do norfloxacino

Os experimentos com o objetivo de avaliar o efeito da concentração inicial do antibiótico NOR foram realizados em diferentes densidades de corrente aplicadas (5, 10 e 20 mA cm⁻²) e com duas soluções eletrolíticas: uma contendo 0,031 mmol L⁻¹ e outra com 0,1 mmol L⁻¹ do antibiótico NOR em 0,01 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ que abastecem a célula tipo filtro-prensa \underline{c} equipada com um ânodo composto por Si/DDB₂₅₀₀. A conversão do NOR (X , NOR %) e da DQO (X , DQO %) foram calculadas de acordo com as equações 22 (página 50) e 24 (página 50), respectivamente.

4.4.3 Influência da densidade de corrente aplicada e da concentração inicial do antibiótico no rendimento espaço-tempo, eficiência de corrente e consumo energético

Para melhor visualizar os resultados da variação nos parâmetros operacionais do sistema (densidade de corrente aplicada e da concentração inicial do NOR) utilizando célula tipo filtro-prensa \underline{c} com um ânodo de Si/DDB₂₅₀₀, o rendimento espaço-tempo (η), a eficiência de corrente (ϕ) e o consumo energético (E_s) foram calculados de acordo com as equações 25, 26 e 27 (página 51), respectivamente.

4.4.4 Avaliação da concentração inicial do eletrólito suporte

Ensaio de oxidação eletroquímica utilizando a célula tipo filtro-prensa \underline{c} e o ânodo de Si/DDB₂₅₀₀ foram realizados para avaliar a influência da concentração do eletrólito suporte (0,01 mol L⁻¹ ou 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄) e da densidade de corrente aplicada (10 ou

50 mA cm⁻²) na remoção de 0,1 mmol L⁻¹ do antibiótico NOR. Nesse caso, foi avaliada a degradação do NOR, a redução da DQO e a cinética de reação foi calculada de acordo com a equação 24 (página 50). Além disso, variações no espectro UV/Visível e no pH foram analisadas.

4.4.5 Efeito da concentração de boro e da proporção diamante-sp³/sp²-grafite

O efeito da concentração de boro e, como consequência a diferença na proporção de diamante-sp³/sp² –grafite foram avaliados na degradação do NOR. Para tanto, foram utilizados a célula tipo filtro-prensa c equipada com o ânodo de Si/DDB₂₅₀₀ e a célula tipo filtro-prensa d equipada com o ânodo de Si/DDB₁₀₀.

Todos os ensaios de OEA foram conduzidos aplicando uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻² em uma solução eletrolítica contendo 0,1 mmol L⁻¹ do antibiótico NOR e 0,01 mol L⁻¹ do eletrólito suporte Na₂SO₄. Como os ensaios foram realizados em células diferentes (c e d), para melhor comparar os resultados obtidos, esses foram avaliados com base nos cálculos de eficiência de corrente (equação 26, página 51) e de consumo energético (equação 27, página 51) relativos aos resultados da redução da DQO.

4.4.6 Influência do suporte (Si ou Nb) do filme de diamante

O efeito do suporte (Silício ou Nióbio) do filme de diamante foi avaliado utilizando a célula tipo filtro-prensa c equipada com o ânodo de Si/DDB₂₅₀₀ e a célula tipo filtro-prensa e equipada com o ânodo de Nb/DDB₂₅₀₀. Os ensaios de OEA foram conduzidos em uma solução eletrolítica contendo 0,1 mmol L⁻¹ do antibiótico NOR e 0,01 mol L⁻¹ do eletrólito suporte Na₂SO₄, aplicando uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻². Uma vez mais, utilizaram-se os resultados da redução da DQO e seus respectivos cálculos de eficiência de corrente (equação 26, página 51) e de consumo energético (equação 27, página 51) para avaliar a oxidação do NOR em distintas células.

4.4.7 Efeito do material que compõe o eletrodo: eletrodo ativo vs. não ativo para a reação de evolução do oxigênio

Para analisar a diferença entre o eletrodo ativo para a REO e não ativo para a REO na degradação do NOR, foi utilizada a célula tipo filtro-prensa \underline{c} equipada com o ânodo composto por ADE[®] Ti/TiO₂(70%)RuO₂(30%) ou por Nb/DDB₂₅₀₀. Os ensaios de OEA foram conduzidos aplicando uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻² em uma solução eletrolítica contendo 0,1 mmol L⁻¹ do antibiótico NOR e 0,01 mol L⁻¹ do eletrólito suporte Na₂SO₄. Nesse caso, a degradação do NOR e a redução da DQO foram avaliadas. Além disso, a cinética de reação de foi calculada de acordo com a equação 23 (página 50).

4.4.8 Avaliação da cinética de degradação do norfloxacino

A parte experimental da modelagem matemática e simulação para prever a cinética de degradação do NOR foi realizada em processo descontínuo de um reator eletroquímico de compartimento único utilizando a célula tipo filtro-prensa \underline{e} com eletrodos de placas planas paralelas (ânodo de Nb/DDB₂₅₀₀ e cátodo AISI 304 L) operado em batelada com recirculação. Os ensaios de OEA foram conduzidos aplicando uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻² em uma solução eletrolítica contendo 0,0032 ou 0,1 mmol L⁻¹ do antibiótico NOR e 0,01 mol L⁻¹ do eletrólito suporte Na₂SO₄. A degradação do NOR e a redução da DQO foram avaliadas, bem como, a cinética de reação de foi calculada (equação 23, página 50).

4.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

De acordo com Huang et al. [172] o antibiótico NOR possui um espectro de absorção característico e um pico máximo de absorbância em 272 nm (Abs_{272 nm}). Assim, mudanças no espectro de absorção UV/Vis do antibiótico NOR podem indicar sua degradação ou a formação de produtos intermediários de reação. Nesse sentido, as mudanças no espectro UV/Vis foram avaliadas por espectroscopia de UV/Vis (UV4 ThermoSpectronic ou T80+UV/Vis Spectrometer – PG Instruments Ltd) usando cubetas de quartzo com caminho ótico de 10 mm.

Com base no pico máximo de absorção (272 nm), uma curva de concentração *vs.* absorbância foi construída e o decaimento de NOR pôde ser acompanhado (figura 10). Assim, a conversão do NOR foi calculada utilizando a equação 22:

$$X (NOR, \%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad \text{Eq. 22}$$

onde C_0 é a concentração inicial do NOR e C é a concentração do NOR em qualquer tempo, determinada a partir da análise UV/Vis a 272 nm.

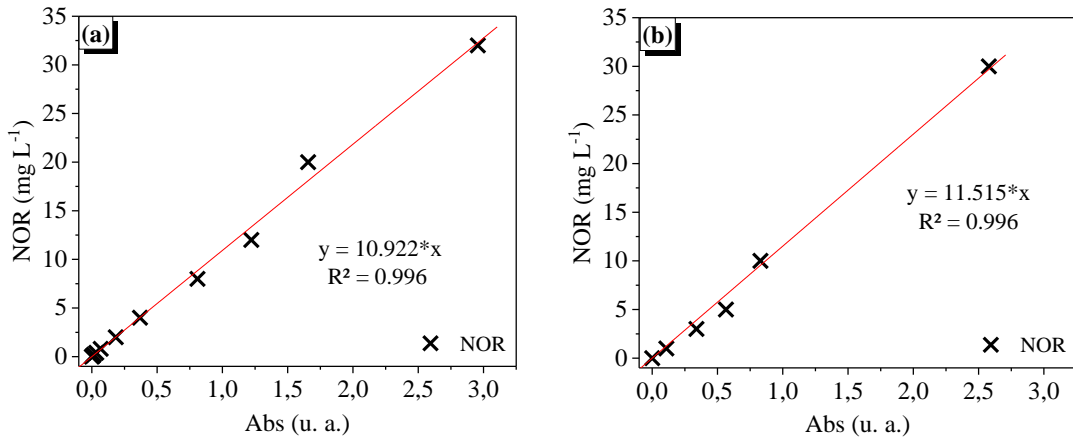


Figura 10. Curvas de concentração do NOR vs. absorvância no espectro UV/Vis a 272 nm. A curva (a) foi realizada no equipamento UV4 ThermoSpectronic enquanto que a curva (b) foi realizada no T80+UV/Vis Spectrometer – PG Instruments Ltd.

Estudos têm mostrado que a degradação de vários contaminantes orgânicos se modela à cinética de pseudo-primeira ordem ou de primeira ordem para sistemas de recirculação com baixas concentrações de contaminantes ($C_0 < 100 \text{ mg L}^{-1}$) [165,173,174]. Com base nestas informações, a constante cinética (k' em min^{-1}) pode ser calculada utilizando o modelo descrito na equação 23 [175]:

$$-k' \cdot t = \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad \text{Eq. 23}$$

onde t é o tempo em minutos.

Sabendo-se que o único composto orgânico em solução é o NOR, sua oxidação foi determinada pela redução na demanda química de oxigênio (DQO em g de $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$). Esta, foi avaliada utilizando o método colorimétrico de refluxo fechado segundo o *Standard Methods* [176] e a conversão da DQO ($X, \%$) foi calculada usando a equação 24.

$$X (DQO, \%) = \frac{DQO_0 - DQO}{DQO_0} \quad \text{Eq. 24}$$

onde DQO_0 é a concentração inicial de DQO (g de $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$) e DQO é a concentração de DQO em qualquer tempo.

O pH foi medido pelo método potenciométrico utilizando aparelho micropH 2000 Crison ou aparelho Digimed DM-22.

Para verificar os produtos inorgânicos de oxidação do NOR, foram realizadas análises de cromatografia iônica em um equipamento DIONEX ICS 3000 acoplado a um detector de condutividade. Para a análise dos ânions e cátions, as colunas utilizadas foram as IonPac® AS23 2 × 250 mm e a IonPac® CS12A 2 × 250 mm, respectivamente. Os eluentes consistem em 4,5 mmol L⁻¹ de Na₂CO₃ e 0,8 mmol L⁻¹ de NaHCO₃ para a detecção de ânions e 11 mmol L⁻¹ de H₂SO₄ para as análises de cátions, respectivamente.

Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos e para comparar a oxidação do NOR em diferentes células tipo filtro-prensa c, d, e e (tabela 3), os valores do rendimento espaço-tempo (η em g L⁻¹ h⁻¹), da eficiência de corrente (ϕ em %) e o consumo de energia específico (E_s em kW h kg⁻¹) também foram calculados de acordo com García-Galbadón et al. [177] pelas equações 25, 26 e 27.

$$\eta = \frac{60 \cdot (DQO_0 - DQO)}{t} \quad \text{Eq. 25}$$

$$\phi = \frac{F \cdot V_L \cdot (DQO_0 - DQO)}{8 \cdot \int_0^t I(t) dt} \quad \text{Eq. 26}$$

$$E_s = \frac{\int_0^t U(t) \cdot I(t) dt}{6000 \cdot V_L \cdot (DQO_0 - DQO)} \quad \text{Eq. 27}$$

onde F é a constante de Faraday (96500 A s⁻¹ mol⁻¹), I é a corrente aplicada (A), V_L é o volume da solução eletrolítica em litros (L) e U é a voltagem da célula (V).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO

O sistema eletroquímico que compreende os eletrodos, a reação de evolução de oxigênio, geração de oxidantes, comportamento do norfloxacino e seu mecanismo de oxidação, foram caracterizados por diferentes técnicas eletroquímicas como a voltametria cíclica, voltametria de varredura linear e cronoamperometria.

5.1.1 Caracterização dos eletrodos

Como descrito anteriormente, duas propriedades do material de diamante afetam a resposta eletroquímica básica (desempenho/resposta) de eletrodos policristalinos com filmes finos: a concentração do dopante e o conteúdo de impureza de grafite- sp^2 na superfície do eletrodo. Ainda, de acordo com Einaga et al. [148], essas duas propriedades podem ser analisadas por voltametria cíclica.

É sabido que o efeito primário do nível de dopagem com boro é a condutividade elétrica do eletrodo, e isso afeta a resposta para cada substância redox [148]. É possível verificar nas figuras 11a, b e c, que a densidade de corrente de fundo e a janela de potencial de trabalho são afetados pelo nível de dopagem de boro. Quanto maior a concentração de boro, figura 11a [B] = 100 ppm, figura 11b [B] = 2500 ppm e figura 11c [B] = 10000 ppm, maior a concentração do transportador de cargas (espaços na rede cristalina) e, como consequência, maior a condutividade elétrica.

No entanto, podem ocorrer efeitos adversos na morfologia e composição do filme, já que à medida que a quantidade de boro em um filme aumenta, o tamanho dos cristais diminui. Como consequência disso, uma fase de impureza de grafite- sp^2 começa a aparecer. Assim, é possível esperar que, em níveis muito elevados de dopagem com boro, existam uma quantidade maior de fases impuras contendo grafite- sp^2 e não diamante- sp^3 [158].

Esse fato é observado nas figuras 11a, b e c, ou seja, à medida que a concentração do dopante cresce, há aumento do conteúdo de impurezas contendo grafite- sp^2 e, como consequência, a densidade de corrente de fundo progride (observada nos potenciais de -1,1 a -0,5 V *vs.* Ag/AgCl). Além desse fenômeno, para o eletrodo de Nb/DDB₂₅₀₀ (figura 11d), a janela de potencial de trabalho diminui e a adsorção molecular aumenta. Além disso, a

presença do grafite— sp^2 afeta a cinética de transferência de elétrons dos sistemas redox, o que também já foi observado por Martin et al. [178].

Os resultados obtidos estão de acordo com os de Einaga et al. [148] (figura 11f). Esse autor caracterizou diferentes eletrodos de diamante quanto a razão diamante— sp^3/sp^2 —grafite por Espectroscopia Raman e relacionou os resultados com as respostas dos voltamogramas cíclicos. Assim, o eletrodo (I) com menor concentração de boro exhibe uma baixa densidade de corrente de fundo e uma ampla janela de potencial de trabalho (~ 3 V), que são características de filmes de diamante policristalino de alta qualidade [179–181] se comparado com um eletrodo de carbono vítreo (IV). Por outro lado, o filme de diamante com grau de dopagem mais elevado (III) exhibe a maior janela de fundo e uma janela de potencial mais estreita, comparável ao eletrodo de carbono vítreo (IV), ou seja, o eletrodo (III) é o filme de diamante com grande quantidade de fases impuras de grafite— sp^2 na superfície. Comparando as curvas para os eletrodos I, II e III, pode-se verificar que as fases de grafite— sp^2 na superfície têm um efeito significativo na resposta do eletrodo em termos de aumento da densidade de corrente de fundo e diminuição da janela de potencial de trabalho [148,158].

Assim, comparando os voltamogramas das figuras 11a, b, c e d com os da figura 11f, para filmes finos de diamante, é possível observar que todos os eletrodos das figuras 11a, b, c e d apresentam grande quantidade de diamante— sp^3 . No entanto, algumas impurezas grafite— sp^2 estão presentes nos filmes, o que aumenta a ordem de fases impuras de carbono na superfície de acordo com: figura 11 a > b > c > d, melhor dizendo, $Si/DDB_{100} > Si/DDB_{2500} > Si/DDB_{10000} > Nb/DDB_{2500}$.

A figura 11e exhibe uma densidade de corrente de fundo elevada para o eletrodo ADE[®] Ti/TiO₂(70%)RuO₂(30%), a qual apresenta uma capacidade de adsorção (alta entalpia de adsorção $M - HO^*$) e baixo potencial para evolução de oxigênio ($\sim 1,25$ V *vs.* Ag/AgCl). Esse resultado é qualificado como um eletrodo ativo para a evolução de oxigênio [144]. Tal efeito pode causar dificuldades relativas à detecção da oxidação direta, pois vários compostos orgânicos possuem potencial de oxidação nessa região, o que pode levar à diminuição da rota de oxidação por transferência direta de elétrons [137]. O voltamograma da figura 11e também mostra um ombro anódico reversível localizado em $\sim 0,7$ V *vs.* Ag/AgCl que corresponde às transições redox de estado sólido Ru(IV) / Ru(VI) ($RuO_2 \rightleftharpoons Ru_2O_3$) [182,183].

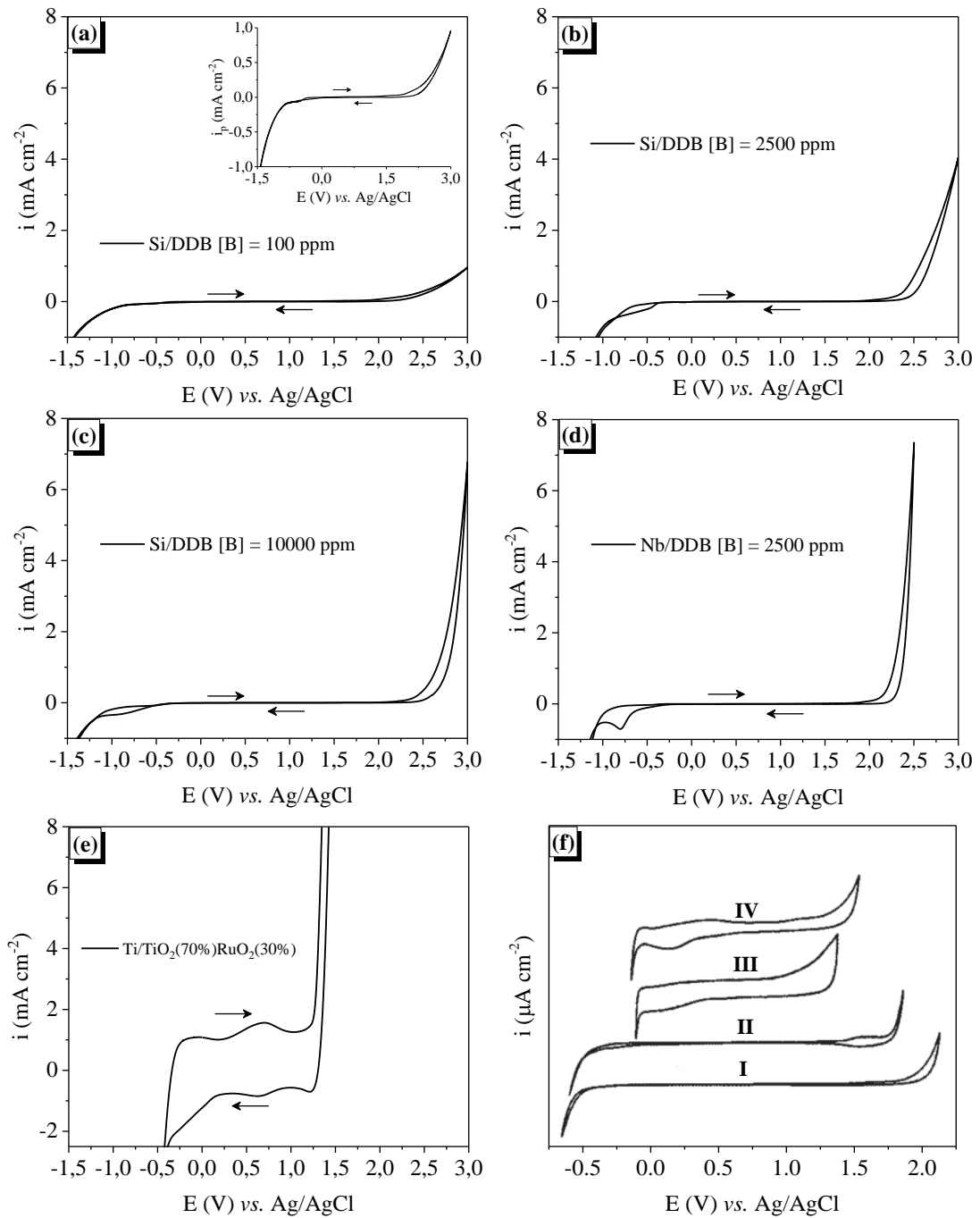


Figura 11. Voltametria cíclica em solução base contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . (a) Si/DDB₁₀₀; (b) Si/DDB₂₅₀₀; (c) Si/DDB₁₀₀₀₀; (d) Nb/DDB₂₅₀₀; (e) ADE®; (f) comparação entre os eletrodos policristalinos de Si/DDB sem detecção de grafite- sp^2 (I) e baixa concentração de Boro. Com baixa detecção de grafite- sp^2 (II) e maior concentração de Boro. Com grande detecção de grafite- sp^2 e alta concentração de Boro (III). Carbono vítreo (IV). A figura (f) possui conteúdo publicado licenciado por Cambridge University Press sob licença número 4203101133183 [165].

Além da janela de potencial eletroquímico, há outro parâmetro importante a ser caracterizado, qual seja, a reação anódica de evolução do oxigênio (REO) por medidas eletroquímicas para os diferentes tipos de eletrodos.

A figura 12 mostra que o eletrodo de ADE[®] Ti/TiO₂(70%)RuO₂(30%) apresentou o menor potencial para a REO em relação aos materiais de DDB (Tabela 4), indicando que esse material possui uma natureza eletrocatalítica direcionada para a REO. Considerando-se que para o ADE[®], a reação secundária (evolução do oxigênio) será beneficiada em relação à reação primária (formação de HO[•]), a conversão eletroquímica do contaminante será favorecida [144]. Por outro lado, os eletrodos de DDB apresentam alto potencial para REO, o que indica que esses eletrodos de DDB favorecem a reação de formação de HO[•], facilitando a combustão a CO₂, água e íons inorgânicos.

Tabela 4. Potencial aproximado para a REO com base nos resultados de voltametria de varredura linear.

Material de eletrodo	Potencial para a REO (E (V) vs. Ag/AgCl)
Si/DDB₁₀₀	2,6
Si/DDB₂₅₀₀	2,55
Si/DDB₁₀₀₀₀	2,4
Nb/DDB₂₅₀₀	2,3
ADE[®]	1,15

Todavia, algumas diferenças entre os eletrodos de DDB podem ser notadas. À medida que a concentração de boro aumenta, a REO muda para potenciais menos positivos, tendo em vista o aumento de impurezas do tipo grafite—sp² presentes nos filmes de diamante [148,184]. Isso significa que os eletrodos de Si/DDB apresentam um comportamento menos grafitico que o eletrodo de Nb/DDB, indicando que estes últimos possuem menor natureza eletrocatalítica para a geração de HO[•].

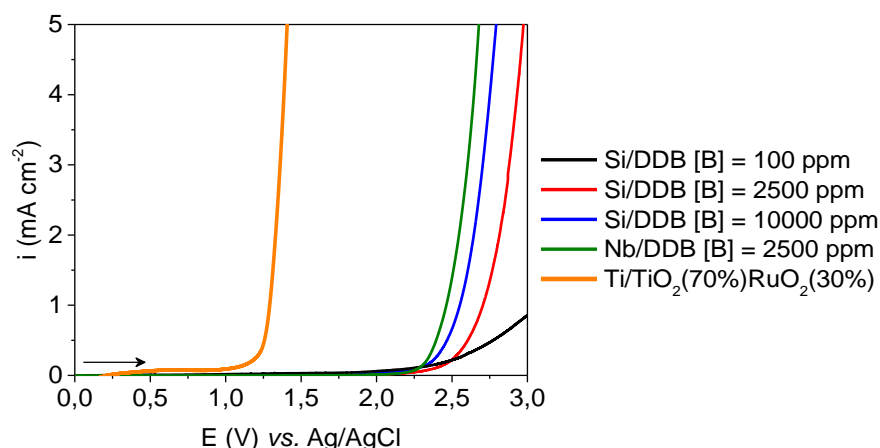


Figura 12. Voltametria de varredura linear em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 para os eletrodos de Si/DDB [B] = 100, 2500 e 10000 ppm; Nb/DDB [B] = 2500 ppm e ADE[®] Ti/TiO₂(70%)RuO₂(30%).

5.1.2 Geração eletroquímica de oxidantes

Com base nos resultados do tópico 5.1.1, verificou-se que há diferença na REO para os diferentes eletrodos de DDB e, segundo Einaga et al. [148] e Garcia-Segura et al. [158], essa distinção (na REO e na proporção sp^3/sp^2) promove variações substanciais na geração eletroquímica de oxidantes. Nas mesma linha, foram realizados outros ensaios eletroquímicos para elucidar o papel da relação diamante- sp^3/sp^2 -grafite na geração eletroquímica de oxidantes [56,58,148,158].

As figuras 13a, b, c e d apresentam os voltamogramas para os eletrodos de Si/DDB com [B] = 100, 2500 e 10000 ppm, bem como para o eletrodo de Nb/DDB₂₅₀₀. É possível observar nessas figuras um ombro anódico (I) na região de 2 V *vs.* Ag/AgCl. Esse ombro anódico, de acordo com Enache et al. [25], corresponde à transferência de um elétron e de um próton, os quais são associados ao processo de descarga anódica da água e conseqüentemente ao radical hidroxila gerado eletroquimicamente (equação 28).



Por outro lado, para a mesma região de potencial Provent et al. [154] e Serrano et al. [185] demonstraram a possibilidade de gerar eletroquimicamente o íon persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), que possui $E^0 = 2,01 \text{ V}$ em superfícies de ânodos de DDB a partir do eletrólito suporte. Isto é possível, porque a janela eletroquímica do eletrodo de DDB é de $\sim 3 \text{ V}$ e reações com mecanismos mais complexos podem ocorrer na região do potencial de descarga da água e/ou na descarga do eletrólito suporte.

As figuras 13*b* e *c* também mostram que as espécies oxidadas na varredura anódica são reduzidas a aproximadamente -1,2 V *vs.* Ag/AgCl (ombro catódico (II)) estando de acordo com os estudos realizados por Provent et al. [154] e Serrano et al [185]. Ou seja, as espécies reduzidas são íons persulfato formados a partir da oxidação de íons sulfato durante a varredura anódica.

Há duas possibilidades em termos de mecanismos de geração dos íons persulfato: **i)** os ânions HSO_4^- e/ou SO_4^{2-} podem adsorver nos sítios ativos formados pelas impurezas de grafite– sp^2 para formar radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) [55] como principal intermediário, o que favorece a geração de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Esse mecanismo foi confirmado pelos estudos de Davis et al [55]. **ii)** oxidação indireta dos íons HSO_4^- e SO_4^- pelo HO^\bullet eletrogerado na superfície do ânodo seguindo os mecanismo químicos mediados na superfície, os quais são responsáveis pela formação do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (equações 29-31) [185].



Ainda é possível verificar um aumento na geração eletroquímica de íons persulfato à medida que aumenta a concentração de boro. Nesse sentido, o aumento da produção de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pode ser explicada pela retenção de espécies de sulfato nas impurezas grafite– sp^2 (com maiores propriedades de adsorção) [55,56,148,158] presentes na superfície do eletrodo, na qual pode ser produzido $\text{SO}_4^{\bullet-}$ para formar persulfato (equação 29) ou as espécies SO_4^- são atacadas pelos DDB(HO^\bullet) (equações 28-30).

A figura 13*e* mostra que os íons persulfato também são gerados na superfície do eletrodo ADE[®], seguindo as equações 29-31 ou através da interação do catalisador de metal de transição RuO_2 presente do eletrodo ADE[®] [53,144,186].

Com o objetivo de elucidar a formação dos íons persulfato, foi realizado um ensaio de voltametria cíclica utilizando o eletrodo de Si/DDB₂₅₀₀ em uma solução aquosa contendo 0,1 mol L⁻¹ de Na_2SO_4 , adicionando uma concentração conhecida de Na_2SO_4 passo a passo (a cada varredura).

Como pode ser visto na figura 13*f*, um ombro anódico irreversível no potencial ~2,1 V *vs.* Ag/AgCl foi encontrado antes da evolução de oxigênio sendo que o pico da densidade de corrente (i_p) cresce proporcionalmente com a concentração de Na_2SO_4 . Esse

resultado confirma a oxidação de íons SO_4^- em íons $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ na superfície do eletrodo de DDB segundo as equações 28-30, o que reforça os resultados exibidos nas figuras 13*a*, *b*, *c*, *d* e *e*. Portanto, a formação de radicais sulfato coincide com o mecanismo de descarga anódica da água (equação 28) [152]; por isso, é necessário considerar que a oxidação do norfloxacino não será exclusivamente mediada por radicais hidroxila, mas também por íons persulfato.

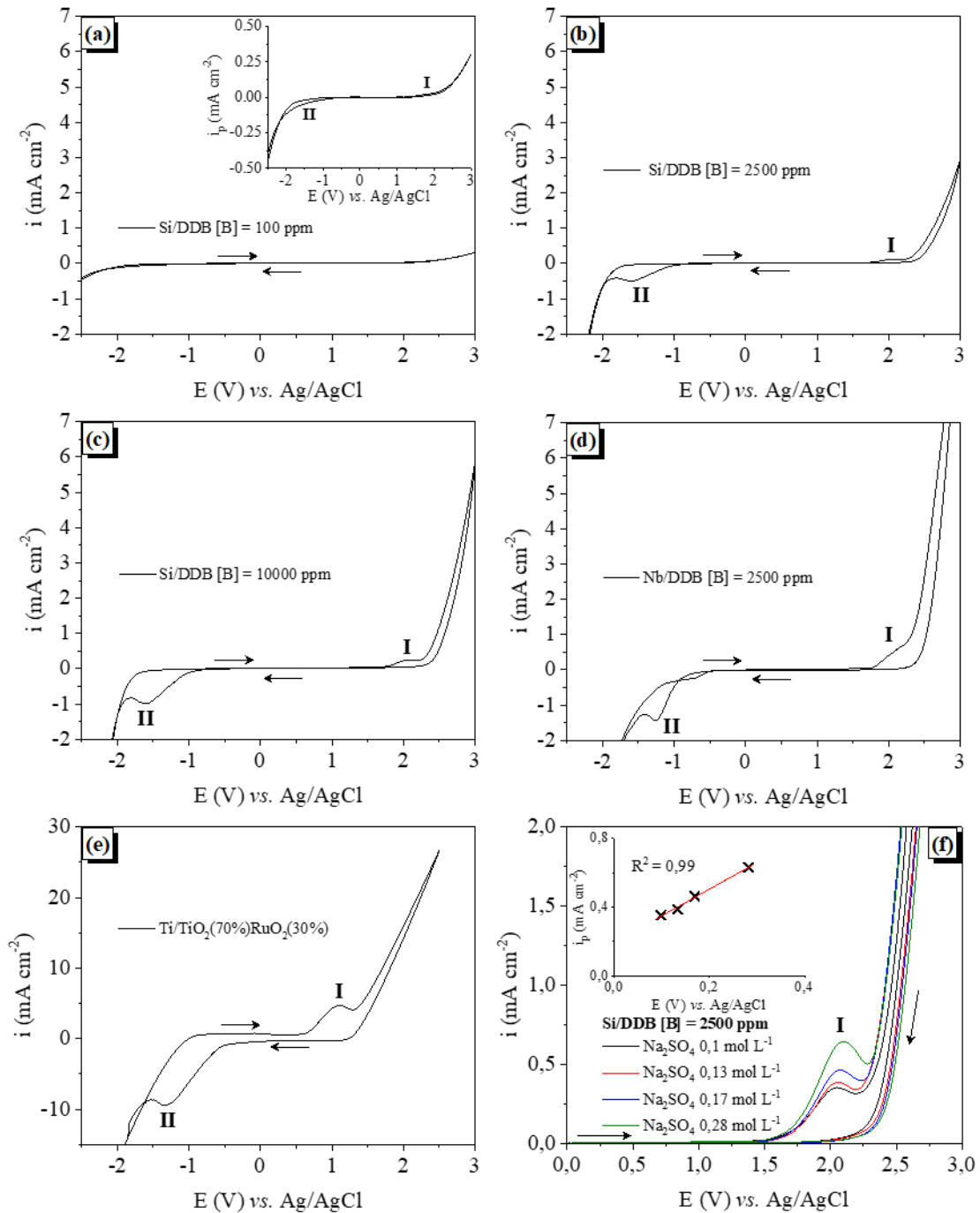


Figura 13. Voltametria cíclica em solução base contendo 0,1 mol L⁻¹ do eletrólito suporte Na₂SO₄. (a) Si/DDB [B] = 100 ppm; (b) Si/DDB [B] = 2500 ppm; (c) Si/DDB [B] = 10000 ppm; (d) Nb/DDB [B] = 2500 ppm; (e) ADE® Ti/TiO₂(70%)RuO₂(30%) e (f) Adicionando passo a passo concentrações conhecidas de Na₂SO₄ em eletrodo Si/DDB [B] = 2500 ppm.

5.1.3 Comportamento eletroquímico do norfloxacino

Coledam et al. [187] utilizando uma solução base contendo Na_2SO_4 , encontrou na presença de NOR um pico inicial de oxidação referente ao NOR no potencial de $\sim 1,3$ V e outro a $\sim 1,7$ V referente ao seu intermediário oxidado por via direta na superfície de ânodos Si/BDD, com $[\text{B}] = 100, 500$ e 2500 ppm, inexistindo diferenças significativas entre eles.

A figura 14 mostra que ao adicionar uma concentração conhecida de NOR passo a passo, há presença de um ombro anódico. Isso significa que poderá ocorrer transferência direta de elétrons entre a superfície do Si/DDB $[\text{B}] = 100$ e o NOR. Contudo, não há uma correlação linear entre o aumento da concentração de NOR e o pico da densidade corrente de (i_p) (figura 11b). O resultado apresentado na figura 14 difere do encontrado por Coledam et al. [187] para eletrodos de Si/DDB $[\text{B}] = 100$ provenientes do mesmo fabricante, sendo que essa diferença deve estar relacionada a impurezas grafite- sp^2 mais presentes no eletrodo utilizado por Coledam et al. [187].

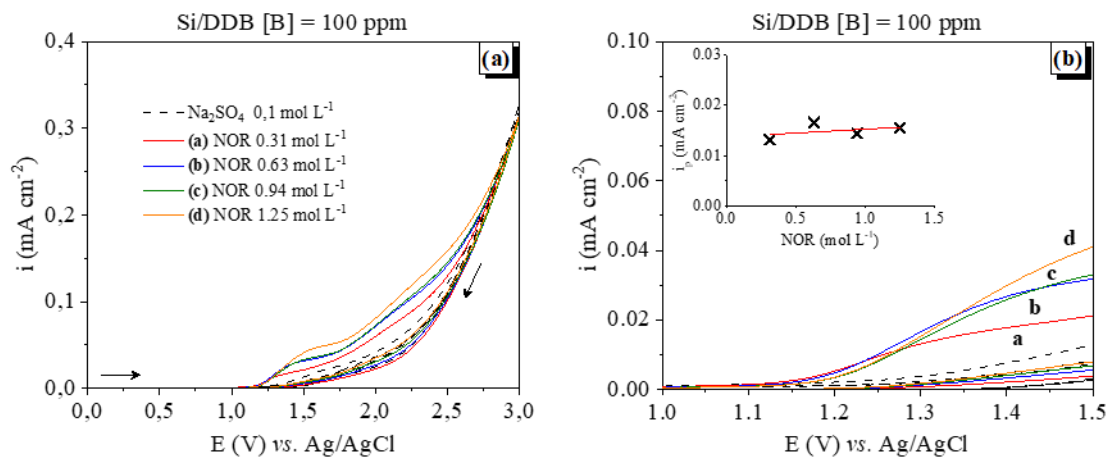


Figura 14. Resposta voltamétrica do eletrodo de Si/DDB₁₀₀ adicionando passo a passo $0,31 \text{ mol L}^{-1}$ de NOR em solução base contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

Por outro lado, na figura 15a, figura 16a e figura 17a é possível observar um ombro anódico irreversível e bem definido, correspondente à oxidação de NOR na região de potencial próximo à $\sim 1,3$ V. Isso significa que o antibiótico norfloxacino pode interagir com a superfície dos eletrodos de Si/DDB₂₅₀₀, Si/DDB₂₅₀₀e o Nb/DDB₂₅₀₀, acarretando em uma transferência direta de elétrons (oxidação direta) caso o processo de oxidação eletroquímica seja conduzido a um potencial abaixo da região de estabilidade termodinâmica da água ($E < 2,106 \text{ V vs. Ag/AgCl}$). É possível observar ainda para os eletrodos Si/DDB₂₅₀₀, Si/DDB₁₀₀₀₀ e

o Nb/DDB₂₅₀₀ há a presença de um ombro anódico próximo a $\sim 1,7$ V, relacionado à oxidação direta de um produto intermediário de oxidação do norfloxacino [187].

A diferença encontrada para a oxidação direta do NOR está relacionada às proporções diamante— sp^3/sp^2 —grafite demonstradas na figura 11 (página 54). Para maiores conteúdos de grafite— sp^2 (Si/DDB₁₀₀₀₀ > Nb/DDB₂₅₀₀ > Si/DDB₂₅₀₀) uma maior adsorção do NOR junto à superfície do eletrodo é esperada, como consequência a detecção de ombros anódicos é melhor definida.

Além disso, é possível observar um deslocamento do ombro anódico para sentidos mais positivos à medida que a concentração de NOR aumenta. Esse fato pode ser explicado, porque a adição de NOR na solução de fundo faz com que haja concorrência entre as reações de oxidação direta do NOR com a superfície do eletrodo, e as reações de oxidação do NOR por íons persulfato e por radicais hidroxila gerados [58]. O deslocamento para sentidos mais positivos também pode estar relacionado ao transporte de massa, controlado pela difusão.

Para melhor visualizar esses resultados, a figura 15*b*, figura 16*b* e figura 17*b* mostram a expansão na região de potencial compreendido entre 1 e 1,5 V *vs.* Ag/AgCl. O gráfico inserido exhibe a relação entre o pico da densidade de corrente e a concentração de norfloxacino. Em uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , o valor do pico da densidade de corrente é sempre proporcional à concentração do NOR, isso significa que a oxidação do norfloxacino nos eletrodos aqui estudados é, provavelmente, controlada por difusão [188], a qual pode ser confirmada pela resposta linear observada nesse intervalo.

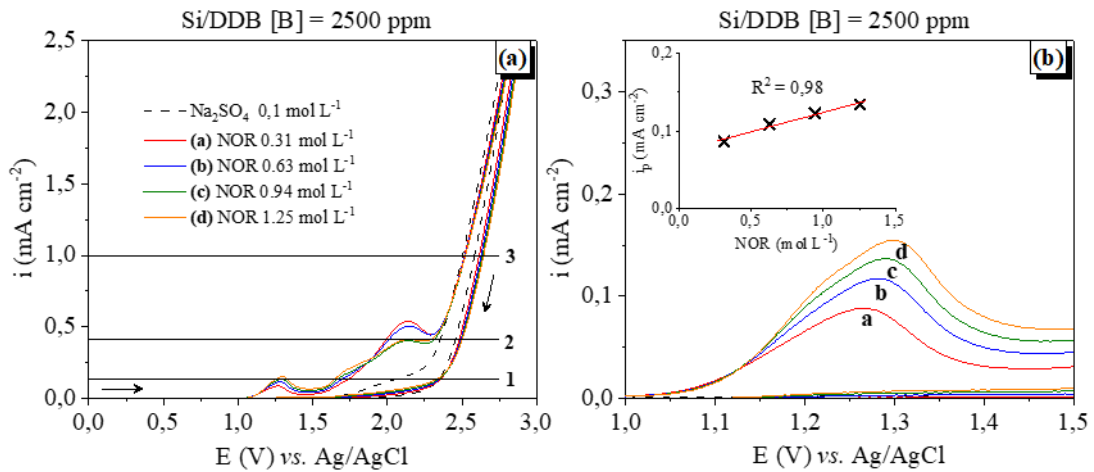


Figura 15. Resposta voltamétrica do eletrodo de Si/DDB₂₅₀₀. (a) adicionando passo a passo 0,31 mol L⁻¹ de NOR em solução base contendo 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ e (b) amplificação do ombro anódico irreversível correspondente a transferência direta de elétrons entre o NOR e a superfície do DDB. O gráfico inserido exibe a relação entre i_p e a concentração de NOR.

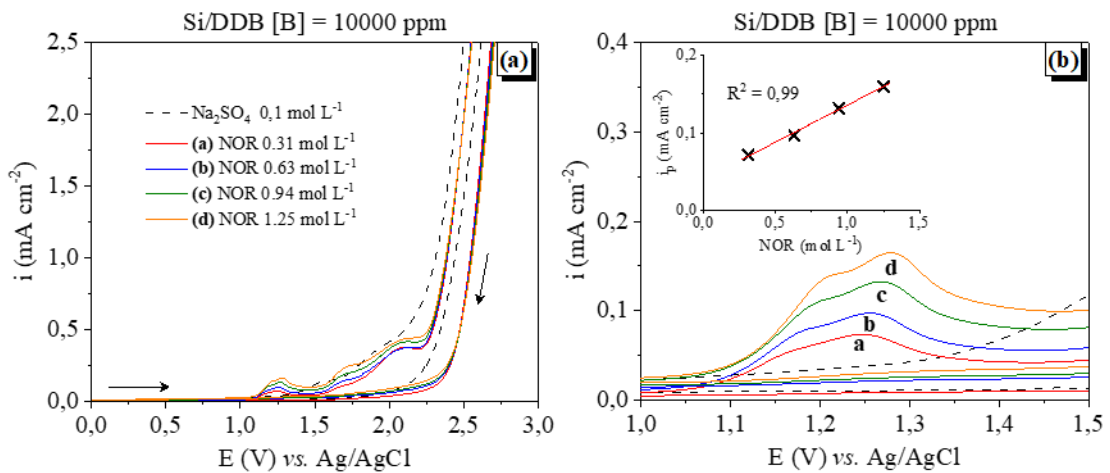


Figura 16. Resposta voltamétrica do eletrodo de Si/DDB₁₀₀₀₀. (a) adicionando passo a passo 0,31 mol L⁻¹ de NOR em solução base contendo 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ e (b) amplificação do ombro anódico irreversível correspondente a transferência direta de elétrons entre o NOR e a superfície do DDB. O gráfico inserido exibe a relação entre i_p e a concentração de NOR.

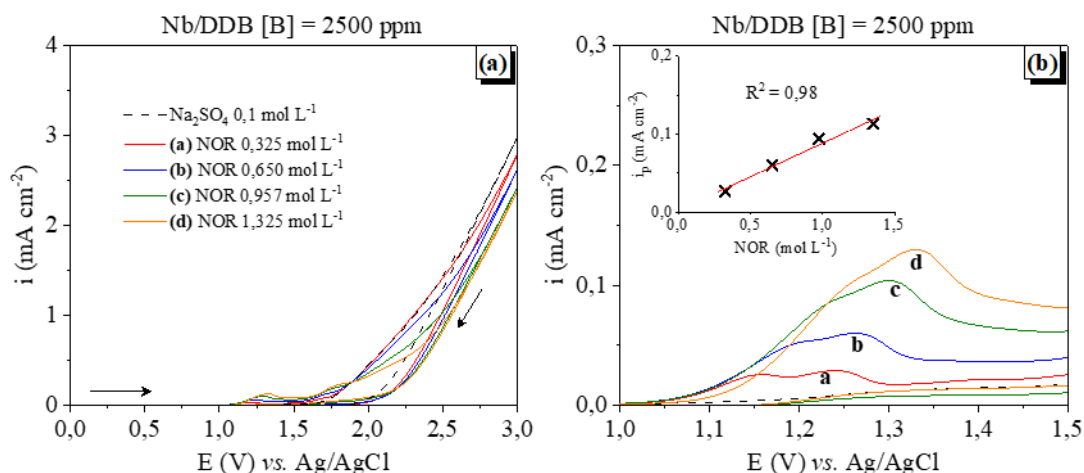


Figura 17. Resposta voltamétrica do eletrodo de Nb/DDB com [B] 2500 ppm. (a) adicionando passo a passo 0,31 mol L⁻¹ de NOR em solução base contendo 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ e (b) amplificação do ombro anódico irreversível correspondente a transferência direta de elétrons entre o NOR e a superfície do DDB. O gráfico inserido exibe a relação entre i_p e a concentração de NOR.

Na figura 18 é possível observar que não foram detectados ombros anódicos e/ou catódicos para o NOR com a utilização do eletrodo de ADE[®]. De fato, a densidade de corrente de fundo é muito alta e o potencial para a REO é muito baixo, o que pode dificultar a detecção da interação entre o poluente orgânico e a superfície do eletrodo [148]. Resultados semelhantes para outros poluentes e eletrodos do tipo ADE[®] já foram relatados na literatura [48,137,189,190].

Além disso, como mostrado previamente na figura 11e, o voltamograma abaixo também ilustra um ombro anódico reversível localizado em $\sim 0,7$ V vs. Ag/AgCl, que corresponde às transições redox de estado sólido Ru(IV) / Ru(VI) ($\text{RuO}_2 \rightleftharpoons \text{Ru}_2\text{O}_3$) [182,183].

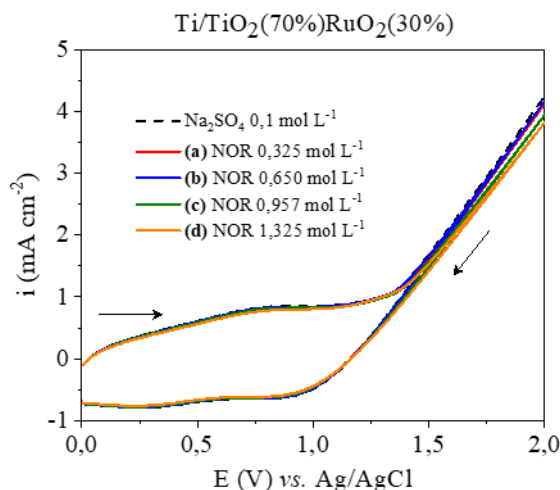


Figura 18. Resposta voltamétrica do eletrodo de ADE[®] Ti/TiO₂(70%)RuO₂(30%) adicionando passo a passo 0,31 mol L⁻¹ de NOR em solução base contendo 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄.

De acordo com os voltamogramas cíclicos do eletrólito suporte (figuras 13a, b, c, d e e) e do antibiótico NOR (figuras 14, 15, 16, 17 e 18), é possível ocorrer diferentes situações assinaladas na figura 15a. Essas condições dependem da razão entre a concentração do eletrólito suporte e do antibiótico, bem como da densidade de corrente aplicada.

Para os eletrodos de Si/DDB₂₅₀₀, Si/DDB₁₀₀₀₀ e Nb/DDB₂₅₀₀ e menores densidades de corrente aplicadas, onde baixos potenciais são alcançados (linha 1), a oxidação do NOR ocorre por transferência direta de elétrons com a superfície do eletrodo de DDB, a fim de formar outros produtos orgânicos (conversão). Para densidades de corrente aplicadas mais elevadas (linha 2), de modo que o potencial atingido coincida com a oxidação do eletrólito suporte, pode ocorrer oxidação mediada a partir dos íons persulfato. Finalmente, se forem aplicadas densidades de corrente ainda maiores, de modo que se alcancem potenciais muito elevados (linha 3), a oxidação do NOR será favorecida pela reação com os radicais hidroxila gerados eletroquimicamente.

Por outro lado, para os eletrodos Si/DDB₁₀₀ e Ti/TiO₂(70%)RuO₂(30%) a oxidação do NOR ocorrerá apenas indiretamente por íons persulfato (linha 2), radicais hidroxila (linha 3) e/ou pela transição eletrônica do RuO₂ discutidas anteriormente.

A diferença do mecanismo de oxidação do NOR para os eletrodos de DDB correspondem ao seu conteúdo de impurezas grafite-sp². Como demonstrado anteriormente, as fases gráficas favorecem a adsorção do NOR na superfície do eletrodo de DDB facilitando a transferência direta de elétrons e, como consequência, a detecção do ombro anódico.

5.1.4 Avaliação do mecanismo de oxidação do norfloxacino por cronoamperometria

Conforme mostrado na figura 19a para o potencial aplicado de 1,260 V *vs.* Ag/AgCl, um aumento na concentração de NOR leva a um crescimento da densidade de corrente do estado estacionário. Além disso, a densidade de corrente aumenta com uma dependência linear da concentração do antibiótico (gráfico inserido na figura 19a), o que sugere a presença de transferência direta de elétrons. Ainda, de acordo com Zhi et al. [171], se a oxidação de poluentes orgânicos ocorre exclusivamente pelo radical hidroxila, deve-se esperar que a densidade de corrente dependa da relação $1/[NOR]$. Assim, de acordo com todos os fatos experimentais, os resultados presentes indicam uma via de oxidação eletroquímica direta do antibiótico norfloxacino atribuída à interação com a superfície do eletrodo de Si/DDB₂₅₀₀.

Por outro lado, quando a cronoamperometria é realizada com o potencial de 2,406 V *vs.* Ag/AgCl, uma maior concentração de NOR foi necessária para observar um ligeiro aumento da densidade de corrente de estado estacionário. Como pode ser visto na figura 19b, a 2,406 V, para as primeiras adições de NOR, a densidade de corrente de estado estacionário diminuiu. No entanto, quando se adiciona mais NOR, a densidade de corrente de estado estacionário aumenta gradualmente, o que demonstra a possível ocorrência simultânea de diferentes processos, quais sejam: as reações mediadas por íons persulfato e por radicais hidroxila e um possível fenômeno de adsorção e oxidação direta na superfície do eletrodo Si/DDB₂₅₀₀, detectado na figura 15.

Assim, os resultados de cronoamperometria da figura 19a vão ao encontro daqueles encontrados na figura 15, ou seja, quando altos potenciais são aplicados, as reações mediadas por $S_2O_8^{2-}$ e HO^\bullet são provavelmente mais favorecidas que a oxidação direta.

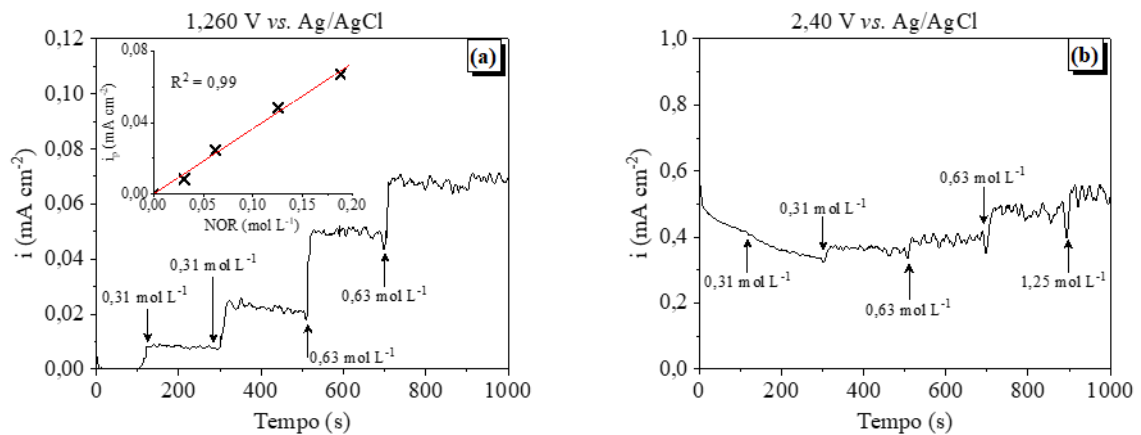


Figura 19. Resposta cronoamperométrica do eletrodo de Si/DDB₂₅₀₀, adicionando NOR passo a passo em uma solução base contendo 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ em diferentes potenciais: (a) 1,260 V vs. Ag/AgCl e (b) 2,406 V vs. Ag/AgCl. O gráfico inserido mostra que a densidade de corrente correspondente aumenta em função da concentração do NOR.

5.2 COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA E AVALIAÇÃO DIMENSIONAL

A figura 20 exibe os gráficos típicos de densidade de corrente *vs.* potencial aplicado para diferentes fluxos 30, 45 e 60 L h⁻¹ nas células tipo filtro-prensa **c**, **d** e **e** e as linhas demarcam a densidade de corrente limite (i_{lim}). É possível verificar que, para as diferentes células, valores distintos de densidade de corrente limite foram alcançados, sendo que os menores valores de I_{lim} foram encontrados para a célula **e**, **c** e **d**, respectivamente. Esse resultado pode ser explicado pela diferença no design das células, que pode levar a distintos resultados para o transporte de massa e a diferentes condições hidrodinâmicas.

Com base nos valores das I_{lim} (providos pela figura 20) e sabendo a concentração do composto no seio da solução (C_{SS}), o coeficiente de transferência de massa experimental pôde ser calculado utilizando a equação 9 (página 35). Como o cálculo do coeficiente de transporte de massa é uma função da densidade de corrente limite, os resultados exibidos na figura 21b já eram esperados, ou seja, a célula **d** apresentou os maiores valores de coeficiente de transporte de massa, seguido pelas células **c** e **e**, respectivamente.

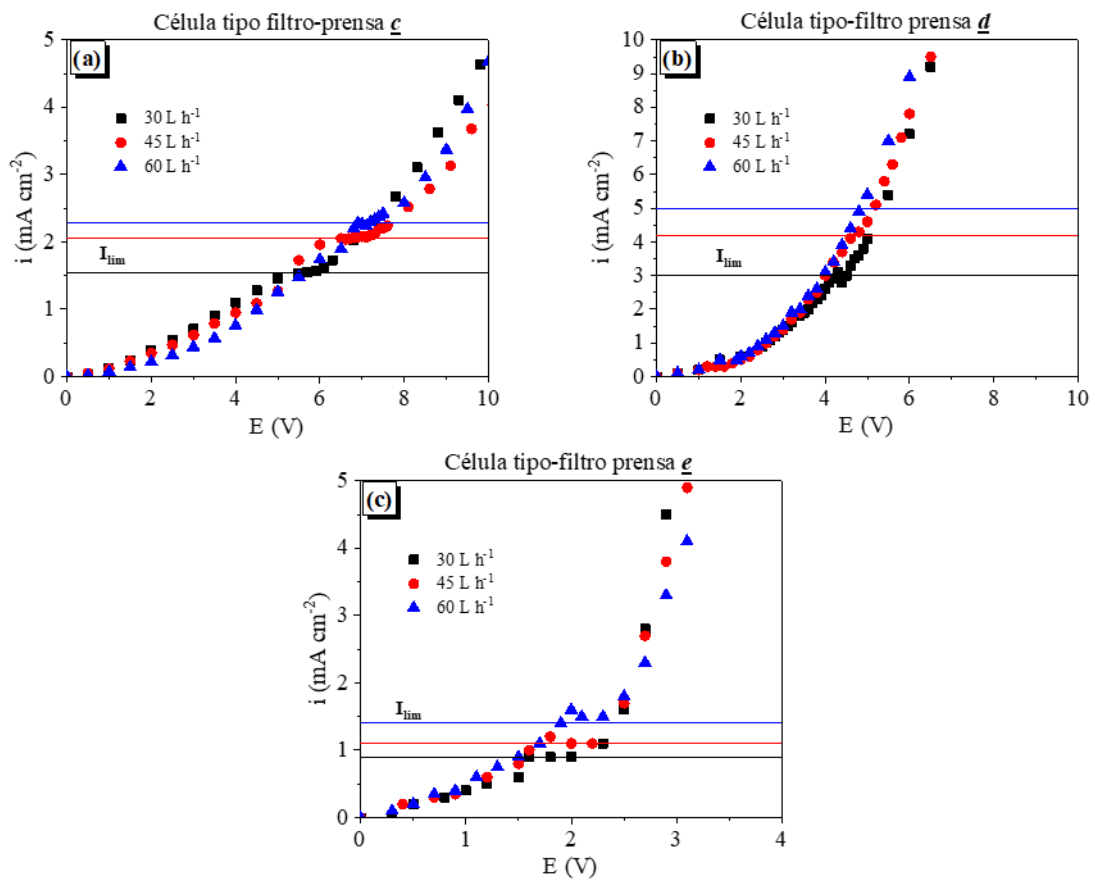


Figura 20. Curva dos valores experimentais da densidade de corrente vs. potencial aplicado para as células tipo filtro-prensa c, d e e (tabela 3).

Depois disso, os números de *Sherwood* experimental (equação 10, página 35), *Reynolds* (equação 11, página 35), *Schmidt* (equação 12, página 35) e *Lewis* (equação 13, página 35) foram calculados. Os resultados indicaram que o número de *Reynolds* foi menor que 2000 ($Re < 2000$) apresentando um regime laminar para todas as células, independentemente da vazão aplicada. Conforme mencionando, alguns autores [168–170] têm publicado equações resultantes de alguns sistemas específicos, os quais são representativos para condições de fluxo laminar (equação 15, página 36) e turbulento (equação 16, página 36), podendo ser aplicados a distintos reatores.

Nesse caso, aplicado a equação 15 para fluxo laminar, o valor de melhor ajuste do parâmetro α foi calculado usando a função *solver* do Excel para as células tipo filtro-prensa c ($\alpha = 2,51$), d ($\alpha = 5,09$) e e ($\alpha = 0,93$). Com base nos resultados calculados de α , o número de *Sherwood* teórico (equação 15) e o coeficiente de transferência de massa teórico (rearranjando a equação 10) puderam ser calculados para diferentes vazões. Assim, a figura 21 exhibe uma boa

correlação entre os modelos e os dados experimentais, demonstrando a utilidade das correlações dos grupos não dimensionais.

Apesar de todas as células utilizadas para a OEA (c, d e e) apresentarem um regime laminar, a figura 21a mostra que a célula tipo filtro prensa com menores valores de *Sherwood* (experimental e teórico) foi a célula e. Por outro lado, as células d e c, apresentaram maiores valores de *Sherwood* devido a diferenças em seu design. Além disso, é possível visualizar na figura 21b que o aumento da vazão leva a um aumento nos valores do coeficiente de transferência de massa e que essa observação é acentuada para as células d e c quando comparadas com a célula e.

Isso significa que os contaminantes a serem oxidados serão mais facilmente transportados até a superfície do eletrodo na célula tipo filtro-prensa d, c e e, respectivamente.

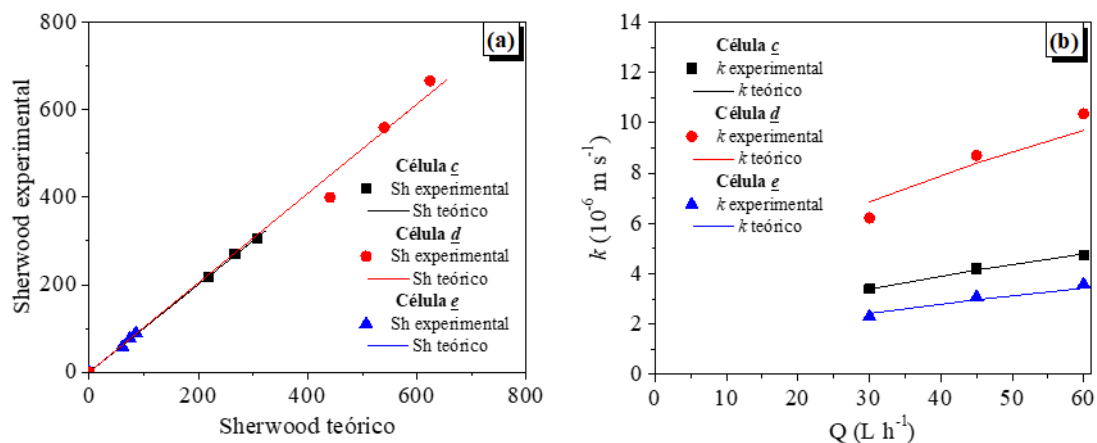


Figura 21. (a) Número de Sherwood determinado experimentalmente vs. os valores calculados usando o parâmetro de melhor ajuste a para regime laminar $Re < 2000$ e (b) influência da vazão no coeficiente de transporte de massa.

5.3 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA

Os ensaios visando avaliar o efeito da densidade corrente aplicada, da concentração inicial do antibiótico e/ou do eletrólito suporte foram realizados com a célula tipo filtro-prensa c.

O efeito da concentração de boro e da proporção diamante- sp^3/sp^2 –grafite foram avaliados utilizando as células c e d.

Já o efeito do suporte (Si ou Nb) do filme de diamante deu-se nas células c e e.

O efeito do material que compõe o eletrodo: eletrodo ativo vs. não ativo para a REO e a avaliação da cinética e predição de degradação do NOR foram realizadas utilizando a célula *e*.

5.3.1 Efeito da densidade de corrente aplicada

A figura 22a mostra que para uma densidade de corrente aplicada de 5 mA cm^{-2} existe uma diminuição linear da concentração de NOR em solução, enquanto que a redução da DQO segue a mesma tendência até 180 min do tempo de recirculação, momento em que pode ser visualizada uma diferença entre a redução da [NOR] e da DQO. Quando a densidade de corrente aplicada é 10 mA cm^{-2} (figura 22b), a redução da [NOR] segue uma tendência linear e paralela à redução da DQO, podendo ser observado desde o início do processo até o tempo final de recirculação de 240 min. Por outro lado, quando a densidade de corrente aplicada é 20 mA cm^{-2} (figura 22c), pode-se verificar que a redução da [NOR] segue simultânea à redução da DQO até o final do processo. Ainda é possível visualizar que após 60 min a redução da [NOR] e da DQO começam a ser exponenciais. Isso significa que, quando aplicado 5 ou 10 mA cm^{-2} , o processo é controlado pela densidade de corrente aplicada, enquanto que, quando 20 mA cm^{-2} são aplicados, o processo é controlado pela transferência de massa.

Esse comportamento pode ser explicado, porque em baixas densidades de corrente aplicadas o sistema estaria sendo operado nos pontos 1 e/ou 2 marcados na figura 15a (página 62), bem como que a oxidação do NOR estaria ocorrendo por transferência direta de elétrons com as impurezas grafite— sp^2 presentes na superfície do eletrodo de DDB e por reações mediadas pelos íons persulfato. Já para densidades de correntes aplicadas mais elevadas, o sistema estaria operando no ponto 3 marcado na figura 15a, na qual a oxidação do NOR estaria ocorrendo principalmente por radicais hidroxila formados nessas condições. Nesse caso, a redução da [NOR] e da DQO são simultâneas; enquanto que, nos outros casos, a redução da [NOR] é mais rápida que a da DQO.

A menor redução da [NOR] e da DQO quando uma menor densidade de corrente é aplicada pode ser explicada porque após um certo tempo de recirculação o NOR não é o único componente orgânico na solução. De fato, os subprodutos restantes podem ser mais resistentes à oxidação do que o produto original [47]. Além disso, devido à baixa concentração de orgânicos, poderão ocorrer problemas de difusão. Por outro lado, o aumento na densidade de

corrente aplicada leva à um aumento na redução da [NOR] e da DQO. Este aumento na remoção da [NOR] e na redução da DQO pode estar relacionado à formação de oxidantes fortes (HO^\bullet gerados nas condições do ponto 3 marcado na figura 15a) e às reações de evolução do oxigênio, que podem promover as condições hidrodinâmicas, minimizando assim as limitações do transporte de massa [177].

A figura 22d sugere o mesmo, ou seja, aumentando a densidade de corrente aplicada há também um aumento nos valores das constantes de velocidade calculadas ao tempo final de recirculação.

A cinética de primeira ordem é verificada para a degradação do NOR quando aplicados 5 ou 10 mA cm^{-2} . Esse comportamento é típico da remoção de poluentes aromáticos por oxidação eletroquímica avançada [191], e pode ser explicada pela concentração quase-estacionária alcançada pelos radicais hidroxila, uma vez que essas espécies, em geral, não acumulam na superfície do ânodo ou no seio da solução já que eles possuem um tempo de vida muito curto [192]. No entanto, quando aplicados 20 mA cm^{-2} , a geração de oxidantes é muito maior do que quando utilizado densidades de corrente menores, como consequência pode haver um excesso de oxidantes em relação ao NOR, mudando a cinética para pseudo-primeira ordem.

Tanto a cinética de pseudo- quanto de primeira ordem podem ser modeladas pela equação 22 (página 50). A partir da representação de $\ln(C/C_0)$ como função do tempo, mostrado na figura 22d, a constante de reação (k') pôde ser calculada resultando em 0,0028 min^{-1} , 0,0036 min^{-1} e 0,0125 min^{-1} para 5, 10 e 20 mA cm^{-2} , respectivamente.

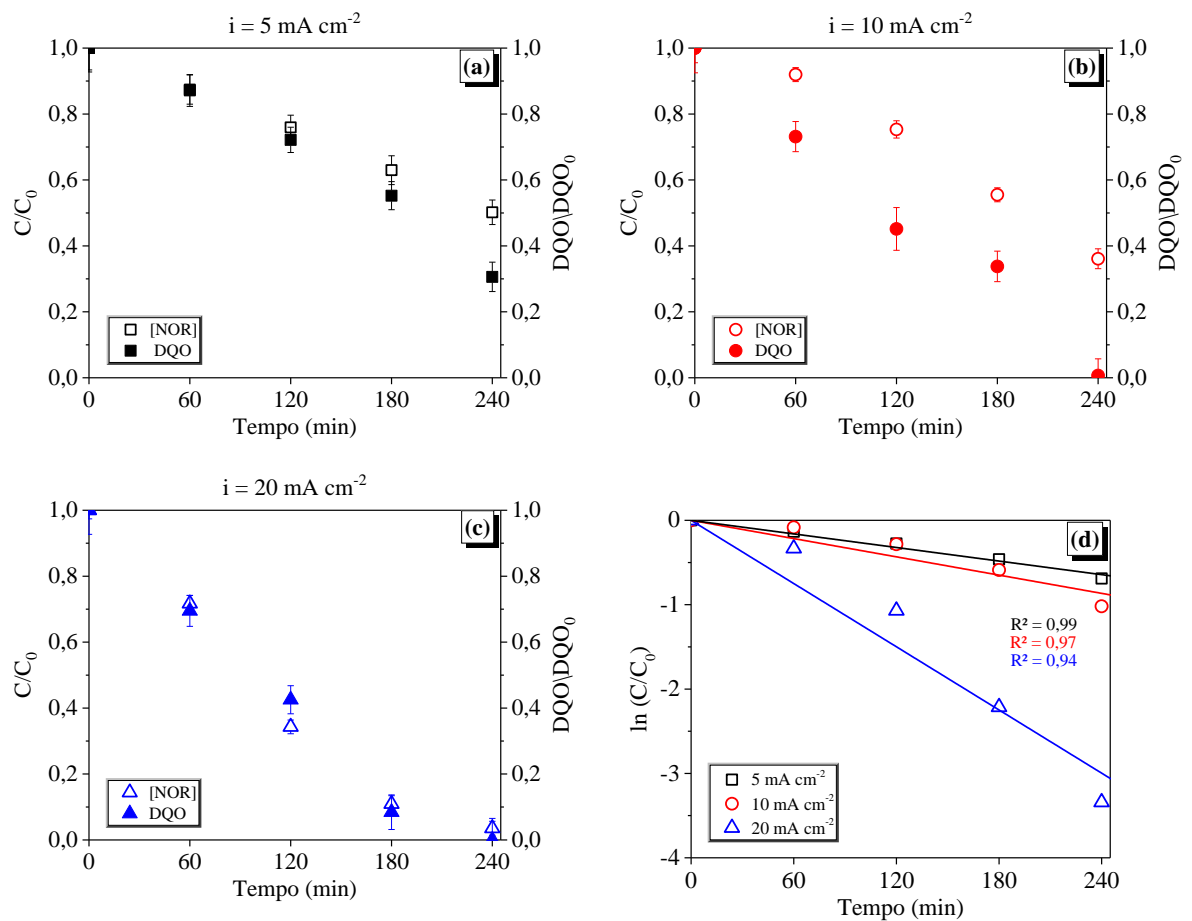


Figura 22. Influência da densidade de corrente aplicada na diminuição da concentração de [NOR] e na redução da DQO em função do tempo para o ânodo de Si/DDB₂₅₀₀. (a) 5 mA cm^{-2} , (b) 10 mA cm^{-2} , (c) 20 mA cm^{-2} e (d) logaritmo natural de C/C_0 em função do tempo.

5.3.2 Efeito da concentração inicial do antibiótico

Na figura 23, podem ser observados dois comportamentos diferentes em função da concentração do antibiótico norfloxacino. Para uma menor concentração de NOR ($0,031 \text{ mmol L}^{-1}$), observa-se maior redução da [NOR] (figura 23a), enquanto que para uma maior concentração de NOR ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) há uma maior redução da DQO (figura 23b) ao tempo final de recirculação (240 min). De fato, a pequena diferença nos resultados comparando as concentrações de NOR parece não ter uma maior influência nos resultados da oxidação eletroquímica. No entanto, esse comportamento pode ser explicado em termos dos mecanismos que controlam os processos eletroquímicos.

Na oxidação eletroquímica de contaminantes concentrados, o processo pode ser considerado controlado cineticamente por um tempo significativo [126]. A eletro-geração de oxidantes na superfície do ânodo não é suficiente para oxidar todas as moléculas de NOR que

chegam a esta zona. Nestas condições, a oxidação direta e a oxidação mediada por radicais hidroxila e íons persulfato são favorecidos no sistema e consequentemente uma redução mais elevada de DQO é atingida.

Por outro lado, a transferência de massa controla o processo de oxidação eletroquímica de contaminantes mais diluídos [126]. A quantidade de agentes oxidantes formados na superfície do ânodo é muito elevada em comparação com a quantidade de NOR que atinge a superfície do ânodo, e o curto período de vida dos radicais hidroxila favorece a formação de peróxido de hidrogênio ou a reação de evolução de oxigênio com uma subsequente redução da eficiência de corrente [123]. Consequentemente, os íons persulfato são formados a partir dos sais presentes no eletrólito e este oxidante pode atuar na superfície do ânodo e no seio da solução aumentando a remoção da [NOR], embora, como consequência, a eficiência global do processo tenda a diminuir.

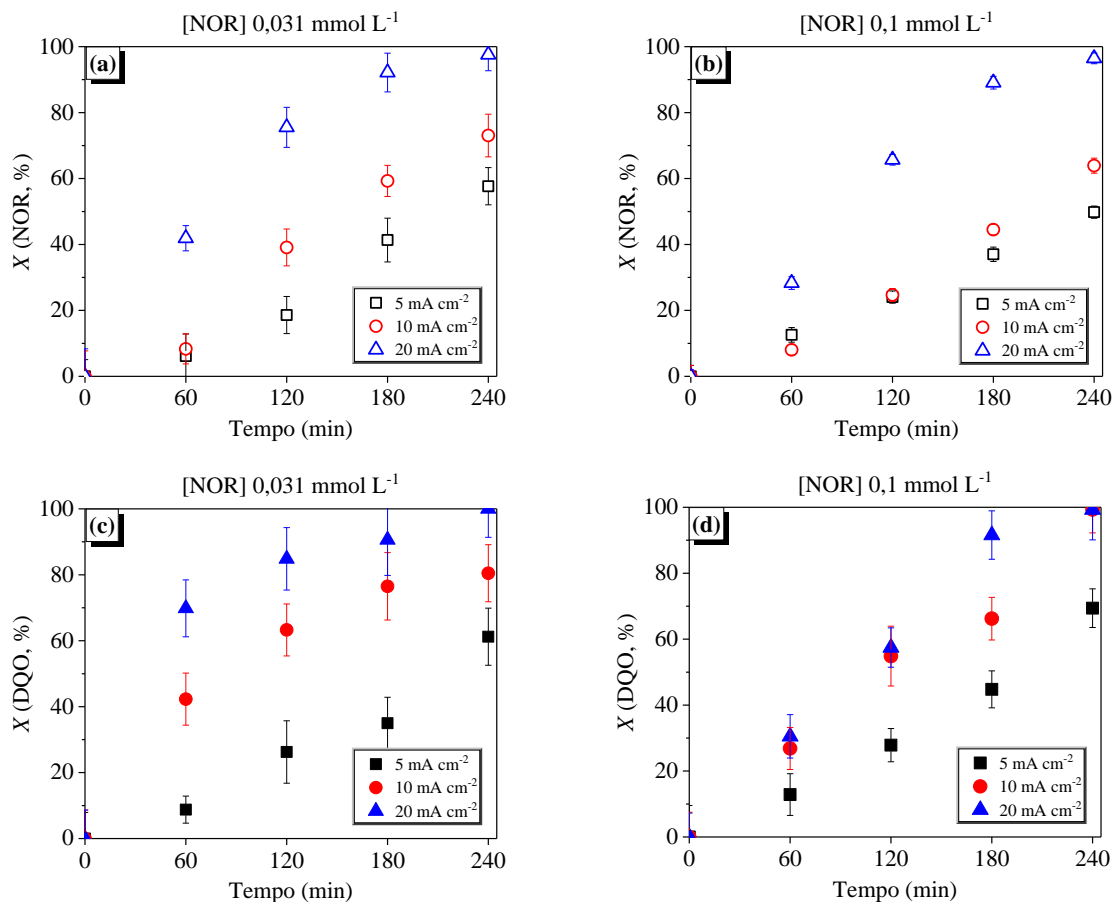


Figura 23. Influência da concentração do antibiótico norfloxacino na conversão do NOR. (a) 0,031 mmol L⁻¹ de NOR e (b) 0,1 mmol L⁻¹ de NOR; e na conversão da DQO (c) 0,031 mmol L⁻¹ de NOR e (d) 0,1 mmol L⁻¹ de NOR.

5.3.3 Influência da densidade de corrente aplicada e da concentração inicial do antibiótico no rendimento espaço-tempo, eficiência de corrente e consumo energético

A figura 24 mostra que em todos os casos o rendimento espaço-tempo aumenta com a densidade de corrente aplicada, no entanto, a evolução com o tempo depende da densidade de corrente aplicada e da concentração de NOR. Para concentrações mais diluídas de NOR ($0,031 \text{ mmol L}^{-1}$), a evolução do rendimento espaço-tempo calculado a partir dos resultados da DQO (figura 24a) exibe uma diminuição exponencial com o tempo para as densidade de correntes aplicadas de 10 e 20 mA cm^{-2} . De acordo com García-Gabaldón et al. [177], estes resultados podem ser explicados por que quando a densidade de corrente aplicada é mais alta do que a densidade de corrente limite, é esperado uma diminuição exponencial, uma vez que nessa situação os contaminantes são removidos da solução à velocidade máxima de reação. Além disso, a forma exponencial da figura 24a normalmente é explicada em termos de limitações de transferência de massa (no intervalo de concentração de NOR estudada neste trabalho), assumindo que tanto a oxidação direta na superfície do DDB como a oxidação mediada por radicais hidroxila e outros oxidantes gerados eletroquimicamente a partir do eletrólito suporte podem contribuir para o processo eletroquímico [193,194].

Por outro lado, para a densidade de corrente aplicada de 5 mA cm^{-2} um comportamento linear é observado. Isto significa que, neste caso, a eletrólise foi conduzida a densidades de correntes inferiores a densidade de corrente limite e os contaminantes estão sob controle da corrente, eliminando sempre a mesma quantidade de contaminante. O mesmo comportamento pode ser observado para concentrações mais altas de NOR ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) figura 24b. O rendimento específico permanece praticamente constante ao longo do tempo para todas as densidades de corrente aplicadas, o que seria uma indicação de que neste caso o reator estaria sendo operado abaixo da densidade de corrente limite, correspondendo à geração de radicais hidroxila, e que o processo não estaria sob controle por transferência de massa [177].

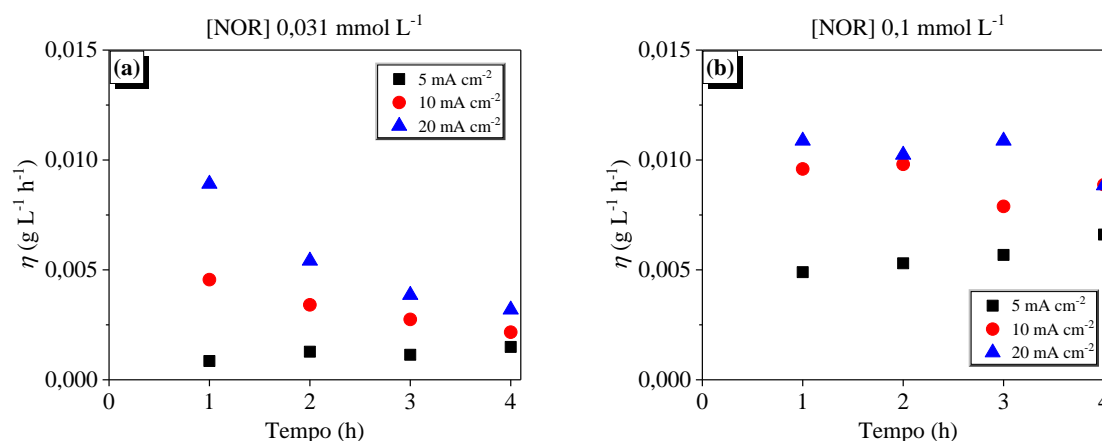


Figura 24. Efeito da densidade de corrente aplicada e da concentração do NOR no rendimento espaço-tempo. (a) 0,031 mmol L⁻¹ de NOR e (b) 0,1 mmol L⁻¹ de NOR.

Os resultados da eficiência de corrente (ϕ) calculadas a partir dos resultados da DQO mostram que menores concentrações de NOR (0,031 mmol L⁻¹, figura 25a) levam a uma redução na eficiência de corrente. A redução de DQO para soluções diluídas de NOR diminui exponencialmente com o tempo quando as densidades de corrente de 10 e 20 mA cm⁻² são aplicadas, e este comportamento é característico de processos controlados por transferência de massa [126]. A menor concentração de NOR não aumenta a taxa de oxidação dos compostos orgânicos no eletrodo, mas favorece as reações anódicas secundárias [171,195]. Os baixos valores de eficiência de corrente também podem ser atribuídos à baixa presença de NOR em solução e/ou à geração de intermediários de reação mais persistentes, isto é, produtos que reagem mais lentamente com radicais hidroxila e íons persulfato gerados eletroquimicamente na superfície do DDB.

Já os resultados da figura 25b mostram que um aumento na densidade de corrente não conduz a um aumento da eficiência de corrente do processo de oxidação. De um modo geral, quando baixos valores de densidade de corrente são aplicados, a eletrólise não está cineticamente limitada pelo transporte de massa dos contaminantes à superfície do DDB e, um aumento nos valores da densidade de corrente aplicada leva a um aumento na remoção de contaminantes. Por outro lado, quando altos valores de densidade de corrente são aplicados, o processo é controlado pelo transporte de massa e um aumento na densidade de corrente aplicada leva a um aumento na reação de evolução de O₂, levando a uma diminuição na eficiência de corrente [126,191].

Para valores intermediários de densidade de corrente aplicada, quando o processo está sob um regime cinético misto, se valores de densidade de corrente mais elevados são aplicados, um aumento na remoção de contaminantes é esperado, mas também há uma diminuição da eficiência de corrente [126].

Os baixos valores de eficiência de corrente obtidos são típicos de processos nos quais as concentrações dos contaminantes orgânicos são muito baixas [123,126]. Além disso, os baixos valores de eficiência de corrente observados estão relacionados com reações secundárias, como a geração de oxigênio através dos radicais hidroxila formados na superfície do ânodo que não foram utilizados na oxidação do NOR (equação 32), oxidação do sulfato (equações 28 e 29), a geração eletroquímica de peróxido de hidrogênio (equação 33) e a oxidação do peróxido de hidrogênio por radicais hidroxila (equação 34) [126,144,191,196].

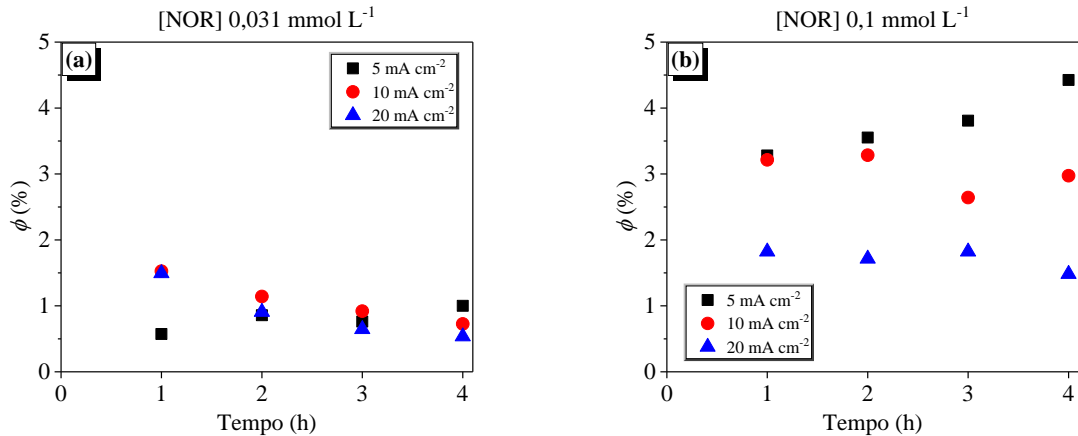
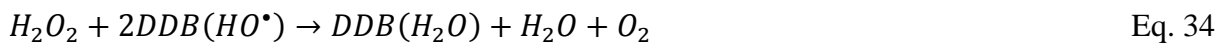
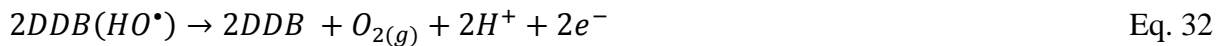


Figura 25. Efeito da densidade de corrente aplicada e da concentração de NOR na eficiência de corrente. (a) 0,1 mmol L⁻¹ de NOR e (b) 0,031 mmol L⁻¹ de NOR.

As figuras 26a e b mostram que para concentrações mais baixas de NOR (0,031 mmol L⁻¹) o consumo de energia específico é maior quando comparado com os valores calculados para concentrações mais altas de NOR (0,1 mmol L⁻¹) e esse fenômeno pode ser atribuído ao aumento das reações paralelas como a evolução do hidrogênio e oxigênio. Essas reações não levam a oxidação do NOR, e por consequência, o consumo de energia aumenta. Além disso, um aumento na densidade de corrente leva à um aumento no consumo energético, o que pode ser atribuído ao aumento na voltagem da célula e há diminuição da eficiência de

corrente (figura 25). Apesar desse consumo calculado, a energia elétrica consumida em processos de oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos são muito menores do que o consumo energético para processos baseados em radiação UV artificial [189,197,198].

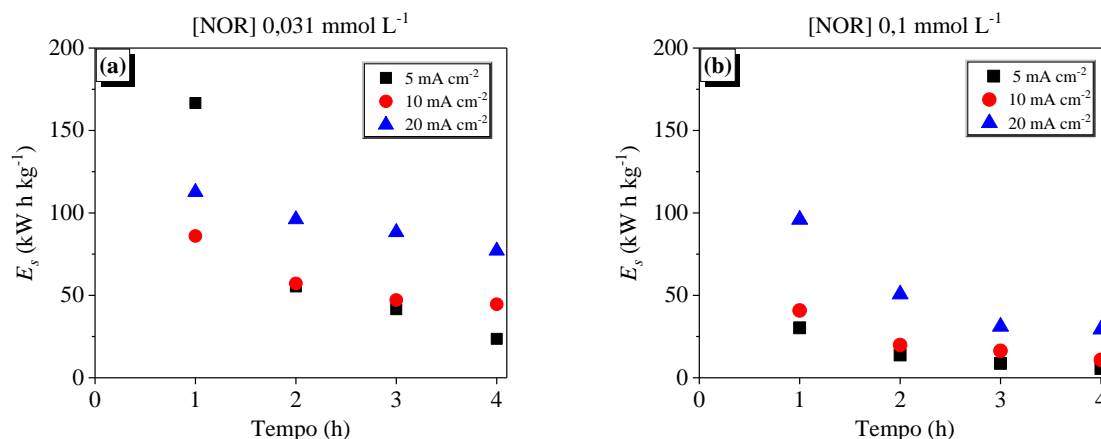


Figura 26. Efeito da densidade de corrente aplicada e da concentração de NOR no consumo energético. **(a)** 0,031 mmol L⁻¹ de NOR e **(b)** 0,1 mmol L⁻¹ de NOR.

5.3.4 Efeito da concentração do eletrólito suporte

A figura 27 mostra que a degradação do NOR aumenta com o aumento da concentração do eletrólito suporte Na₂SO₄, mas uma tendência similar na redução da DQO não é observada. Quando a concentração de Na₂SO₄ é aumentada de 0,01 mol L⁻¹ para 0,5 mol L⁻¹, a força iônica e a condutividade da solução favorecem o movimento de íons; e por conseguinte, o número de sítios ativos do eletrodo seriam reduzidos, diminuindo a interação do NOR com os radicais hidroxila, causando uma tendência de diminuição da eficiência de redução da DQO [190].

Foi demonstrado nos estudos de voltametria cíclica que outras espécies oxidantes fortes além dos HO[•] também podem ser geradas eletroquimicamente na superfície do DDB, tais como os íons persulfato provenientes da oxidação do eletrólito suporte Na₂SO₄ (equações 29-31). Conseqüentemente, uma alta concentração do eletrólito suporte e altos valores de densidade de corrente aplicados podem favorecer a oxidação mediada do NOR menos pelos radicais hidroxila gerados eletroquimicamente pela decomposição da água e mais por íons persulfato gerados pela oxidação do eletrólito suporte através da interação com os HO[•] disponíveis. Em seguida, os íons persulfato podem atuar na superfície do DDB e ser transportados para o seio da solução, aumentando a taxa de reação de degradação do NOR [199]. No entanto, os íons persulfato possuem um poder de oxidação menor do que os radicais hidroxila, o que leva à uma conversão

do NOR em produtos intermediários de reação que podem ser mais resistentes a oxidação e não em sua combustão (CO_2 , H_2O e íons inorgânicos).

É importante também notar que um aumento na densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} para 50 mA cm^{-2} não aumenta a eficiência de oxidação ou taxa de oxidação (redução de DQO), uma vez que o aumento da densidade de corrente favorece a ocorrência da reação de evolução de oxigênio e/ou de limitações de transporte de massa.

Além disso, estudos realizados por Lin et al. [200] demonstraram que, quanto maior a concentração do eletrólito suporte, menor é a voltagem da célula, o que poderia reduzir o consumo de energia. No entanto, de acordo com a teoria das bandas de energia, a baixa voltagem pode não fornecer potencial suficiente para ativar a transferência de elétrons e, assim, diminuir a redução da DQO.

Quando a reação de degradação do NOR foi conduzida principalmente pelos íons persulfato um grande aumento na velocidade de degradação do NOR pode ser verificado na figura 27d. Aplicando a mesma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} , o aumento na velocidade de reação foi de $0,0036 \text{ min}^{-1}$ (para uma concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$) para $0,0221 \text{ min}^{-1}$ (para uma concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$). Além disso, quando aplicado uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} para uma concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ não foi possível calcular o valor da velocidade de reação de degradação do NOR, porque aos 60 min já não havia mais NOR em solução. De fato, as maiores cinéticas de reação conduziram a uma maior conversão eletroquímica gerando grande quantidade de produtos intermediários de reação.

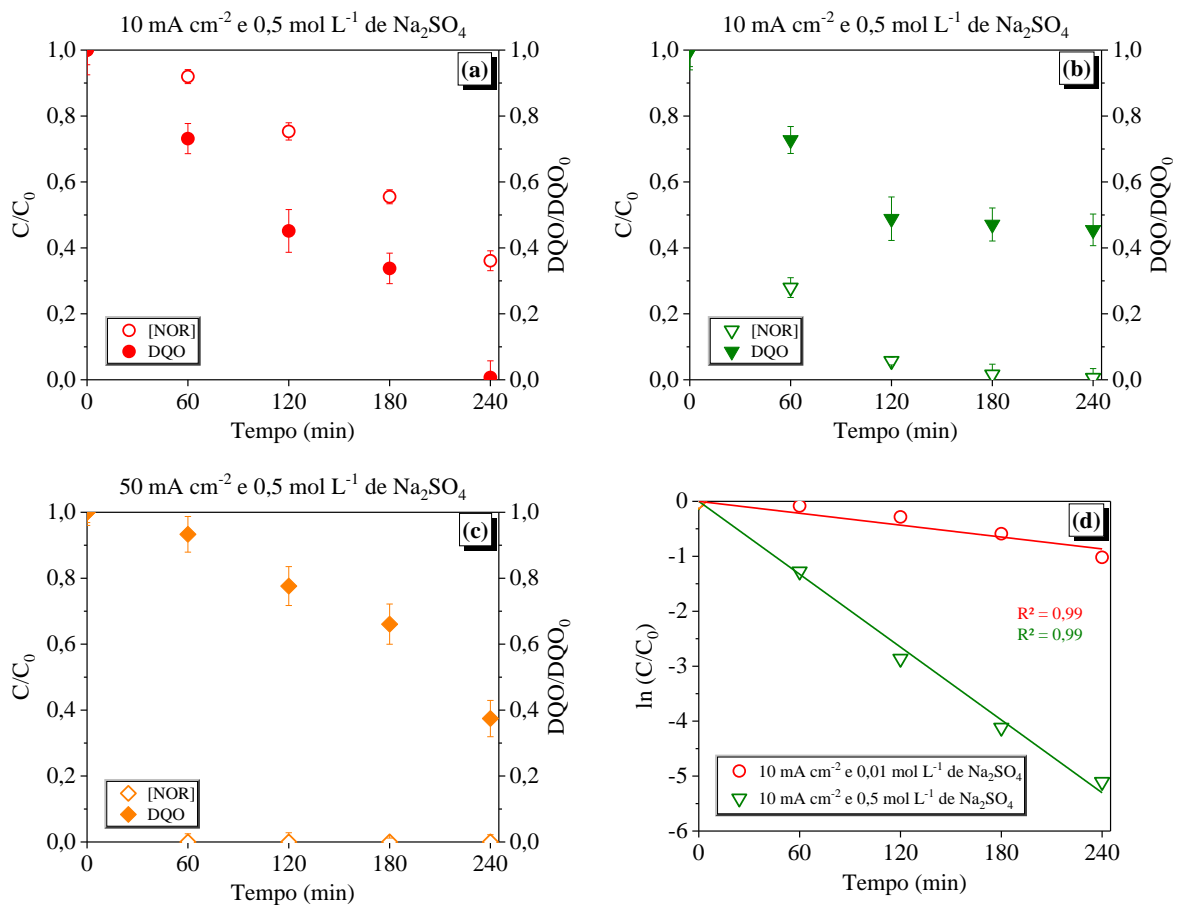


Figura 27. Influência da concentração do eletrólito suporte (0,01 mol L⁻¹ e 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄) e da densidade de corrente aplicada (10 ou 50 mA cm⁻²) na degradação de 0,1 mmol L⁻¹ de NOR e na redução da DQO.

A figura 28 exibe as mudanças no espectro de UV/Vis para as diferentes amostras obtidas durante o processo de oxidação eletroquímica. Essa técnica analítica pode fornecer informações qualitativas a respeito de formação de produtos intermediários de reação e, portanto, informações sobre as possíveis rotas de oxidação.

A linha preta (-) exibe o espectro UV/Vis característico do NOR em pH 4 antes do início do processo de OEA. É possível observar uma banda de absorvância em 192 nm (1), 210 nm (2) e 272 nm (3) e um ombro que começa a aproximadamente 305 nm e termina a 330 nm (4). Como pode ser visto na figura 28a, quando a oxidação eletroquímica foi conduzida a 10 mA cm⁻² e com uma concentração do eletrólito suporte de 0,01 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, conforme o tempo de tratamento passa, a intensidade de todas as bandas de absorção diminui proporcionalmente.

Por outro lado, ao aumentar a quantidade do eletrólito suporte (Na₂SO₄) de 0,01 mol L⁻¹ para 0,5 mol L⁻¹ (figura 28b), mudanças no espectro de UV/Vis, diferentes das que ocorrem

para menores concentrações de sulfato foram observadas. Houve um aumento da banda de absorção 1 e 2 e uma diminuição das bandas de absorção 3 e 4. O aumento na banda de absorção 1 pode ser atribuído à forma protonada ou vice-versa (aumento do pH, figura 29) do antibiótico NOR, enquanto a banda de absorção 2 pode estar ligada à formação de produtos intermediários de reação.

Além disso, para a mesma concentração do eletrólito suporte ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), quando a densidade de corrente aplicada é de 50 mA cm^{-2} (figura 28c), há uma remoção completa das bandas de absorção 3 e 4 nos primeiros 60 min. No entanto, é explícita a formação de produtos intermediários de reação devido a conversão do NOR, que podem ser visualizados na banda de absorção marcada como 2 em aproximadamente 210 nm e o efeito protonado/não protonado na banda de absorção marcada em 1.

Estes resultados indicam que a oxidação de NOR pode levar à formação de produtos intermediários de reação antes da mineralização (formação de CO_2 , H_2O e íons inorgânicos) o que justifica as alterações nos valores de DQO e NOR anteriormente discutidas.

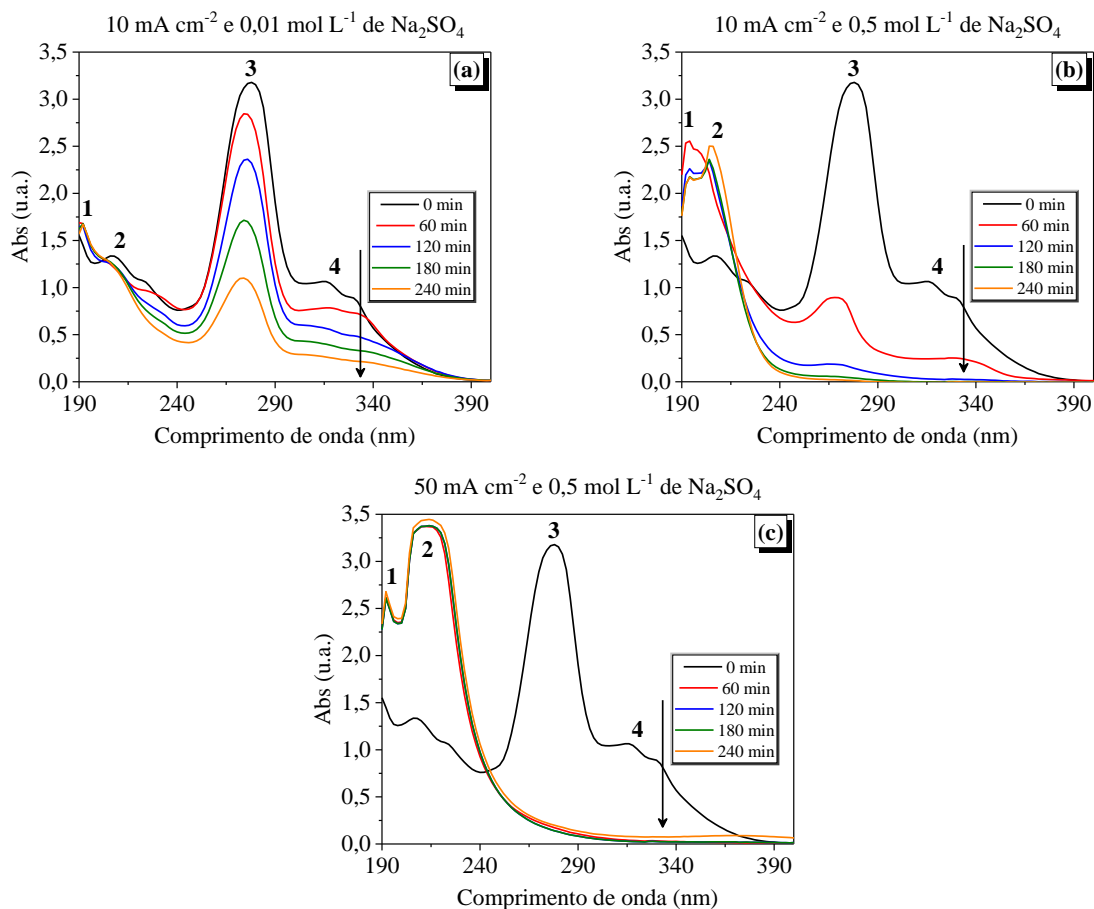


Figura 28. Mudanças no espectro de UV/Vis devido a influência da concentração do eletrólito suporte e da densidade de corrente aplicada na degradação de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de NOR. (a) 10 mA cm^{-2} e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , (b) 10 mA cm^{-2} e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e (c) 50 mA cm^{-2} e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados obtidos nas figura 28a, b e c também podem ser vinculados aos pontos marcados na figura 15a (página 62). Para uma densidade de corrente aplicada de 10 mA cm^{-2} , e menor concentração do eletrólito suporte ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), a oxidação eletroquímica estaria sendo operada no ponto 3 marcado no voltamograma, onde a formação de HO^\bullet é facilitada e a oxidação NOR ocorre principalmente por esses radicais, caso em que a DQO diminui mais (comparação entre as figura 27a, b e c)

Quando a concentração do eletrólito foi aumentada para $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a oxidação eletroquímica seria operada no ponto 2 do voltamograma (figura 15a), de modo que o NOR estaria sendo oxidado por transferência direta de elétrons com as impurezas de grafite- sp^2 presentes na superfície do Si/DDB₂₅₀₀ e por íons persulfato. Como explicado anteriormente a maior degradação do NOR, neste caso, é atribuída aos íons persulfato que agem tanto na superfície do eletrodo quanto no seio da solução, assim, a degradação não estaria sendo limitada pela transferência de massa. No entanto, como os íons persulfato possuem um poder de

oxidação menor que os HO^\bullet , essa degradação é incompleta, conduzindo a uma maior conversão do NOR em intermediários de reação, anteriormente mencionados (modificação nos espectros UV/Vis, figura 28).

Além disso, para a concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ do eletrólito de suporte, quando a densidade de corrente aplicada é aumentada de 10 para 50 mA cm^{-2} , a velocidade de conversão do NOR em produtos intermediários de reação é ainda maior (redução da DQO menor e o espectro UV/Vis apresenta intermediários de reação que possuem grupos cromóforos). Isto está de acordo com o mencionado anteriormente, ou seja, a oxidação eletroquímica estaria sendo operada no ponto 2 marcado no voltamograma e a oxidação NOR ocorre fundamentalmente por íons persulfato.

A partir da figura 27, é possível concluir que a rápida degradação do NOR por íons persulfato está associada à baixa redução da DQO, conduzindo à formação de produtos intermediários de reação, que causam um aumento nos valores de pH observados na figura 29. É importante salientar ainda, que em condições básicas é favorecida a decomposição dos radicais hidroxila (que já possuem um tempo de vida curto) e a reação da evolução do oxigênio, o que diminui a capacidade de reduzir a DQO por HO^\bullet favorecendo o mecanismo de conversão eletroquímica [201]. Além disso, quando a decomposição dos HO^\bullet é facilitada, há um acúmulo de hidroxilas, o que também pode contribuir para o aumento nos valores de pH.

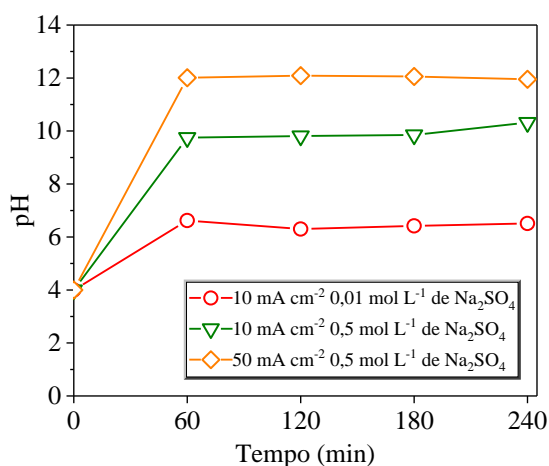


Figura 29. Mudanças no pH devido ao efeito da concentração do eletrólito suporte e da densidade corrente aplicada.

5.3.5 Efeito da concentração de boro e da proporção diamante– sp^3/sp^2 – grafite

Como descrito por Einaga et al. [148], ao aumentar a concentração de boro no filme de diamante em crescimento, aumenta também as fases impuras de grafite– sp^2 . Além disso, essas fases impuras de grafite– sp^2 afetam a resposta voltamétrica do eletrodo, o que pode ser confirmado nas figuras 11*a*, *b* e *c* (página 54). Nesse sentido, o efeito da concentração de boro e, como consequência a diferença na proporção de diamante– sp^3/sp^2 – grafite foram avaliados na degradação do NOR. Como os ensaios foram realizados em células tipo filtro-prensa distintas (células **c** e **d**, tabela 3 na página 42), para melhor comparar os resultados obtidos, esses foram avaliados com base nos resultados da DQO e seus respectivos cálculos de eficiência de corrente (equação 26) e de consumo energético (equação 27).

É possível observar na figura 30 que não houve diferenças significativas nos valores de eficiência de corrente e de consumo energético calculados tanto para o eletrodo de Si/DDB₁₀₀ quanto para o Si/DDB₂₅₀₀, como consequência, resultados similares de redução da DQO foram alcançados.

Em trabalho usando ânodos DDB com distintas concentrações de boro, Fierro et al. [202] também não observaram diferenças significativas na redução da DQO em soluções contendo ácido fórmico quando o processo de oxidação eletroquímica foi conduzido sob limitações de transferência de massa.

Bogdanowicz et al. [162] estudaram a influência da proporção boro/carbono em eletrodos de Si/DDB visando a oxidação eletroquímica de um corante. Os resultados mostraram que o eletrodo com maior concentração de boro (10000 ppm) apresentou melhores resultados na degradação do corante do que o com menor concentração de boro (2000 ppm) e essas diferenças foram explicadas em termos de geração eletroquímica de oxidantes através do eletrólito suporte NaCl. De fato, como mostrado por Einaga et al. [148] e Brito et al. [58], bem como comprovado na figura 13 (página 59) a geração de oxidantes a partir do eletrólito suporte é mais propensa em eletrodos altamente dopados, devido a maior quantidade de impurezas gráficas– sp^2 [148,162]. Resultados semelhantes foram encontrados no estudo do corante reativo laranja [203].

Esses resultados demonstram o significado não apenas da concentração de boro (menos importante), mas também da proporção de grafite– sp^2 (mais importante) no desempenho oxidativo do processo eletroquímico.

Nesse sentido, estudos têm sido realizados para avaliar a influência da relação diamante— sp^3/sp^2 —grafite. De Araújo et al [159] investigaram a influência da relação de sp^3/sp^2 na remoção de cor, DQO e COT da rodamina B. Os resultados mostraram que quanto maior a proporção sp^3/sp^2 (baixa relação de carbono) maior a remoção de cor, DQO e COT ao passo que o material com menor proporção sp^3/sp^2 favoreceu a conversão em muitos intermediários de reação, provavelmente devido à adsorção das espécies orgânicas nas impurezas de grafite— sp^2 .

Em outro trabalho, Souza et al. [160] investigaram a proporção sp^3/sp^2 na oxidação eletroquímica do 2,4-D observando que eletrodos com maior quantidade sp^3 apresentaram melhores resultados na degradação e mineralização desse composto.

O efeito da proporção diamante— sp^3/sp^2 —grafite também foi estudado na geração de íons persulfato [56], espécies reativas de cloro [58], peroxodifosfato [204] e peroxodicarbonato [205] e na oxidação eletroquímica do fenol [206] e enrofloxacino [163], concluindo que quanto maior a proporção grafite— sp^2 , maior é a geração eletroquímica dos oxidantes através do eletrólito suporte e maior a conversão eletroquímica de contaminantes orgânicos devido as propriedades de adsorção do grafite— sp^2 . No entanto, ao que parece, para que haja uma diferença significativa na degradação e mineralização do contaminante a diferença da proporção sp^3/sp^2 entre os eletrodos deve ser grande (ex. 225 e 323) [160], ao passo que, eletrodos com proporções semelhantes (ex. 225 e 262) [160] apresentaram resultados semelhantes.

Assim, nesse trabalho, foi mostrado que os eletrodos de Si/DDB₁₀₀ e Si/DDB₂₅₀₀ apresentam diferenças na proporção sp^3/sp^2 (voltamogramas figuras 11a e b, página 54), no entanto essa diferença não levou a alterações significativas na oxidação do NOR, provavelmente porque a diferença na proporção sp^3/sp^2 entre os eletrodos é pequena.

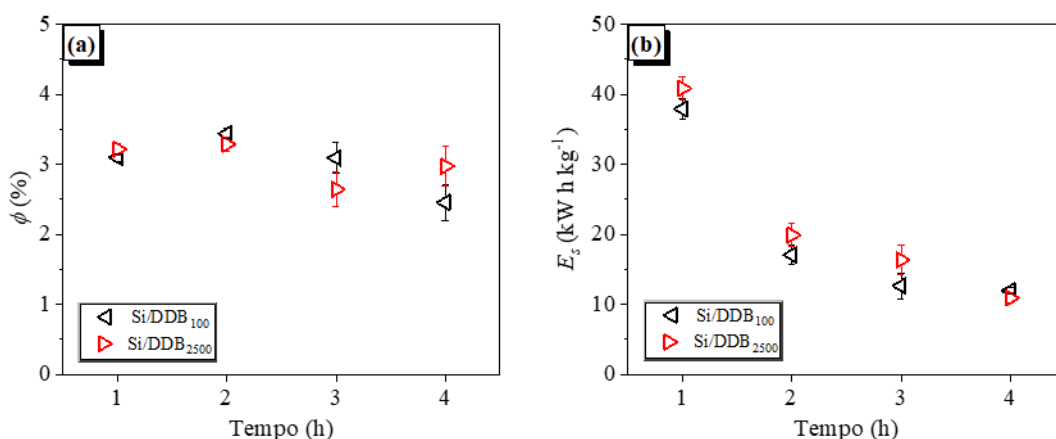


Figura 30. Efeito da concentração de boro e da proporção diamante-sp³/sp²-grafite na oxidação do NOR. (a) eficiência de corrente e (b) consumo energético.

5.3.6 Efeito do suporte (Si ou Nb) do filme de diamante

A degradação de diferentes compostos orgânicos em ânodos de DDB suportados em Si tem sido extensivamente relatada [49,50,186,187,207,208,51,52,54,56,58,117,159,160]. Por outro lado, a degradação eletroquímica em eletrodo de DDB suportado em Nb tem sido menos estudada. A aplicabilidade de ânodos de Nb/DDB para oxidação de compostos orgânicos já foi usada com sucesso para remover ácidos carboxílicos [209], compostos farmacêuticos [210,211], corantes [212], petróleo [213] e defensivos agrícolas [214]. No entanto, ainda não foram publicados trabalhos sobre o estudo da oxidação eletroquímica do NOR em Nb/DDB.

Como pode ser observado na figura 31 há uma pequena diferença na eficiência de corrente (figura 31a) e no consumo energético (figura 31b) para a oxidação do NOR utilizando os ânodos de Si/DDB₂₅₀₀ e/ou Nb/DDB₂₅₀₀. A melhor eficiência de corrente para o eletrodo de Si/DDB₂₅₀₀ pode ser explicada porque esse eletrodo é menos ativo para a REO, como mostrado na figura 12 (página 56) e, assim a oxidação do NOR estaria concorrendo menos com as reações paralelas do que quando utilizado o ânodo de Nb/DDB₂₅₀₀. Além disso, o mecanismo de oxidação do NOR para o ânodo de Nb/DDB₂₅₀₀ pode diferir do Si/DDB₂₅₀₀ por esse possuir mais impurezas gráficas—sp² (comprovado nas respostas voltamétricas), o que leva a uma maior oxidação direta e por íons persulfato do NOR e menos por HO[•].

Por outro lado, o ânodo de Nb/DDB₂₅₀₀ apresentou um consumo energético menor do que o Si/DDB₂₅₀₀, o que pode ser explicado pelo fato de que os eletrodos de Si/BDD possuem menor condutividade elétrica do que o Nb/DDB [215], o que ficou evidenciado nos ensaios de

voltametria, onde o eletrodo de Nb/DDB atingiu correntes mais elevadas com o mesmo potencial aplicado, quando comparado aos eletrodos com substrato de Si.

No entanto, os resultados atribuídos tanto para o ânodo com substrato de Nb quanto para Si não apresentaram diferenças significativas para a oxidação do NOR e ambos os materiais apresentam excelente estabilidade eletroquímica. Os substratos com base em Si são o aporte natural para filmes de diamante apresentando o melhor aporte entre substrato-filme, mas não são adequados para aplicações industriais porque são muito frágeis [215]. Já o substrato de Nb não é afetado pelo tempo de uso, mas o custo do substrato é elevado. Basicamente, a função do um substrato é proporcionar um suporte mecânico e uma via fácil para o fluxo de corrente para o filme fino de diamante. Assim, os materiais que podem ser usados como substratos devem ter simultaneamente três atributos importantes: boa condutividade elétrica, resistência mecânica suficiente e ser inerte eletroquimicamente [215]. Além disso, os custos dos substratos devem ser aceitáveis.

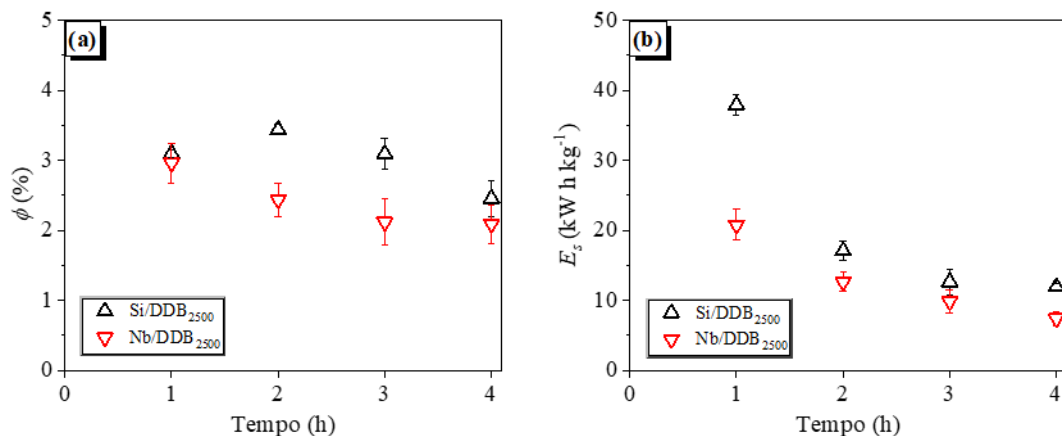


Figura 31. Efeito do material de suporte (Si ou Nb) do filme de diamante na oxidação do NOR. (a) eficiência de corrente e (b) consumo energético.

5.3.7 Efeito do material que compõe o eletrodo: eletrodo ativo vs. não ativo para a REO

É possível observar na figura 32a que o eletrodo ativo para a reação de evolução de oxigênio, o ADE[®], apresentou uma baixa degradação do NOR e redução da DQO, apresentando uma conversão de 28% e 12% ao final do tempo de recirculação de 240 min, respectivamente. Por outro lado, o eletrodo não ativo para a REO, o Nb/DDB₂₅₀₀, exibiu uma degradação

do NOR (91%) e uma redução da DQO (62%) muito maior do que a alcançada para o eletrodo ativo para REO, o ADE[®] Ti/TiO₂(70%)RuO₂(30%).

Além disso, a figura 32b mostra que o logaritmo natural de C/C_0 é linear para ambos os eletrodos, podendo apresentar uma cinética de pseudo-primeira ordem e, nesse caso, a reação de degradação do poluente orgânico pode ser descrita pelo mecanismo da equação 23. Assim, a inclinação da reta da figura 32b determina o valor da constante cinética (k'), resultando em 0,0012 min⁻¹ para o ADE[®] e 0,0090 min⁻¹ para o Nb/DDB₂₅₀₀ com uma boa correlação de $R^2 = 0,99$.

O poder de oxidação do ânodo está diretamente relacionado ao potencial para a evolução do oxigênio. Assim, as baixas taxas de degradação e oxidação obtidas para o ADE[®] avaliado pode ser explicada pelo mecanismo geral de oxidação de poluentes orgânicos apresentados na figura 4 (página 32) [40] e comprovados nos ensaios eletroquímicos (figura 11e, figura 12, figura 13e e figura 18).

Para os ânodos do tipo ADE[®], como pode ser visto na figura 12, a REO ocorre em um potencial muito baixo $\sim 1,25$ V vs. Ag/AgCl (mais ativos para a REO), e os HO[•] gerados através da oxidação da água estão ligados fortemente à superfície do eletrodo (alta entalpia de ligação) [132], dificultando a oxidação do NOR por HO[•] e levando eventualmente à oxidação indireta do NOR através da formação/decomposição do óxido de valência superior $\text{RuO}_2 \rightleftharpoons \text{Ru}_2\text{O}_3$ [182,183] e/ou da geração de íons persulfato [144], reduzindo significativamente a taxa de oxidação do NOR.

Por outro lado, para ânodos do tipo DDB, o potencial para a REO é de $\sim 2,30$ V vs. Ag/AgCl (menos ativos para a REO), e os HO[•] gerados estão ligados tão fracamente à superfície do DDB (baixa entalpia de ligação) que é possível dizer que os HO[•] estão quase livres [132]. Assim a reação de oxidação do NOR será governada pelos HO[•], íons persulfato e oxidação direta com a superfície do DDB (figura 17), e estas reações possuem um potencial de oxidação mais elevado, conduzindo a uma maior taxa de degradação e oxidação do NOR.

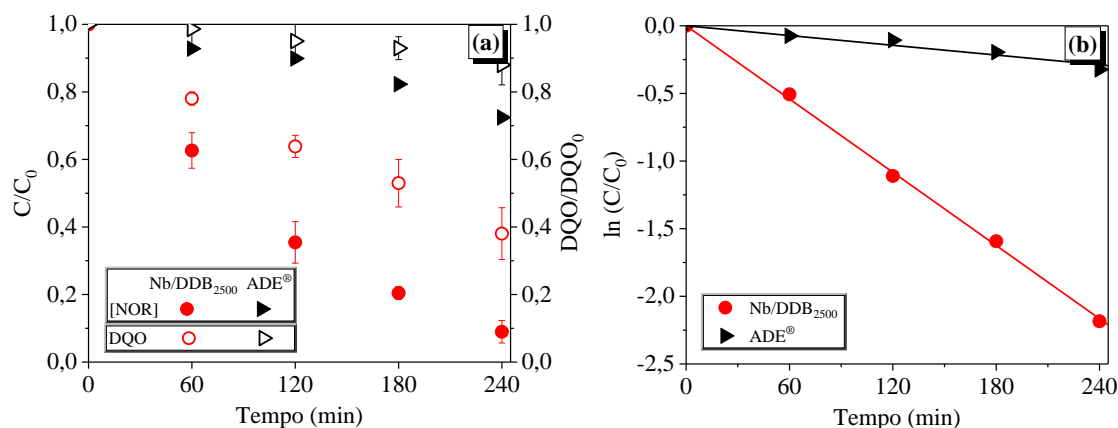
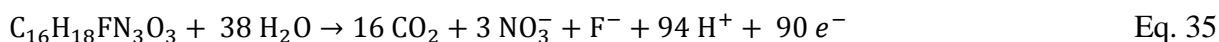


Figura 32. Comparação entre o eletrodo ativo (ADE[®]) e o não ativo (Nb/DDB₂₅₀₀) para a reação de evolução de oxigênio (REO) na degradação do NOR e redução da DQO (a). (b) Logaritmo natural de C/C_0 vs. tempo de recirculação.

5.3.8 Avaliação da cinética e predição de degradação do NOR

A parte experimental da modelagem matemática e simulação para avaliação da cinética e para prever a degradação do NOR iniciou pelas análises por cromatografia iônica, as quais demonstraram a presença de nitrato como um produto de oxidação do NOR. Assim, a combustão do NOR envolve a reação estequiométrica 34.



Sabendo-se o número de elétrons necessários para a combustão completa do NOR ($n = 90$) e o valor do coeficiente de transporte de massa calculado ($2,30 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) para uma vazão de 30 L h^{-1} e para a célula g (figura 21, página 68), foi possível calcular o valor da densidade de corrente limite (equação 16, página 36) para as duas concentrações de NOR ($0,0032$ ou $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) resultando em $0,7$ e $2,7 \text{ A m}^{-2}$ ($= 0,07$ e $0,27 \text{ mA cm}^{-2}$), respectivamente. Tendo em vista que a densidade de corrente aplicada no processo foi de 100 A m^{-2} ($= 10 \text{ mA cm}^{-2}$), conclui-se que a densidade de corrente aplicada é maior que a densidade de corrente limite ($i > i_{\text{lim}}(0)$) e o sistema está sendo controlado pelo transporte de massa.

Assim, aplicando a equação 21 (página 37), foi possível prever a reação de degradação do NOR com uma ótima correlação. Como comentado anteriormente, o modelo utilizado (simples) é aplicado para sistemas de oxidação direta e/ou nos quais os radicais hidroxila são os principais mediadores [132], o que pode explicar a boa correlação encontrada, ou seja, nas condições apresentadas a reação de oxidação do NOR deve estar sendo conduzida

primordialmente por radicais hidroxila e oxidação direta [132]. Por outro lado, grandes diferenças entre a degradação de contaminantes orgânicos alcançadas experimentalmente e a predição por modelos mais simples como o utilizado aqui tem sido relatados [187] e essas diferenças podem ser explicadas pelo fato que o modelo matemático simples não prevê a possibilidade de gerar eletroquimicamente outros oxidantes (como o persulfato, hipoclorito, cloro e etc.) que possam agir no seio da solução [132].

Com base nas equações 18 a 21 (página 37), foi possível prever as reações de oxidação do NOR para a célula tipo filtro-prensa e. Nesse sentido, para outros trabalhos utilizando essa célula, será possível prever a degradação de qualquer contaminante orgânico, desde que o processo de oxidação seja conduzido principalmente por radicais hidroxila e por oxidação direta. Além disso, esse sistema poderá auxiliar o planejamento experimental do processo de OEA para oxidar outros contaminantes orgânicos, evitando o desperdício de tempo, reagentes, experimentações, geração de resíduos, diminuindo o consumo energético e etc.

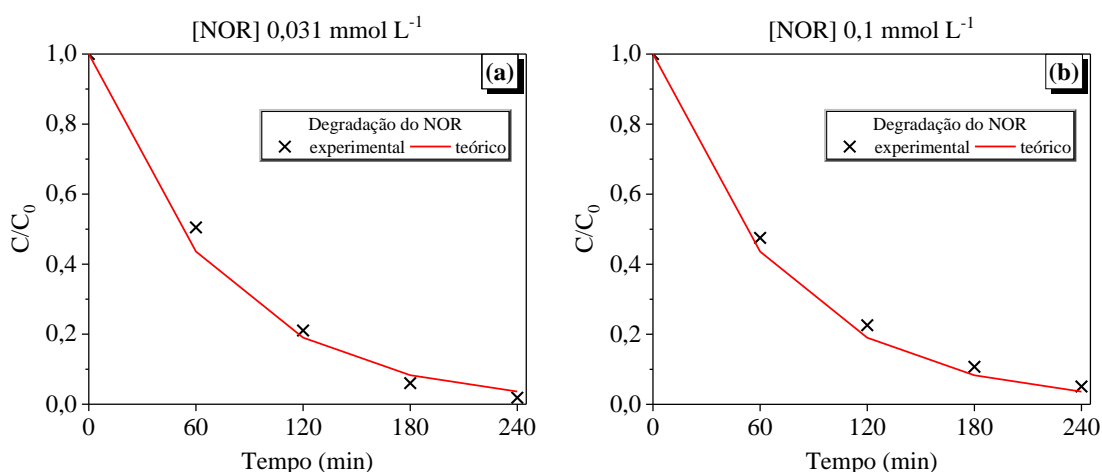


Figura 33. Degradação experimental e teórica do NOR utilizando a célula tipo filtro-prensa e e o ânodo de Nb/DDB₂₅₀₀ para diferentes concentrações iniciais do antibiótico. (a) 0,0031 mmol L⁻¹ e (b) 0,1 mmol L⁻¹.

5.3.9 Avaliação da importância da caracterização do material de eletrodo e dos parâmetros operacionais na degradação do NOR por OEA

Com base nos resultados da caracterização dos eletrodos (figuras 11 e 12, páginas 54 e 56), geração de oxidantes (figura 13, página 59) e comportamento eletroquímico do NOR (figuras 14 a 18, páginas 60 a 64), foi verificado que os eletrodos de Si/DDB possuem uma natureza menos gráfitica que o Nb/DDB, e que essa natureza gráfitica aumenta conforme aumenta a concentração de boro.

Para os eletrodos de Si/DDB, aumentando a concentração de boro, aumenta a oxidação do NOR por íons persulfato, e a partir de $[B] = 2500$ ppm começa a ocorrer oxidação direta do NOR. Esse fenômeno de geração de íons persulfato e de oxidação direta é ainda mais intenso para o eletrodo de Nb/DDB. Além disso, os resultados mostraram que o eletrodo de ADE[®] é ativo para a REO, conduzindo a uma baixa geração de radicais hidroxila.

Os ânodos de Si/DDB₁₀₀ e Si/DDB₂₅₀₀ levaram a uma degradação do NOR e redução da DQO de ~95%, apresentando semelhante eficiência de corrente e consumo energético (figura 30, página 84). Esse resultado pode estar relacionado à baixa diferença na proporção diamante— sp^3/sp^2 —grafite. Por outro lado, a variação na proporção sp^3/sp^2 parece ser maior quando comparamos os ânodos de Si/DDB₂₅₀₀ e Nb/DDB₂₅₀₀, o que explicaria o melhor resultado na redução da DQO quando usado o material com base de Si (figura 31, página 85).

Contudo, o material com base de Nb apresentou uma eficiência de corrente similar e um consumo energético 60% menor quando comparado ao material com base de Si (figura 31b, página 85). Nesse sentido, o Nióbio, devido a suas propriedades mecânicas e condutoras, apresenta algumas vantagens tecnológicas em relação ao silício, as quais podem facilitar o escalonamento da OEA para níveis de aplicação industrial.

Além disso, observa-se que os anodos não ativos para a REO (DDB) levam grande vantagem na degradação do NOR, redução da DQO, eficiência de corrente e baixo consumo energético quando comparado com os ânodos ativos para a REO (ADE[®]).

Os processos de OEA utilizando ânodos de DDB vem apresentando bons resultados na remoção de contaminantes de preocupação emergente com baixo consumo energético [160,163,216–218], inclusive os apresentados nesse trabalho. Comparando o consumo energético dos processos baseados em tecnologias eletroquímicas com eletrodos de diamante dopado com boro, com os POA baseados em radiação UV, temos que estes últimos, apresentam um consumo energético muito maior [35,48,183,219,220].

Com base nos resultados apresentados nesse trabalho, o processo de OEA utilizando eletrodos de DDB com base de Nb é uma ótima opção na oxidação de compostos emergentes, principalmente para escalas industriais, devido ao menor consumo energético e eficiência similar ao Si/DDB₂₅₀₀.

6 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que o processo de OEA é uma boa opção tecnológica para a oxidação do NOR. O material do eletrodo pode afetar significativamente as taxas de decaimento do NOR e da DQO. Um maior conteúdo de grafite— sp^2 influenciará no mecanismo de oxidação do NOR, favorecendo a oxidação direta e a mediada pelos íons persulfato, como consequência haverá uma maior formação de produtos intermediários de oxidação. Por outro lado, um filme de diamante de alta qualidade, com alto teor de diamante— sp^3 , favorecerá a oxidação por HO^\bullet . Isso significa que haverá maior combustão (oxidação à CO_2 , H_2O e íons inorgânicos), maior eficiência de corrente no processo e um menor consumo energético.

Comparando os eletrodos avaliados neste trabalho, o DDB apresentou os melhores resultados em termos de decaimento do NOR e DQO. De fato, considerando as suas propriedades mecânicas e condutoras que diminuem o consumo de energia, o DDB com base de Nb apresenta algumas vantagens tecnológicas em relação ao DDB com base de Si, o que pode facilitar a ampliação do processo de oxidação eletroquímica avançada aos níveis industriais.

7 TRABALHOS FUTUROS

Otimizar parâmetros de processo para aumentar a eficiência de corrente e a mineralização (combustão eletroquímica) do NOR.

Determinar os subprodutos da conversão do NOR utilizando técnicas analíticas mais robustas como a cromatográfica gasosa (CG) e/ou cromatografia líquida (CL) acopladas a espectrometria de massas (ES) e propor a rota de degradação do NOR para diferentes parâmetros operacionais.

Avaliar as amostras tratadas através de ensaios de toxicidade em diversos nichos ambientais, garantindo assim que os produtos da conversão eletroquímica do NOR possam ser biodegradáveis e não tóxicos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M.O. Barbosa, N.F.F. Moreira, A.R. Ribeiro, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495, *Water Res.* 94 (2016) 257–279. doi:10.1016/j.watres.2016.02.047.
- [2] J.L. Schnoor, Re-emergence of emerging contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 11019–11020. doi:10.1021/es504256j.
- [3] M. Petrovic, D. Barceló, Liquid chromatography-mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants, *Anal. Bioanal. Chem.* 385 (2006) 422–424. doi:10.1007/s00216-006-0450-1.
- [4] J.C.G.G. Sousa, A.R. Ribeiro, M.O. Barbosa, M.F.R. Pereira, A.M.T.T. Silva, A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines, *J. Hazard. Mater.* 344 (2018) 146–162. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.09.058.
- [5] J. Xiong, G. Li, T. An, The microbial degradation of 2,4,6-tribromophenol (TBP) in water/sediments interface: Investigating bioaugmentation using *Bacillus* sp. GZT, *Sci. Total Environ.* 575 (2017) 573–580. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.09.017.
- [6] A.M. Gorito, A.R. Ribeiro, C.M.R. Almeida, A.M.T. Silva, A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation, *Environ. Pollut.* 227 (2017) 428–443. doi:10.1016/j.envpol.2017.04.060.
- [7] A. Göbel, C.S. McArdell, M.J.F. Suter, W. Giger, Trace determination of macrolide and sulfonamide antimicrobials, a human sulfonamide metabolite, and trimethoprim in wastewater using liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry, *Anal. Chem.* 76 (2004) 4756–4764. doi:10.1021/ac0496603.
- [8] S.D. Costanzo, J. Murby, J. Bates, Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. (Special issue: Catchment to Reef: Water Quality Issues in the Great Barrier Reef Region.), *Mar. Pollut. Bull.* 51 (2005) 218–223. 34 ref. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.10.038.
- [9] R. Szewzyk, I. Feuerpfeil, Antibiotic resistance in the environment, *Schriftenr. Ver. Wasser. Boden. Lufthyg.* 106 (2013) 59–62. doi:10.13140/2.1.1371.2968.
- [10] D.T. Bennie, C.A. Sullivan, H.B. Lee, T.E. Peart, R.J. Maguire, Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River, *Sci. Total Environ.* 193 (1997) 263–275. doi:10.1016/S0048-9697(96)05386-7.
- [11] N. de Castro-Català, M. Kuzmanovic, N. Roig, J. Sierra, A. Ginebreda, D. Barceló, S. Pérez, M. Petrovic, Y. Picó, M. Schuhmacher, I. Muñoz, Ecotoxicity of sediments in rivers: Invertebrate community, toxicity bioassays and the toxic unit approach as complementary assessment tools, *Sci. Total Environ.* 540 (2015) 297–306. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.06.071.
- [12] N. Le-Minh, S.J. Khan, J.E. Drewes, R.M. Stuetz, Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes, *Water Res.* 44 (2010) 4295–4323.

doi:10.1016/j.watres.2010.06.020.

- [13] H.J. Lee, S. Chattopadhyay, E.Y. Gong, R.S. Ahn, K. Lee, Antiandrogenic effects of bisphenol A and nonylphenol on the function of androgen receptor, *Toxicol. Sci.* 75 (2003) 40–46. doi:10.1093/toxsci/kfg150.
- [14] R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdígón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gómez, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation, *Water Res.* 44 (2010) 578–588. doi:10.1016/j.watres.2009.07.004.
- [15] E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Fanelli, Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment, *J. Hazard. Mater.* 122 (2005) 205–209. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.03.001.
- [16] M. Solé, M.J.L.D. Alda, M. Castillo, C. Porte, K.L. Pedersen, D. Barceló, M.J.L. De Alda, M. Castillo, C. Porte, K. Ladegaard-Pedersen, D. Barceló, Estrogenicity Determination in Sewage Treatment Plants and Surface Waters from the Catalanian Area (NE Spain), *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 5076–5083. doi:10.1021/es991335n.
- [17] E. Of, S. Gestagens, O.N. Fish, *Pharmaceuticals and Care Products in the Environment*, American Chemical Society, Washington, DC, 2001. doi:10.1021/bk-2001-0791.
- [18] A. Navarro-Ortega, R. Tauler, S. Lacorte, D. Barceló, Occurrence and transport of PAHs, pesticides and alkylphenols in sediment samples along the Ebro River Basin, *J. Hydrol.* 383 (2010) 5–17. doi:10.1016/j.jhydrol.2009.12.031.
- [19] R. Renner, European bans on surfactant trigger transatlantic debate., *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 316A–20A. doi:10.1021/es972366q.
- [20] K. He, A.D. Soares, H. Adejumo, M. McDiarmid, K. Squibb, L. Blaney, Detection of a wide variety of human and veterinary fluoroquinolone antibiotics in municipal wastewater and wastewater-impacted surface water, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 106 (2015) 136–143. doi:10.1016/j.jpba.2014.11.020.
- [21] T.A. Ternes, Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Res.* 32 (1998) 3245–3260. doi:10.1016/S0043-1354(98)00099-2.
- [22] N. Nakada, T. Tanishima, H. Shinohara, K. Kiri, H. Takada, Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Res.* 40 (2006) 3297–3303. doi:10.1016/j.watres.2006.06.039.
- [23] N. Nakada, H. Shinohara, A. Murata, K. Kiri, S. Managaki, N. Sato, H. Takada, Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant, *Water Res.* 41 (2007) 4373–4382. doi:10.1016/j.watres.2007.06.038.
- [24] S. Gligorovski, R. Streckowski, S. Barbat, D. Vione, Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (OH), *Chem. Rev.* 115 (2015) 13051–13092. doi:10.1021/cr500310b.
- [25] T.A. Enache, A.M. Chiorcea-Paquim, O. Fatibello-Filho, A.M. Oliveira-Brett, Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond

- electrode, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1342–1345.
doi:10.1016/j.elecom.2009.04.017.
- [26] I.A. Balcioglu, M. Ötoker, Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes, *Chemosphere*. 50 (2003) 85–95.
doi:10.1016/S0045-6535(02)00534-9.
- [27] F. Yuan, C. Hu, X. Hu, J. Qu, M. Yang, Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂, *Water Res.* 43 (2009) 1766–1774.
doi:10.1016/j.watres.2009.01.008.
- [28] N. De la Cruz, L. Esquiús, D. Grandjean, A. Magnet, A. Tungler, L.F. de Alencastro, C. Pulgarín, Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant, *Water Res.* 47 (2013) 5836–5845. doi:10.1016/j.watres.2013.07.005.
- [29] B.A. Wols, D.J.H. Harmsen, E.F. Beerendonk, C.H.M. Hofman-Caris, Predicting pharmaceutical degradation by UV (MP)/H₂O₂ processes: A kinetic model, *Chem. Eng. J.* 263 (2015) 336–345. doi:10.1016/j.cej.2014.10.101.
- [30] T. Olmez-Hanci, I. Arslan-Alaton, G. Basar, Multivariate analysis of anionic, cationic and nonionic textile surfactant degradation with the H₂O₂/UV-C process by using the capabilities of response surface methodology, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 193–203.
doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.018.
- [31] L.V. de Souza Santos, A.M. Meireles, L.C. Lange, Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H₂O₂, *J. Environ. Manage.* 154 (2015) 8–12.
doi:10.1016/j.jenvman.2015.02.021.
- [32] T. Cai, Y. Liao, Z. Peng, Y. Long, Z. Wei, Q. Deng, Photocatalytic performance of TiO₂ catalysts modified by H₃PW₁₂O₄₀, ZrO₂ and CeO₂, *J. Environ. Sci.* 21 (2009) 997–1004. doi:10.1016/S1001-0742(08)62374-8.
- [33] E. Pelizzetti, C. Minero, V. Maurino, A. Sciafani, H. Hidaka, N. Serpone, N.S. Ezio Pelizzetti, Claudio Minero, Valter Maurino, Antonino Sciafani, Hisao Hidaka, Photocatalytic Degradation of Nonylphenol Ethoxylated Surfactants, *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989) 1380–1385. doi:10.1021/es00069a008.
- [34] D. LI, J. QU, The progress of catalytic technologies in water purification: A review, *J. Environ. Sci.* 21 (2009) 713–719. doi:10.1016/S1001-0742(08)62329-3.
- [35] S.W. da Silva, C.R. Klauck, M.A. Siqueira, A.M. Bernardes, Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.* 282 (2015) 241–248. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.08.014.
- [36] S.W. da Silva, J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, A.M. Bernardes, M.A. Ulla, TiO₂ thick films supported on stainless steel foams and their photoactivity in the nonylphenol ethoxylate mineralization, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 1264–1272.
doi:10.1016/j.cej.2015.08.057.
- [37] D. Drijvers, H. Van Langenhove, L. Nguyen Thi Kim, L. Bray, Sonolysis of an aqueous mixture of trichloroethylene and chlorobenzene, in: *Ultrason. Sonochem.*, 1999: pp. 115–121. doi:10.1016/S1350-4177(98)00022-4.
- [38] N.L. Stock, J. Peller, K. Vinodgopal, P. V. Kamat, Combinative sonolysis and photocatalysis for textile dye degradation, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1747–

1750. doi:10.1021/es991231c.
- [39] E. Selli, C.L. Bianchi, C. Pirola, G. Cappelletti, V. Ragaini, Efficiency of 1,4-dichlorobenzene degradation in water under photolysis, photocatalysis on TiO₂ and sonolysis, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 1136–1141. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.071.
- [40] A. Cesaro, V. Belgiorno, Sonolysis and ozonation as pretreatment for anaerobic digestion of solid organic waste, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 931–936. doi:10.1016/j.ultsonch.2012.10.017.
- [41] R. Kidak, N.H. Ince, Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 630–635. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.106.
- [42] D. Deng, X. Lin, J. Ou, Z. Wang, S. Li, M. Deng, Y. Shu, Efficient chemical oxidation of high levels of soil-sorbed phenanthrene by ultrasound induced, thermally activated persulfate, *Chem. Eng. J.* 265 (2015) 176–183. doi:10.1016/j.cej.2014.12.055.
- [43] R. Kuppa, V.S. Moholkar, Physical features of ultrasound-enhanced heterogeneous permanganate oxidation, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 123–131. doi:10.1016/j.ultsonch.2009.05.011.
- [44] A.N. Nikolopoulos, O. Igglessi-Markopoulou, N. Papayannakos, Ultrasound assisted catalytic wet peroxide oxidation of phenol: Kinetics and intraparticle diffusion effects, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 92–97. doi:10.1016/j.ultsonch.2004.10.001.
- [45] N.N. Mahamuni, Y.G. Adewuyi, Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 990–1003. doi:10.1016/j.ultsonch.2009.09.005.
- [46] S.W. da Silva, C. Viegas, J.Z. Ferreira, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, The effect of the UV photon flux on the photoelectrocatalytic degradation of endocrine-disrupting alkylphenolic chemicals, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 19237–19245. doi:10.1007/s11356-016-7121-3.
- [47] S.W. da Silva, G.L. Bordignon, C. Viegas, M.A.S. Rodrigues, A. Arenzon, A.M. Bernardes, Treatment of solutions containing nonylphenol ethoxylate by photoelectrooxidation, *Chemosphere.* 119 (2015) S101–S108. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.03.134.
- [48] A.N.A. Heberle, S.W. da Silva, C.R. Klauck, J.Z. Ferreira, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, Electrochemical enhanced photocatalysis to the 2,4,6 Tribromophenol flame retardant degradation, *J. Catal.* 351 (2017) 136–145. doi:10.1016/j.jcat.2017.04.011.
- [49] N. Flores, I. Sirés, R.M. Rodríguez, F. Centellas, P.L. Cabot, J.A. Garrido, E. Brillas, Removal of 4-hydroxyphenylacetic acid from aqueous medium by electrochemical oxidation with a BDD anode: Mineralization, kinetics and oxidation products, *J. Electroanal. Chem.* 793 (2017) 58–65. doi:10.1016/j.jelechem.2016.07.042.
- [50] N. Barhoumi, N. Oturan, S. Ammar, A. Gadri, M.A.M.A. Oturan, E. Brillas, Enhanced degradation of the antibiotic tetracycline by heterogeneous electro-Fenton with pyrite catalysis, *Environ. Chem. Lett.* (2017) 1–5. doi:10.1007/s10311-017-0638-y.
- [51] S. Garcia-Segura, E. Brillas, Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 31

- (2017) 1–35. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005.
- [52] C. Ridruejo, C. Salazar, P.L.P.L. Cabot, F. Centellas, E. Brillas, I. Sirés, Electrochemical oxidation of anesthetic tetracaine in aqueous medium. Influence of the anode and matrix composition, *Chem. Eng. J.* 326 (2017) 811–819. doi:10.1016/j.cej.2017.04.139.
- [53] E. Isarain-Chávez, M.D. Baró, E. Rossinyol, U. Morales-Ortiz, J. Sort, E. Brillas, E. Pellicer, Comparative electrochemical oxidation of methyl orange azo dye using Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn, Ti/Ru-Pb, Ti/Pt-Pd and Ti/RuO₂ anodes, *Electrochim. Acta.* 244 (2017) 199–208. doi:10.1016/j.electacta.2017.05.101.
- [54] F. Souza, S. Quijorna, M.R. V Lanza, C. Saéz, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, Applicability of electrochemical oxidation using diamond anodes to the treatment of a sulfonylurea herbicide, *Catal. Today.* 280 (2017) 192–198. doi:10.1016/j.cattod.2016.04.030.
- [55] J. Davis, J.C. Baygents, J. Farrell, Understanding persulfate production at boron doped diamond film anodes, *Electrochim. Acta.* 150 (2014) 68–74. doi:10.1016/j.electacta.2014.10.104.
- [56] J.P. de P. Barreto, K.C. d. F. Araujo, D.M. de Araujo, C.A. Martinez-Huitle, Effect of sp³/sp² Ratio on Boron Doped Diamond Films for Producing Persulfate, *ECS Electrochem. Lett.* 4 (2015) E9–E11. doi:10.1149/2.0061512eel.
- [57] D.C. de Moura, C.K.C. de Araújo, C.L.P.S. Zanta, R. Salazar, C.A. Martínez-Huitle, Active chlorine species electrogenerated on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ surface: Electrochemical behavior, concentration determination and their application, *J. Electroanal. Chem.* 731 (2014) 145–152. doi:10.1016/j.jelechem.2014.08.008.
- [58] C.D.N. Brito, D.M. De Araújo, C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, Understanding active chlorine species production using boron doped diamond films with lower and higher sp³/sp² ratio, *Electrochem. Commun.* 55 (2015) 34–38. doi:10.1016/j.elecom.2015.03.013.
- [59] D. Fatta-Kassinos, S. Meric, A. Nikolaou, Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: Current state of knowledge and future research, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 251–275. doi:10.1007/s00216-010-4300-9.
- [60] R.T. Chideroli, N. Amoroso, R.M. Mainardi, S.A. Suphoronski, S.B. de Padua, A.F. Alfieri, A.A. Alfieri, M. Mosela, A.T.P. Moralez, A.G. de Oliveira, R. Zanol, G.W. Di Santis, U.P. Pereira, Emergence of a new multidrug-resistant and highly virulent serotype of *Streptococcus agalactiae* in fish farms from Brazil, *Aquaculture.* 479 (2017) 45–51. doi:10.1016/j.aquaculture.2017.05.013.
- [61] P.H.N. Panzenhagen, W.S. Aguiar, B. da Silva Frasso, V.L. de Almeida Pereira, D.L. da Costa Abreu, D. dos Prazeres Rodrigues, E.R. do Nascimento, M.H.C. de Aquino, Prevalence and fluoroquinolones resistance of *Campylobacter* and *Salmonella* isolates from poultry carcasses in Rio de Janeiro, Brazil, *Food Control.* 61 (2016) 243–247. doi:10.1016/j.foodcont.2015.10.002.
- [62] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: A national reconnaissance, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202–1211. doi:10.1021/es011055j.

- [63] C. Carlsson, A.-K. Johansson, G. Alvan, K. Bergman, T. Kühler, Are pharmaceuticals potent environmental pollutants?, *Sci. Total Environ.* 364 (2006) 67–87. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.06.035.
- [64] S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas, Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, *Environ. Int.* 35 (2009) 803–814. doi:10.1016/j.envint.2008.10.008.
- [65] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature, *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 214 (2011) 442–448. doi:10.1016/j.ijheh.2011.08.002.
- [66] P.K. Jjemba, Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 63 (2006) 113–130. doi:10.1016/j.ecoenv.2004.11.011.
- [67] G. Dai, B. Wang, J. Huang, R. Dong, S. Deng, G. Yu, Occurrence and source apportionment of pharmaceuticals and personal care products in the Beiyun River of Beijing, China, *Chemosphere.* 119 (2015) 1033–1039. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.08.056.
- [68] A. Jelic, M. Gros, A. Ginebreda, R. Cespedes-Sánchez, F. Ventura, M. Petrovic, D. Barcelo, Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment, *Water Res.* 45 (2011) 1165–1176. doi:10.1016/j.watres.2010.11.010.
- [69] A. Sengupta, J.M. Lyons, D.J. Smith, J.E. Drewes, S.A. Snyder, A. Heil, K.A. Maruya, The occurrence and fate of chemicals of emerging concern in coastal urban rivers receiving discharge of treated municipal wastewater effluent, *Environ. Toxicol. Chem.* 33 (2014) 350–358. doi:10.1002/etc.2457.
- [70] M.B. Campanha, A.T. Awan, D.N.R. de Sousa, G.M. Grosseli, A.A. Mozeto, P.S. Fadini, A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 7936–7947. doi:10.1007/s11356-014-3929-x.
- [71] R.B. Hoff, T.M. Pizzolato, M.D.C.R. Peralba, M.S. Díaz-Cruz, D. Barceló, Determination of sulfonamide antibiotics and metabolites in liver, muscle and kidney samples by pressurized liquid extraction or ultrasound-assisted extraction followed by liquid chromatography-quadrupole linear ion trap-tandem mass spectrometry (HPLC-QqL), *Talanta.* 134 (2015) 768–778. doi:10.1016/j.talanta.2014.10.045.
- [72] R.B. Hoff, G. Rübensam, L. Jank, F. Barreto, M.D.C. Ruaro Peralba, T.M. Pizzolato, M. Silvia Díaz-Cruz, D. Barceló, Analytical quality assurance in veterinary drug residue analysis methods: Matrix effects determination and monitoring for sulfonamides analysis, *Talanta.* 132 (2015) 443–450. doi:10.1016/j.talanta.2014.08.046.
- [73] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK, *Water Res.* 42 (2008) 3498–3518. doi:10.1016/j.watres.2008.04.026.
- [74] S. Zorita, L. Mårtensson, L. Mathiasson, Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 2760–2770. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.12.030.

- [75] K. Lees, M. Fitzsimons, J. Snape, A. Tappin, S. Comber, Pharmaceuticals in soils of lower income countries: Physico-chemical fate and risks from wastewater irrigation, *Environ. Int.* 94 (2016) 712–723. doi:10.1016/j.envint.2016.06.018.
- [76] V. Jones, M. Gardner, B. Ellor, Concentrations of trace substances in sewage sludge from 28 wastewater treatment works in the UK, *Chemosphere*. 111 (2014) 478–484. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.04.025.
- [77] C.C. Montagner, W.F. Jardim, P.C. Von der Ohe, G.A. Umbuzeiro, Occurrence and potential risk of triclosan in freshwaters of São Paulo, Brazil-the need for regulatory actions, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 1850–1858. doi:10.1007/s11356-013-2063-5.
- [78] R. Renner, Human estrogens linked to endocrine disruption, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 8A–8A. doi:10.1021/es983328p.
- [79] C. Sonnenschein, A.M. Soto, An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists, *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 65 (1998) 143–150. doi:10.1016/S0960-0760(98)00027-2.
- [80] O. Sköld, Resistance to trimethoprim and sulfonamides, *Vet. Res.* 32 (2001) 261–273. doi:10.1051/vetres:2001123.
- [81] B.R. Pribul, M.L. Festivo, M.M.S. de Souza, D. dos Prazeres Rodrigues, Characterization of quinolone resistance in *Salmonella* spp. isolates from food products and human samples in Brazil, *Brazilian J. Microbiol.* 47 (2016) 196–201. doi:10.1016/j.bjm.2015.04.001.
- [82] A.R. Varela, G. Ferro, J. Vredenburg, M. Yanik, L. Vieira, L. Rizzo, C. Lameiras, C.M. Manaia, Vancomycin resistant enterococci: From the hospital effluent to the urban wastewater treatment plant, *Sci. Total Environ.* 450–451 (2013) 155–161. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.02.015.
- [83] Parlamento Europeu, Diretiva 2008/105/CE, (n.d.).
- [84] Decisão de Execução (UE) 2015/495, (n.d.).
- [85] K.D. Brown, J. Kulis, B. Thomson, T.H. Chapman, D.B. Mawhinney, Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico, *Sci. Total Environ.* 366 (2006) 772–783. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.10.007.
- [86] K. Kummerer, Significance of antibiotics in the environment, *J. Antimicrob. Chemother.* 52 (2003) 5–7. doi:10.1093/jac/dkg293.
- [87] S. Harris, C. Morris, D. Morris, M. Cormican, E. Cummins, Antimicrobial resistant *Escherichia coli* in the municipal wastewater system: Effect of hospital effluent and environmental fate, *Sci. Total Environ.* 468–469 (2014) 1078–1085. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.09.017.
- [88] X.S. Miao, F. Bishay, M. Chen, C.D. Metcalfe, Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3533–3541. doi:10.1021/es030653q.
- [89] D. Barceló, M. Petrovic, *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008. doi:10.1007/978-3-540-

74795-6.

- [90] K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, *Chemosphere*. 75 (2009) 417–434. doi:doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086.
- [91] S. Thiele-Bruhn, Pharmaceutical antibiotic compounds in soils - A review, *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 166 (2003) 145–167. doi:10.1002/jpln.200390023.
- [92] A.E. van den Bogaard, E.E. Stobberingh, Antibiotic Usage in Animals, *Drugs*. 58 (1999) 589–607. doi:10.2165/00003495-199958040-00002.
- [93] E. Turiel, G. Bordin, A.R. Rodríguez, Trace enrichment of (fluoro)quinolone antibiotics in surface waters by solid-phase extraction and their determination by liquid chromatography-ultraviolet detection, *J. Chromatogr. A*. 1008 (2003) 145–155. doi:10.1016/S0021-9673(03)00975-0.
- [94] R.H. Lindberg, U. Olofsson, P. Rendahl, M.I. Johansson, M. Tysklind, B.A. V Andersson, Behavior of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 1042–1048. doi:10.1021/es0516211.
- [95] K.G. Karthikeyan, M.T. Meyer, Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA, *Sci. Total Environ.* 361 (2006) 196–207. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.06.030.
- [96] R.M.P. Leal, L.R.F. Alleoni, V.L. Tornisielo, J.B. Regitano, Sorption of fluoroquinolones and sulfonamides in 13 Brazilian soils, *Chemosphere*. 92 (2013) 979–985. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.03.018.
- [97] R.R. Barros, F.C.O. Kegele, G.R. de Paula, M.A. de Brito, R.S. Duarte, Molecular characterization of the first fluoroquinolone resistant strains of *Streptococcus agalactiae* isolated in Brazil, *Brazilian J. Infect. Dis.* 16 (2012) 476–478. doi:10.1016/j.bjid.2012.05.003.
- [98] R.H. Lindberg, P. Wennberg, M.I. Johansson, M. Tysklind, B.A. V Andersson, Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3421–3429. doi:10.1021/es048143z.
- [99] A. Al-ahmad, Biodegradability of Some Antibiotics , Elimination of the Genotoxicity and Affection of Wastewater Bacteria in a Simple Test genotoxicity and a € ction of wastewater bacteria in a simple, *Chemosphere*. 40 (2015) 701–710. doi:10.1016/S0045-6535(99)00439-7.
- [100] A.L. Batt, S. Kim, D.S. Aga, Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations, *Chemosphere*. 68 (2007) 428–435. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.01.008.
- [101] N. Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland, *Water Res.* 41 (2007) 1001–1012. doi:10.1016/j.watres.2006.12.017.
- [102] M. Clara, N. Kreuzinger, B. Strenn, O. Gans, H. Kroiss, The solids retention time - A suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants, *Water Res.* 39 (2005) 97–106. doi:10.1016/j.watres.2004.08.036.

- [103] T. Kosjek, E. Heath, B. Kompare, Removal of pharmaceutical residues in a pilot wastewater treatment plant, in: *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007: pp. 1379–1387. doi:10.1007/s00216-006-0969-1.
- [104] L. Kovalova, H. Siegrist, H. Singer, A. Wittmer, C.S. McArdell, Hospital Wastewater Treatment by Membrane Bioreactor: Performance and Efficiency for Organic Micropollutant Elimination, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 1536–1545. doi:10.1021/es203495d.
- [105] A. Tauxe-Wuersch, L.F. De Alencastro, D. Grandjean, J. Tarradellas, Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment, *Water Res.* 39 (2005) 1761–1772. doi:10.1016/j.watres.2005.03.003.
- [106] W. Xu, G. Zhang, X. Li, S. Zou, P. Li, Z. Hu, J. Li, Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China, *Water Res.* 41 (2007) 4526–4534. doi:10.1016/j.watres.2007.06.023.
- [107] N. Dorival-García, A. Zafra-Gómez, A. Navalón, J. González-López, E. Hontoria, J.L. Vílchez, Removal and degradation characteristics of quinolone antibiotics in laboratory-scale activated sludge reactors under aerobic, nitrifying and anoxic conditions, *J. Environ. Manage.* 120 (2013) 75–83. doi:10.1016/j.jenvman.2013.02.007.
- [108] B. Berglund, G.A. Khan, S.E.B. Weisner, P.M. Ehde, J. Fick, P.E. Lindgren, Efficient removal of antibiotics in surface-flow constructed wetlands, with no observed impact on antibiotic resistance genes, *Sci. Total Environ.* 476–477 (2014) 29–37. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.128.
- [109] M. Gavrilescu, K. Demnerová, J. Aamand, S. Agathos, F. Fava, Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation, *N. Biotechnol.* 32 (2015) 147–156. doi:10.1016/j.nbt.2014.01.001.
- [110] N. De la Cruz, J. Giménez, S. Esplugas, D. Grandjean, L.F. De Alencastro, C. Pulgarín, Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge, *Water Res.* 46 (2012) 1947–1957. doi:10.1016/j.watres.2012.01.014.
- [111] D.P. Mohapatra, S.K. Brar, R.D. Tyagi, P. Picard, R.Y. Surampalli, Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge—carbamazepine, *Sci. Total Environ.* 470–471 (2014) 58–75. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.09.034.
- [112] A. Urtiaga, P. Fernandez-Castro, P. Gómez, I. Ortiz, Remediation of wastewaters containing tetrahydrofuran. Study of the electrochemical mineralization on BDD electrodes, *Chem. Eng. J.* 239 (2014) 341–350. doi:10.1016/j.cej.2013.11.028.
- [113] A.N. Soon, B.H. Hameed, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination.* 269 (2011) 1–16. doi:10.1016/j.desal.2010.11.002.
- [114] S. Babić, M. Periša, I. Škorić, Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media, *Chemosphere.* 91 (2013) 1635–1642. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.12.072.
- [115] I. Kim, N. Yamashita, H. Tanaka, Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the

- removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 1134–1140. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.020.
- [116] I. Sirés, E. Brillas, Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review, *Environ. Int.* 40 (2012) 212–229. doi:10.1016/j.envint.2011.07.012.
- [117] C. Indermuhle, M.J. Martín de Vidales, C. Sáez, J. Robles, P. Cañizares, J.F. García-Reyes, A. Molina-Díaz, C. Comninellis, M.A. Rodrigo, Degradation of caffeine by conductive diamond electrochemical oxidation, *Chemosphere.* 93 (2013) 1720–1725. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.05.047.
- [118] L. Tong, P. Eichhorn, S. Pérez, Y. Wang, D. Barceló, Photodegradation of azithromycin in various aqueous systems under simulated and natural solar radiation: Kinetics and identification of photoproducts, *Chemosphere.* 83 (2011) 340–348. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.12.025.
- [119] H. Guo, N. Gao, Y. Yang, Y. Zhang, Kinetics and transformation pathways on oxidation of fluoroquinolones with thermally activated persulfate, *Chem. Eng. J.* 292 (2016) 82–91. doi:10.1016/j.cej.2016.01.009.
- [120] S. Murgolo, V. Yargeau, R. Gerbasi, F. Visentin, N. El Habra, G. Ricco, I. Lacchetti, M. Carere, M.L. Curri, G. Mascolo, A new supported TiO₂ film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern, *Chem. Eng. J.* 318 (2017) 103–111. doi:10.1016/j.cej.2016.05.125.
- [121] E. Brillas, I. Sirés, M.A. Oturan, Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6570–6631. doi:10.1021/cr900136g.
- [122] C. Comninellis, A. De Battisti, Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution, *J. Chim. Phys. Physico-Chimie Biol.* 93 (1996) 673–679. doi:10.2307/302397.
- [123] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 217–261. doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.037.
- [124] C. Comninellis, Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion / Combustion of Organic Pollutants, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1857–1862. doi:10.1016/0013-4686(94)85175-1.
- [125] A. Kapałka, G. Fóti, C. Comninellis, The importance of electrode material in environmental electrochemistry. Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 2018–2023. doi:10.1016/j.electacta.2008.06.045.
- [126] C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, I. Sirés, O. Scialdone, Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review, *Chem. Rev.* 115 (2015) 13362–13407. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00361.
- [127] O. Simond, V. Schaller, C. Comninellis, Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 2009–2012. doi:10.1016/S0013-4686(97)85475-8.

- [128] G. Fóti, C. Mousty, V. Reid, C. Comninellis, Characterization of DSA type electrodes prepared by rapid thermal decomposition of the metal precursor, *Electrochim. Acta.* 44 (1998) 813–818. doi:10.1016/S0013-4686(98)00240-0.
- [129] K.T. Jacob, R. Subramanian, Phase Diagram for the System RuO₂-TiO₂ in Air, *J. Phase Equilibria Diffus.* 29 (2008) 136–140. doi:10.1007/s11669-007-9236-1.
- [130] O. De Nora, Anwendung maßbeständiger aktivierter Titan-Anoden bei der Chloralkali-Elektrolyse, *Chemie Ing. Tech.* 42 (1970) 222–226. doi:10.1002/cite.330420417.
- [131] B. Scrosati, J. Lipkowski, P.N. Ross, *Electrochemistry of Novel Materials*, in: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), Vch, VCH, New York, 1993: p. 207.
- [132] C. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer New York, New York, NY, 2010. doi:10.1007/978-0-387-68318-8.
- [133] A. Socha, E. Chrzescijanska, E. Kusmierek, Photoelectrochemical treatment of 1-amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid at electrode covered with TiO/RuO, *Dye. Pigment.* 71 (2006) 10–18. doi:10.1016/j.dyepig.2005.05.012.
- [134] S. Trasatti, Electrocatalysis: understanding the success of DSA®, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2377–2385. doi:10.1016/S0013-4686(00)00338-8.
- [135] G.R.P. Malpass, R.S. Neves, A.J. Motheo, A comparative study of commercial and laboratory-made Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA?? electrodes: “In situ” and “ex situ” surface characterisation and organic oxidation activity, *Electrochim. Acta.* 52 (2006) 936–944. doi:10.1016/j.electacta.2006.06.032.
- [136] J.M. Aquino, R.C. Rocha-Filho, L.A.M. Ruotolo, N. Bocchi, S.R. Biaggio, Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β-PbO₂ and DSA® anodes, *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 138–145. doi:10.1016/j.cej.2014.04.032.
- [137] S. Aquino Neto, A.R. de Andrade, Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 2039–2045. doi:10.1016/j.electacta.2008.07.019.
- [138] B. Borbón, M.T. Oropeza-Guzman, E. Brillas, I. Sirés, Sequential electrochemical treatment of dairy wastewater using aluminum and DSA-type anodes, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014). doi:10.1007/s11356-014-2787-x.
- [139] C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 1324–1340. doi:10.1039/B517632H.
- [140] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios, M.A. Rodrigo, New perspectives for Advanced Oxidation Processes, *J. Environ. Manage.* 195 (2017) 93–99. doi:10.1016/j.jenvman.2017.04.010.
- [141] J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, C.H. Comninellis, Electrochemical oxidation of 3-methylpyridine at a boron-doped diamond electrode: Application to electroorganic synthesis and wastewater treatment, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 346–351. doi:10.1016/S1388-2481(01)00174-6.
- [142] A.R.F. Papi, I. Sirés, A.R. De Andrade, E. Brillas, Application of electrochemical advanced oxidation processes to the mineralization of the herbicide diuron, *Chemosphere.* 109 (2014) 49–55. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.03.006.

- [143] M.H. Sayadi, R.K. Trivedy, R.K. Pathak, Pollution of pharmaceuticals in environment, 2010. doi:10.1098/rstb.2013.0571.
- [144] M. Panizza, G. Cerisola, Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6541–6569. doi:10.1021/cr9001319.
- [145] A.T. Collins, *Synthetic diamond: Emerging CVD science and technology*, Wiley, Chichester, UK, 1995. doi:10.1002/cvde.19950010109.
- [146] E. a Ekimov, E. a Ekimov, V. a Sidorov, V. a Sidorov, E.D. Bauer, E.D. Bauer, N.N. Mel'nik, N.N. Mel'nik, N.J. Curro, N.J. Curro, J.D. Thompson, J.D. Thompson, S.M. Stishov, S.M. Stishov, Superconductivity in diamond., *Nature.* 428 (2004) 542–5. doi:10.1038/nature02449.
- [147] T. Watanabe, T.K. Shimizu, Y. Tateyama, Y. Kim, M. Kawai, Y. Einaga, Giant electric double-layer capacitance of heavily boron-doped diamond electrode, *Diam. Relat. Mater.* 19 (2010) 772–777. doi:10.1016/j.diamond.2010.02.022.
- [148] Y. Einaga, J.S. Foord, G.M. Swain, Diamond electrodes: Diversity and maturity, *MRS Bull.* 39 (2014) 525–532. doi:10.1557/mrs.2014.94.
- [149] E. Brillas, C.A. Martínez-Huitle, *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications*, 2011. doi:10.1002/9781118062364.
- [150] C. Comninellis, I. Duo, P. Michaud, S. Park, Application of Synthetic Boron-Doped Diamond Electrodes in Electrooxidation Processes, in: A. Fujishima, Y. Einaga, T.N. Rao (Eds.), *Diam. Electrochem. Handb.*, Elsevier, Amsterdam, 2008: pp. 449–476.
- [151] M. Panizza, G. Cerisola, Application of diamond electrodes to electrochemical processes, *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 191–199. doi:10.1016/j.electacta.2005.04.023.
- [152] B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.-A. Michaud, M.A. Rodrigo, C. Comninellis, Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) D79. doi:10.1149/1.1553790.
- [153] P. Rychen, L. Pupunat, W. Haenni, E. Santoli, Water treatment applications with BDD electrodes and the DiaCell® concept, *New Diam. Front. Carbon Technol.* 13 (2003) 109–117. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0038672034&partnerID=40&md5=268f3b63061d63e013afd6d0aefedff6>.
- [154] C. Provent, W. Haenni, E. Santoli, P. Rychen, Boron-doped diamond electrodes and microelectrode-arrays for the measurement of sulfate and peroxodisulfate, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 3737–3744. doi:10.1016/j.electacta.2004.02.047.
- [155] W. Haenni, P. Rychen, M. Fryda, C. Comninellis, Chapter 5 Industrial applications of diamond electrodes, in: E.N. Christoph, R. Jürgen (Eds.), *Thin-Film Diam. II*, Elsevier, 2004: pp. 149–196. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0080-8784(04)80017-6.
- [156] Y. Lan, C. Coetsier, C. Causserand, K. Groenen Serrano, On the role of salts for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode, *Electrochim. Acta.* 231 (2017) 309–318. doi:10.1016/j.electacta.2017.01.160.
- [157] R. Jaimes, J. Vazquez-Arenas, I. Gonz??lez, M. Galv??n, Delimiting the boron influence on the adsorptive properties of water and OH radicals on H-terminated Boron

- Doped Diamond catalysts: A Density Functional Theory analysis, *Surf. Sci.* 653 (2016) 27–33. doi:10.1016/j.susc.2016.04.018.
- [158] S. Garcia-Segura, E. Vieira dos Santos, C.A. Martínez-Huitle, Role of sp³/sp² ratio on the electrocatalytic properties of boron-doped diamond electrodes: A mini review, *Electrochem. Commun.* 59 (2015) 52–55. doi:10.1016/j.elecom.2015.07.002.
- [159] D.M. de Araújo, P. Cañizares, C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, Electrochemical conversion/combustion of a model organic pollutant on BDD anode: Role of sp³/sp² ratio, *Electrochem. Commun.* 47 (2014) 37–40. doi:10.1016/j.elecom.2014.07.017.
- [160] F.L. Souza, C. Saéz, M.R.V. Lanza, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, The effect of the sp³/sp² carbon ratio on the electrochemical oxidation of 2,4-D with p-Si BDD anodes, *Electrochim. Acta.* 187 (2016) 119–124. doi:10.1016/j.electacta.2015.11.031.
- [161] A. Medel, E. Bustos, L.M. Apátiga, Y. Meas, Surface Activation of C-sp³ in Boron-Doped Diamond Electrode, *Electrocatalysis.* 4 (2013) 189–195. doi:10.1007/s12678-013-0158-x.
- [162] R. Bogdanowicz, A. Fabiańska, L. Golunski, M. Sobaszek, M. Gnyba, J. Ryl, K. Darowicki, T. Ossowski, S.D. Janssens, K. Haenen, E.M. Siedlecka, Influence of the boron doping level on the electrochemical oxidation of the azo dyes at Si/BDD thin film electrodes, *Diam. Relat. Mater.* 39 (2013) 122–127. doi:10.1016/j.diamond.2013.08.004.
- [163] E. Guinea, F. Centellas, E. Brillas, P. Cañizares, C. Sáez, M.A. Rodrigo, Electrocatalytic properties of diamond in the oxidation of a persistent pollutant, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 645–650. doi:10.1016/j.apcatb.2009.01.028.
- [164] A. Kapałka, G. Fóti, C. Comninellis, Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 7–16. doi:10.1007/s10800-007-9365-6.
- [165] M.T. Fukunaga, J.R. Guimarães, R. Bertazzoli, Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO₂/RuO₂ anode, *Chem. Eng. J.* 136 (2008) 236–241. doi:10.1016/j.cej.2007.04.006.
- [166] A. Kapałka, G. Fóti, C. Comninellis, Basic principles of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment, in: C. Comninellis, G. Chen (Eds.), *Electrochem. Environ.*, Springer New York, 2010: pp. 1–23. doi:10.1007/978-0-387-68318-8_1.
- [167] P. Cañizares, J. García-Gómez, I. Fernández de Marcos, M.A. Rodrigo, J. Lobato, Measurement of Mass-Transfer Coefficients by an Electrochemical Technique, *J. Chem. Educ.* 83 (2006) 1204–1207. doi:10.1021/ed083p1204.
- [168] A. Storck, D. Hutin, Mass transfer and pressure drop performance of turbulence promoters in electrochemical cells, *Electrochim. Acta.* 26 (1981) 127–137. doi:10.1016/0013-4686(81)80014-X.
- [169] F. Schwager, P.M. Robertson, N. Ibl, Use of Eddy Promoters for the Enhancement of Mass Transport in Electrolytic Cells., *Electrochim. Acta.* 25 (1980) 1655–1665. doi:10.1016/0013-4686(80)80019-3.
- [170] A.A. Wragg, A.A. Leontaritis, Local mass transfer and current distribution in baffled and unbaffled parallel plate electrochemical reactors, *Chem. Eng. J.* 66 (1997) 1–10.

doi:10.1016/S1385-8947(96)03148-8.

- [171] J.-F. Zhi, H.-B. Wang, T. Nakashima, T.N. Rao, A. Fujishima, Electrochemical Incineration of Organic Pollutants on Boron-Doped Diamond Electrode. Evidence for Direct Electrochemical Oxidation Pathway, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 13389–13395. doi:10.1021/jp030279g.
- [172] K.-J.J. Huang, X. Liu, W.-Z.Z. Xie, H.-X.X. Yuan, Electrochemical behavior and voltammetric determination of norfloxacin at glassy carbon electrode modified with multi walled carbon nanotubes/Nafion, *Colloids Surf. B. Biointerfaces.* 64 (2008) 269–274. doi:10.1016/j.colsurfb.2008.02.003.
- [173] L. Wang, J. Fu, Q. Qiao, Y. Zhao, Kinetic modeling of electrochemical degradation of phenol in a three-dimension electrode process, *J Hazard Mater.* 144 (2007) 118–125. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.091.
- [174] M.H. Priya, G. Madras, Kinetics of photocatalytic degradation of phenols with multiple substituent groups, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 179 (2006) 256–262. doi:10.1016/j.jphotochem.2005.08.022.
- [175] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study, *Catal. Commun.* 9 (2008) 82–84. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2007.05.019.
- [176] E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, in: E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton (Eds.), *Am. Public Heal. Assoc., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation*, 2017: p. 1504. https://en.wikipedia.org/wiki/Total_suspended_solids.
- [177] M. García-Galbadón, V. Pérez-Herranz, J. García-Antón, J.L. Guiñón, Electrochemical recovery of tin from the activating solutions of the electroless plating of polymers Galvanostatic operation, *Sep. Purif. Technol.* 51 (2006) 143–149. doi:10.1016/j.seppur.2005.12.028.
- [178] H.B. Martin, A. Argoitia, U. Landau, A.B. Anderson, J.C. Angus, Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron- Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) L133–L136. doi:10.1149/1.1836901.
- [179] J.A. Bennett, J. Wang, Y. Show, G.M. Swain, Effect of sp²-Bonded Nondiamond Carbon Impurity on the Response of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) E306. doi:10.1149/1.1780111.
- [180] K. Miyata, K. Kumagai, K. Nishimura, K. Kobashi, Morphology of heavily B-doped diamond films, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 2845–2857. doi:10.1557/JMR.1993.2845.
- [181] E. Brillas, C.A. Martínez-Huitle, *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011. doi:10.1002/9781118062364.
- [182] D. Galizzioli, F. Tantardini, S. Trasatti, Ruthenium dioxide: a new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes, *J. Appl. Electrochem.* 4 (1974) 57–67. doi:10.1007/BF00615906.
- [183] R. Pelegrini, P. Peralta-Zamora, A.R. De Andrade, J. Reyes, N. Durán, Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes, *Appl. Catal. B*

- Environ. 22 (1999) 83–90. doi:10.1016/S0926-3373(99)00037-5.
- [184] T. Watanabe, Y. Honda, K. Kanda, Y. Einaga, Tailored design of boron-doped diamond electrodes for various electrochemical applications with boron-doping level and sp²-bonded carbon impurities, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 211 (2014) 2709–2717. doi:10.1002/pssa.201431455.
- [185] K. Serrano, P.A. Michaud, C. Comninellis, A. Savall, Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes, *Electrochim. Acta.* 48 (2002) 431–436. doi:10.1016/S0013-4686(02)00688-6.
- [186] F. Sopaj, M.A. Rodrigo, N. Oturan, F.I. Podvorica, J. Pinson, M.A. Oturan, Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin, *Chem. Eng. J.* 262 (2015) 286–294. doi:10.1016/j.cej.2014.09.100.
- [187] D.A.C. Coledam, J.M. Aquino, B.F. Silva, A.J. Silva, R.C. Rocha-Filho, Electrochemical mineralization of norfloxacin using distinct boron-doped diamond anodes in a filter-press reactor, with investigations of toxicity and oxidation by-products, *Electrochim. Acta.* 213 (2016) 856–864. doi:10.1016/j.electacta.2016.08.003.
- [188] B. Boye, E. Brillas, B. Marselli, P.-A. Michaud, C. Comninellis, G. Farnia, G. Sandonà, Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 2872–2880. doi:10.1016/j.electacta.2005.08.019.
- [189] F.L. Souza, J.M. Aquino, D.W. Miwa, M.A. Rodrigo, A.J. Motheo, Photo-assisted electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on DSA® electrode, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 811–818. doi:10.1016/j.jece.2014.02.003.
- [190] J. Chen, Y. Xia, Q. Dai, Electrochemical degradation of chloramphenicol with a novel Al doped PbO₂ electrode: Performance, kinetics and degradation mechanism, *Electrochim. Acta.* 165 (2015) 277–287. doi:10.1016/j.electacta.2015.02.029.
- [191] I. Sirés, E. Brillas, M.A. Oturan, M.A. Rodrigo, M. Panizza, Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 8336–8367. doi:10.1007/s11356-014-2783-1.
- [192] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, A. Özcan, M.A. Oturan, Electrochemical treatment of the antibiotic sulfachloropyridazine: Kinetics, reaction pathways, and toxicity evolution, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 4074–4082. doi:10.1021/es204621q.
- [193] P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C. Sáez, Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes, *Water Res.* 39 (2005) 2687–2703. doi:10.1016/j.watres.2005.04.042.
- [194] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, C. Comninellis, Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 206–214. doi:10.1016/S0022-0728(01)00398-9.
- [195] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, C.H. Comninellis, Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 336–339. doi:10.1016/S1388-2481(01)00166-7.
- [196] A.N. Subba Rao, V.T. Venkatarangaiah, Metal oxide-coated anodes in wastewater

- treatment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 3197–3217. doi:10.1007/s11356-013-2313-6.
- [197] S. Hussain, J.R. Steter, S. Gul, A.J. Motheo, Photo-assisted electrochemical degradation of sulfamethoxazole using a Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anode: Mechanistic and kinetic features of the process, *J. Environ. Manage.* 201 (2017) 153–162. doi:10.1016/j.jenvman.2017.06.043.
- [198] J.M. Aquino, K.N. Parra, D.W. Miwa, A.J. Motheo, Removal of phthalic acid from aqueous solution using a photo-assisted electrochemical method, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 429–435. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.01.009.
- [199] C. Zhong, K. Wei, W. Han, L. Wang, X. Sun, J. Li, Electrochemical degradation of tricyclazole in aqueous solution using Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ anode, *J. Electroanal. Chem.* 705 (2013) 68–74. doi:10.1016/j.jelechem.2013.07.027.
- [200] H. Lin, J. Niu, S. Ding, L. Zhang, Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ and Ti/SnO₂-Sb/MnO₂ anodes, *Water Res.* 46 (2012) 2281–2289. doi:10.1016/j.watres.2012.01.053.
- [201] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul, S. Daniele, M.D. De Faveri, Electrochemical Oxidation of Dyeing Baths Bearing Disperse Dyes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3241–3248. doi:10.1021/ie9908480.
- [202] S. Fierro, K. Abe, C. Christos, Y. Einaga, Influence of Doping Level on the Electrochemical Oxidation of Formic Acid on Boron Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) F183–F189. doi:10.1149/2.050112jes.
- [203] F.L. Migliorini, N.A. Braga, S.A. Alves, M.R. V Lanza, M.R. Baldan, N.G. Ferreira, Anodic oxidation of wastewater containing the Reactive Orange 16 Dye using heavily boron-doped diamond electrodes, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1683–1689. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.07.007.
- [204] P. Cañizares, C. Sáez, A. Sánchez-Carretero, M.A. Rodrigo, Influence of the characteristics of p-Si BDD anodes on the efficiency of peroxodiphosphate electrosynthesis process, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 602–606. doi:10.1016/j.elecom.2008.01.038.
- [205] S. Velazquez-Peña, C. Sáez, P. Cañizares, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, C. Barrera-Díaz, M.A. Rodrigo, Production of oxidants via electrolysis of carbonate solutions with conductive-diamond anodes, *Chem. Eng. J.* 230 (2013) 272–278. doi:10.1016/j.cej.2013.06.078.
- [206] P. Cañizares, C. Sáez, F. Martínez, M.A. Rodrigo, The Role of the Characteristics of p-Si BDD Anodes on the Efficiency of Wastewater Electro-oxidation Processes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11 (2008) E15. doi:10.1149/1.2916436.
- [207] J.M. Aquino, R.C. Rocha-Filho, C. Sáez, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, High efficiencies in the electrochemical oxidation of an anthraquinonic dye with conductive-diamond anodes, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 8442–8450. doi:10.1007/s11356-014-2784-0.
- [208] R. Dagherir, P. Drogui, J. Tshibangu, Efficient treatment of domestic wastewater by electrochemical oxidation process using bored doped diamond anode, *Sep. Purif. Technol.* 131 (2014) 79–83. doi:10.1016/j.seppur.2014.04.048.

- [209] J.L.A. de Queiroz, A.R.L. da Silva, D.C. de Moura, D.R. da Silva, C.A. Martínez-Huitle, Electrochemical study of carboxylic acids with Nb-supported boron doped diamond anode. Part 1: Potentiodynamic measurements and bulk oxidations, *J. Electroanal. Chem.* 794 (2017) 204–211. doi:10.1016/j.jelechem.2017.04.006.
- [210] E. Brillas, S. Garcia-Segura, M. Skoumal, C. Arias, Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes, *Chemosphere.* 79 (2010). doi:10.1016/j.chemosphere.2010.03.004.
- [211] E. Brillas, I. Sirés, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, R.M. Rodríguez, J.A. Garrido, Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode, *Chemosphere.* 58 (2005) 399–406. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.09.028.
- [212] A.M. Sales Solano, C.K. Costa de Araújo, J. Vieira de Melo, J.M. Peralta-Hernandez, D. Ribeiro da Silva, C.A. Martínez-Huitle, Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond electrode: Viability and disadvantages of this electrochemical technology, *Appl. Catal. B Environ.* 130–131 (2013) 112–120. doi:10.1016/j.apcatb.2012.10.023.
- [213] B. Gargouri, O.D. Gargouri, B. Gargouri, S.K. Trabelsi, R. Abdelhedi, M. Bouaziz, Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using lead dioxide and boron-doped diamond electrodes, *Chemosphere.* 117 (2014) 309–315. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.067.
- [214] N. Borràs, R. Oliver, C. Arias, E. Brillas, Degradation of Atrazine by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using a Boron-Doped Diamond Anode, *J. Phys. Chem. A.* 114 (2010) 6613–6621. doi:10.1021/jp1035647.
- [215] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 11–41. doi:10.1016/j.seppur.2003.10.006.
- [216] F.C. Moreira, J. Soler, M.F. Alpendurada, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Tertiary treatment of a municipal wastewater toward pharmaceuticals removal by chemical and electrochemical advanced oxidation processes, *Water Res.* 105 (2016) 251–263. doi:10.1016/j.watres.2016.08.036.
- [217] E. Tsantaki, T. Velegraki, A. Katsaounis, D. Mantzavinos, Anodic oxidation of textile dyehouse effluents on boron-doped diamond electrode, *J. Hazard. Mater.* 207–208 (2012) 91–96. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.107.
- [218] M. Panizza, A. Kapalka, C. Comninellis, Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 2289–2295. doi:10.1016/j.electacta.2007.09.044.
- [219] L. Pinhedo, R. Pelegrini, R. Bertazzoli, A.J. Motheo, Photoelectrochemical degradation of humic acid on a (TiO₂)_{0.7}(RuO₂)_{0.3} dimensionally stable anode, *Appl. Catal. B Environ.* 57 (2005) 75–81. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.10.006.
- [220] R. Pelegrini, J. Reyes, N. Durán, P.P. Zamora, A.R. De Andrade, Photoelectrochemical degradation of lignin, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 953–958. doi:10.1023/A:1004007730721.