

JULIANA CERQUEIRA DE PAIVA

**MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE
FÁRMACOS EM ÁGUA USANDO ANODOS DE DIAMANTE DOPADO COM
BORO EMPREGANDO ESPECTROSCOPIA UV/VIS E RESOLUÇÃO DE
CURVA MULTIVARIADA**

**Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.**

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2012**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

P149m
2012

Paiva, Juliana Cerqueira de, 1986-

Monitoramento da degradação eletroquímica de fármacos em água usando anodos de diamante dopado com boro empregando espectroscopia UV/Vis e resolução de curva multivariada / Juliana Cerqueira de Paiva. – Viçosa, MG, 2012.

xvii, 134f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Reinaldo Francisco Teófilo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Eletrólise. 2. Filmes finos de diamantes.
3. Medicamentos. 4. Análise espectral. 5. Eletroquímica.
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 630.2434

JULIANA CERQUEIRA DE PAIVA

**MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE
FÁRMACOS EM ÁGUA USANDO ANODOS DE DIAMANTE DOPADO COM
BORO EMPREGANDO ESPECTROSCOPIA UV/VIS E RESOLUÇÃO DE
CURVA MULTIVARIADA**

**Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.**

APROVADA: 16 de Julho de 2012

**Prof. Efraim Lázaro Reis
(Coorientador)**

**Prof. Reinaldo Francisco Teófilo
(Orientador)**

Prof^ª. Gilmare Antônia da Silva

Prof. Antônio Augusto Neves

*Aos meus pais Emilsen Honório
de Cerqueira Paiva e Pedro Cezar
de Paiva*

“Uma jornada de mil milhas começa com um único passo.”

(Lao Zi)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me agraciado com o dom da vida, abençoando-me com saúde, fé, perseverança, com minha família e amigos. Por abrir uma janela e por reacender uma luz interior.

Aos meus pais, Emilsen e Pedro Cezar, por serem meu esteio. Pelo carinho, ensinamentos, compreensão e apoio incondicionais.

Às minhas irmãs, Janaina, Janine e Júlia, pelo carinho, amizade, companheirismo, e pela incrível convivência.

Ao Jessé, pelo companheirismo, carinho, apoio e paciência. Por estar ao meu lado nos momentos bons e também nos mais difíceis, fortalecendo minha perseverança e incentivando-me a ir mais além.

Aos meus amigos e familiares pela presença, pela convivência em todas as etapas da minha caminhada.

Ao Prof. Reinaldo F. Teófilo, pelos ensinamentos, orientação, oportunidades, apoio e amizade.

Aos amigos do LINQ (Laboratório de Instrumentação e Quimiometria) pela convivência e momentos de descontração, em especial ao Ulisses e Guilherme pelo auxílio.

Aos colaboradores da Unicamp, em especial ao Hudson pelo auxílio no trabalho com os eletrodos de diamante.

Aos colaboradores do LESA (Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental), pelo auxílio com as análises de TOC e pela convivência e amizade.

Aos Professores Efraim L. Reis e César Reis pela coorientação, sugestões e disponibilidade.

Aos Professores Gilmar A. da Silva e Antônio A. Neves, pela disponibilidade e dedicação.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pelo apoio, ensinamentos e pela oportunidade de realizar este curso e este trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo aporte financeiro, permitindo a dedicação à pesquisa.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

JULIANA CERQUEIRA DE PAIVA, filha de Emilsen Honório de Cerqueira Paiva e Pedro Cezar de Paiva, nasceu na cidade do Rio de Janeiro, estado do Rio de Janeiro, em 30 de setembro de 1986.

Iniciou o curso de química em março de 2005 pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, MG, diplomando-se bacharel e licenciada em química em janeiro de 2010. No mesmo ano, no mês de março, iniciou o curso de pós-graduação em agroquímica, com área de concentração em química analítica, em nível de mestrado, na mesma instituição, submetendo-se à defesa de dissertação em 16 de julho de 2012.

LISTA DE SÍMBOLOS

Abreviaturas	Termos em português	Termos em inglês
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos	United States Environmental Protection Agency
ALS	Quadrados Mínimos Alternantes	Alternating Least Squares
AOP	Processos Oxidativos Avançados	Advanced Oxidation Processes
BDD	Diamante Dopado com Boro	Boron-Doped Diamond
CB	Banda de Condução	Conduction Band
CCD	Dispositivos de Acoplamento de Carga	Charge-Coupled Device
CID	Dispositivos de Injeção de Carga	Charge-Injection Device
CLO	Hidrocloro de Clortetraciclina	Chlortetracycline Hydrochloride
COD	Demanda Química de Oxigênio	Chemical Oxygen Demand
CTD	Dispositivos de Transferência de Carga	Charge Transfer Devices
CVD	Deposição de Vapor Químico	Chemical Vapor Deposition
DC	Corrente Contínua	Direct Current
DIC	Diclofenaco de Sódio	Diclofenac Sodium Salt
EFA	Análise dos Fatores Evoluintes	Evolving Factor Analysis
EOTR	Reação Eletroquímica de Transferência de Oxigênio	Electrochemical Oxygen Transference Reaction
GC/MS	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas	Gas Chromatography with Mass Spectrometry Detection
HFCVD	Deposição de Vapor Químico com Filamento Quente	Hot Filament Chemical Vapor Deposition
HPHT	Alta Pressão/Alta Temperatura	High Pressure/High Temperature
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	High-performance liquid chromatography
IC	Carbono Inorgânico	Inorganic Carbon
LC-MS	Cromatografia Líquida com Detecção por Espectrometria de Massas	Liquid Chromatography with Mass Spectrometry Detection
LC-MS/MS	Cromatografia Líquida com Detecção por Espectrometria de Massas Hifenada à Espectrometria de Massas	Liquid Chromatography with Mass Spectrometry Detection
MBR	Biorreatores com Membranas	Membrane Biorreactors
MCR-ALS	Resolução de Curvas Multivariadas - Quadrados Mínimos Alternantes	Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares
OC	Carbono Orgânico	Organic Carbon
OXI	Hidrocloro de Oxitetraciclina	Oxytetracycline Hydrochloride
PCA	Análise das Componentes Principais	Principal Components Analysis
PDA	Arranjo Linear de Fotodiodos	Photodiode Array
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura	Scanning Electronic Microscopy
SMMA	Análise de Misturas por Auto-Modelagem	Self-Modeling Mixtures Analysis
SPE	Extração em Fase Sólida	Solid Phase Extraction
SPME	Microextração em Fase Sólida	Solid Phase Microextraction
STP	Estações de Tratamento de Esgoto	Sewage Treatment Plants
SVD	Decomposição de Valores Singulares	Singular Value Decomposition
TOC	Carbono Orgânico Total	Total Organic Carbon
VB	Banda de Valência	Valence Band
WHO	Organização Mundial da Saúde	World Health Organization

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1	7
Figura 1.1. Um arranjo CCD: (a) Arranjo de 512×320 <i>pixels</i> ; e (b) Esquema mostrando quatro dos detectores individuais.	35
Figura 1.2. Espectrógrafo típico que usa o CCD como transdutor de fótons. (1) Conector da fibra óptica; (2) Fenda de entrada; (3) Filtro de bloqueio; (4) Espelho colimador; (5) Grade de difração (fixa); (6) Espelho focalizador; (7) Lentes do detector; e (8) Transdutor: arranjo linear de CCD. FONTE: Ocean Optics [183].	36
Figura 1.3. Esquema de montagem do sistema que utiliza um espectrógrafo multicanal compacto. FONTE: Ocean Optics [183].	37
Figura 1.4. Informações obtidas a partir da análise de EFA. Gráficos combinados da EFA direta (linhas sólidas) e EFA reversa (linhas tracejadas). As linhas grossas com estilos diferentes são os perfis de concentração de derivados.....	42
Capítulo 2	63
Figura 2.1. Esquema de um reator HFCVD para crescimento de filmes de diamante dopados com boro sobre fios de tungstênio.	65
Figura 2.2. Fórmulas estruturais dos fármacos: (A) Clorotetraciclina; (B) Oxitetraciclina; e (C) Diclofenaco.....	67
Figura 2.3. Esquema de montagem do sistema de eletrodegradação: (1) Cuba de eletrodegradação contendo a solução de fármaco sob agitação magnética; (2) Anodo BDD e catodo de aço inox; (3) Fios conectores condutores de eletricidade; (4) Fonte de tensão DC; (5) Mangueiras de silicone que conduzem a solução circulante; (6) Bomba peristáltica; (7) Fonte de radiação UV/Vis; (8) Cabo de fibra óptica; (9) Cubeta para leitura espectral sob fluxo contínuo; (10) Espectrógrafo; (11) Cabo USB; (12) <i>Netbook</i> ; e (13) Conexão de internet <i>wireless</i>	69
Figura 2.4. Fotografia do sistema de eletrodegradação em funcionamento.....	71
Figura 2.5. Imagem SEM da micromorfologia típica de filme de diamante depositado em tarugos de (A) silício e (B) nióbio.	75
Figura 2.6. Espectros Raman típicos de filmes de diamante depositados em tarugos de (A) silício e (B) nióbio.....	75
Figura 2.7. (A) Porcentagem de remoção de COD por carga específica; (B) Porcentagem de remoção de TOC por carga específica; e (C) Norma da absorbância por tempo em horas, correspondentes à degradação da solução de mistura de fármacos OXI, DIC e CLO a $560,00 \text{ mg L}^{-1}$ durante 10 h aplicando anodo Si/BDD.	77
Figura 2.8. Espectros de absorbância obtidos a partir das amostras retiradas durante a eletrodegradação da solução de mistura dos fármacos OXI, DIC e CLO. (A)	

Espectros em duas dimensões; e (B) Espectros incluindo a dimensão carga elétrica (Q).	79
Figura 2.9. Resultados da EFA usando a matriz D_{1au} de dados da degradação da mistura de fármacos. (A) EFA direta; e (B) EFA reversa.	80
Figura 2.10. Resultados da EFA direta (—) e reversa (- - -) apresentados em um único gráfico.	80
Figura 2.11. Resultados da resolução MCR-ALS. (A) Comparação entre os espectros padrões puros e seus correspondentes resolvidos; (B) Espectros dos cinco componentes recuperados; e (C) Perfis de concentrações dos componentes.	83
Figura 2.12. Espectros de absorvância da eletrodegradação da solução de DIC no anodo Nb/BDD, obtidos continuamente. (A) Espectros em duas dimensões; e (B) Espectros incluindo a dimensão tempo.	86
Figura 2.13. Norma da absorvância por tempo em horas, correspondente à degradação da solução de DIC a $100,00 \text{ mg L}^{-1}$ durante 4 h aplicando anodo Nb/BDD.	86
Figura 2.14. Resultados da EFA usando a matriz D_2 de dados da degradação da solução de DIC. (A) EFA direta; e (B) EFA reversa.	88
Figura 2.15. Resultados da EFA usando a matriz D_2 de dados da degradação da solução de DIC. EFA direta (—) e EFA reversa (- - -) num mesmo gráfico.	88
Figura 2.16. (A) Espectro puro (—) e espectro do Componente 3 estimado pelo MCR-ALS (· · ·); (B) Perfis espectrais estimados pelo MCR-ALS; e (C) Perfis de concentração estimados pelo MCR-ALS.	90
Capítulo 3	102
Figura 3.1. Imagem SEM da micromorfologia típica de filme de diamante depositado sobre substratos de nióbio.	108
Figura 3.2. Espectros de absorvância da eletrodegradação da solução de DIC a $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ por anodo Nb/BDD placa dupla, obtidos em tempo real.	109
Figura 3.3. (A) Porcentagem de remoção de COD por carga específica; (B) Porcentagem de remoção de TOC por carga específica; e (C) Norma da absorvância por tempo em horas, correspondentes à degradação da solução de DIC $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ durante 5 h por anodo Nb/BDD placa dupla.	109
Figura 3.4. Resultados da EFA usando a matriz D_{DIC} de dados da degradação da Solução DIC. (A) EFA direta; e (B) EFA reversa.	110
Figura 3.5. Resultados da EFA usando a matriz D_{DIC} de dados da degradação da Solução DIC. EFA direta (—) e EFA reversa (- - -) num mesmo gráfico.	110
Figura 3.6. (A) Espectro puro de DIC (—) e espectro do Componente 1 estimado pelo MCR-ALS (- - -); (B) Perfis espectrais estimados pelo MCR-ALS; e (C) Perfis de concentração estimados pelo MCR-ALS.	112

Figura 3.7. Espectros de absorvância da eletrodegradação de CLO a 50,00 mg L ⁻¹ por anodo Nb/BDD placa de uma face, obtidos continuamente.....	114
Figura 3.8. Norma da absorvância por tempo em horas, correspondente à degradação DegCLO a 50,00 mg L ⁻¹ durante 10 h por anodo Nb/BDD placa de uma face.....	115
Figura 3.9. Resultados da EFA usando a matriz D_{CLO} de dados da degradação da Solução CLO. (A) EFA direta; e (B) EFA reversa.....	115
Figura 3.10. Resultados da EFA usando a matriz D_{CLO} de dados da degradação da Solução CLO. EFA direta (—) e EFA reversa (---) num mesmo gráfico.....	115
Figura 3.11. (A) Espectro puro de CLO (—) e espectro do componente 2 estimado pelo MCR-ALS (---); (B) Perfis espectrais estimados pelo MCR-ALS; e (C) Perfis de concentração estimados pelo MCR-ALS.	118
Figura 3.12. Espectros de absorvância da eletrodegradação da solução de OXI a 50,00 mg L ⁻¹ por anodo Nb/BDD placa de uma face, obtidos em tempo real.	120
Figura 3.13. (A) Porcentagem de remoção de TOC por carga específica; e (B) Norma da absorvância por tempo em horas, correspondentes à degradação da solução de OXI a 50,00 mg L ⁻¹ durante 5 h por anodo Nb/BDD placa de uma face.	120
Figura 3.14. Resultados da EFA usando a matriz D_{OXI} de dados da degradação da Solução OXI. (A) EFA direta; e (B) EFA reversa.	121
Figura 3.15. Resultados da EFA usando a matriz D_{OXI} de dados da degradação da Solução OXI. EFA direta (—) e EFA reversa (---) num mesmo gráfico.	121
Figura 3.16. (A) Espectro puro de OXI (—) e espectro do componente 2 estimado pelo MCR-ALS (---); (B) Perfis espectrais estimados pelo MCR-ALS; e (C) Perfis de concentração estimados pelo MCR-ALS.	123
Figura 3.17. Espectros de absorvância da eletrodegradação DegMIX de mistura dos fármacos OXI, DIC e CLO a 150,00 mg L ⁻¹ por anodo Nb/BDD placa de uma face, obtidos continuamente.....	125
Figura 3.18. Norma da absorvância por tempo em horas, correspondente à degradação DegMIX de mistura de fármacos a 150,00 mg L ⁻¹ durante 5 h por anodo Nb/BDD placa de uma face.	126
Figura 3.19. Resultados da EFA usando a matriz D_{MIXau} de dados da degradação da mistura de fármacos OXI, DIC e CLO. (A) EFA direta; e (B) EFA reversa.	126
Figura 3.20. Resultados da EFA usando a matriz D_{MIX} de dados da degradação da Solução MIX. EFA direta (—) e EFA reversa (---) num mesmo gráfico.....	126
Figura 3.21. Resultados da resolução MCR-ALS. (A) Comparação entre os espectros padrões puros e seus correspondentes resolvidos por MCR-ALS; (B) Espectros dos cinco componentes recuperados pelo MCR-ALS; e (C) Perfis de concentração dos componentes.	129

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1	7
Tabela 1.1. Potenciais padrão de redução de várias substâncias.....	17
Tabela 1.2. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.....	17
Capítulo 2	63
Tabela 2.1. Teores de COD em $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e TOC em mg C L^{-1} e suas respectivas porcentagens de remoção para as cargas específicas em cada tempo de degradação. 77	
Tabela 2.2. Valores de erro calculados para a comparação entre os perfis espectrais dos componentes 1 a 5 resolvidos a partir da matriz \mathbf{D}_{1au} e os espectros padrões puros dos compostos OXI, DIC e CLO.....	82
Capítulo 3	102
Tabela 3.1. Informações sobre o tempo de degradação, o tempo de monitoramento, a matriz de dados e suas dimensões para cada conjunto de dados correspondentes às degradações das soluções de fármacos.....	107
Tabela 3.2. Teores de COD em $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e TOC em mg C L^{-1} e suas respectivas porcentagens de remoção para as cargas específicas em cada tempo de degradação.	110
Tabela 3.3. Teores de TOC em mg C L^{-1} e suas porcentagens de remoção para as cargas específicas em cada tempo de degradação.	120
Tabela 3.4. Valores de erro calculados para a comparação entre os perfis espectrais dos componentes 1 a 5 resolvidos a partir da matriz \mathbf{D}_{MIXau} e os espectros padrões puros dos compostos OXI, DIC e CLO.....	128

LISTA DE EQUAÇÕES

Capítulo 1	7
Equação 1.1. $R_{ads} \rightarrow P_{ads} + ze^-$	24
Equação 1.2. $C_6H_5OH(aq) + 11H_2O(l) \rightarrow 6CO_2(g) + 28H^+(aq) + 28e^-$	24
Equação 1.3. $28H^+(aq) + 28e^- \rightarrow 14H_2(g)$	24
Equação 1.4. $S[] + H_2O \rightarrow S[HO^\bullet] + H^+ + e^-$	25
Equação 1.5. $S[HO^\bullet] + R \rightarrow S[] + RO + H^+ + e^-$	25
Equação 1.6. $S[HO^\bullet] + H_2O \rightarrow S[] + O_2 + 3H^+ + 3e^-$	25
Equação 1.7. $MO_x + H_2O \rightarrow MO_x(HO^\bullet) + H^+ + e^-$	26
Equação 1.8. $MO_x(HO^\bullet) \rightarrow MO_{x+1} + H^+ + e^-$	26
Equação 1.9. $MO_{x+1} + R \rightarrow MO_x + RO$	26
Equação 1.10. $MO_x(HO^\bullet) + R \rightarrow MO_x + CO_2 + H_2O + H^+ + e^-$	26
Equação 1.11. $BDD + H_2O \rightarrow BDD(HO^\bullet) + H^+ + e^-$	27
Equação 1.12. $BDD(HO^\bullet) + R \rightarrow BDD + CO_2 + H_2O$	27
Equação 1.13. $Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	29
Equação 1.14.	
$10C_xH_yO_z + nCr_2O_7^{2-} + 4nH^+ \xrightarrow{Ag^+, calor} 10xCO_2 + 2nCr^{3+} + (2n+5y)H_2O$	29
Equação 1.15. $\varepsilon = 8,7 \times 10^{19} \text{ P} \cdot \text{A}$	31
Equação 1.16. $M + hv \rightarrow M^*$	32
Equação 1.17. $M^* \rightarrow M + calor$	32
Equação 1.18. $D = CS^T + E$	44
Equação 1.19. $C = (DS)(S^T S)^{-1}$	44
Equação 1.20. $S = (D^T C)(C^T C)^{-1}$	45
Equação 1.21. $E = D - CS^T$	45
Equação 1.22. $SSR = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^c e_{ij}^2$	45
Capítulo 2	63
Equação 2.1. $Q = i \times tV$	70
Equação 2.2. $\ \text{Absorbância}\ = \sqrt{x^T x}$	76

Equação 2.3. Falta de ajuste (%) = $100 \sqrt{\frac{\sum_{ij} e_{ij}^2}{\sum_{ij} d_{ij}^2}}$	81
Equação 2.4. $R^2 = \frac{\sum_{ij} d_{ij}^2 - \sum_{ij} e_{ij}^2}{\sum_{ij} d_{ij}^2}$	81
Equação 2.5. $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{ij} e_{ij}^2}{n_{linhas} \cdot n_{colunas}}}$	81
Capítulo 3	102

RESUMO

PAIVA, Juliana Cerqueira de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2012. **Monitoramento da degradação eletroquímica de fármacos em água usando anodos de diamante dopado com boro empregando espectroscopia UV/Vis e resolução de curva multivariada.** Orientador: Reinaldo Francisco Teófilo. Coorientadores: César Reis e Efraim Lázaro Reis.

Degradações eletroquímicas dos fármacos diclofenaco de sódio, hidrocloreto de oxitetraciclina e hidrocloreto de clorotetraciclina empregando anodos de diamante dopado com boro (BDD) foram realizadas neste trabalho. Os filmes de diamante foram depositados sobre cilindros de nióbio e silício e placas de nióbio usando a deposição por vapor químico (CVD). As caracterizações foram realizadas usando microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia Raman. Para ambos os substratos, os resultados indicaram filmes de diamante policristalinos aderentes, sem rachaduras ou delaminações. As eletrólises dos fármacos foram monitoradas por amostragem discreta através das análises de carbono orgânico total (TOC) e demanda química de oxigênio (COD) e continuamente através de espectroscopia na região ultravioleta-visível (UV/Vis). Metodologias quimiométricas, tais como a análise dos fatores evoluíntes (EFA), SIMPLISMA (*simple-to-use interactive self-modeling mixture analysis*) e resolução de curva multivariada com quadrados mínimos alternados (MCR-ALS), foram aplicadas aos dados espectroscópicos para acompanhar a cinética de degradação dos componentes originais e seus subprodutos. Os fármacos foram degradados individualmente e em misturas ternárias. Em todos os experimentos realizados houve remoção satisfatória de COD, TOC e a diminuição da absorvância. Diferenças significativas não foram observadas em relação aos formatos dos substratos sobre a eficiência das eletrodegradações. A metodologia analítica empregando espectros UV/Vis e o método MCR-ALS mostrou-se bastante promissora uma vez que foi possível resolver os perfis espectrais puros de todos os componentes originais, além dos perfis de concentração. Apesar das resoluções obtidas, o estudo não é conclusivo quanto aos subprodutos gerados, uma vez que uma deficiência de posto foi observada. Entretanto, a metodologia apresentada para monitoramento contínuo de degradação de espécies químicas que absorvem na região UV/Vis mostrou-se simples, razoavelmente seletiva e eficiente para tal finalidade.

ABSTRACT

PAIVA, Juliana Cerqueira de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2012. **Monitoring of electrochemical degradation of pharmaceuticals in water using boron-doped diamond anodes employing UV/Vis spectroscopy and multivariate curve resolution.** Adviser: Reinaldo Francisco Teófilo. Co-Advisers: César Reis and Efraim Lázaro Reis.

Electrochemical degradation of the pharmaceuticals diclofenac sodium, oxytetracycline hydrochloride and chlortetracycline hydrochloride using boron-doped diamond (BDD) anodes were performed in this work. The diamond films were deposited on silicon and niobium cylinders and niobium plates using the chemical vapor deposition (CVD). Characterizations were carried out using scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. For both substrates, the results indicated polycrystalline diamond and adherent films, without cracks or delamination. Pharmaceuticals were monitored during electrolysis by discrete sampling by analysis of total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD) and continuously by ultraviolet-visible (UV/Vis) spectroscopy. Chemometric methods such as evolving factor analysis (EFA), SIMPLISMA (simple-to-use interactive self-modeling mixture analysis) and multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS) were applied to spectroscopic data to monitoring the degradation kinetics of the original components and their byproducts. Pharmaceuticals were degraded individually and in ternary mixtures. All experiments performed had satisfactory removal of COD, TOC and decrease in absorbance. Significant differences were not observed in respect to substrate shapes on electrodegradation efficiency. The spectra UV/Vis analytical methodology coupled with MCR-ALS method presented to be very promising since it is possible to solve the pure spectra profiles of all the original components in addition to the concentration profiles. Although the resolution obtained, the study was inconclusive in respect to byproducts generated, since a rank deficiency was observed. However, the methodology used for continuous monitoring of the degradation of chemical species that absorb in the UV/Vis range proved to be simple, efficient and reasonably selective for this purpose.

SUMÁRIO

Introdução	1
Objetivos Específicos	3
Referências Bibliográficas.....	3
Capítulo 1	7
1. Fármacos	7
1.1. Situação do saneamento no Brasil.....	9
1.2. Antibióticos	11
1.3. Anti-inflamatórios.....	12
1.4. Presença e remoção de fármacos nas águas	12
2. Metodologias para Remoção de Compostos Persistentes em Águas	14
2.1. Biorreatores com membranas.....	14
2.2. Adsorção em carvão ativado	15
2.3. Processos oxidativos avançados	16
2.4. Processos oxidativos avançados eletroquímicos	20
3. Eletrodegradação e Eletrodos de Diamante Dopado com Boro.....	20
3.1. O diamante e suas propriedades.....	20
3.2. Diamantes artificiais e sua síntese	21
3.3. Eletrodos de diamante dopado com boro	23
3.4. Eletrodegradação	24
4. Métodos Analíticos para Quantificar a Remoção da Matéria Orgânica.....	28
4.1. Demanda química de oxigênio.....	28
4.2. Carbono orgânico total.....	30
5. Espectrofotometria UV/Visível.....	31
5.1. A magnitude das absorvidades molares	31
5.2. Espécies absorventes	32
5.3. Transdutores de fótons multicanal.....	33
5.4. Dispositivos de acoplamento de cargas	34
5.5. Instrumentos multicanal.....	35
6. Quimiometria.....	38
6.1. Análise dos fatores evoluíntes.....	40
6.2. Estimativa inicial das variáveis puras	43

6.3. Resolução multivariada de curvas	43
Referências Bibliográficas.....	46
Capítulo 2	63
1. Introdução.....	63
2. Materiais e Métodos	64
2.1. Produção e caracterização dos anodos cilíndricos de diamante dopado com boro.....	65
2.2. Reagentes e soluções.....	67
2.3. Sistemas de degradação	67
2.4. Aquisição das amostras.....	69
2.5. Análise espectrofotométrica.....	70
2.6. Análise da demanda química de oxigênio.....	72
2.7. Análise de carbono orgânico total	73
2.8. Resolução de curva multivariada.....	73
3. Resultados e Discussão	74
3.1. Caracterização morfológica dos eletrodos de diamante dopado com boro.....	74
3.2. Eletrodegradação das soluções.....	76
3.3. Eletrodegradação da mistura de fármacos no anodo cilíndrico de Si/BDD.....	76
3.4. Eletrodegradação do diclofenaco no anodo cilíndrico de Nb/BDD.....	85
3.5. Observações gerais das degradações com anodos BDD cilíndricos.....	92
4. Conclusão	95
Referências Bibliográficas.....	96
Capítulo 3	102
1. Introdução.....	102
2. Materiais e Métodos	104
2.1. Produção dos eletrodos de diamante dopado com boro.....	104
2.2. Reagentes e soluções.....	104
2.3. Sistemas para a eletrodegradação	105
2.4. Eletrodegradação das soluções.....	106
2.5. Monitoramento das eletrodegradações.....	107
3. Resultados e Discussão	107
3.1. Caracterização morfológica dos eletrodos de diamante dopado com boro.....	107
3.2. Eletrodegradação das soluções.....	108

3.3. Análises das degradações e resolução de curva multivariada.....	108
DegDIC.....	108
DegCLO.....	114
DegOXI.....	119
DegMIX.....	125
3.4. Observações gerais das degradações com anodos BDD placa	130
4. Conclusão	131
Referências Bibliográficas.....	132
Conclusão Geral	134

INTRODUÇÃO

O padrão de vida da sociedade moderna trouxe com o passar do tempo um alto consumo de recursos naturais e com isto uma grande geração de resíduos. A partir de então tem aumentado a preocupação em relação à preservação do meio ambiente, em especial à preservação da qualidade da água utilizada para atividades e para o consumo humano. Além da grande quantidade de matéria orgânica lançada nos cursos d'água, microcontaminantes lançados diariamente na água em todo o mundo merecem uma atenção especial das autoridades. Microcontaminantes são os pesticidas, herbicidas, fármacos, plastificantes, retardadores de chamas e produtos de cuidados pessoais [1]. Dentre esses microcontaminantes emergentes, os fármacos vêm recebendo atenção especial em pesquisas ambientais, pois a poluição por eles provocada é um fenômeno complexo [2]. Grande parte destes medicamentos é excretada inalterada após o uso, ou ainda descartada indevidamente, tornando-se resíduo no ambiente. Em sua maioria apresentam atividades biológicas específicas, são compostos persistentes, lipofílicos, recalcitrantes e de baixa biodegradabilidade, causando efeitos adversos aos ecossistemas aquáticos e terrestres [3-5].

Diversos trabalhos têm mostrado que os tratamentos convencionais de esgotos e de águas não eliminam totalmente os compostos farmacêuticos ativos [6-8]. Este fato traz a necessidade de desenvolver processos que promovam a remoção efetiva dos fármacos e de outros compostos persistentes e contaminantes das águas, antes do seu descarte no ambiente.

Processos oxidativos avançados (AOP) são alternativas a serem estudadas e aplicadas para assegurar a completa degradação destes compostos e seus metabólitos em água. Dentre os AOP, muitos podem gerar outros problemas, ainda mais sérios, para a saúde humana e para o meio ambiente, como a formação de compostos organoclorados, trihalometanos ou subprodutos de oxidação com toxicidade mais elevada que a dos contaminantes originais e alguns produzem lama em grande quantidade [9-11].

A seleção de um tratamento considerado ótimo dependerá do controle, confiabilidade, custo-benefício e eficiência (química e econômica). Destas tecnologias, a oxidação eletroquímica é considerada uma das mais promissoras [9, 11-15].

Dentre os AOP, destaca-se a eletrodegradação de fármacos por eletrodos de diamante dopado com boro (BDD), que vem sendo aplicada com sucesso para o tratamento de resíduos aquosos contendo compostos persistentes no meio ambiente

[16-23] e que, em comparação aos demais métodos, apresenta ótimas taxas de remoção para substâncias persistentes e recalcitrantes [18, 24-30].

Para verificação da presença e quantificação de fármacos é necessária a utilização de ferramentas analíticas sensíveis que levem a resultados eficientes e com baixos limites de detecção, além de gerar dados de confiança na identificação de várias moléculas de fármacos. Assim, para a determinação de fármacos é necessária à execução de várias etapas analíticas como: extração, pré-concentração, eliminação de interferentes, derivatização, separação, detecção e quantificação do analito. A extração e/ou pré-concentração de fármacos em água normalmente é realizada através das técnicas de extração em fase sólida (SPE) ou microextração em fase sólida (SPME). A separação, detecção e quantificação desses analitos normalmente são realizadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) ou cromatografia líquida de ionização por eletrospray com detecção hifenada com espectrometria massas/massas (LC-electrospray tandem MS (LC-ES/MS/MS)) [31-33].

Estas técnicas são dispendiosas, morosas, destrutivas e necessitam de técnicos devidamente treinados e com experiência. Para um monitoramento rápido, seletivo e não destrutivo durante o processo de degradação desses micropoluentes, novas metodologias analíticas são necessárias.

Deste modo o objetivo deste trabalho foi estudar a eficiência dos anodos de diamante dopado com boro (BDD) nas oxidações eletroquímicas de fármacos e aplicar um método analítico rápido empregando espectroscopia UV/Vis aliada ao método quimiométrico de resolução de curva multivariada por quadrados mínimos alternados (MCR-ALS) para um monitoramento rápido, seletivo e não destrutivo dos compostos degradados.

A MCR é uma ferramenta utilizada para tratar dados experimentais multivariados de sistemas dinâmicos multicomponentes, com o objetivo de decompor matematicamente a resposta instrumental global em perfis puros de cada componente do sistema. É utilizada quando não é possível obter os espectros puros de sistemas multicomponentes, ou quando este processo é muito complexo, consome muito tempo ou é muito caro [34].

Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho são: (1) produzir anodos depositando filmes BDD sobre substratos cilíndricos e em placas; (2) verificar a composição diamantífera dos anodos e suas características morfológicas via espectroscopia Raman e imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM); (3) utilizá-los em testes eletroquímicos a fim de degradar soluções aquosas de fármacos; (4) monitorar as eletrodegradações de soluções individuais de fármacos e de misturas ternárias de fármacos por análises da demanda química de oxigênio (COD) de amostras retiradas durante os processos; (5) monitorar estas eletrodegradações por análises do teor de carbono orgânico total (TOC) de amostras retiradas durante os processos; (6) monitorar essas eletrodegradações por análises dos espectros de absorvância UV/Vis; (7) analisar a norma da absorvância espectrofotométrica com o tempo; (8) tratar os dados quimiometricamente com MCR-ALS para obter os perfis puros espectrais e de concentração dos componentes presentes nas eletrodegradações e (9) analisar as respostas obtidas quimiometricamente e inferir sobre a identidade dos compostos de degradação, comparando-os aos compostos puros.

As metas são: (1) verificar a capacidade de eletrodegradação dos anodos BDD; (2) verificar o comportamento de fármacos durante as eletrodegradações e (3) apresentar uma metodologia analítica simples, seletiva e sensível para monitoramento de misturas de compostos durante a eletrodegradação.

Estas informações ampliarão o conhecimento sobre os filmes de diamante condutores para fins de mineralização eletroquímica de fármacos e compostos persistentes e também de metodologias analíticas para monitoramento da degradação destes compostos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Focazio, M. J.; Kolpin, D. W.; Barnes, K. K.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B.; Thurman, M. E., A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - II) Untreated drinking water sources. *Science of the Total Environment* **2008**, 402, (2-3), 201-216.
2. Kummerer, K., Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chemosphere* **2001**, 45, (6-7), 957-969.

3. Halling-Sorensen, B.; Nielsen, S. N.; Lanzky, P. F.; Ingerslev, F.; Lutzhof, H.; Jorgensen, S. E., Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. *Chemosphere* **1998**, 36, (2), 357-394.
4. Rodgers-Gray, T. P.; Jobling, S.; Morris, S.; Kelly, C.; Kirby, S.; Janbakhsh, A.; Harries, J. E.; Waldock, M. J.; Sumpter, J. P.; Tyler, C. R., Long-term temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish. *Environmental Science & Technology* **2000**, 34, (8), 1521-1528.
5. Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J. M.; Llompert, M.; Garcia-Jares, C.; Rodriguez, I.; Gomez, M.; Ternes, T., Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* **2004**, 38, (12), 2918-2926.
6. Stackelberg, P. E.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Zaugg, S. D.; Henderson, A. K.; Reissman, D. B., Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water treatment plant RID C-3999-2011. *Science of the Total Environment* **2004**, 329, (1-3), 99-113.
7. Ternes, T. A., Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trac-trends in Analytical Chemistry* **2001**, 20, (8), 419-434.
8. Bila, D. M.; Dezotti, M., Pharmaceutical drugs in the environment. *Quimica Nova* **2003**, 26, (4), 523-530.
9. Rodrigo, M. A.; Canizares, P.; Buitron, C.; Saez, C., Electrochemical technologies for the regeneration of urban wastewaters. *Electrochimica Acta* **2010**, 55, (27), 8160-8164.
10. Troster, I.; Fryda, M.; Herrmann, D.; Schafer, L.; Hanni, W.; Perret, A.; Blaschke, M.; Kraft, A.; Stadelmann, M., Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem (R) electrodes. *Diamond and Related Materials* **2002**, 11, (3-6), 640-645.
11. Canizares, P.; Saez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M. A., Detoxification of synthetic industrial waste-waters using electrochemical oxidation with boron-doped diamond anodes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2006**, 81, (3), 352-358.
12. Canizares, P.; Paz, R.; Lobato, J.; Saez, C.; Rodrigo, M. A., Electrochemical treatment of the effluent of a fine chemical manufacturing plant. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 138, (1), 173-181.
13. Alfaro, M.; Ferro, S.; Martinez-Huitle, C. A.; Vong, Y. M., Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, 17, (2), 227-236.
14. Melemeni, M.; Stamatakis, D.; Xekoukoulotakis, N. P.; Mantzavinos, D.; Kalogerakis, N., Disinfection of municipal wastewater by TiO₂ photocatalysis with UV-A, visible and solar irradiation and BDD electrolysis. *Global Nest Journal* **2009**, 11, (3), 357-363.

15. Kapalka, A.; Foti, G.; Comninellis, C., The importance of electrode material in environmental electrochemistry Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, (7), 2018-2023.
16. Rodrigo, M. A.; Canizares, P.; Buitron, C.; Saez, C., Electrochemical technologies for the regeneration of urban wastewaters. *Electrochimica Acta* **2010**, 55, (27), 8160-8164.
17. Alfaro, M.; Ferro, S.; Martinez-Huitle, C. A.; Vong, Y. M., Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, 17, (2), 227-236.
18. Chen, G. H., Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* **2004**, 38, (1), 11-41.
19. Canizares, P.; Saez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M. A., Electrochemical technology and conductive-diamond electrodes. Part I: Methods of synthesis and properties of the conductive-diamond electrodes. *Afinidad* **2006**, 62, (521), 19-25.
20. Baranauskas, V.; Peterlevitz, A. C.; Ceragioli, H. J.; Kubota, L. T.; Teófilo, R. F. Processo de fabricação de eletrodos de diamante dopado para eletroquímica. P10600897-6, 03/16/2006.
21. Teofilo, R. F.; Ceragioli, H. J.; Peterlevitz, A. C.; Da Silva, L. M.; Damos, F. S.; Ferreira, M. M. C.; Baranauskas, V.; Kubota, L. T., Improvement of the electrochemical properties of "as-grown" boron-doped polycrystalline diamond electrodes deposited on tungsten wires using ethanol. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2007**, 11, (10), 1449-1457.
22. Yavuz, Y.; Koparal, A. S.; Ogutveren, U. B., Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. *Desalination* **2010**, 258, (1-3), 201-205.
23. Mascia, M.; Vacca, A.; Polcaro, A. M.; Palmas, S.; Da Pozzo, A., Electrochemical treatment of simulated ground water containing MTBE and BTEX with BDD anodes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2011**, 86, (1), 128-137.
24. Guinea, E.; Antonio Garrido, J.; Maria Rodriguez, R.; Cabot, P. L.; Arias, C.; Centellas, F.; Brillas, E., Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration. *Electrochimica Acta* **2010**, 55, (6), 2101-2115.
25. Brillas, E.; Angel Banos, M.; Skoumal, M.; Lluís Cabot, P.; Antonio Garrido, J.; Maria Rodriguez, R., Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere* **2007**, 68, (2), 199-209.
26. Hammami, S.; Bellakhal, N.; Oturan, N.; Oturan, M. A.; Dachraoui, M., Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated (OH)-O-center dot radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study. *Chemosphere* **2008**, 73, (5), 678-684.

27. Cui, Y.-h.; Li, X.-y.; Chen, G., Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes. *Water Research* **2009**, 43, (7), 1968-1976.
28. Hamza, M.; Abdelhedi, R.; Brillas, E.; Sires, I., Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, 627, (1-2), 41-50.
29. Hongna, L.; Xiuping, Z.; Yi, J.; Jinren, N., Comparative electrochemical degradation of phthalic acid esters using boron-doped diamond and Pt anodes. *Chemosphere* **2010**, 80, (8), 845-851.
30. Garrido, J. A.; Brillas, E.; Cabot, P. L.; Centellas, F.; Arias, C.; Rodríguez, R. M., Mineralization of Drugs in Aqueous Medium by Advanced Oxidation Processes. *Portugaliae Electrochimica Acta* **2007**, 25, 19-41.
31. Ternes, T. A., Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trac-trends in Analytical Chemistry* **2001**, 20, (8), 419-434.
32. Suchara, E. A. *Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de fármacos em fluidos biológicos e amostras ambientais por cromatografia líquida e gasosa*. **2007**. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
33. Wu, J.; Zhang, L.; Yang, Z., A Review on the Analysis of Emerging Contaminants in Aquatic Environment. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2010**, 40, (4), 234-245.
34. Gemperline, P., *A Practical Guide to Chemometrics*. 2 ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, **2006**; p 520.

REVISÃO DE LITERATURA

1. FÁRMACOS

Os fármacos são substâncias químicas, orgânicas ou inorgânicas, que têm um papel importante na prevenção e tratamento de doenças. Com o crescimento demográfico e o desenvolvimento tecnológico, sua produção e consumo têm aumentado vertiginosamente, o que aumenta a apreensão em relação ao destino destes compostos no meio ambiente [1-3].

Os fármacos não são utilizados exclusivamente como quimioterápicos na medicina humana e veterinária, mas também são aplicados de forma intensa na agricultura como protetores de crescimento de plantas e no confinamento animal, como promotores de crescimento de gado bovino, peixes, aves e suínos [1-4].

Sua produção chega a ser de algumas toneladas por ano para aplicação na medicina humana e veterinária. Geralmente, a produção exata não é publicada na literatura [5]. Estima-se que cerca de 3000 diferentes compostos são usados como constituintes destes produtos, compreendendo uma grande extensão de moléculas de vários grupos terapêuticos, com diferentes propriedades físico-químicas, estruturas químicas e ação ambiental [6]. Assim, o impacto da sua presença em águas tornou-se um problema de grande interesse, chamando a atenção da comunidade acadêmica, e as pesquisas sobre a degradação, toxicidade, destino no meio ambiente, ações adversas em organismos, entre outros, vêm se intensificando com o tempo [7-8].

Os fármacos são desenvolvidos para serem persistentes, específicos, potentes e estáveis por tempo suficiente para atingirem um definido propósito terapêutico. Porém, 50 a 90% de uma dosagem de fármaco administrada é excretada inalterada, em sua forma ativa, e persiste no meio ambiente [5, 9-10]. É devido ao fato de serem compostos recalcitrantes e possuírem baixa biodegradabilidade que se observa a presença de compostos farmacêuticos em efluentes de estações de tratamento de esgotos, em águas superficiais, profundas, subterrâneas, na água potável, em solos, lodos e sedimentos [11-17]. Deste modo, podem retornar a organismos não alvo, o que na maioria das vezes é extremamente indesejável e preocupante [18].

Os fármacos são em sua maioria lipofílicos, podendo atravessar membranas, bioacumular-se nos organismos de ecossistemas aquáticos e terrestres, inserindo-se na cadeia alimentar com alto aporte de substâncias [19-11].

Há grande inquietude em relação à presença destes compostos na cadeia alimentar de animais e humanos. Os efeitos desta presença incluem processos fisiológicos anormais, distúrbios reprodutivos [20-24], aumento da incidência de câncer [25], o desenvolvimento de bactérias resistentes a antibióticos [4, 26] e o potencial aumento de toxicidade química de misturas [27]. Para muitas substâncias os efeitos potenciais sobre os seres humanos e os ecossistemas aquáticos não são claramente compreendidos [7, 14, 28-29].

A presença de fármacos em efluentes, mesmo em níveis traço, podem causar efeitos acentuados nos organismos. Ainda que em concentrações baixas no ambiente a sua combinação pode ter efeitos pronunciados devido a interações aditivas, antagônicas ou sinérgicas, afetando sistemas totalmente diferentes nos organismos. E mesmo aqueles que possuem meia-vida curta, são passíveis de causar exposições crônicas (pouco compreendidas atualmente), devido a sua introdução contínua nos ecossistemas [30-36].

Fármacos veterinários e humanos e os seus metabólitos entram no ambiente por uma variedade de vias, conhecidas e limitadas. As vias mais importantes de entrada são através do esgoto humano descartado diretamente em rios, ribeirões e lagoas; através de águas residuais das unidades de tratamento de esgotos (poucas no Brasil); efluentes de indústrias químico-farmacêuticas, estabelecimentos de serviço de saúde humana e animal; rejeitos de farmácias de manipulação, laboratórios de ensino e pesquisa relacionados; pela lixiviação em aterros sanitários e áreas agrícolas [15, 37]. Além disso, os fármacos veterinários podem atingir o ambiente através do estrume líquido e sólido nos locais de confinamento animal ou pela aplicação do estrume como fertilizante na agricultura, permanecendo no solo ou lixiviando-se para as águas subterrâneas. Estes fármacos podem ainda ser diretamente aplicados no meio ambiente, por exemplo, por pulverização, imersão ou para utilização em aquicultura [38].

Estudos realizados em muitos países têm mostrado que o princípio ativo original do fármaco e seus subprodutos não são completamente removidos nos tratamentos convencionais nas estações de tratamento de esgotos [13, 37]. No Brasil a situação é ainda mais preocupante, pois apenas 37,9% do esgoto coletado é tratado [39].

Simultaneamente, diversos estudos realizados em várias partes do mundo demonstram que os fármacos e seus metabólitos estão presentes em ambientes aquáticos de países como a Alemanha, Brasil, Canadá, Holanda, Inglaterra, Itália, Suécia, China, Espanha, Suíça, Estados Unidos e Reino Unido. Alguns tipos de fármacos detectados são antibióticos, hormônios, anestésicos, analgésicos, antilipêmicos, anti-inflamatórios, β -bloqueadores, anticonvulsivantes, drogas psiquiátricas e antidiabéticas, meios de contraste de raios-X e ressonância magnética nuclear, entre outros [5, 15, 40].

1.1. Situação do saneamento no Brasil

O Brasil, em relação ao mundo, é extremamente tímido quando o assunto é o saneamento básico. Apenas 44,5% da população brasileira estão conectadas a uma rede de esgoto. Do esgoto coletado, aproximadamente 37,9% é tratado [39]. O Brasil é o 9º colocado no *ranking* mundial da falta de saneamento básico, com 13 milhões de habitantes sem acesso a um banheiro [41].

Entre 2003 e 2008 houve um avanço de 4,5% no atendimento de esgoto e de 14,1% no tratamento de esgoto das 81 maiores cidades do país, com mais de 300 mil habitantes. Setenta e dois milhões é o número de habitantes dessas cidades. Cento e vinte nove litros de água por dia é o consumo médio desta população. Cento e cinquenta litros de água por dia é o consumo médio do brasileiro. Da água potável consumida, 80% em média se transformam em esgoto. O total de esgoto gerado todos os dias pela população das 81 maiores cidades é de 9,3 bilhões de litros.

As 81 maiores cidades do país despejam diariamente em rios, ribeirões, lagoas, oceano e etc., 5,9 bilhões de litros de esgoto sem qualquer tratamento, contaminando o solo, a água de muitos rios, mananciais e praias do país, com impactos diretos ao meio ambiente (fauna e flora) e à saúde da população. Em média, apenas 36% do esgoto gerado nessas cidades recebem algum tipo de tratamento [42].

Em 2009 a participação dos domicílios atendidos pelo serviço de rede coletora ou por fossa séptica à rede coletora foi de 59,1%. As regiões Norte e Nordeste tiveram as menores parcelas de domicílios atendidos por este serviço, com 13,5% e 33,8%, respectivamente, do total de domicílios da região equivalentes a, respectivamente, 555 mil e 5,2 milhões de domicílios [43].

Investe-se muito pouco em saneamento, o que torna a universalização muito distante. Deveriam ser investidos 0,63% do PIB em saneamento, mas efetivamente são investidos apenas 0,22% [43]. De acordo com a Organização Mundial da Saúde

(WHO), a cada R\$ 1,00 investido em saneamento gera-se uma economia de R\$ 4,00 na área da saúde [44].

Apesar de todos estes números alarmantes, pouco se comenta sobre a presença de fármacos no esgoto doméstico e sobre o retorno destes compostos na água tratada para o consumo humano. Além disso, poucos pesquisadores no Brasil tem se dedicado a monitorar estes compostos nas águas de rios, mananciais e na água potável, o que torna o nível nacional desta contaminação uma incógnita.

Estudos de remoção de fármacos em estações de tratamento de esgoto (STP) no Brasil são raros e dispersos. Stumpf et al. (1999) [15] e Ternes et al. (1999) [37] foram os primeiros a relatar a presença de hormônios e anti-inflamatórios nos esgotos, no efluente tratado e em águas de rios no estado do Rio de Janeiro.

Stumpf et al. [15] detectaram a presença de resíduos de reguladores de lipídeos, anti-inflamatórios e metabólitos de algumas drogas, com concentração média em efluentes de STP de 0,1 a 1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em esgoto bruto foram encontrados resíduos em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo as maiores concentrações encontradas para indometacina (0,95 $\mu\text{g L}^{-1}$), cofibrato (1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) e bezofibrato (1,2 $\mu\text{g L}^{-1}$). Em amostras de rios a concentração encontrada foi em média de 0,02 a 0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$, com valor máximo até 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Verificou-se também que a presença de resíduos de drogas em águas naturais está correlacionada com a poluição pelos resíduos de águas municipais, e estes provavelmente derivam de eliminação humana via excreção.

Ternes et al. [37] investigaram a presença de estrogênios em estações de tratamento municipal de esgoto na Alemanha, Canadá e no Brasil. No Brasil foram coletadas amostras da STP da Penha, no município do Rio de Janeiro, e foi verificada a presença de resíduos de estrogênios naturais e contraceptivos sintéticos em esgoto bruto. Os estrogênios 7 β -estradiol e estrona foram determinados nas concentrações de 0,02 e 0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

No ano de 2006, foi realizada uma avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas - SP, por meio da determinação de interferentes endócrinos, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal [45]. Dentre os compostos monitorados os frequentemente detectados nas águas superficial e potável foram cafeína (1 a 106 $\mu\text{g L}^{-1}$), dietil e dibutilftalato (0,2 a 3 $\mu\text{g L}^{-1}$), estradiol (1,8 a 6 $\mu\text{g L}^{-1}$), etinilestradiol (1 a 3,5 $\mu\text{g L}^{-1}$), progesterona (1,2 a 4 $\mu\text{g L}^{-1}$), bisfenol A (2 a 64 $\mu\text{g L}^{-1}$), colesterol (9 a 301 $\mu\text{g L}^{-1}$) e coprostanol (5 a 41 $\mu\text{g L}^{-1}$). Amostras de esgoto bruto e tratado também apresentaram concentrações muito próximas às

encontradas para os hormônios sexuais nas águas superficiais e tratadas, indicando a ineficiência do tratamento empregado na STP para remoção dos mesmos.

Quando analisadas amostras de esgoto bruto e esgoto tratado para o fármaco diclofenaco foram encontrados níveis de $2,87 \pm 0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ em esgoto bruto e $1,78 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ em esgoto tratado. Verificou-se uma redução de 38% para o mesmo, sendo, portanto, esse composto somente parcialmente removido durante o tratamento biológico. Na análise de águas superficiais, para diclofenaco, foram encontrados níveis de até $5,9 \pm 0,6 \mu\text{g L}^{-1}$. Na análise de água potável apenas cafeína, colesterol e sibutilftalato foram detectados [45-46].

1.2. Antibióticos

Antibióticos são substâncias que têm capacidade de interagir com micro-organismos, como bactérias ou fungos, eliminando-os ou inibindo seu metabolismo e/ou reprodução, permitindo ao sistema imunológico do organismo afetado combatê-los com maior eficácia.

Os antibióticos compõem uma importante classe de fármacos com grande possibilidade de gerar impacto ambiental devido a sua atividade biológica específica. O uso desenfreado de antibióticos, além de causar a contaminação dos recursos hídricos, pode originar estirpes de micro-organismos resistentes a esses fármacos. O desenvolvimento da resistência bacteriana a antibióticos é causado pela rápida evolução do material genético bacteriano sob pressão antibiótica seletiva e sob pressão seletiva do meio ambiente. Isto significa dizer que a exposição contínua de micro-organismos a antibióticos pode ocasionar transmissão genética de resistência entre estes micro-organismos e seleção natural dos mais resistentes [47].

A resistência pode ser desenvolvida a qualquer antibiótico. Uma contínua pressão seletiva de antibióticos rotineiramente utilizados é uma pré-condição importante para o aumento de uma cepa de micro-organismos multirresistentes. Bactérias mutantes e resistentes usualmente sobrevivem em ambientes em que muitos antimicrobianos estão presentes [48]. Assim, bactérias presentes em águas que contenham traços de antibióticos podem adquirir resistência a essas substâncias [49], tornando os medicamentos atuais ineficazes no tratamento de algumas doenças.

Dentre os antibióticos, as tetraciclina são extensivamente utilizadas na medicina humana e animal e possuem potencial biológico para promover resistência bacteriana e gerar efeitos adversos para a saúde humana [50-51].

A tetraciclina é um dos antibióticos mais importantes utilizados na agricultura. Esta foi detectada em solos [52] em altas concentrações (20 mg kg^{-1} de solo). Após sua utilização ou consumo, a parte de substância ativa emitida inalterada é diferente para cada tipo de estrutura química de fármacos. Tetraciclina, *e.g.*, possuem uma taxa metabólica alta e, além disso, formam complexos relativamente estáveis com íons cálcio, sendo persistentes no ambiente [36].

O hidrocloreto de oxitetraciclina ((4S, 4aS, 5aS, 6S, 12aS)-4-dimetilamina-1, 4, 4a, 5, 5a, 6, 11, 12a octaidro-3, 6, 10, 12, 12a-hexaidroxi-6-metil-1, 11-dioxonaftaceno-2-carboxamida) e o hidrocloreto de clorotetraciclina ((4S, 4aS, 5aS, 6S, 12aS)-7-cloro-4-(dimetilamino)-3, 6, 10, 12, 12a-pentaidroxi-6-metil-1, 11-dioxo-1, 4, 4a, 5, 5a, 6, 11, 12a-octaidrotetraceno-2-carboxamida) são antibióticos do grupo das tetraciclina, um dos mais comumente prescritos na medicina humana e veterinária para tratar e prevenir infecções bacterianas, como aditivo na alimentação animal de aves, bovinos e suínos, na aquicultura e para inibir crescimento de fungos em árvores frutíferas [53-54].

Nessa dissertação as degradações destes dois antibióticos serão estudadas.

1.3. Anti-inflamatórios

Anti-inflamatórios são substâncias que possuem capacidade de controlar inflamações, possuem propriedades analgésicas e de combater a hipertermia. São utilizados para eliminação de edemas ou inchaços causados por alguma doença, trauma ou agressão sofrida, alergia e queimaduras, pois minimizam os efeitos causados pela defesa do organismo ativando a circulação local. Estes são medicamentos muito conhecidos, em parte por alguns já estarem disponíveis há muito tempo, por serem de venda livre e pelo vasto número de situações em que são empregados.

Dentre estes o diclofenaco (2-[2-(2,6-diclorofenil) aminofenil] acetato de sódio) é um dos medicamentos anti-inflamatórios não-esteroidais mais utilizados no mundo, amplamente aplicado para controlar cólicas renais, para proteger contra cálculos renais recorrentes e também está presente em várias formulações farmacêuticas utilizadas no tratamento de numerosas doenças [55].

1.4. Presença e remoção de fármacos nas águas

Nos Estados Unidos alguns dos antibióticos detectados em águas superficiais são tetraciclina (oxitetraciclina, tetraciclina e clorotetraciclina), sulfonamidas (sulfadimetoxina, sulfametazina e sulfametoxazol), macrolídeos (roxitromicina e

claritromicina), fluoroquinolonas (ciprofloxacina e norfloxacina), lincomicina, trimetoprim e tilosina [14].

Por apresentarem natureza antibacteriana, os antibióticos e seus resíduos não podem ser eficazmente destruídos por métodos biológicos tradicionais [53]. Embora estes possam ser removidos por processos físicos, como filtração com carvão ativado granular, eles são somente transferidos para outro meio, que requer posterior tratamento e descarte [56-57].

O diclofenaco é outro fármaco que preocupa as autoridades em todo o mundo. Isto ocorre devido a sua persistência à biodegradação e por ser frequentemente detectado em águas subterrâneas, afluentes e efluentes de estações de tratamento de esgoto, rios e lagos ao redor do mundo em concentrações de até $4,4 \mu\text{g L}^{-1}$ [58-61]. Há evidências de que a exposição prolongada a concentrações ambientalmente relevantes de diclofenaco acarretam comprometimento do estado geral de saúde de peixes, induzindo lesões renais e alterações das guelras a concentrações de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ [62-63], como também genotoxicidade e efeitos estrogênicos entre $1 \mu\text{g L}^{-1}$ a 8mg L^{-1} [64-55]. E em combinação com outros fármacos presentes em águas pode ter seu efeito tóxico consideravelmente aumentado.

2. METODOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS PERSISTENTES EM ÁGUAS

Além dos fármacos, tais como anti-inflamatórios, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos e estrogênios, muitos outros compostos tóxicos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, inseticidas, herbicidas, compostos fenólicos e corantes, como todos os seus metabólitos, têm sido detectados em STP, águas superficiais e subterrâneas e também em água potável, a uma concentração na faixa de nanograma a micrograma por litro [65].

Diversos estudos têm demonstrado que várias dessas substâncias são persistentes no meio ambiente e não são completamente removidas nas STP e em estações de tratamento de água potável [12, 35, 60]. Este fato traz a necessidade de desenvolver processos que promovam a remoção efetiva dos fármacos e de outros compostos persistentes e contaminantes das águas, antes do seu descarte no ambiente.

2.1. Biorreatores com membranas

Com a finalidade de remover completamente os compostos persistentes das águas, pode-se citar a tecnologia de biorreatores com membranas (MBR), que é a combinação do processo biológico de lodos ativados com a separação sólido-líquido de filtração por membranas. É considerada uma das mais promissoras no tratamento microbiológico de efluentes [66-69]. A utilização de uma membrana como processo de separação permite aumentar a concentração de micro-organismos no biorreator e melhorar a qualidade sanitária da água tratada. Isto resulta um processo confiável e compacto [70-71]. Quando sua aplicação é economicamente viável em STP municipais e industriais a tecnologia é capaz de produzir efluentes com uma menor carga de contaminação para o meio ambiente [72]. No entanto, apesar de muitos trabalhos reportarem a aplicação desta tecnologia para o tratamento de esgoto doméstico municipal e efluentes líquidos industriais, há poucos trabalhos que reportam o comportamento de contaminantes emergentes durante este tratamento [66, 68-69, 73-74].

Apesar de não ser extensivamente estudada, a degradação de compostos farmacêuticos presentes em efluentes municipais por MBR tem sido reportada por alguns autores. Kim et al. (2007) [67] estudaram a remoção de fármacos durante o tratamento de esgoto municipal em uma planta piloto de MBR e obtiveram uma eficiência de remoção de 99% para o acetaminofeno e ibuprofeno, entretanto, o

tratamento não diminuiu a concentração de eritromicina, trimetoprima, naproxeno, diclofenaco e carbamazepina.

Quintana et al. (2005) [69] estudaram a degradação de cinco fármacos diferentes por lodo ativado em escala laboratorial bem como sua ocorrência e remoção em esgoto municipal tratado por MBR. Reportaram que durante a degradação microbiana de fármacos, novos metabólitos puderam ser detectados e identificados por meio de cromatografia líquida com detecção via espectrometria de massas (LC-MS) para cetoprofeno, benzafrato, naproxeno e ibuprofeno, enquanto nenhum tipo de transformação foi obtido para diclofenaco.

Kimura et al. (2005) [68] compararam a remoção de sete fármacos diferentes tratando efluente municipal por meio de MBR em paralelo com lodo ativado convencional. A eficiência de remoção de fármacos foi muito maior para o MBR do que com o lodo ativado convencional com relação aos compostos cetoprofeno e naproxeno. Entretanto, não houve diferença significativa com relação à remoção dos fármacos que continham cloro em sua estrutura.

2.2. Adsorção em carvão ativado

A adsorção em carvão ativado é outra opção possível para remover completamente os compostos persistentes das águas. Os carvões ativados têm a capacidade de eliminar vários compostos farmacêuticos poluentes, uma vez que a existência de anéis benzênicos ou grupos amino na estrutura da maioria desses compostos os tornam aptos a serem adsorvidos por estes materiais [75]. O carvão ativado granular (partículas de 0,6 a 4 mm) é considerado o melhor adsorvente para a eliminação de compostos tais como: subprodutos derivados da desinfecção, que incluem os trihalometanos e outros compostos clorados; compostos aromáticos e poliaromáticos; pesticidas; herbicidas; detergentes e matéria orgânica natural que é causadora da cor, odor e sabor de muitas águas naturais [76].

A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA) identificou o leito empacotado de carvão ativado granular como a melhor tecnologia disponível para tratar muitos poluentes orgânicos regulados pela legislação [77-78]. A desvantagem da utilização do carvão ativado para o tratamento de águas é que este não degrada os compostos poluentes, mas os adsorve fisicamente, resultando em um material saturado com seus sítios de adsorção preenchidos, que ainda necessita de uma destinação final.

Existe um número considerável de trabalhos na literatura relativos à utilização de carvões ativados no tratamento de efluentes líquidos contendo metais [79-80], corantes [81-83] e compostos fenólicos [82-85]. No entanto, existem poucos trabalhos na literatura relativos à remoção de fármacos por meio de carvões ativados [86].

Westerhoff et al. [87] relataram que a adição de 5 mg L⁻¹ de carvão ativado em pó com um tempo de contato de 4 h removeu de 50 a 98% de produtos farmacêuticos e produtos para cuidados pessoais voláteis analisados por cromatografia gasosa com detecção hifenada com espectrometria massas/massas (GC/MS/MS) e 10 a 95% dos fármacos e produtos para cuidados pessoais polares analisados por LC/MS/MS [88].

2.3. Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (AOP) representam excelentes processos para a eliminação de poluentes orgânicos em águas. Estes processos geralmente envolvem a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são espécies altamente reativas e não seletivas. Estes radicais podem muitas vezes alcançar uma completa mineralização de compostos persistentes, refratários aos tratamentos primários (coagulação/floculação), secundários (lodo ativado ou filtro biológico) e terciário (cloração) convencionais [89-92]. A adoção de AOP como um tratamento terciário em substituição à cloração usada nas STP pode contribuir significativamente para a eliminação desses poluentes orgânicos. A utilização de AOP vem sendo reportada na literatura no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose [93], indústria de couros [94] e de efluentes contendo fármacos [95-98].

Os AOP apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar: (1) mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase; (2) são muito usados para a degradação de compostos refratários transformando-os em compostos biodegradáveis; (3) podem ser usados combinados com outros processos (pré e pós-tratamento); (4) têm forte poder oxidante, com rápida cinética de reação; (5) são capazes de mineralizar os contaminantes e não formar subprodutos, se quantidades adequadas de oxidante forem utilizadas; (6) geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada; (7) em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo e (8) possibilitam tratamento *in situ* [76].

Esses processos se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila. Este possui potencial de oxidação de 2,8 V, menor apenas que o do

flúor que é de 3,03 V, como é apresentado na Tabela 1.1.. AOP são processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida.

Tabela 1.1. Potenciais padrão de redução de várias substâncias.

Espécie	Fórmula estrutural	Potencial de redução (V)
Flúor	F ₂	+ 3,03
Radical hidroxila	·OH	+ 2,80
Oxigênio atômico	O	+ 2,42
Ozônio	O ₃	+ 2,07
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	+ 1,78
Permanganato	MnO ₄ ⁻	+ 1,68
Dióxido de cloro	ClO ₂	+ 1,57
Hipoclorito	ClO ₂ ⁻	+ 1,43
Cloro	Cl ₂	+ 1,36
Cromo(VI)	Cr(VI)	+ 1,33
Oxigênio	O ₂	+ 1,23
Iodo	I ₂	+ 0,54

FONTE: Lima (1996) [99], Rajeshwar & Ibanez (1997) [100] e Domènech et. al. (2001) [101].

Os radicais hidroxila podem ser gerados por meio de reações envolvendo oxidantes fortes como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e irradiação ultravioleta (UV) catalisada ou não por semicondutores como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) [102]. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos. Os principais sistemas de AOP são apresentados na Tabela 1.2.

Tabela 1.2. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Sistemas Homogêneos	Com irradiação
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétrons
	US (Ultrassom)
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	Sem irradiação
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /·OH

	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
Sistemas Heterogêneos	Com irradiação
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	Sem irradiação
	Eletro-Fenton

FONTE: Huang et. al. (1993) [103].

2.3.1. Sistemas homogêneos

Nos sistemas homogêneos, onde não existe a presença de catalisadores na forma sólida, a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada por dois mecanismos distintos: fotólise direta com ultravioleta ou geração de radicais hidroxila.

Na **fotólise direta com ultravioleta** a luz é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente. A fotólise direta, em comparação com processos envolvendo geração de radicais hidroxila tem, geralmente, uma eficiência mais baixa. Assim, a maioria dos estudos é feita para quantificar a contribuição de fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação em que ela atua de forma conjunta, por exemplo: H₂O₂/UV, O₃/UV e H₂O₂/O₃/UV. Além da aplicabilidade na degradação de poluentes, a irradiação pode ser utilizada para outros fins. Por exemplo, estudos demonstram que irradiação em comprimentos de onda de 253,7 nm, embora não remova compostos orgânicos da água, é eficiente na desinfecção da mesma.

A **geração de radical hidroxila** é muito utilizada, pois este apresenta alto poder oxidante, vida curta e é o responsável pela mineralização dos compostos orgânicos. A sua geração pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como H₂O₂ e O₃, combinados ou não com irradiação. A reação de **Fenton**, por exemplo, é aquela cuja geração de radicais hidroxila é feita por decomposição de H₂O₂ catalisada por Fe²⁺ em meio ácido. A reação de Fenton é fortemente dependente do pH da solução; somente em condições ácidas o oxidante reativo predominante é o •OH. Embora a reação de Fenton seja muito eficiente em alguns casos, sua utilização também prevê um passo adicional que é a retirada dos sais de ferro formados. Isso ocorre porque, durante este processo de oxidação, é formada uma quantidade de flocos de vários tamanhos, compostos por complexos formados pela reação de hidrólise do ferro. Esta etapa pode ser beneficiada pelo uso de polímeros na coagulação química [104].

O processo que combina a aplicação de radiação ultravioleta a uma reação de Fenton é chamado **Foto-Fenton** e pode produzir uma maior eficiência de degradação, pois a fotólise de peróxido de hidrogênio contribui para a aceleração na produção de

•OH. Cabe acrescentar que, em todos os casos em que se utiliza o peróxido de hidrogênio, seja sozinho ou combinado com UV ou sais de ferro, o oxidante deve ser usado em quantidade adequada para que não se tenha resíduos, pois isso representaria um gasto desnecessário. Além disso, é importante lembrar que o peróxido de hidrogênio pode interferir em algumas análises, como na demanda química de oxigênio e, caso seu uso preceda um tratamento biológico, ele pode interferir na sua eficiência.

Além disso, radicais hidroxila também podem ser gerados pela oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultrassom e plasma.

A **oxidação eletroquímica** baseia-se na aplicação de corrente elétrica (de 2 a 20 A), em solução aquosa, entre dois eletrodos. Numa modificação deste processo, denominado Eletro-Fenton, é utilizado um ânodo de sacrifício de Fe, o que acarreta maior eficiência.

2.3.2. Sistemas heterogêneos

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido a presença dos catalisadores semicondutores, substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química [105].

Semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa, banda de valência (VB), onde os elétrons não possuem movimento livre; e a região de energia mais alta, banda de condução (CB), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais [106]. Entre essas duas regiões existe a zona de *band-gap*. A energia de *band-gap* é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor energia para outra de maior energia. Quanto à condutividade elétrica, esses catalisadores são classificados em: condutores, semicondutores e não condutores.

Na literatura encontram-se vários trabalhos envolvendo diversos catalisadores semicondutores como TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, kaolin, SiO₂, Al₂O₃ [107], ZnS, CdS e V₂O₅ [108]. Entretanto, de todos eles, o dióxido de titânio é o fotocatalisador mais ativo e o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes. Além disso, nas últimas décadas, o TiO₂ tem sido extensivamente estudado por suas propriedades elétricas, magnéticas e eletroquímicas e, com isso, tem sido utilizado numa variedade enorme de aplicações tecnológicas. Alguns exemplos são: na redução de metais pesados [109], na degradação de cianotoxinas [110], na inativação de bactérias ou até mesmo em estudos onde a presença do catalisador na ozonização de

águas naturais diminui a formação de trihalometanos [111]. Além disso, em alguns desses documentos encontra-se o fotocatalisador TiO_2 dopado com metais [112].

Algumas das vantagens do dióxido de titânio são o baixo custo, a não toxicidade, a insolubilidade em água, a fotoestabilidade, a estabilidade química numa ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e a possibilidade de ativação por luz solar.

2.4. Processos oxidativos avançados eletroquímicos

É necessário estudar os processos oxidativos avançados (AOP) e aplicá-los para assegurar a completa degradação de compostos poluentes e seus metabólitos em água. Dentre os AOP, muitos podem gerar outros problemas ainda mais sérios para a saúde humana e para o meio ambiente como compostos mais tóxicos e produção de lama em grande quantidade [113-114]. A seleção de um tratamento considerado ótimo dependerá do controle, confiabilidade, custo-benefício e eficiência (química e econômica). Destas tecnologias, a oxidação eletroquímica é considerada uma das mais promissoras [115-119].

Muitas investigações têm sido realizadas para a busca de eletrodos em diversos tipos de materiais, tais como RuO_2 , PbO_2 e SnO_2 , que são empregados como anodos para a degradação de poluentes orgânicos e inorgânicos [120]. Entretanto, estes anodos se corroem com facilidade e tendem a se desativar, diminuindo sua eficiência e a vida útil [121].

A oxidação eletroquímica por eletrodos BDD é uma alternativa viável e, em comparação às demais, apresenta ótimas taxas de remoção para substâncias persistentes e recalcitrantes. Os métodos de oxidação eletroquímica fornecem versatilidade, eficiência energética, automação acessível, compatibilidade ambiental e eficiência de custo, sendo assim, técnicas promissoras para destruição de compostos orgânicos biopersistentes em rejeitos aquosos [122].

3. ELETRODEGRADAÇÃO E ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO

3.1. O diamante e suas propriedades

O diamante destaca-se de todos os demais minerais por sua dureza extrema, pela utilização diversificada em vários segmentos das atividades humanas, bem como por suas formas inusitadas de ocorrência na natureza, como por exemplo, poeiras estelares,

meteoritos, rochas mantélicas, crateras resultantes de impactos meteoríticos, rochas metamórficas de alto grau e choque de blocos crustais.

O diamante (nome derivado do termo latino *adamas*) foi descoberto na Índia por volta de 3500 a.C. em depósitos aluvionares na região de Golconda [123]. O diamante é a variedade polimórfica do elemento químico carbono. Entre as suas propriedades físicas destacam-se algumas responsáveis pela notoriedade e fascinação que esse mineral vem despertando através do tempo. O diamante possui uma dureza maior que a de todos os outros minerais (10000 kg mm^{-2}) e o seu alto índice de refração $n = 2,42$ é responsável pelo brilho adamantino característico do mineral. Possui excelente condutibilidade térmica de $1000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, quatro vezes superior à do cobre. Por outro lado, é um isolante elétrico, sendo sua condutibilidade elétrica de 0 a aproximadamente $100 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-1}$ ($10^{14} \text{ } \Omega \text{ m}^{-1}$) [123].

3.2. Diamantes artificiais e sua síntese

Na natureza o diamante é formado em condições extremas de temperatura e pressão. Contudo, cientistas por mais de um século têm se esforçado para sintetizar diamantes. Os esforços para produzir diamante iniciaram nos anos de 1820 e até o início de 1950 nenhum sucesso havia sido alcançado. Porém, durante a década de 1950, a empresa *General Electric* iniciou um ambicioso programa para produzir diamantes. Entre os anos de 1954 e 1955 o time de pesquisadores realizou um excelente trabalho, que necessitou dos principais avanços em materiais de alta pressão e temperatura e dispositivos de alta tecnologia, bem como novos conhecimentos químicos para a realização do crescimento do diamante. Finalmente, em 1957, a companhia iniciou a venda de diamantes feitos pelo homem [124].

Apesar deste progresso na tecnologia, o equipamento necessário para crescimento em alta pressão e alta temperatura (HPHT) era caro e muito pesado para produção em escala. Então, pesquisas científicas para produzir diamante a baixa pressão usando equipamentos pequenos e de menor custo se iniciaram durante a primeira metade da década de 1950. As pesquisas de grupos dos Estados Unidos e da antiga União Soviética mostraram que era possível realizar o crescimento do diamante a baixa pressão (0,05 a 0,1 atm) e temperaturas médias (500 a 1000 °C) empregando a técnica de deposição de vapor químico (CVD). Estes resultados deram origem à fundação da moderna tecnologia empregada nos dias de hoje para o crescimento do diamante a baixas pressões [124].

Enquanto com a técnica HPHT se produzem monocristais de diamante para confecção de joias ou ferramentas de corte [125-126], com a CVD se produzem filmes policristalinos de materiais diamantíferos sobre substratos diversos [127]. Esta versatilidade da técnica CVD viabiliza aplicações destes filmes em diversos campos científicos e tecnológicos, como, por exemplo, em componentes de prótese ortopédica, nos transdutores e detectores de ultrassom, transistores e diodos de potência, sensores de temperatura e ópticos, lasers, dispositivos eletroconversores, nas ferramentas de corte e brocas para perfuração, no aprimoramento de contraste em ressonância magnética, em eletrodos para eletroquímica, entre muitas outras [127-129].

HPHT e CVD não diferem apenas em seus produtos finais e suas aplicações, mas na técnica utilizada. Na técnica HPHT, a grafite é comprimida e aquecida em uma prensa hidráulica na presença de um catalisador metálico. A temperatura e pressão necessárias para o sucesso do método são superiores a 2000 °C e 10000 atm, respectivamente [125]. Apesar de o diamante e a grafite serem alótropos e as entalpias de formação destes materiais diferirem apenas por 2,9 kJ mol⁻¹, há uma enorme barreira de ativação separando essas duas fases do carbono, fato que justifica a elevada pressão e temperatura para formar o diamante [130]. Com o domínio da técnica HPHT, esta barreira é atualmente ultrapassada com relativa facilidade [129].

Na técnica CVD trabalha-se a temperaturas da ordem de 500 a 1000 °C e pressões subatmosféricas, da ordem de 0,05 a 0,1 atm. As aplicações dos filmes de diamante foram facilitadas pelo seu crescimento a baixas pressões, em condições de produção em série e, atualmente, este método é muito difundido por ser econômico, permitir o crescimento dos filmes em vários substratos de diferentes tamanhos e formatos e utilizar reatores de construção e manuseio simplificados.

No processo CVD, filmes de diamante podem ser crescidos usando-se alguns dos vários métodos de ativação, incluindo filamento quente (*hot filament* - HF), plasma de micro-ondas ou combustão de chama assistida, ambos por deposição de vapor químico. O método mais comum é o plasma de micro-ondas, apesar do seu alto custo. Entretanto, o método que emprega filamento quente, o HFCVD, é relativamente barato e fácil de usar [131-132]. Os principais objetivos destas técnicas são: (1) produzir hidrogênio atômico e (2) ativar uma fonte carbonácea gasosa produzindo um precursor de crescimento de carbono sp³ nas proximidades da superfície de um substrato [133].

3.3. Eletrodos de diamante dopado com boro

O diamante condutor foi usado pela primeira vez em eletroquímica no ano de 1987 por Pleskov et al. [134] e é atualmente foco de intensas pesquisas e aplicações. Sendo um material com amplo *band gap* ($E_{\text{gap}} = 5,5 \text{ eV}$) o diamante é, normalmente, um excelente isolante elétrico. Entretanto, quando o material é dopado com impurezas tais como o boro, a condutividade elétrica é introduzida de uma maneira controlada sem comprometer as suas outras propriedades únicas, fazendo-o suficientemente condutor para muitas aplicações eletroquímicas [135-136].

Na eletrólise usando o BDD, a energia elétrica, que é uma energia limpa para muitos países, é usada para controlar a reação química na superfície do eletrodo e assim, produzir, em solução aquosa, oxidantes extremamente fortes tais como oxigênio, peróxido de hidrogênio e principalmente o radical hidroxila [119, 137]. Recentemente, o processo de eletrólise está sendo utilizado para tratamento de águas contaminadas uma vez que é possível, indiretamente, decompor poluentes orgânicos e inorgânicos.

A ampla aplicabilidade do anodo de diamante em eletrólise é devido às suas propriedades únicas tecnologicamente importantes para fins eletroquímicos, tais como [135-136, 138-139]: (1) inércia química e, portanto, alta resistência ao bloqueio eletroquímico por moléculas polares ou por possíveis contaminantes de superfície; (2) resistência à corrosão; (3) extrema dureza; (4) excelente condutividade térmica; (5) baixa capacitância; (6) magnífica estabilidade microestrutural e morfológica mesmo sob condições eletroquímicas agressivas; (7) força mecânica (dureza 10 Mohs); (8) estabilidade por longo período de tempo; (9) alta condutividade térmica ($20 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$); (10) amplo sobrepotencial para evolução de oxigênio; (11) alta estabilidade dimensional e (12) sensibilidade constante. Nenhum outro material mostra tanta versatilidade para fins eletroquímicos quanto o diamante dopado, mais precisamente o diamante dopado com boro [124].

Recentemente, eletrodos BDD fabricados pelo processo CVD estão sendo aplicados com sucesso para o tratamento de resíduos aquosos contendo compostos persistentes no meio ambiente [140-146]. Tais eletrodos têm apresentado maior eficiência do que eletrodos de outros materiais sobre sistemas eletroquímicos com a mesma finalidade [142].

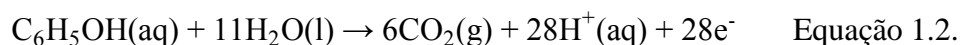
3.4. Eletrodegradação

Aplicando-se a eletrólise com a finalidade de degradar poluentes é possível haver eletrólise direta ou indireta. Na eletrólise direta, os poluentes são oxidados após a adsorção na superfície do anodo, sem o envolvimento de nenhuma outra substância a não ser seu próprio elétron, que é considerado um “reagente limpo”, como mostrado na Equação 1.1.:

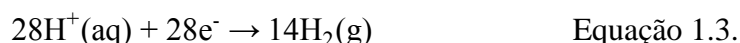


sendo R_{ads} a substância adsorvida na superfície do anodo, z o número de elétrons “perdidos” na oxidação e P_{ads} o produto da oxidação da eletrólise direta de R_{ads} .

Nas reações de incineração eletroquímica, o oxigênio é transferido da água para o poluente orgânico utilizando energia elétrica. Esta é a denominada reação eletroquímica de transferência de oxigênio (EOTR). Um exemplo típico de EOTR é a incineração anódica do fenol, como na Equação 1.2.:



Nesta reação, a água é fonte de átomos de oxigênio para a completa oxidação do fenol a CO_2 no anodo da célula eletrolítica. Os prótons liberados nesta reação são “descartados” no catodo para desidrogenação, assim como apresentado na Equação 1.3.:



A eletro-oxidação direta é teoricamente possível em potenciais baixos, antes que ocorra a evolução de oxigênio, mas a reação geralmente tem velocidade cinética baixa, que depende da atividade eletrocatalítica do anodo. Elevadas taxas eletroquímicas foram observadas usando metais nobres, tais como Pt e Pd, bem como anodos de óxido de alguns metais, tais como o dióxido de irídio, dióxido de rutênio-titânio, dióxido de irídio-titânio e dióxido de chumbo.

No entanto, o principal problema da eletro-oxidação a um potencial anódico fixo antes que ocorra a evolução de oxigênio é diminuição da atividade catalítica, vulgarmente chamado efeito de envenenamento ou passivação do anodo, devido à formação de uma camada de polímero sobre a superfície do anodo [147].

Esta desativação depende: (1) das propriedades de adsorção da superfície do anodo, (2) da concentração e (3) da natureza dos compostos orgânicos e de seus intermediários de degradação. Em particular, a diminuição da atividade eletrocatalítica é

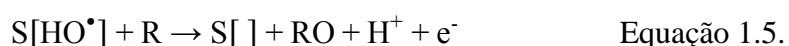
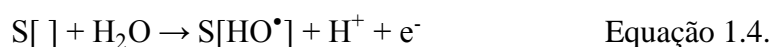
menos pronunciada com anodos que apresentam fracas propriedades de adsorção e superfícies inertes, assim como o diamante dopado com boro, enquanto é mais evidente na presença de altas concentrações orgânicas e em substratos aromáticos como o fenol, clorofenóis, nitrofenóis, anilina, naftol, olefinas aromáticas e alifáticas, herbicidas, hidroquinonas, corantes sintéticos, piridina e efluentes industriais contendo ácidos sulfonados aromáticos [147].

O envenenamento pode ser evitado por meio da realização de eletrólise na região de potencial de oxidação da água, com evolução de oxigênio simultânea, ou por eletrólise indireta, por meio da geração de um reagente de redox *in situ*, tal como um reagente químico para oxidar os compostos orgânicos.

3.4.1. A oxidação via intermediários de liberação de oxigênio

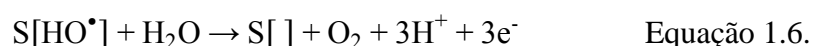
A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos em solução aquosa pode ser obtida sem incrustações do eletrodo, efetuando a eletrólise em altos potenciais anódicos da região de oxidação da água, devido à participação de intermediários da evolução de oxigênio. Neste processo não é necessário adicionar catalisadores de oxidação à solução e não são produzidos quaisquer subprodutos. No entanto, a eficiência de corrente é diminuída pela reação secundária da evolução de oxigênio que ocorre durante a oxidação. Geralmente, tem-se observado que a eficiência de remoção está estritamente relacionada às condições operacionais e, acima de tudo, aos materiais selecionados de eletrodos.

Johnson et al. (1999) [148-156] especularam que as reações de transferência de oxigênio em altos potenciais anódicos envolvem a produção de radicais $\bullet\text{OH}$ adsorvidos gerados a partir da oxidação da água, assim como mostrado nas Equações 1.4. e 1.5.:



em que S representa os sítios de superfície para a adsorção de espécies $\bullet\text{OH}$.

Uma reação inevitável e indesejável que ocorre concomitantemente é a evolução de oxigênio através da oxidação de água, como na Equação 1.6.:



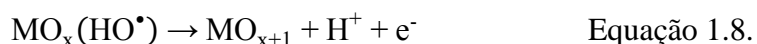
Cominellis et al. (1994, 1996) [157-160] relataram que a natureza do material do eletrodo influencia fortemente tanto a seletividade como a eficiência dos processos, em particular, vários anodos favoreceram a oxidação parcial e seletiva de poluentes (*i.e.*,

conversão), enquanto outros favoreceram a combustão completa a CO₂. No mecanismo proposto por Johnson et al. (1999) [152], o primeiro passo na reação de transferência de oxigênio é a oxidação das moléculas de água para formar radicais hidroxila adsorvidos, conforme apresentado na Equação 1.7.:



Os passos seguintes dependem da natureza dos materiais do eletrodo e tornam possível distinguir as duas classes limitantes de eletrodos, definidos como anodos “ativos” e “não ativos”:

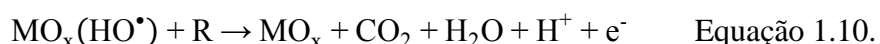
(a) Em eletrodos “ativos”, onde estados de oxidação mais altos estão disponíveis na superfície do eletrodo, radicais hidroxila adsorvidos podem interagir com o anodo formando um óxido superior, como apresentado na Equação 1.8.:



O par redox da superfície MO_{x+1}/MO_x que às vezes é chamado “oxigênio ativo” quimissorvido, pode atuar como um mediador na conversão ou oxidação seletiva de compostos orgânicos nos eletrodos “ativos”, como mostra a Equação 1.9.:



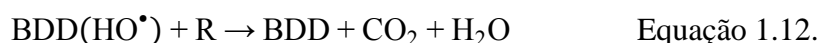
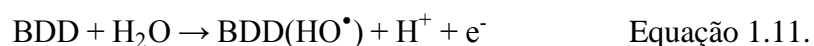
(b) Em eletrodos “não ativos”, onde é excluída a possibilidade de formação de um óxido superior, radicais hidroxila, chamados “oxigênio ativo” fisissorvido, podem ajudar a oxidação não seletiva de compostos orgânicos, o que pode resultar em combustão completa a CO₂, da forma como apresentado na Equação 1.10.:



Contudo, tanto o “oxigênio ativo” quimissorvido como o fisissorvido passam por uma reação competitiva paralela, ou seja, a evolução de oxigênio, resultando na diminuição da eficiência do processo anódico. De acordo com este mecanismo, os anodos com baixo sobrepotencial de evolução de oxigênio (*i.e.*, anodos que são bons catalisadores para a reação de evolução de oxigênio) como o grafite pirolítico, carbono vítro, IrO₂, RuO₂ ou platina têm um comportamento “ativo”, permitindo apenas oxidação parcial de compostos orgânicos, enquanto que os anodos de alto sobrepotencial para a evolução de oxigênio (*i.e.*, os anodos que são catalisadores ruins para a reação de evolução de oxigênio) tais como antimônio dopado com óxido de estanho, dióxido de chumbo ou **diamante dopado com boro** tem um comportamento

“não ativo” e favorecem a oxidação completa dos produtos orgânicos a CO₂. Por conseguinte, são eletrodos ideais para o tratamento de águas residuais. Na prática, no entanto, a maioria dos anodos exibirá um comportamento misto, uma vez que ambos participam de caminhos de reações paralelas na oxidação orgânica e nas reações de evolução de oxigênio.

Devido às suas propriedades de grande janela de potencial, resistência à corrosão, superfície inerte com baixas propriedades adsorptivas e tendência a resistir à desativação, o anodo BDD, durante a eletrólise na região de oxidação da água, promove a produção de radicais hidroxila fracamente adsorvidos que, sem seletividade, mineralizam completamente os poluentes orgânicos com alta eficiência, como ilustrado nas Equações 1.11. e 1.12.:



No catodo, a reação apresentada pela Equação 1.3 acontece. Idealmente, compostos orgânicos, inorgânicos e micro-organismos são completamente oxidados a CO₂, ou no mínimo parcialmente oxidados para produtos que são menos tóxicos que os originais [161-164].

Diversos trabalhos têm apresentado o potencial deste material para oxidação de compostos persistentes orgânicos e inorgânicos, além de algas, germes e muitas outras substâncias e micro-organismos [124, 146, 161, 165-167]. Além disso, trabalhos recentes têm comparado o BDD com outros AOP e outros eletrodos [118, 168-170] e todos mostram que o desempenho do BDD é significativamente maior que o de outros processos e viável economicamente.

Elahmadi et al. (2009) [168] mostraram que a remoção de COD e TOC de soluções aquosas poluídas com o corante vermelho congo, nas mesmas condições, foram de 100% para o BDD e de 85% e 81% para o processo de ozonização, respectivamente. Melemani et al. (2009) [118] mostraram que a desinfecção eletroquímica de esgoto municipal gastou 7 minutos em média para diminuir a população de bactérias para abaixo de 5%, enquanto a fotocatalise gastou 30 min nas mesmas condições. Andrade et al. (2009) [169] mostraram que o consumo energético do BDD para mineralizar 100% de um corante têxtil foi de 1,9 kW h kg⁻¹, enquanto que a mineralização máxima usando anodo de PbO₂ foi de 85% e com gasto energético de 4,4 kW h kg⁻¹ [169]. Deste modo, a produção de oxidantes na superfície do diamante

pode ser explorada eficientemente para purificação de soluções aquosas contaminadas com remoção de cor, odor e toxicidade, além de prevenir doenças originadas pelo consumo da água. A geração de oxidantes *in situ* em dosagens exatas pelo uso de BDD simplifica a manipulação de reagentes sólidos, líquidos ou gasosos [171] e estabelece sistemas livre de cloro e, portanto, evita a geração de derivados clorados nocivos para a saúde humana e para o meio ambiente [172].

Tendo em vista a aplicação de filmes de BDD para desinfecção de rejeitos aquosos [173], a necessidade de estudos sobre o anodo de BDD é fundamental, uma vez que muitos contaminantes emergentes ocorrem em baixa concentração nestas soluções aquosas [174].

4. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA QUANTIFICAR A REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

4.1. Demanda química de oxigênio

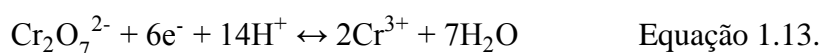
O método de determinação da demanda química de oxigênio é amplamente utilizado na análise de águas, efluentes e amostras ambientais para a medida do teor de matéria orgânica. O parâmetro COD diz respeito à quantidade de oxigênio consumido pela matéria orgânica presente na amostra para mineralizar-se a dióxido de carbono (CO₂). No caso de águas e efluentes o parâmetro COD é importante para estimar o potencial poluidor, pois a matéria orgânica presente em efluentes domésticos e industriais liberados em cursos d'água consome oxigênio para ser degradada, acarretando uma diminuição do teor de oxigênio disponível à manutenção da vida de ecossistemas aquáticos [175-176].

Na impossibilidade prática de quantificar diretamente o oxigênio consumido, a medida de COD é realizada indiretamente. À amostra são adicionadas substâncias oxidantes de quantidade inicial conhecida e determinando a quantidade restante ao final da reação é possível determinar a quantidade de matéria orgânica presente na amostra. A quantificação do oxidante em excesso pode ser realizada por titulometria ou colorimetria.

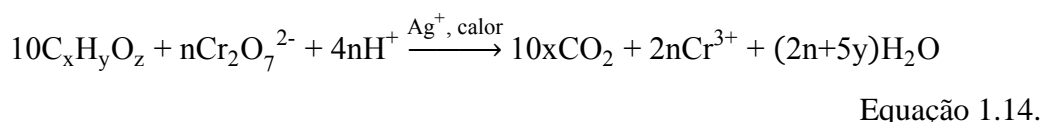
Pode-se utilizar como oxidantes o cério(IV), iodato, permanganato e dicromato. O dicromato, entretanto, tem sido de longe o oxidante mais utilizado na determinação de COD por vários motivos, podendo-se citar: (1) comparando-o aos redutores que demandam oxigênio em águas, é o que apresenta maior poder oxidante; (2) é uma

substância de referência na forma de sal de potássio, estável tanto no estado sólido como em soluções (o que não acontece com o permanganato); (3) tem preço relativamente baixo e (4) a determinação do seu excesso pertence à categoria dos métodos clássicos utilizados em química analítica [177].

A Equação 1.13. apresenta a semirreação de redução do íon dicromato a cromo(III) em meio ácido, com potencial padrão de redução de 1,36 V.



Os métodos analíticos inerentes ao uso do dicromato fundamentam-se empiricamente na oxidação de redutores por excesso conhecido do oxidante, a quente, em meio de ácido sulfúrico, catalisada por íons prata e na presença de íons mercúrio(II) como complexante e eliminador de cloretos. Assim, se $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ for, genérica e simplificadamente, uma substância (orgânica) redutora contida em águas, a reação representada pela Equação 1.14. mostra tal oxidação:



na qual $n = 4x + y - 2z$. Por convenção, então, o número de mols de dicromato reduzido corresponde ao número de mols de oxigênio que seria consumido ou demandado. Sendo assim, a demanda química de oxigênio pode ser obtida por meio do dicromato residual (titulado com Fe^{2+} ou por iodo/tiosulfatometria), ou por meio da leitura do cromo(III) formado via métodos fotométricos

A titulometria do excesso de dicromato deve ceder espaço à leitura fotométrica do cromo, pelos inconvenientes que a primeira apresenta, ou seja, a quantidade inicial de dicromato precisa ser exatamente conhecida; algumas das soluções titulantes usadas são instáveis e exigem padronizações frequentes; a titulação é muito manipulativa, morosa e apesar da possibilidade de automação apresenta uma baixa sensibilidade em relação à fotometria.

A técnica colorimétrica é muito simples quando comparada à titulométrica, pois exige tão somente a mistura da amostra com o reativo oxidante de dicromato e ácido sulfúrico para, após algum tempo, sob aquecimento e posterior resfriamento natural, medir-se a absorvância das soluções finais [177].

4.2. Carbono orgânico total

Em geral, na natureza, o carbono se apresenta na forma de carbono inorgânico (IC) e carbono orgânico (OC). Em água potável, o carbono inorgânico se apresenta nas formas do dióxido de carbono (CO_2), ácido carbônico (H_2CO_3) e suas formas dissociadas. Formas particuladas na forma de minerais como calcita (CaCO_3), também podem estar presentes. Já o carbono orgânico é em grande parte originado pela matéria orgânica presente na água, bem como resultante da sua reação com produtos desinfetantes. O nível de exposição da população aos subprodutos dessas reações passou a ser monitorado nos Estados Unidos a partir do ano 2000 na água destinada ao consumo humano, tendo em vista o potencial carcinogênico e de outros efeitos danosos à saúde da população. A agência de proteção ao meio ambiente estabeleceu que o monitoramento desses subprodutos passasse a ser feito por meio da análise do nível de carbono orgânico total presente na água [178-179].

A medição de TOC é obtida de forma direta e indireta. A ideia é converter todas as diferentes formas de carbono na forma simples de dióxido de carbono detectando e quantificando o gás resultante dessa conversão. Para qualquer uma das técnicas utilizadas a remoção e medida do carbono inorgânico é uma etapa prévia. No método direto, o carbono orgânico presente na amostra é medido de duas formas; na primeira, o carbono inorgânico é removido por meio de um tratamento ácido, normalmente com HCl , H_3PO_4 , H_2SO_3 ou H_2SO_4 , assumindo-se que todo IC está na forma de carbonatos e que esses reagem rápida e completamente com o meio ácido produzindo CO_2 . O gás produzido é arrastado com um gás inerte sendo quantificado depois de captado em detectores específicos, normalmente infravermelho. Compostos orgânicos voláteis podem ser arrastados (purgados) nessa corrente de arraste, porém, nas águas para consumo humano, normalmente esses compostos são desprezíveis. Após a acidificação e remoção do IC, o OC não volatilizado (purgado) remanescente na amostra é submetido a um método de oxidação que pode ser térmico ou químico ou ainda por raios ultravioletas, sendo o CO_2 produzido nesta oxidação, novamente arrastado por um gás inerte até um detector específico onde é efetuada a leitura e finalmente, por meio de uma curva de calibração, obtido o resultado dos níveis TOC.

No método indireto, o OC é obtido por meio da subtração do IC do conteúdo total de carbono presente na amostra, determinados isoladamente, isto é, $\text{OC} = \text{TC} - \text{IC}$. O carbono inorgânico é obtido pela acidificação da amostra a exemplo do método anterior,

sendo o IC quantificado. Em outra amostra, o carbono total é obtido pela oxidação química com persulfatos conjuntamente com raios ultravioleta ou persulfatos sob aquecimento, seguindo-se com o arraste, com um gás inerte do CO₂ resultante da reação. Outra técnica de oxidação para o carbono total é a via termocatalítica onde a amostra é submetida a temperaturas da ordem de 680 °C ou maiores.

A forma de detecção do CO₂ produzido das etapas de oxidação também difere de equipamento para equipamento. Os mais comumente utilizados são os detectores de condutividade para os processos de oxidação a baixas temperaturas, detectores não dispersíveis de infravermelho (*non-dispersible infra-red* - NDIR) e os detectores de condutividade térmica para os processos de oxidação com temperaturas elevadas [180].

Assim como a demanda química de oxigênio, a determinação de carbono orgânico total é uma técnica frequentemente utilizada para monitorar matéria orgânica e também empregada para avaliar a eficiência de métodos de degradação de compostos orgânicos tóxicos, bem como de tratamento de efluentes industriais [181].

5. ESPECTROFOTOMETRIA UV/VISÍVEL

Medidas de absorção nas regiões ultravioleta e visível são largamente utilizadas para a identificação e determinação de diversas espécies inorgânicas e orgânicas. Os métodos de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) são provavelmente os mais utilizados para análise quantitativa em laboratórios químicos, ambientais, forenses e clínicos em todo o mundo.

5.1. A magnitude das absorvidades molares

Empiricamente, as absorvidades molares (ϵ) que variam de zero a um valor máximo de ordem de $10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ são observadas na espectrometria de absorção molecular nas regiões ultravioleta e visível. Para um sinal de absorção máxima, em particular, a magnitude de ϵ depende da seção transversal de captura das espécies e da probabilidade de ocorrer uma transição energética por absorção. A relação entre ϵ e essas variáveis é mostrada na Equação 1.15. como sendo:

$$\epsilon = 8,7 \times 10^{19} P \cdot A \quad \text{Equação 1.15.}$$

onde P é a probabilidade de transição e A é a área da seção transversal do alvo em $\text{cm}^2/\text{molécula}$. A área para as moléculas orgânicas típicas tem sido estimada a partir de estudos de difração de elétrons e de raios-X como sendo $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{molécula}$; as probabilidades de transição variam de zero a um. Para as transições permitidas pela

mecânica quântica, os valores de P variam de 0,1 a 1, o que leva a bandas de absorção intensas ($\epsilon_{\text{máx}} = 10^4$ a 10^5 L mol⁻¹ cm⁻¹). Absorções máximas com absortividades molares menores que 10^3 são classificadas com sendo de baixa intensidade. Elas resultam de transições proibidas, que têm probabilidades de ocorrência menores que 0,01 [182].

5.2. Espécies absorventes

A absorção de radiação ultravioleta ou visível por uma espécie atômica ou molecular M pode ser considerada um processo de duas etapas. A primeira envolve a excitação eletrônica, como mostrado pela Equação 1.16.:



O produto da absorção do fóton $h\nu$ pela espécie M é eletronicamente excitada e representada por M^* . O tempo de vida da espécie excitada é extremamente breve (10^{-8} a 10^{-9} s). Cada um dos diversos processos de relaxação pode levar à desexcitação de M^* . O tipo mais comum de relaxação envolve a conservação da energia de excitação em calor, como mostrado na Equação 1.17.:



A relaxação pode ocorrer também por um processo fotoquímico como a decomposição de M^* para formar novas espécies. Alternativamente, a relaxação pode envolver reemissão por fluorescência ou fosforescência. É importante notar que o tempo de vida de M^* é usualmente tão curto que a sua concentração, em qualquer instante, é desprezível. Além disso, a quantidade de energia térmica liberada para relaxação é muito pequena. Assim, medidas de absorção criam uma perturbação mínima do sistema em estudo, exceto quando ocorre decomposição fotoquímica [182].

A absorção de radiação ultravioleta ou visível é, geralmente, o resultado da excitação de elétrons de ligação. Devido a isso, os comprimentos de onda das bandas de absorção podem ser correlacionados com os tipos de ligação nas espécies em estudo. A espectroscopia de absorção molecular é, então, uma técnica válida para identificar grupos funcionais de uma molécula. Mais importante, entretanto, são as aplicações da espectroscopia de absorção das radiações ultravioleta ou visível para a determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes [182].

A absorção de radiação ultravioleta e visível por moléculas ocorre geralmente em uma ou mais bandas de absorção eletrônicas; cada uma das quais é formada por linhas

muito próximas, porém discretas. Cada linha resulta da transição de um elétron do estado fundamental para um dos muitos estados de energia vibracional e rotacional associados a cada estado de energia eletrônica excitada. Como há muitos desses estados vibracionais e rotacionais e suas energias diferem um pouco, muitas linhas bastante próximas estão contidas em uma banda típica [182].

Todos os compostos orgânicos são capazes de absorver radiação eletromagnética, pois todos contêm elétrons de valência que podem ser excitados para níveis mais altos de energia.

5.3. Transdutores de fótons multicanal

O primeiro detector multicanal utilizado em espectroscopia foi uma placa fotográfica ou uma fita de um filme que era colocada no plano focal de um espectrofotômetro, de forma que todas as linhas em um espectro podiam ser registradas simultaneamente. A detecção fotográfica é relativamente sensível, com algumas emulsões respondendo a somente 10 ou 100 fótons. A limitação primária desse tipo de detector, no entanto, é o tempo necessário para se revelar a imagem do espectro e para converter o escurecimento da emulsão em intensidade de radiação [182].

Os transdutores multicanal modernos consistem de um arranjo de pequenos elementos fotossensíveis posicionados linearmente ou em um padrão bidimensional (matriz) sobre um único *chip* semiconductor. O *chip*, que usualmente é feito de silício e tipicamente apresenta dimensões de poucos milímetros de lado, também contém o circuito eletrônico para produzir um sinal de saída de cada elemento, quer sequencial ou simultaneamente. Para estudos espectroscópicos, um transdutor multicanal é geralmente colocado no plano focal do espectrofotômetro, de forma que os vários elementos dispersos do espectro possam ser transduzidos e medidos simultaneamente e instantaneamente [182].

Três tipos de dispositivos multicanal são utilizados nos instrumentos espectroscópicos comerciais: o arranjo linear de fotodiodos (PDA), os dispositivos de injeção de carga (CID) e os dispositivos de acoplamento de carga (CCD). Os PDA são transdutores de uma dimensão nos quais os elementos fotossensíveis são arranjos linearmente sob a face do transdutor. Em contraste, os elementos discretos fotossensíveis dos CID e dos CCD são arranjos como matrizes bidimensionais. Os transdutores de injeção de carga e de acoplamento de carga operam por meio da coleta de cargas fotogeradas em várias áreas da superfície do transdutor medindo, então, a

quantidade de carga acumulada em um período de tempo curto. Em ambos os dispositivos (CID e CCD), a medida é realizada por meio da transferência de carga de uma área de coleta para uma área de detecção. Por essa razão, os dois tipos de transdutores são por vezes chamados dispositivos de transferência de carga (CTD). Esses dispositivos apresentam uso difundido como transdutores de imagem para aplicações em televisão, celulares, máquinas fotográficas digitais e astronomia [182].

Infelizmente os PDA não conseguem igualar o desempenho dos tubos fotomultiplicadores (transdutor fotoemissivo) em relação à sensibilidade, à faixa dinâmica e à razão sinal/ruído. Entretanto, os CCD são dispositivos que apresentam a vantagem multicanal e as várias vantagens das fotomultiplicadoras. Neste trabalho, o transdutor CCD foi usado e, portanto, ampliou-se o foco neste transdutor [182].

5.4. Dispositivos de acoplamento de cargas

Os CCD são comercializados por diversos fabricantes e encontrados em uma variedade de tipos e formas. A Figura 1.1.(a) ilustra a disposição dos detectores discretos em um arranjo típico constituído por 512×320 *pixels*. Observe que, nesse caso, o semicondutor é formado de silício tipo *n* e o capacitor é polarizado positivamente, de forma que os elétrons formados pela absorção da radiação são coletados no poço de potencial abaixo do eletrodo e os buracos se movem para fora da camada tipo *n*, em direção ao substrato. Observe também que cada *pixel* é constituído por três eletrodos (identificados por 1, 2 e 3 na Figura 1.1.(b)). Para medir a carga acumulada, um circuito de *clock* de três fases é empregado para deslocar a carga em etapas para a direita em direção ao registrador de deslocamento de alta velocidade mostrado na Figura 1.1a. As cargas são, então, transferidas para um pré-amplificador e, após, para a leitura. Assim, uma varredura linha por linha da superfície do detector é realizada. A leitura neste caso neutraliza a carga acumulada. Um CCD oferece a vantagem de grande sensibilidade em baixos níveis de radiação [182].

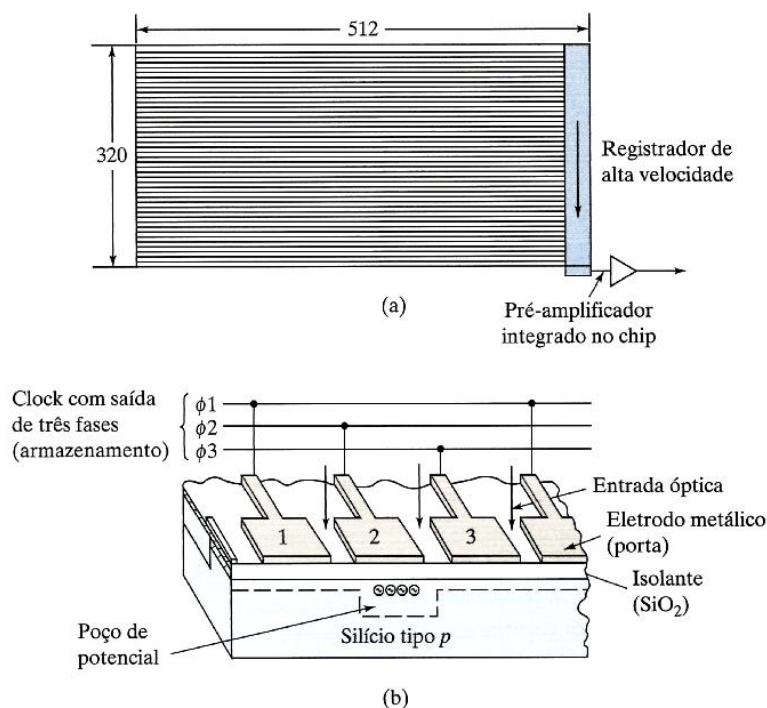


Figura 1.1. Um arranjo CCD: (a) Arranjo de 512×320 pixels; e (b) Esquema mostrando quatro dos detectores individuais.

Arranjos lineares de CCD estão atualmente disponíveis com até 12000 pixels. Esses dispositivos fornecem uma detecção de resolução muito alta da informação espectral em uma faixa ampla e crescente de aplicações analíticas.

Ao se utilizar um transdutor CCD, a largura da fenda do espectrógrafo usualmente é ajustada, de forma que a imagem da fenda de entrada ocupe exatamente a área da superfície do dispositivo. Assim, a informação obtida é equivalente àquela registrada durante uma varredura com um espectrofotômetro convencional. A informação sobre todo o espectro é acumulada essencial e quase simultaneamente, em elementos discretos em vez de contínuos [182].

5.5. Instrumentos multicanal

Os arranjos de detectores começaram a aparecer nos espectrofotômetros UV/Vis na década de 1980. Com um arranjo de diodos, ou mais recentemente um arranjo CCD, localizado no plano focal do espectrógrafo, um espectro pode ser obtido por varredura eletrônica em vez de varredura mecânica. Todos os pontos necessários para definir um espectro podem ser coletados simultaneamente. O conceito de instrumento multicanal é atraente devido à velocidade com a qual os espectros podem ser adquiridos, bem como às suas aplicações para as determinações simultâneas de multicomponentes.

Atualmente, diversas empresas fabricantes de equipamentos oferecem esses instrumentos na forma de espectrofotômetros de bancada ou em versões miniaturizadas.

A Figura 1.2. mostra uma imagem esquemática de um espectrógrafo de fibra óptica na versão miniaturizada usando um arranjo CCD linear. O diagrama óptico é semelhante ao de um espectrofotômetro de bancada de feixe duplo, exceto pelo fato de que fibras ópticas são usadas para transportar a radiação da célula e não haver fenda de saída.

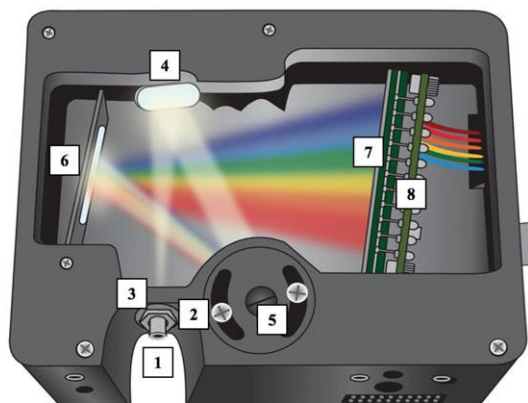


Figura 1.2. Espectrógrafo típico que usa o CCD como transdutor de fótons. (1) Conector da fibra óptica; (2) Fenda de entrada; (3) Filtro de bloqueio; (4) Espelho colimador; (5) Grade de difração (fixa); (6) Espelho focalizador; (7) Lentes do detector; e (8) Transdutor: arranjo linear de CCD. FONTE: Ocean Optics [183].

Observando-se a Figura 1.2., pode-se descrever o funcionamento do instrumento da seguinte forma: ocorre a (1) entrada da radiação através da fibra óptica em que a quantidade de luz que entra é controlada por uma (2) fenda de entrada e um (3) filtro, que restringe o intervalo de comprimento de onda. A luz filtrada, em seguida, encontra um (4) espelho que colima a radiação sobre a (5) grade de difração fixa. Como um prisma, esta dispersa diferentes comprimentos de onda para um (6) espelho que focaliza a radiação em direção a (7) lentes que ajudam a focalizar a radiação a partir da fenda para os pequenos elementos do transdutor, aumentando a eficiência de coleta da radiação no (8) transdutor multicanal com 3648 elementos. O transdutor converte o sinal óptico para o formato digital.

Especificamente, o espectrógrafo USB4000, usado neste trabalho, é compacto e cabe na palma da mão. Possui as dimensões de 89,1 mm × 63,3 mm × 34,4 mm e pesa apenas 190 g. Apresenta um detector Toshiba TCD1304AP de arranjo linear CCD, com faixa de trabalho de 200 a 1100 nm, com 3648 *pixels* de 8 μm × 200 μm cada e profundidade do poço de *pixel* de 100000 elétrons. Apresenta uma razão sinal/ruído de

300:1, resolução A/D (analógica/digital) de 16 *bits*, ótima correção do ruído escuro (*dark noise*) e linearidade corrigida maior que 99%. Seu tempo de integração é de 3,8 ms a 10 s e o tempo de transferência de dados de um espectro completo é de 4 ms, utilizando a porta USB 2.0. Há possibilidade de utilizar diferentes sistemas operacionais [183]. Com transdutores multicanal é possível realizar o monitoramento espectrofotométrico continuamente, ou seja, *on-line*, com salvamento automático.

A Figura 1.3. apresenta um esquema de montagem do sistema utilizando a fonte de radiação, as fibras óticas, o compartimento de amostra, o espectrógrafo Ocean Optics USB4000 e o microcomputador portátil (*netbook*).



Figura 1.3. Esquema de montagem do sistema que utiliza um espectrógrafo multicanal compacto. FONTE: Ocean Optics [183].

Na Figura 1.3., observa-se a fonte onde se localizam as lâmpadas de deutério (200 a 400 nm) e tungstênio halogênio (360 a 850 nm), conectada por uma fibra óptica ao compartimento de amostra, que se conecta ao espectrômetro Ocean Optics USB4000, que por sua vez, se conecta via USB ao microcomputador portátil. Todos os comandos de configuração, análise, visualização e salvamento são realizados por meio de um *software* instalado no microcomputador portátil.

No presente trabalho utilizou-se tanto a análise espectrofotométrica em batelada, *i.e.*, retirando alíquotas em tempos definidos para posterior leitura, bem como a análise contínua *on-line*. O monitoramento espectrofotométrico em tempo real apresenta as seguintes vantagens: (1) não é necessário retirar alíquotas para a realização das leituras; (2) evita-se perda de amostra para esta finalidade durante a degradação e

consequentemente não ocorre diminuição de volume total; (3) a instrumentação é compacta; (4) é possível detectar erros no sistema e corrigí-los no decorrer do processo ou ainda abortá-lo evitando perda de tempo; (5) os espectros são obtidos a cada 3,8 ms, que é o tempo de integração do instrumento, e pode-se salvá-los em curtos espaços de tempo, por exemplo, de 2 min; (6) com a obtenção dos espectros em curto intervalo de tempo tem-se no final do processo uma enorme quantidade de dados, o que torna as análises multivariadas ainda mais confiáveis e (7) é possível importar os dados em tempo real e realizar análises multivariadas no tempo, tornando a interpretação dos dados também simultânea.

6. QUIMIOMETRIA

Por meio da análise espectrofotométrica é possível obter uma grande quantidade de informações sobre as reações que ocorrem no processo, por exemplo, de eletrodegradação dos compostos. Os dados espectrais são usualmente (e infelizmente) analisados univariadamente, *i.e.*, um comprimento de onda é associado a um composto específico. A evolução com o tempo da concentração de uma espécie química em particular é acompanhada pelo aumento ou decréscimo da mesma naquele comprimento de onda específico. Entretanto, em situações onde há sobreposição espectral, ou seja, baixa seletividade, selecionar um comprimento de onda não é um procedimento correto, visto que altos erros sistemáticos podem ser obtidos e a análise torna-se não confiável. Nestes casos, uma análise multivariada dos dados pode superar a maioria dos problemas relatados para a análise univariada, além de fornecer informações impossíveis de serem obtidas via análise de apenas um comprimento de onda [184].

Na análise univariada faz-se inferências sobre um fenômeno, reduzindo o número de variáveis e trabalhando com cada uma de maneira isolada. É indicada em caso de variáveis independentes entre si, quando é possível interpretar um sistema complexo por meio do comportamento de poucas variáveis que não estabelecem relações mútuas. As técnicas estatísticas univariadas não são suficientes quando um fenômeno depende de muitas variáveis e existem relações que produzem efeitos mútuos, antagônicos ou sinérgicos entre essas variáveis.

O tratamento estatístico de dados multivariados fornece uma visão global do fenômeno, pois estuda as relações entre as variáveis e como seus efeitos determinam o comportamento do sistema. É utilizada para interpretar conjuntos de dados obtidos utilizando diferentes metodologias levando em conta todas as variáveis medidas.

Historicamente, a análise de dados multivariados em química tem utilizado ferramentas desenvolvidas na área de ciências sociais como economia (econometria) e psicologia (psicometria). Apesar de serem interpretadas para objetivos específicos em cada área, a maioria destas ferramentas se baseia em sofisticados métodos matemáticos, estatísticos, computacionais e de lógica formal [185-186]. Em química, as análises multivariadas são úteis para: (1) planejar ou selecionar procedimentos experimentais ótimos; (2) extrair o máximo da informação química relevante pela análise dos dados; e (3) obter conhecimentos sobre os sistemas químicos estudados [187].

Com a aplicação destas ferramentas sobre dados fundamentalmente obtidos nas áreas da química, nasceu uma nova disciplina designada por Svante Wold em 1972 de quimiometria [188]. Há um consenso geral de que a quimiometria nasceu no início da década de 1970 com diversos trabalhos científicos e eventos, todos direcionados para a análise de dados químicos multivariados.

A criação desta nova disciplina ocorreu, principalmente, devido à automação dos laboratórios com o aumento significativo no número de instrumentos analíticos que fornecem dados multivariados [189]. Além disso, outras importantes contribuições foram a acessibilidade a microcomputadores e a disponibilidade de metodologias e *softwares* dedicados à realização de cálculos com dados multivariados [186].

Atualmente a quimiometria está suficientemente estabelecida e seu uso disseminado [190]. Cada vez mais, metodologias quimiométricas estão sendo aperfeiçoadas e/ou desenvolvidas de maneira direcionada para os problemas de origem química [191-192].

Em química os objetos de estudo são amostras, que podem ser espectros ou voltamogramas inteiros de um conjunto de amostras, área de picos, cromatogramas, cálculos de parâmetros físico-químicos de moléculas, etc. As variáveis são os comprimentos de onda, os tempos de retenção, os potenciais elétricos em uma varredura voltamétrica, etc. A partir destas informações constrói-se uma matriz de dados, denominada muitas vezes de matriz \mathbf{X} , que é analisada utilizando métodos quimiométricos. Cada método tem sua característica e finalidade.

Os químicos, por exemplo, frequentemente encontram misturas cuja composição pode não ser completamente caracterizada. Isso pode ocorrer, por exemplo, quando um composto ou uma mistura de compostos é degradada e monitorada por meio de espectros UV/Vis. Os espectros não são mais seletivos, uma vez que os produtos (não conhecidos) absorvem. Em relação à mistura é ainda pior, pois os espectros dos componentes puros

podem se sobrepor. Nesta situação, recomenda-se realizar uma separação prévia dos compostos presentes da mistura e assim descobrir quantos são. A metodologia neste caso é a separação cromatográfica líquida com detecção espectroscópica ou espectrométrica (massas). Entretanto, as separações cromatográficas são morosas, exigem consumo de reagentes, solventes e diversos consumíveis de alto custo, necessitam de operadores bem treinados e, na maioria das vezes, são análises discretas (uma amostra por vez) e destrutivas.

Uma metodologia quimiométrica, entretanto, pode ser aplicada sobre os espectros obtidos em situação de baixa seletividade e após as análises matemáticas e estatísticas, chegar aos mesmos resultados que seriam obtidos via uma separação química, *i.e.*, cromatográfica. A vantagem neste caso é a utilização de uma técnica de análise rápida, de baixo custo, fácil de usar, não destrutiva, com amostragem contínua (*on-line*) e que pode apresentar alta seletividade. Esta metodologia quimiométrica é chamada de análise de misturas e é composta de diferentes algoritmos, tais como: (1) a análise dos fatores evoluíntes (EFA), que é empregada para determinar o número de componentes presentes na mistura; (2) a estimativa inicial dos componentes espectrais ou das concentrações, muitas vezes realizada pelo algoritmo PURE [193] ou por meio dos *loadings* obtidos a partir da análise das componentes principais (PCA) e, por fim, (3) a resolução de curva multivariada (MCR), que é empregada para separar os perfis espectrais puros dos componentes da mistura, bem como o perfil de concentração destes componentes na mistura. O algoritmo dos quadrados mínimos alternados (ALS) é o mais empregado para executar o MCR [194].

Nesta dissertação o EFA, o PURE e o MCR-ALS foram usados e uma breve descrição destas metodologias será apresentada.

6.1. Análise dos fatores evoluíntes

O *rank*, ou posto, de uma matriz de dados dentro de um estudo espectrofotométrico da cinética de uma reação em que um reagente se converte a um produto, por exemplo, é igual ao número de espécies espectrofotometricamente ativas, *i.e.*, dois. Já o posto de uma matriz de espectros de uma reação de degradação, em que o reagente de partida se fragmenta em diferentes componentes, será igual ao número de espectros diferentes gerados a partir da espécie ou espécies químicas iniciais, *i.e.*, quantas fontes independentes estão presentes.

A obtenção de informações sobre o número e a natureza dos componentes no conjunto de dados é o objetivo principal dos métodos de análise do *rank* local, que são usados para descrever e localizar a evolução de cada componente do sistema. Isto é alcançado por meio da combinação de informações obtidas a partir da análise de classificação múltipla dos *ranks*, realizadas em zonas limitadas (linhas ou colunas) do conjunto de dados. A EFA é um dos métodos de análise de *ranks* locais mais empregado para este fim. Ela utiliza a evolução sequencial de componentes principais em função do tempo, aplicando o algoritmo da decomposição dos valores singulares (SVD) sequencialmente, a partir da primeira amostra até a última [195-197].

O algoritmo EFA determina o número de compostos presentes no sistema inspecionando os valores singulares obtidos a partir da análise do aumento do número de espectros consecutivos.

A EFA nasceu como um modo quimiométrico de monitorar a evolução química de componentes em sinais misturados, tais como espectros sobrepostos, picos cromatográficos com mais de um componente eluindo, etc [195-196]. A ideia fundamental da EFA é seguir os valores singulares da decomposição SVD de uma matriz de dados quando linhas (amostras) são adicionadas a esta matriz, a partir da primeira amostra. A evolução de sistemas químicos é medida gradualmente pela gravação dos valores singulares em novo vetor para cada estágio do processo.

Dada uma matriz \mathbf{X} com m amostras e n variáveis, o valor singular da primeira linha (amostra) é determinado. Em seguida, os valores singulares para as primeiras duas linhas são calculados, seguidos pelas primeiras três linhas e assim até todas as m amostras terem sido consideradas. O procedimento é chamado de EFA direta quando a análise é realizada da primeira amostra até a última e é chamado de EFA inversa (ou reversa), quando é realizado da última até a primeira. Em ambos os casos se investiga o surgimento ou decaimento das contribuições dos componentes no processo, respectivamente. A Figura 1.4. apresenta a informação obtida pelo cálculo da EFA [198].

Cada vez que uma nova linha é adicionada à matriz em expansão, os valores singulares correspondentes são calculados e salvos. A primeira coluna da matriz da EFA possui todos os primeiros valores singulares calculados em cada decomposição SVD sequencial. A segunda coluna da matriz da EFA possui todos os segundos valores singulares calculados em cada decomposição SVD sequencial e assim sucessivamente. Assim, cada fonte de informação independente contribui com uma coluna na matriz do

EFA. Ao plotar estas colunas, as linhas esboçadas que se destacarem no gráfico indicam uma fonte de informação independente.

As curvas da EFA direta (linhas finas sólidas) são produzidas pela plotagem dos logaritmos dos valores singulares obtidos. As curvas da EFA inversa (linhas finas tracejadas), também foram produzidas pela plotagem dos logaritmos dos valores singulares obtidos. As linhas que conectam os valores singulares correspondentes, *i.e.*, todos os primeiros valores singulares, os segundos valores singulares e os *n*-ésimos valores singulares, indicam a evolução dos valores singulares ao longo do processo e, como consequência, a variação dos componentes do processo. O surgimento de um novo valor singular acima do nível de ruído do sinal pelo conjunto de valores singulares não significantes indica o surgimento de um novo componente na EFA direta e o desaparecimento de um componente na EFA reversa.

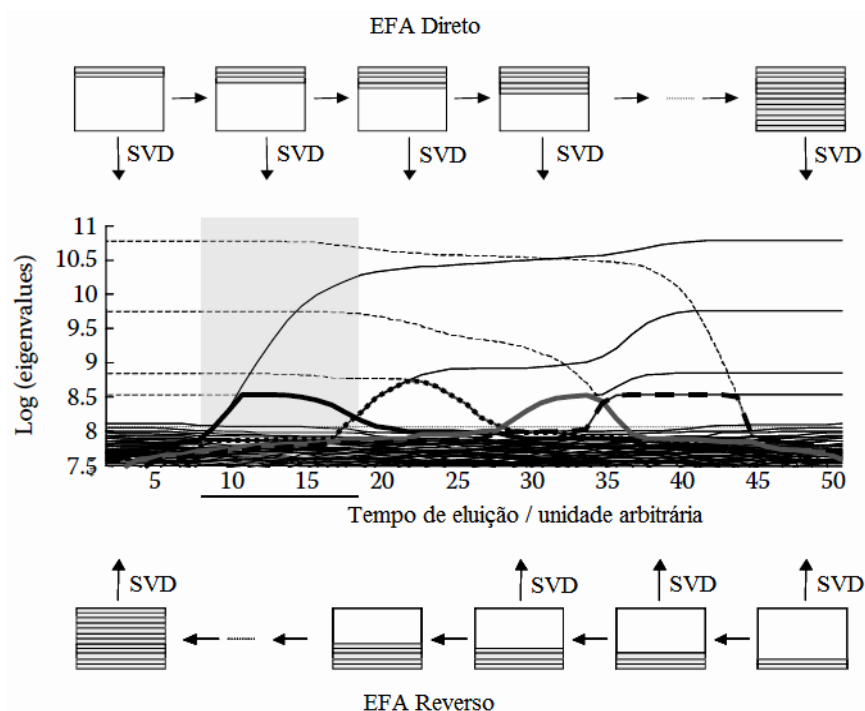


Figura 1.4. Informações obtidas a partir da análise de EFA. Gráficos combinados da EFA direta (linhas sólidas) e EFA reversa (linhas tracejadas). As linhas grossas com estilos diferentes são os perfis de concentração de derivados.

As informações geradas pela EFA podem ser usadas na detecção e localização do surgimento e desaparecimento de espécies químicas em um processo evoluinte. Posteriormente à realização da EFA, que é usada para desvendar o número de componentes presentes no sistema, aplica-se o Pure, e com acesso à estimativa inicial, pode-se aplicar então o MCR.

6.2. Estimativa inicial das variáveis puras

O método de seleção das variáveis puras pesquisa as colunas mais representativas (ou linhas) no conjunto de dados. Alguns destes métodos operam no espaço abstrato das componentes principais [199], enquanto que outros trabalham no espaço das variáveis reais [200-201]. Entre os últimos, a aproximação pioneira e mais frequentemente usada é a SIMPLISMA (*simple-to-use interactive self-modeling mixture analysis*) [200]. A informação obtida consiste dos perfis de concentração ou espectral mais puros, que pode ser usada como estimativa inicial nos processos de resolução iterativos, principalmente na análise de misturas por automodelagem (SMMA), também conhecida como resolução de curva multivariada (MCR).

O método SIMPLISMA seleciona a variável mais pura com base na determinação do ângulo máximo entre as variáveis pelo cálculo do ângulo máximo gradual (SMAC) [193]. Os detalhes do método são descritos na referência [200] e o algoritmo é apresentado na referência [202].

No SIMPLISMA é assumido que cada componente na mistura tem uma variável (*e.g.*, um comprimento de onda), uma intensidade finita para um componente particular e a variável tem uma intensidade zero para todos os outros componentes na mistura. Uma vez que as intensidades das variáveis puras são diretamente proporcionais às concentrações dos componentes associados, elas podem ser usadas para resolver os espectros a partir dos dados originais usando uma aproximação por quadrados mínimos.

As variáveis puras exibem um desvio padrão relativo alto (coeficiente de variação), que é a base para o SIMPLISMA determinar suas variáveis puras. Depois de uma variável pura ter sido determinada, uma função ponderada elimina a componente associada a esta. SIMPLISMA é um método sucessivo e o usuário pode interagir quando necessário.

6.3. Resolução multivariada de curvas

No ambiente analítico, dados espectrais resultam da análise de amostras que frequentemente representam misturas. Extrair informação sobre os componentes puros de uma mistura é na maioria das vezes o principal problema, especialmente quando espectros de referência não estão disponíveis. Para este tipo de problema, as técnicas de análise de mistura por alto-modelagem (SMMA) têm sido desenvolvidas. O objetivo das SMMA é decompor matematicamente uma resposta instrumental formada por uma mistura em contribuições puras de cada componente envolvido no sistema estudado

[184]. O SMMA é recomendado quando não é possível obter os espectros puros de sistemas multicomponentes ou quando este processo é muito complexo, consome muito tempo ou é economicamente dispendioso [198].

Uma genérica maneira de executar uma SMMA pode ser descrita como segue. Dados obtidos a partir de um monitoramento espectroscópico de um processo químico podem ser arranjados em uma matriz de dados \mathbf{D} ($r \times c$), em que as linhas r são os números de espectros armazenados através do processo e as colunas c são as variáveis instrumentais, na maioria das vezes, os comprimentos de onda. A decomposição MCR da matriz \mathbf{D} é executada de acordo com a Equação 1.18.:

$$\mathbf{D} = \mathbf{CS}^T + \mathbf{E} \quad \text{Equação 1.18.}$$

em que \mathbf{C} ($r \times n$) é a matriz descrita como a contribuição de n espécies envolvidas no processo, as quais são espectrofotometricamente ativas e variam nas diferentes r linhas da matriz de dados (perfis de concentração). \mathbf{S}^T ($n \times c$) é a matriz descrita como resposta instrumental das n espécies envolvidas (perfis dos espectros puros) e \mathbf{E} ($r \times c$) é a matriz de resíduos e contém a variância não explicada pelo produto \mathbf{CS}^T .

A Equação 1.18. pode ser resolvida por métodos não iterativos (*e.g.* análise fatorial por janela (WFA), análise fatorial por subjanela (SFA), evolução heurística das projeções latentes (HELP), resolução da projeção ortogonal (OPR), análise dos vetores paralelos (PVA)) ou por aproximações iterativas (*e.g.* análise fatorial iterativa para transformação do alvo (ITTFA), análise fatorial da resolução (RFA), SIMPLISMA ou MCR-ALS). Métodos iterativos são os mais frequentemente usados devido a sua flexibilidade, pois não requerem hipóteses no modelo e possuem maior habilidade para manipular diferentes tipos de estrutura de dados e problemas químicos. Além disso, são capazes de integrar informações externas no processo de resolução [184].

Entre os SMMA, o método iterativo de MCR-ALS é o mais utilizado [203]. O procedimento de resolução usando o método MCR-ALS se inicia pelo cálculo dos perfis de concentração (matriz \mathbf{C}) por quadrados mínimos, como mostrado na Equação 1.19.:

$$\mathbf{C} = (\mathbf{DS}) (\mathbf{S}^T \mathbf{S})^{-1} \quad \text{Equação 1.19.}$$

em que \mathbf{S} é uma estimativa inicial dos espectros puros, normalmente obtida usando o método SIMPLISMA. O número n de espécies envolvidas é obtido por meio do método EFA.

Os perfis de concentração são então modificados, considerando a não negatividade (dentro de um limite de tolerância) dos espectros. Em seguida um novo conjunto de espectros (matriz **S**) é obtido por quadrados mínimos, como na Equação 1.20.:

$$\mathbf{S} = (\mathbf{D}^T \mathbf{C})(\mathbf{C}^T \mathbf{C})^{-1} \quad \text{Equação 1.20.}$$

A soma quadrática dos resíduos, SSR, é então calculada como nas Equações 1.21. e 1.22.:

$$\mathbf{E} = \mathbf{D} - \mathbf{C}\mathbf{S}^T \quad \text{Equação 1.21.}$$

$$\text{SSR} = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^c e_{ij}^2 \quad \text{Equação 1.22.}$$

As equações 1.19. a 1.22. são repetidas iterativamente até que uma diferença relativa no valor de SSR de duas iterações consecutivas seja menor que o limite de convergência previamente definido [204].

Após a convergência, a matriz **C** contendo os perfis de concentração das *n* espécies envolvidas e a matriz **S** contendo os espectros puros das *n* espécies envolvidas são obtidas.

Esta resolução é possível se for assumido que o posto da matriz de dados (posto químico) é igual ao número de espécies ativas espectroscopicamente, quando nenhuma outra contribuição, tais como ruídos instrumentais, estão presentes.

Quando o sistema analisado vem de um processo evoluinte (como é o caso de reações químicas), o conjunto de dados é frequentemente posto deficiente (*i.e.*, seu posto químico é menor que o número total de compostos absorventes). Neste caso, em que uma mistura reacional é considerada, um posto deficiente pode aparecer na matriz de concentração **C** por várias razões. Os perfis de concentração das espécies absorventes podem não ser linearmente independentes devido ao sistema de reações subjacentes.

Outra causa de posto deficiente é o então chamado posto sobreposto, que aparece quando diversas espécies químicas tem um perfil comum em uma ou duas ordens de magnitude. Este seria o caso de um processo em que dois ou mais produtos são formados ou consumidos durante a reação a taxas iguais, produzindo perfis de concentrações também de formas iguais [184].

Algumas deficiências de posto podem ser resolvidas pelo uso da matriz aumentada [205]. Na matriz aumentada [**D**₁; **v**₁; **v**₂; ... **v**_{*n*}], **v**₁, **v**₂ e **v**_{*n*} são os espectros

puros de alguns componentes presentes na mistura e D_1 é a matriz da mistura. O sucesso da matriz aumentada está ligado à informação apropriada sobre o posto completo acrescentada à matriz posto deficiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ingerslev, F.; Torang, L.; Loke, M. L.; Halling-Sorensen, B.; Nyholm, N., Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems. *Chemosphere* **2001**, 44, (4), 865-872.
2. Rabolle, M.; Spliid, N. H., Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil. *Chemosphere* **2000**, 40, (7), 715-722.
3. Loke, M. L.; Ingerslev, F.; Halling-Sorensen, B.; Tjornelund, J., Stability of Tylosin A in manure containing test systems determined by high performance liquid chromatography. *Chemosphere* **2000**, 40, (7), 759-765.
4. Khachatourians, G. G., Agricultural use of antibiotics and the evolution and transfer of antibiotic-resistant bacteria. *Canadian Medical Association Journal* **1998**, 159, (9), 1129-1136.
5. Bila, D. M.; Dezotti, M., Pharmaceutical drugs in the environment. *Química Nova* **2003**, 26, (4), 523-530.
6. Ternes, T. A., Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trac-trends in Analytical Chemistry* **2001**, 20, (8), 419-434.
7. Halling-Sorensen, B.; Nielsen, S. N.; Lanzky, P. F.; Ingerslev, F.; Lutzhoft, H.; Jorgensen, S. E., Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. *Chemosphere* **1998**, 36, (2), 357-394.
8. Castiglioni, S.; Fanelli, R.; Calamari, D.; Bagnati, R.; Zuccato, E., Methodological approaches for studying pharmaceuticals in the environment by comparing predicted and measured concentrations in River Po, Italy. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **2004**, 39, (1), 25-32.
9. Mulroy, A., When the Cure Is the Problem. *Water Environment & Technology* **2001**, 13, (2), 32-36.
10. Hirsch, R.; Ternes, T.; Haberer, K.; Kratz, K. L., Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment* **1999**, 225, (1-2), 109-118.
11. Longhin, S. R., *Estudo da degradação dos antibióticos beta-lactâmicos amoxicilina e ampicilina e avaliação da toxicidade e biodegradabilidade dos seus produtos*. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, **2008**.
12. Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J. M.; Llupart, M.; Garcia-Jares, C.; Rodriguez, I.; Gomez, M.; Ternes, T., Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* **2004**, 38, (12), 2918-2926.

13. Ternes, T. A., Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* **1998**, 32, (11), 3245-3260.
14. Kolpin, D. W.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Thurman, E. M.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B.; Buxton, H. T., Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance RID C-3999-2011 RID B-5131-2011. *Environmental Science & Technology* **2002**, 36, (6), 1202-1211.
15. Stumpf, M.; Ternes, T. A.; Wilken, R. D.; Rodrigues, S. V.; Baumann, W., Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of the Total Environment* **1999**, 225, (1-2), 135-141.
16. Zuccato, E.; Calamari, D.; Natangelo, M.; Fanelli, R., Presence of therapeutic drugs in the environment. *Lancet* **2000**, 355, (9217), 1789-1790.
17. Diaz-Cruz, M. S.; de Alda, M.; Barcelo, D., Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *Trac-trends in Analytical Chemistry* **2003**, 22, (6), 340-351.
18. Henschel, K. P.; Wenzel, A.; Diedrich, M.; Fliedner, A., Environmental hazard assessment of pharmaceuticals. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **1997**, 25, (3), 220-225.
19. Rodgers-Gray, T. P.; Jobling, S.; Morris, S.; Kelly, C.; Kirby, S.; Janbakhsh, A.; Harries, J. E.; Waldock, M. J.; Sumpter, J. P.; Tyler, C. R., Long-term temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish. *Environmental Science & Technology* **2000**, 34, (8), 1521-1528.
20. White, R.; Jobling, S.; Hoare, S. A.; Sumpter, J. P.; Parker, M. G., Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. *Endocrinology* **1994**, 135, (1), 175-182.
21. Sharpe, R. M.; Skakkebaek, N. E., Are estrogens involved in falling sperm counts and disorders of the male reproductive-tract. *Lancet* **1993**, 341, (8857), 1392-1395.
22. Panter, G. H.; Thompson, R. S.; Sumpter, J. P., Intermittent exposure of fish to estradiol. *Environmental Science & Technology* **2000**, 34, (13), 2756-2760.
23. Harrison, P.; Holmes, P.; Humfrey, C., Reproductive health in humans and wildlife: are adverse trends associated with environmental chemical exposure? *Science of the Total Environment* **1997**, 205, (2-3), 97-106.
24. Jobling, S.; Nolan, M.; Tyler, C. R.; Brighty, G.; Sumpter, J. P., Widespread sexual disruption in wild fish. *Environmental Science & Technology* **1998**, 32, (17), 2498-2506.
25. Davis, D. L.; Bradlow, H. L., Can environmental estrogens cause breast-cancer. *Scientific American* **1995**, 273, (4), 166-&.

26. Smith, K. E.; Besser, J. M.; Hedberg, C. W.; Leano, F. T.; Bender, J. B.; Wicklund, J. H.; Johnson, B. P.; Moore, K. A.; Osterholm, M. T., Quinolone-resistant *Campylobacter jejuni* infections in Minnesota, 1992-1998. *New England Journal of Medicine* **1999**, 340, (20), 1525-1532.
27. Sumpter, J. P.; Jobling, S., Vitellogenesis as a biomarker for estrogenic contamination of the aquatic environment. *Environmental Health Perspectives* **1995**, 103, 173-178.
28. Daughton, C. G.; Ternes, T. A., Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives* **1999**, 107, 907-938.
29. Ayscough, N. J.; Fawell, J.; Franklin, G.; Young, W. *Review of human pharmaceuticals in the environment*. R&D Technical Report P390, Environment Agency, **2000**. Disponível em: <<http://www.wrcplc.co.uk/rdbookshop>>. Acesso em: 8 março 2012.
30. Reis Filho, R. W.; Barreiro, J. C.; Vieira, E. M.; Cass, Q. B., Fármacos, ETEs e corpos hídricos. *Revista Ambiente e Água* **2007**, 2, (3), 54-61.
31. Marinovich, M.; Ghilardi, F.; Galli, C. L., Effect of pesticide mixtures on in vitro nervous cells: Comparison with single pesticides. *Toxicology* **1996**, 108, (3), 201-206.
32. Biradar, D. P.; Rayburn, A. L., Chromosomal damage-induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water-supplies. *Journal of Environmental Quality* **1995**, 24, (6), 1222-1225.
33. Squillace, P. J.; Scott, J. C.; Moran, M. J.; Nolan, B. T.; Kolpin, D. W., VOCs, pesticides, nitrate, and their mixtures in groundwater used for drinking water in the United States. *Environmental Science & Technology* **2002**, 36, (9), 1923-1930.
34. Stackelberg, P. E.; Kauffman, L. J.; Ayers, M. A.; Baehr, A. L., Frequently co-occurring pesticides and volatile organic compounds in public supply and monitoring wells, southern New Jersey, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2001**, 20, (4), 853-865.
35. Stackelberg, P. E.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Zaugg, S. D.; Henderson, A. K.; Reissman, D. B., Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-watertreatment plant RID C-3999-2011. *Science of the Total Environment* **2004**, 329, (1-3), 99-113.
36. Kummerer, K., Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chemosphere* **2001**, 45, (6-7), 957-969.
37. Ternes, T. A.; Stumpf, M.; Mueller, J.; Haberer, K.; Wilken, R. D.; Servos, M., Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Science of the Total Environment* **1999**, 225, (1-2), 81-90.

38. Focazio, M. J.; Kolpin, D. W.; Barnes, K. K.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B.; Thurman, M. E., A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - II) Untreated drinking water sources. *Science of the Total Environment* **2008**, 402, (2-3), 201-216.
39. Ministério das Cidades - Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, *Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2009*. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento – SNIS, Brasília, p 1-616, **2009**. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/PaginaCarrega.php?EWRErterterTERTer=89>>. Acesso em: 6 março 2012.
40. Sacher, F.; Lang, F. T.; Brauch, H. J.; Blankenhorn, I., Pharmaceuticals in groundwaters - Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Wurttemberg, Germany. *Journal of Chromatography a* **2001**, 938, (1-2), 199-210.
41. WHO UNICEF, *Progress on sanitation and drinking-water 2010 update*. WHO UNICEF, p 1-60, **2010**. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/9789241563956/en/index.html>. Acesso em: 5 março 2012.
42. Instituto Trata Brasil, *Ranking do Saneamento*. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), p 1-9, **2010**. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/detalhe.php?secao=33>>. Acesso em: 5 março 2012.
43. IBGE, *Síntese de Indicadores 2009*. Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios IBGE, p 1-46, **2009**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/trabalhoerendimento/pnad2009/default.shtm>>. Acesso em: 5 março 2012.
44. WHO UNICEF Joint Monitoring Programme on Water Supply and Sanitation, *Meeting the MDG drinking-water and sanitation target: A mid-term assessment of progress*. Water Supply and Sanitation Monitoring, **2004**. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/monitoring/jmp2004/en/>. Acesso em: 5 março 2012.
45. Ghiselli, G. *Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: Ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)*. **2006**. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
46. Suchara, E. A. *Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de fármacos em fluidos biológicos e amostras ambientais por cromatografia líquida e gasosa*. **2007**. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
47. Guillemot, D., Antibiotic use in humans and bacterial resistance. *Current Opinion in Microbiology* **1999**, 2, (5), 494-498.
48. Kolar, M.; Urbanek, K.; Latal, T., Antibiotic selective pressure and development of bacterial resistance. *International Journal of Antimicrobial Agents* **2001**, 17, (5), 357-363.

49. Bower, C. K.; Daeschel, M. A., Resistance responses of microorganisms in food environments. *International Journal of Food Microbiology* **1999**, 50, (1-2), 33-44.
50. Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P., Degradation of tetracycline by photo-Fenton process - Solar irradiation and matrix effects. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry* **2007**, 187, (1), 33-39.
51. Zhang, H.; Chen, W. R.; Huang, C.-H., Kinetic modeling of oxidation of antibacterial agents by manganese oxide. *Environmental Science & Technology* **2008**, 42, (15), 5548-5554.
52. Hamscher, G.; Sczesny, S.; Abu-Qare, A.; Hoper, H.; Nau, H., Substances with pharmacological effects including hormonally active substances in the environment: Identification of tetracyclines in soil fertilized with animal slurry. *Deutsche Tierärztliche Wochenschrift* **2000**, 107, (8), 332-334.
53. Reyes, C.; Fernandez, J.; Freer, J.; Mondaca, M. A.; Zaror, C.; Malato, S.; Mansilla, H. D., Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry* **2006**, 184, (1-2), 141-146.
54. Zhang, H.; Liu, F.; Wu, X.; Zhang, J.; Zhang, D., Degradation of tetracycline in aqueous medium by electrochemical method. *Asia-pacific Journal of Chemical Engineering* **2009**, 4, (5), 568-573.
55. Brillas, E.; Garcia-Segura, S.; Skoumal, M.; Arias, C., Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere* **2010**, 79, (6), 605-612.
56. Choi, K.-J.; Kim, S.-G.; Kim, S.-H., Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 151, (1), 38-43.
57. Topudurti, K. V.; Lewis, N. M.; Hirsh, S. R., The applicability of UV/oxidation technologies to treat contaminated groundwater. *Environmental Progress* **1993**, 12, (1), 54-60.
58. Pedrouzo, M.; Reverte, S.; Borrull, F.; Pocurull, E.; Marce, R. M., Pharmaceutical determination in surface and wastewaters using high-performance liquid chromatography-(electrospray)-mass spectrometry. *Journal of Separation Science* **2007**, 30, (3), 297-303.
59. Chen, H.-C.; Wang, P.-L.; Ding, W.-H., Using liquid chromatography-ion trap mass spectrometry to determine pharmaceutical residues in Taiwanese rivers and wastewaters. *Chemosphere* **2008**, 72, (6), 863-869.
60. Radjenovic, J.; Jelic, A.; Petrovic, M.; Barcelo, D., Determination of pharmaceuticals in sewage sludge by pressurized liquid extraction (PLE) coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009**, 393, (6-7), 1685-1695.

61. Scheurell, M.; Franke, S.; Shah, R. M.; Huehnerfuss, H., Occurrence of diclofenac and its metabolites in surface water and effluent samples from Karachi, Pakistan. *Chemosphere* **2009**, *77*, (6), 870-876.
62. Schwaiger, J.; Ferling, H.; Mallow, U.; Wintermayr, H.; Negele, R. D., Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part 1: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology* **2004**, *68*, (2), 141-150.
63. Triebkorn, R.; Casper, H.; Heyd, A.; Eikemper, R.; Kohler, H. R.; Schwaiger, J., Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology* **2004**, *68*, (2), 151-166.
64. Hong, H. N.; Kim, H. N.; Park, K. S.; Lee, S.-K.; Gu, M. B., Analysis of the effects diclofenac has on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) using real-time PCR. *Chemosphere* **2007**, *67*, (11), 2115-2121.
65. Jorgensen, S. E.; Halling-Sorensen, B., Drugs in the environment. *Chemosphere* **2000**, *40*, (7), 691-699.
66. Goebel, A.; McArdell, C. S.; Joss, A.; Siegrist, H.; Giger, W., Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment* **2007**, *372*, (2-3), 361-371.
67. Kim, S. D.; Cho, J.; Kim, I. S.; Vanderford, B. J.; Snyder, S. A., Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research* **2007**, *41*, (5), 1013-1021.
68. Kimura, K.; Hara, H.; Watanabe, Y., Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). *Desalination* **2005**, *178*, (1-3), 135-140.
69. Quintana, J. B.; Weiss, S.; Reemtsma, T., Pathway's and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Research* **2005**, *39*, (12), 2654-2664.
70. Buisson, H.; Cote, P.; Praderie, M.; Paillard, H., The use of immersed membranes for upgrading wastewater treatment plants. *Water Science and Technology* **1998**, *37*, (9), 89-95.
71. Chaize, S.; Huyard, A., Membrane bioreactor on domestic waste-water treatment sludge production and modeling approach. *Water Science and Technology* **1991**, *23*, (7-9), 1591-1600.
72. Lyko, S.; Wintgens, T.; Al-Halbouni, D.; Baumgarten, S.; Tacke, D.; Drensla, K.; Janot, A.; Dott, W.; Pinnekamp, J.; Melin, T., Long-term monitoring of a full-scale municipal membrane bioreactor - Characterisation of foulants and operational performance. *Journal of Membrane Science* **2008**, *317*, (1-2), 78-87.

73. Bernhard, M.; Mueller, J.; Knepper, T. R., Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water Research* **2006**, 40, (18), 3419-3428.
74. Wintgens, T.; Gallenkemper, M.; Melin, T., Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination* **2002**, 146, (1-3), 387-391.
75. Mestre, A. S.; Pires, J.; Nogueira, J. M. F.; Carvalho, A. P., Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon* **2007**, 45, (10), 1979-1988.
76. Tambosi, J. L. *Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento*. **2008**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
77. USEPA *Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual (EPA 815-R-99-012)*. Washington, DC, **1999**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ogwdw/ndbp/coaguide.pdf>>. Acesso em: 10 março 2012.
78. USEPA *Interim Enhanced Surface Water Treatment Rule (EPA 815-F-98-009)*. Washington, DC, **1998**. Disponível em: <http://www.epa.gov/safewater/disinfection/lt2/pdfs/guide_lt2_toolboxguidancemanual.pdf>. Acesso em: 10 março 2012.
79. Kobya, M., Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *Bioresource Technology* **2004**, 91, (3), 317-321.
80. Nadeem, M.; Mahmood, A.; Shahid, S. A.; Shah, S. S.; Khalid, A. M.; McKay, G., Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 138, (3), 604-613.
81. Purkait, M. K.; DasGupta, S.; De, S., Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. *Journal of Environmental Management* **2005**, 76, (2), 135-142.
82. Ariyadejwanich, P.; Tanthapanichakoon, W.; Nakagawa, K.; Mukai, S. R.; Tamon, H., Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires. *Carbon* **2003**, 41, (1), 157-164.
83. Wu, F. C.; Tseng, R. L.; Hu, C. C., Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam-activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 80, (1-3), 95-106.
84. Moreno-Castilla, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* **2004**, 42, (1), 83-94.
85. Mourao, P. A. M.; Carrott, P. J. M.; Carrott, M. M. L. Ribeiro, Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon* **2006**, 44, (12), 2422-2429.

86. Oenal, Y.; Akmil-Basar, C.; Sarici-Oezdemir, C., Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 148, (3), 727-734.
87. Westerhoff, P.; Yoon, Y.; Snyder, S.; Wert, E., Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science & Technology* **2005**, 39, (17), 6649-6663.
88. Yang, X.; Flowers, R. C.; Weinberg, H. S.; Singer, P. C., Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. *Water Research* **2011**, 45, (16), 5218-5228.
89. Andreozzi, R.; Marotta, R., Removal of benzoic acid in aqueous solution by Fe(III) homogeneous photocatalysis. *Water Research* **2004**, 38, (5), 1225-1236.
90. Andreozzi, R.; Canterino, M.; Marotta, R.; Paxeus, N., Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials* **2005**, 122, (3), 243-250.
91. Ikehata, K.; Naghashkar, N. J.; Ei-Din, M. G., Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone-science & Engineering* **2006**, 28, (6), 353-414.
92. Nakajima, A.; Tahara, M.; Yoshimura, Y.; Nakazawa, H., Determination of free radicals generated from light exposed ketoprofen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry* **2005**, 174, (2), 89-97.
93. Tambosi, J. L.; Di Domenico, M.; Schirmer, W. N.; Jose, H. J.; de F. P. M. Moreira, Regina, Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2006**, 81, (8), 1426-1432.
94. Schrank, S. G.; Jose, H. J.; Moreira, R.; Schroder, H. F., Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. *Chemosphere* **2005**, 60, (5), 644-655.
95. Gebhardt, W.; Schroeder, H. F., Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *Journal of Chromatography a* **2007**, 1160, (1-2), 34-43.
96. Schroder, H. F.; Meesters, R., Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes - A follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry. *Journal of Chromatography a* **2005**, 1082, (1), 110-119.
97. Shemer, H.; Kunukcu, Y. K.; Linden, K. G., Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere* **2006**, 63, (2), 269-276.

98. Ternes, T. A.; Stuber, J.; Herrmann, N.; McDowell, D.; Ried, A.; Kampmann, M.; Teiser, B., Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research* **2003**, 37, (8), 1976-1982.
99. Lima, A. F. *Caracterização e estudo cinético da bioconversão da matéria orgânica dissolvida em efluente da Petrobrás no Rio Grande do Norte*. **1996**. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
100. Rajeshwar, K.; Ibanez, J. G., *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. S. Diego: Academic Press: **1997**; p 776.
101. Domènech, X.; Jardim, W. F.; Litter, M. I., *Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. Tratamiento de efluentes y desechos - Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. **2001**. Disponível em: <<http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/imprimir.asp?IdEntrega=2948>>. Acesso em: 10 março 2012.
102. Mansilla, H. D.; Yeber, M. C.; Freer, J.; Rodriguez, J.; Baeza, J., Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. *Water Science and Technology* **1997**, 35, (4), 273-278.
103. Huang, C. P.; Dong, C.; Tang, Z., Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management* **1993**, 13, 361-377.
104. Lin, S. H.; Lin, C. M.; Leu, H. C., Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by fenton oxidation. *Water Research* **1999**, 33, (7), 1735-1741.
105. Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. F., Processos Oxidativos Avançados - Conceitos teóricos. In *Caderno Temático*, Campinas, **2004**, Vol. 3.
106. Davis, A. P.; Huang, C. P., Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. *Water Science and Technology* **1989**, 21, (6-7), 455-464.
107. Tanaka, K.; Hisanaga, T., Photodegradation of chlorofluorocarbon alternatives on metal-oxide. *Solar Energy* **1994**, 52, (5), 447-450.
108. Mihaylov, B. V.; Hendrix, J. L.; Nelson, J. H., Comparative catalytic activity of selected metal-oxides and sulfides for the photooxidation of cyanide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry* **1993**, 72, (2), 173-177.
109. Ku, Y.; Jung, I. L., Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research* **2001**, 35, (1), 135-142.
110. Senogles, P. J.; Scott, J. A.; Shaw, G.; Stratton, H., Photocatalytic degradation of the cyanotoxin cylindrospermopsin, using titanium dioxide and UV irradiation. *Water Research* **2001**, 35, (5), 1245-1255.

111. Gracia, R.; Cortes, S.; Sarasa, J.; Ormad, P.; Ovelleiro, J. L., TiO₂-catalysed ozonation of raw Ebro river water. *Water Research* **2000**, 34, (5), 1525-1532.
112. Chen, J.; Ollis, D. F.; Rulkens, W. H.; Bruning, H., Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide. *Water Research* **1999**, 33, (5), 1173-1180.
113. Rodrigo, M. A.; Canizares, P.; Buitron, C.; Saez, C., Electrochemical technologies for the regeneration of urban wastewaters. *Electrochimica Acta* **2010**, 55, (27), 8160-8164.
114. Troster, I.; Fryda, M.; Herrmann, D.; Schafer, L.; Hanni, W.; Perret, A.; Blaschke, M.; Kraft, A.; Stadelmann, M., Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem (R) electrodes. *Diamond and Related Materials* **2002**, 11, (3-6), 640-645.
115. Canizares, P.; Saez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M. A., Detoxification of synthetic industrial waste-waters using electrochemical oxidation with boron-doped diamond anodes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2006**, 81, (3), 352-358.
116. Canizares, P.; Paz, R.; Lobato, J.; Saez, C.; Rodrigo, M. A., Electrochemical treatment of the effluent of a fine chemical manufacturing plant. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 138, (1), 173-181.
117. Alfaro, M.; Ferro, S.; Martinez-Huitle, C. A.; Vong, Y. M., Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, 17, (2), 227-236.
118. Melemenis, M.; Stamatakis, D.; Xekoukoulotakis, N. P.; Mantzavinos, D.; Kalogerakis, N., Disinfection of municipal wastewater by TiO₂ photocatalysis with UV-A, visible and solar irradiation and BDD electrolysis. *Global Nest Journal* **2009**, 11, (3), 357-363.
119. Kapalka, A.; Foti, G.; Comninellis, C., The importance of electrode material in environmental electrochemistry Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, (7), 2018-2023.
120. Polcaro, A. M.; Palmas, S.; Renoldi, F.; Mascia, M., Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants RID D-8080-2011. *Electrochimica Acta* **2000**, 46, (2-3), 389-394.
121. Bonfatti, F.; Ferro, S.; Lavezzo, F.; Malacarne, M.; Lodi, G.; De Battisti, A., Electrochemical incineration of glucose as a model organic substrate I. Role of the electrode material. *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, 146, (6), 2175-2179.
122. Saez, C.; Panizza, M.; Rodrigo, M. A.; Cerisola, G., Electrochemical incineration of dyes using a boron-doped diamond anode. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2007**, 82, (6), 575-581.
123. Svizzero, D. P., As múltiplas facetas do diamante. *Revista USP* **2006**, 71, (setembro/novembro), 52-69.

124. Teofilo, R. F. *Métodos Quimiométricos em Estudos Eletroquímicos de Fenóis sobre Filmes de Diamante Dopado com Boro*. **2007**. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
125. Polyakov, S. N.; Denisov, V. N.; Kuzmin, N. V.; Kuznetsov, M. S.; Martyushov, S. Y.; Nosukhin, S. A.; Terentiev, S. A.; Blank, V. D., Characterization of top-quality type IIa synthetic diamonds for new X-ray optics. *Diamond and Related Materials* **2011**, 20, (5-6), 726-728.
126. Chen, C.; Chen, Q., Recent development in diamond synthesis. *International Journal of Modern Physics B* **2008**, 22, (4), 309-326.
127. Balmer, R. S.; Brandon, J. R.; Clewes, S. L.; Dhillon, H. K.; Dodson, J. M.; Friel, I.; Inglis, P. N.; Madgwick, T. D.; Markham, M. L.; Mollart, T. P.; Perkins, N.; Scarsbrook, G. A.; Twitchen, D. J.; Whitehead, A. J.; Wilman, J. J.; Woollard, S. M., Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications. *Journal of Physics-condensed Matter* **2009**, 21, (36).
128. Ken, H.; Milos, N., Fundamentals and Applications of CVD Diamond Preface. *Physica Status Solidi A-applications and Materials Science* **2011**, 208, (9), 2003-2004.
129. Zanin, H. *Desenvolvimento de eletrodos cilíndricos de diamante para tratamento de águas*. **2012**. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
130. May, P. W., Diamond thin films: a 21st-century material. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-mathematical Physical and Engineering Sciences* **2000**, 358, (1766), 473-495.
131. Trava-Airoldi, V. J.; Corat, E. J.; Baranauskas, V.; BE Low, I. M., Diamond Chemical Vapor Deposition: Emerging technology for tooling applications. *Advanced Ceramic Tools for Machining Application - Iii* **1998**, 138-1, 195-244.
132. Pastor-Moreno, G. *Electrochemical Applications of CVD Diamond*. PhD thesis, University of Bristol, Bristol, **2002**.
133. Butler, J. E.; Woodin, R. L., Thin-film diamond growth mechanisms. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-mathematical Physical and Engineering Sciences* **1993**, 342, (1664), 209-224.
134. Pleskov, Y. V.; Sakharova, A. Y.; Krotova, M. D.; Bouilov, L. L.; Spitsyn, B. V., Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1987**, 228, (1-2), 19-27.
135. Compton, R. G.; Foord, J. S.; Marken, F., Electroanalysis at diamond-like and doped-diamond electrodes. *Electroanalysis* **2003**, 15, (17), 1349-1363.
136. Xu, J. S.; Granger, M. C.; Chen, Q. Y.; Strojek, J. W.; Lister, T. E.; Swain, G. M., Boron-doped diamond thin-film electrodes. *Analytical Chemistry* **1997**, 69, (19), A591-A597.

137. Katsuki, N.; Wakita, S.; Nishiki, Y.; Shimamune, T.; Akiba, Y.; Iida, M., Electrolysis by using diamond thin film electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-letters* **1997**, 36, (3A), L260-L263.
138. Pleskov, Y. V., Synthetic diamond in electrochemistry. *Uspekhi Khimii* **1999**, 68, (5), 416-429.
139. Rao, T. N.; Fujishima, A., Recent advances in electrochemistry of diamond. *Diamond and Related Materials* **2000**, 9, (3-6), 384-389.
140. Rodrigo, M. A.; Canizares, P.; Buitron, C.; Saez, C., Electrochemical technologies for the regeneration of urban wastewaters. *Electrochimica Acta* **2010**, 55, (27), 8160-8164.
141. Alfaro, M.; Ferro, S.; Martinez-Huitle, C. A.; Vong, Y. M., Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, 17, (2), 227-236.
142. Chen, G. H., Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* **2004**, 38, (1), 11-41.
143. Canizares, P.; Saez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M. A., Electrochemical technology and conductive-diamond electrodes. Part I: Methods of synthesis and properties of the conductive-diamond electrodes. *Afinidad* **2006**, 62, (521), 19-25.
144. Teofilo, R. F.; Ceragioli, H. J.; Peterlevitz, A. C.; Da Silva, L. M.; Damos, F. S.; Ferreira, M. M. C.; Baranauskas, V.; Kubota, L. T., Improvement of the electrochemical properties of "as-grown" boron-doped polycrystalline diamond electrodes deposited on tungsten wires using ethanol. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2007**, 11, (10), 1449-1457.
145. Yavuz, Y.; Koparal, A. S.; Ogutveren, U. B., Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. *Desalination* **2010**, 258, (1-3), 201-205.
146. Mascia, M.; Vacca, A.; Polcaro, A. M.; Palmas, S.; Da Pozzo, A., Electrochemical treatment of simulated ground water containing MTBE and BTEX with BDD anodes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2011**, 86, (1), 128-137.
147. Panizza, M.; Cerisola, G., Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Reviews* **2009**, 109, (12), 6541-6569.
148. Feng, J. R.; Johnson, D. C., Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions - Fe-doped beta-lead dioxide electrodeposited on noble-metals. *Journal of the Electrochemical Society* **1990**, 137, (2), 507-510.
149. Feng, J. R.; Johnson, D. C., Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions - titanium substrates for pure and doped lead dioxide films. *Journal of the Electrochemical Society* **1991**, 138, (11), 3328-3337.
150. Feng, J. R.; Houk, L. L.; Johnson, D. C.; Lowery, S. N.; Carey, J. J., Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions - the electrochemical incineration of benzoquinone. *Journal of the Electrochemical Society* **1995**, 142, (11), 3626-3632.

151. Houk, L. L.; Johnson, S. K.; Feng, J.; Houk, R. S.; Johnson, D. C., Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using a quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry* **1998**, 28, (11), 1167-1177.
152. Johnson, S. K.; Houk, L. L.; Feng, J. R.; Houk, R. S.; Johnson, D. C., Electrochemical incineration of 4-chlorophenol and the identification of products and intermediates by mass spectrometry. *Environmental Science & Technology* **1999**, 33, (15), 2638-2644.
153. Kawagoe, K. T.; Johnson, D. C., Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions - oxidation of phenol and benzene at bismuth-doped lead dioxide electrodes in acidic solutions. *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, 141, (12), 3404-3409.
154. Treimer, S. E.; Feng, J. R.; Scholten, M. D.; Johnson, D. C.; Davenport, A. J., Comparison of voltammetric responses of toluene and xylenes at iron(III)-doped, bismuth(V)-doped, and undoped beta-lead dioxide film electrodes in 0.50 M H₂SO₄. *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, 148, (12), E459-E463.
155. Vitt, J. E.; Johnson, D. C., The importance of anodic discharge of h₂o in anodic oxygen-transfer reactions. *Journal of the Electrochemical Society* **1992**, 139, (3), 774-778.
156. Feng, J. R.; Johnson, D. C.; Lowery, S. N.; Carey, J. J., Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions - evolution of ozone. *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, 141, (10), 2708-2711.
157. Comninellis, C., Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste-water treatment. *Electrochimica Acta* **1994**, 39, (11-12), 1857-1862.
158. Comninellis, C.; DeBattisti, A., Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-chimie Biologique* **1996**, 93, (4), 673-679.
159. Simond, O.; Schaller, V.; Comninellis, C., Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta* **1997**, 42, (13-14), 2009-2012.
160. Foti, G.; Gandini, D.; Comninellis, C.; Perret, A.; Haenni, W., Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes. *Electrochemical and Solid State Letters* **1999**, 2, (5), 228-230.
161. Panizza, M.; Cerisola, G., Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta* **2005**, 51, (2), 191-199.
162. Canizares, P.; Garcia-Gomez, J.; Saez, C.; Rodrigo, M. A., Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes - Part I. Reaction mechanism. *Journal of Applied Electrochemistry* **2003**, 33, (10), 917-927.

163. Marselli, B.; Garcia-Gomez, J.; Michaud, P. A.; Rodrigo, M. A.; Comninellis, C., Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* **2003**, 150, (3), D79-D83.
164. Yavuz, Y.; Koparal, A. S.; Ogutveren, U. B., Electrochemical oxidation of Basic Blue 3 dye using a diamond anode: evaluation of colour, COD and toxicity removal. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2011**, 86, (2), 261-265.
165. Waterston, K.; Bejan, D.; Bunce, N. J., Electrochemical oxidation of sulfide ion at a boron-doped diamond anode. *Journal of Applied Electrochemistry* **2007**, 37, (3), 367-373.
166. Martinez-Huitle, C. A.; Ferro, S., Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews* **2006**, 35, (12), 1324-1340.
167. Ruiz, E. J.; Arias, C.; Brillas, E.; Hernandez-Ramirez, A.; Peralta-Hernandez, J. M., Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere* **2011**, 82, (4), 495-501.
168. Elahmadi, M. F.; Bensalah, N.; Gadri, A., Treatment of aqueous wastes contaminated with Congo Red dye by electrochemical oxidation and ozonation processes. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 168, (2-3), 1163-1169.
169. Andrade, L. S.; Tasso, T. T.; da Silva, D. L.; Rocha-Filho, R. C.; Bocchi, N.; Biaggio, S. R., On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, (7), 2024-2030.
170. Ciriaco, L.; Anjo, C.; Pacheco, M. J.; Lopes, A.; Correia, J., Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO(2) and Si/BDD electrodes. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, (5), 1464-1472.
171. Furuta, T.; Tanaka, H.; Nishiki, Y.; Pupunat, L.; Haenni, W.; Rychen, P., Legionella inactivation with diamond electrodes. *Diamond and Related Materials* **2004**, 13, (11-12), 2016-2019.
172. Kerwick, M. I.; Reddy, S. M.; Chamberlain, A.; Holt, D. M., Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection? *Electrochimica Acta* **2005**, 50, (25-26), 5270-5277.
173. Troster, I.; Schafer, L.; Fryda, M.; Mathee, T., Electrochemical advanced oxidation process using DiaChem (R) electrodes. *Water Science and Technology* **2004**, 49, (4), 207-212.
174. Fryda, M.; Herrmann, D.; Schafer, L.; Klages, C. P.; Perret, A.; Haenni, W.; Comninellis, C.; Gandini, D., Properties of diamond electrodes for wastewater treatment. *New Diamond and Frontier Carbon Technology* **1999**, 9, (3), 229-240.

175. Dedkov, Y. M.; Elizarova, O. V.; Kel'ina, S. Y., Dichromate method for the determination of chemical oxygen demand. *Journal of Analytical Chemistry* **2000**, 55, (8), 777-781.
176. Viana da Silva, Alexandra M. E.; Bettencourt da Silva, Ricardo J. N.; Camoes, M. Filomena G. F. C., Optimization of the determination of chemical oxygen demand in wastewaters. *Analytica Chimica Acta* **2011**, 699, (2), 161-169.
177. Zuccari, M. L. *A digestão pelo calor de diluição e a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes*. **1996**. Tese (Doutorado em Ciências Agrônomicas) – Programa energia na agricultura, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Botucatu.
178. Bisutti, I.; Hilke, I.; Raessler, M., Determination of total organic carbon - an overview of current methods. *Trac-trends in Analytical Chemistry* **2004**, 23, (10-11), 716-726.
179. Wallace, B.; Purcell, M.; Furlong, J., Total organic carbon analysis as a precursor to disinfection byproducts in potable water: Oxidation technique considerations. *Journal of Environmental Monitoring* **2002**, 4, (1), 35-42.
180. Clementino, M. R. A.; Neto, P. J. R.; Alencar, J. R. B., Total organic carbon: analytical methodology and its applications in pharmaceutical industry. *Revista Brasileira de Farmácia* **2008**, 89, (1), 74-80.
181. Fonseca, J. C. L.; Silva, M. R. A.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P.; Marchi, M. R. R., Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). *Eclética Química* **2006**, 31, (3), 47-52.
182. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A., *Princípios de Análise Instrumental*. Bookman: São Paulo, **2002**.
183. Ocean Optics. USB4000-UV-VIS Miniature Fiber Optic Spectrometer. Disponível em: <<http://www.oceanoptics.com/Products/usb4000uvvis.asp>>. Acesso em: 5 março 2012.
184. Garrido, M.; Rius, F. X.; Larrechi, M. S., Multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS) applied to spectroscopic data from monitoring chemical reactions processes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2008**, 390, (8), 2059-2066.
185. Phatak, A. Evaluation of some multivariate methods and their applications in chemical engineering. PhD thesis, University of Waterloo, Ontario, **1993**.
186. Brereton, R. G., *Chemometrics: Data Analysis for the laboratory and chemical plant*. John Wiley & Sons Inc: Chinchester, **2003**.
187. Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Buydens, L. M. C.; de Jong, S.; Lewi, P. J.; Verbeke-Smeyers, J., *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*. Elsevier: Amsterdam, **1998**; Vol. Part A.
188. Esbensen, K.; Geladi, P., The start and early history of chemometrics - Selected interviews 2. *Journal of Chemometrics* **1990**, 4, (6), 389-412.

189. Richards, E.; Bessant, C.; Saini, S., Multivariate data analysis in electroanalytical chemistry. *Electroanalysis* **2002**, 14, (22), 1533-1542.
190. Lavine, B. K.; Workman, J.; BE Lavine, B. K., Chemometrics: Past, present, and future. *Chemometrics and Chemoinformatics* **2005**, 894, 1-13.
191. Hopke, P. K., The evolution of chemometrics. *Analytica Chimica Acta* **2003**, 500, (1-2), 365-377.
192. Hasegawa, T.; Ozaki, Y., New development in chemometrics. *Bunseki Kagaku* **2005**, 54, (1), 1-26.
193. Windig, W.; Gallagher, N. B.; Shaver, J. M.; Wise, B. M., A new approach for interactive self-modeling mixture analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2005**, 77, (1-2), 85-96.
194. Tauler, R., Multivariate curve resolution applied to second order data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1995**, 30, (1), 133-146.
195. Gampp, H.; Maeder, M.; Meyer, C. J.; Zuberbuehler, A. D., Calculation of equilibrium-constants from multiwavelength spectroscopic data 3 model-free analysis of spectrophotometric and electron-spin-resonance titrations. *Talanta* **1985**, 32, (12), 1133-1139.
196. Maeder, M.; Zuberbuehler, A. D., The resolution of overlapping chromatographic peaks by evolving factor-analysis. *Analytica Chimica Acta* **1986**, 181, 287-291.
197. Maeder, M., Evolving factor-analysis for the resolution of overlapping chromatographic peaks. *Analytical Chemistry* **1987**, 59, (3), 527-530.
198. Gemperline, P., *A Practical Guide to Chemometrics*. 2 ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, **2006**; p 520.
199. deJuan, A.; vandenBogaert, B.; Sanchez, F. C.; Massart, D. L., Application of the needle algorithm for exploratory analysis and resolution of HPLC-DAD data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1996**, 33, (2), 133-145.
200. Windig, W.; Guilment, J., Interactive self-modeling mixture analysis. *Analytical Chemistry* **1991**, 63, (14), 1425-1432.
201. Sanchez, F. C.; Toft, J.; vandenBogaert, B.; Massart, D. L., Orthogonal projection approach applied to peak purity assessment. *Analytical Chemistry* **1996**, 68, (1), 79-85.
202. Windig, W., Spectral data files for self-modeling curve resolution with examples using the Simplisma approach. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1997**, 36, (1), 3-16.
203. Tauler, R.; Smilde, A.; Kowalski, B., Selectivity, local rank, 3-way data-analysis and ambiguity in multivariate curve resolution. *Journal of Chemometrics* **1995**, 9, (1), 31-58.

204. Sanchez, F. C.; Vandeginste, B.; Hancewicz, T. M.; Massart, D. L., Resolution of complex liquid chromatography Fourier transform infrared spectroscopy data. *Analytical Chemistry* **1997**, 69, (8), 1477-1484.
205. Fernandez, C.; Soledad Larrechi, M.; Pilar Callao, M., Study of the influential factors in the simultaneous photocatalytic degradation process of three textile dyes. *Talanta* **2009**, 79, (5), 1292-129.

ELETRODEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS UTILIZANDO ANODOS BDD CILÍNDRICOS

1. INTRODUÇÃO

Os fármacos têm sido reconhecidos atualmente como alguns dos contaminantes emergentes em águas superficiais e subterrâneas que geram contaminações complexas de efeitos preocupantes no meio ambiente [1]. As pesquisas de foco ambiental têm se intensificado em várias áreas que envolvem estes compostos, como por exemplo, na detecção e identificação destes fármacos em águas de diferentes origens, no estudo e determinação dos efeitos provenientes de sua contaminação nos ecossistemas, no estudo e desenvolvimento de métodos para sua degradação em efluentes, entre outros [2-6].

Devido a grande quantidade produzida e consumida, fármacos têm sido detectados em águas superficiais, subterrâneas, residuárias e potáveis, pois não são completamente removidos nos processos convencionais de tratamento de esgotos [7-9]. Além disso, em muitos países como no Brasil, a situação é ainda mais alarmante, sendo que apenas 44,5% do esgoto é coletado e, desta parte, apenas 37,9% é tratado [10]. A resolução para a problemática não está apenas em coletar e tratar o esgoto antes do descarte adequado nos rios, mas também em mitigar o problema.

Fármacos em águas residuais podem ser tratados por muitos processos diferentes, como coagulação, flotação de espuma, adsorção usando carvão ativado, coagulação combinada à adsorção com carvão, entre outros. A maioria destes métodos são não destrutivos e os produtos farmacêuticos são transferidos para outra fase, a qual precisa ser regenerada [11-15].

Uma forma de eliminar produtos farmacêuticos, sem gerar resíduos tóxicos secundários, é empregar AOP [4, 16-20] como tratamento terciário da água para consumo humano. Nos AOP decompõem-se os compostos persistentes principalmente em CO_2 , H_2O e alguns intermediários, geralmente ácidos de baixas massas molares.

Dentre os diversos AOP, a oxidação eletroquímica utilizando anodos BDD é notavelmente muito favorável para o tratamento terciário de águas [21-24]. O BDD apresentam excelentes características para serem usados como anodos em tratamento eletroquímico de águas contaminadas [25-26].

Neste capítulo estudamos o processo de eletrodegradação de três produtos farmacêuticos amplamente utilizados, o diclofenaco de sódio (anti-inflamatório), hidrocloreto de oxitetraciclina e hidrocloreto de clorotetraciclina (ambos antibióticos). A eletrodegradação foi realizada, utilizando como anodos, substratos cilíndricos de silício ou de nióbio revestidos com filme BDD.

Em estudos de eletrodegradação, os compostos são geralmente quantificados com calibração univariada, que registra a absorvância em um determinado comprimento de onda dos espectros UV/Visível [27-28], ou com a determinação de TOC [29-33] durante a degradação. Estas análises geram informações apenas sobre o comportamento de uma espécie e, se houver mais de um composto, se houver um interferente no meio de reação ou se um subproduto é formado durante a eletrodegradação, o monitoramento univariado fornece elevado risco de obterem-se resultados errôneos [34].

Propomos aqui realizar um estudo de eletrodegradação simultânea destes produtos farmacêuticos e avaliar a cinética de degradação de cada composto. Nós estabelecemos pela primeira vez uma metodologia analítica rápida, que registrou espectros UV/Vis durante o processo de eletrodegradação, e um tratamento de dados usando MCR-ALS, que permite a resolução espectral e quantificação dos analitos na presença de interferentes [35].

Este trabalho teve como objetivo estudar a eficiência do anodo cilíndrico de BDD na degradação de uma mistura de fármacos e também mostrar a possibilidade de aplicar um método analítico rápido empregando espectroscopia UV/Vis aliada ao MCR-ALS para monitoramento seletivo dos compostos degradados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Este item engloba todas as etapas experimentais da eletrodegradação de fármacos com anodos de BDD, incluindo a metodologia de deposição dos filmes BDD sobre substratos cilíndricos, as caracterizações dos filmes, a montagem do sistema em fluxo para monitoramento da eletrodegradação, o preparo das soluções, a metodologia para a eletrodegradação dos fármacos, as análises de COD, TOC, a realização da MCR-ALS dos espectros UV/Vis e a validação da MCR-ALS por meio da comparação com os espectros puros obtidos experimentalmente.

2.1. Produção e caracterização dos anodos cilíndricos de diamante dopado com boro

A produção de filmes aderentes de BDD sobre substratos cilíndricos para aplicação eletroquímica é especialmente difícil, principalmente em áreas relativamente grandes (12 a 75 cm²). Isso ocorre devido às altas tensões residuais nos filmes diamantíferos e à fraca interação química entre as interfaces do filme e do substrato antes da sua utilização nas degradações eletroquímicas [36-38]. Este estresse pode ser responsável pela delaminação inicial da película sobre o substrato durante a aplicação eletroquímica. A delaminação permite a permeação do eletrólito através do filme de diamante, levando à corrosão do substrato, diminuindo significativamente a eficiência de degradação devido à falha do anodo [39-40]. No entanto, filmes BDD estáveis e aderentes foram depositados sobre substratos cilíndricos e sua aplicação eletroquímica foi realizada com êxito.

Os filmes policristalinos de diamante foram preparados utilizando um sistema HFCVD, como reportado por Zanin (2008) [41] e como ilustrado na Figura 2.1.. Como fonte de carbono utilizou-se o etanol altamente diluído em hidrogênio. A dopagem com boro realizou-se dissolvendo trióxido de boro (B₂O₃) sólido em água e em seguida misturando a solução em etanol (C₂H₅OH) e transferindo-se a mistura para o reservatório líquido, antes de ligar o reator. Com o substrato localizado entre os filamentos de tungstênio aquecidos, sob o fluxo de gases no reator a pressões subatmosféricas, o diamante dopado com boro deposita-se como forma de um filme policristalino em sua superfície.

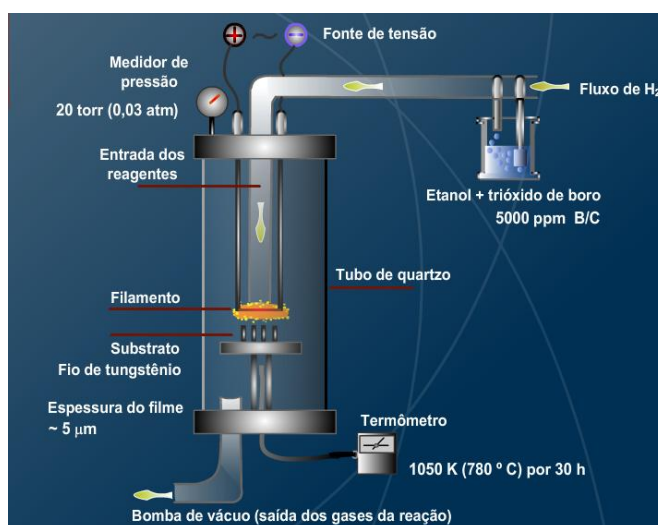


Figura 2.1. Esquema de um reator HFCVD para crescimento de filmes de diamante dopados com boro sobre fios de tungstênio.

Os parâmetros de deposição empregados estiveram nas seguintes faixas: pressão de 20 Torr, temperatura estimada de 2000 a 2400 °C dos dois filamentos de tungstênio de diâmetro de 272 µm (medida por um termopar colocado ao lado do substrato), potência dos filamentos de 400 a 600 W, fluxo de gás de 100 a 200 sccm onde de 1 a 20% é constituído de solução de etanol, água e trióxido de boro em hidrogênio (C₂H₅OH/H₂O/B₂O₃ em H₂) e temperatura do substrato de 400 a 900 °C.

Tubos de silício de 6 mm de diâmetro e 110 mm de comprimento foram utilizados como substrato. Antes da deposição do diamante, a superfície dos substratos foi jateada com areia com o objetivo de deixá-la rugosa e melhorar a aderência do filme. Posteriormente, realizou-se a limpeza dos substratos via banho ultrassônico em álcool isopropílico por 30 min. Para facilitar a formação de núcleos iniciais, os substratos foram submersos por segundos em solução de *n*-hexano com pó de diamante (0,25 µm de diâmetro) em suspensão.

Os substratos foram ajustados paralelamente aos filamentos e ao fluxo de gases. A distância entre cada filamento e o substrato foi mantida em torno de 5 mm, sendo que os dois filamentos foram esticados face a face. Depois do tempo de deposição de 60 h para o substrato de silício e de 10 h para o substrato de nióbio, o reator foi resfriado subitamente. A deposição dos filmes foi executada no Laboratório de Nanoengenharia e Diamantes da Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da Universidade Estadual de Campinas.

As análises de caracterização morfológica e estrutural dos filmes foram realizadas *ex-situ* usando SEM e espectroscopia Raman. Os estudos morfológicos foram realizados por meio de um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (SEM-FEG JSM 6330F) com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo. Estas análises foram efetuadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas - SP. Para investigar a propriedade estrutural e estudar a hibridização do carbono empregou-se a técnica de espectroscopia Raman, por meio de um microespectroscópio inVia Renishaw com laser de comprimentos de onda de 488 nm e potência de saída de até 10 mW. Todas as amostras foram analisadas a temperatura ambiente. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Nanoengenharia e Diamantes da Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da Universidade Estadual de Campinas.

2.2. Reagentes e soluções

Os fármacos utilizados no presente trabalho foram os antibióticos hidrocloreto de clorotetraciclina ($C_{22}H_{23}ClN_2O_8 \cdot ClH$, massa molecular 515 g mol^{-1} , Sigma-Aldrich, 77% de pureza), hidrocloreto de oxitetraciclina ($C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot ClH$, massa molecular $496,89 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, 95% de pureza) e o anti-inflamatório diclofenaco de sódio ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$, massa molecular $318,1 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich), todos amplamente utilizados em diversos tipos de tratamentos para a saúde humana e animal. A Figura 2.2. apresenta as fórmulas estruturais destes fármacos.

Todas as soluções foram preparadas com a adição de sulfato de sódio (Na_2SO_4) como eletrólito suporte à concentração de 5 g L^{-1} [42].

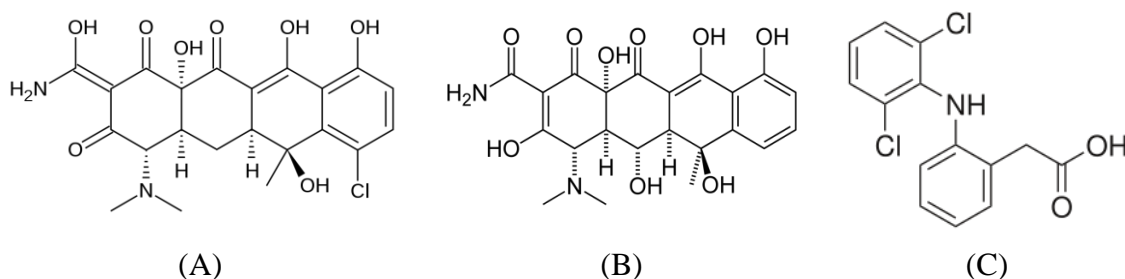


Figura 2.2. Fórmulas estruturais dos fármacos: (A) Clorotetraciclina; (B) Oxitetraciclina; e (C) Diclofenaco.

Solução 1

Preparou-se uma mistura de fármacos contendo CLO a $186,67 \text{ mg L}^{-1}$, OXI a $186,67 \text{ mg L}^{-1}$ e DIC a $186,67 \text{ mg L}^{-1}$, totalizando $560,00 \text{ mg L}^{-1}$ de fármacos e Na_2SO_4 a 5 g L^{-1} . Adicionou-se ainda hidróxido de sódio ($NaOH$) para favorecer a dissolução dos fármacos, presentes em alta concentração. O pH final da solução foi igual a 7,60.

Solução 2

Preparou-se uma solução de diclofenaco de sódio a $100,00 \text{ mg L}^{-1}$ e Na_2SO_4 a 5 g L^{-1} .

2.3. Sistemas de degradação

Sistema 1

Uma barra maciça cilíndrica de silício (Si) com dopagem tipo *p* foi utilizada como substrato para a deposição de um filme fino de BDD empregando o processo HFCVD. O tempo de deposição foi de 60 h e esta barra revestida com BDD foi empregada como anodo no processo de eletrodegradação. O anodo Si/BDD cilíndrico de diâmetro de 6 mm, comprimento de 10 cm e área útil de $9,42 \text{ cm}^2$ foi fixado entre duas placas côncavas de aço inox (AISI 304), de 1,5 cm de largura e 10 cm de comprimento, que

foram empregadas como catodo. Ambos os eletrodos foram fixados em um suporte de Nylon. As distâncias entre o anodo e os catodos foram de aproximadamente 5 mm ou menos. Um volume de 500 mL da solução de mistura de fármacos (Solução 1) foi colocado em um béquer e mantido sob agitação com barra magnética. Os eletrodos foram imersos cerca de 5 cm na solução de mistura, deixando a parte superior, cerca de 1 cm, para fazer o contato elétrico. O contato elétrico do anodo e dos catodos à fonte de corrente foi realizado por meio de garras metálicas.

Uma fonte de corrente DC (corrente contínua) foi utilizada para fornecer a energia elétrica durante a eletrólise da solução. Aplicou-se uma corrente de 77 mA no sistema correspondendo a uma densidade de corrente de $8,17 \text{ mA cm}^{-2}$ máxima possível obtida para este eletrodo. Obteve-se uma voltagem média de 5 V durante todo o processo.

Foram retiradas alíquotas da solução em tempos determinados realizando-se posteriormente o monitoramento da reação por espectros de absorvância e análises de COD e TOC.

Sistema 2

Através do processo HFCVD, um filme fino de BDD foi depositado durante um tempo de 10 h sobre um tarugo maciço cilíndrico de nióbio (Nb), para ser utilizado como anodo no processo de eletrodegradação. O anodo Nb/BDD cilíndrico de diâmetro de 6 mm, comprimento de 10 cm e área útil de $10,4 \text{ cm}^2$, foi fixado entre duas placas côncavas de aço inox (AISI 304), de 1,5 cm de largura e 10 cm de comprimento, que foram empregadas como catodos. Os eletrodos foram fixados em um suporte de Nylon e as distâncias entre o anodo e os catodos foram de aproximadamente 5 mm ou menos. Um volume de 500 mL da solução de diclofenaco (Solução 2) foi colocado em um béquer e mantido sob agitação com barra magnética. Nesta solução os eletrodos foram imersos em 5,5 cm, deixando a parte superior para fazer o contato elétrico, que foi realizado por meio de garras metálicas na extremidade de fios ligados à fonte, assim como ilustrado na Figura 2.3..

Uma fonte de corrente DC foi utilizada para fornecer a energia elétrica durante a eletrólise da solução. Aplicou-se uma corrente de 300 mA no sistema correspondendo a uma densidade de corrente de $28,85 \text{ mA cm}^{-2}$ máxima possível obtida para este eletrodo. Obteve-se uma voltagem média de 6 V durante a eletrodegradação.

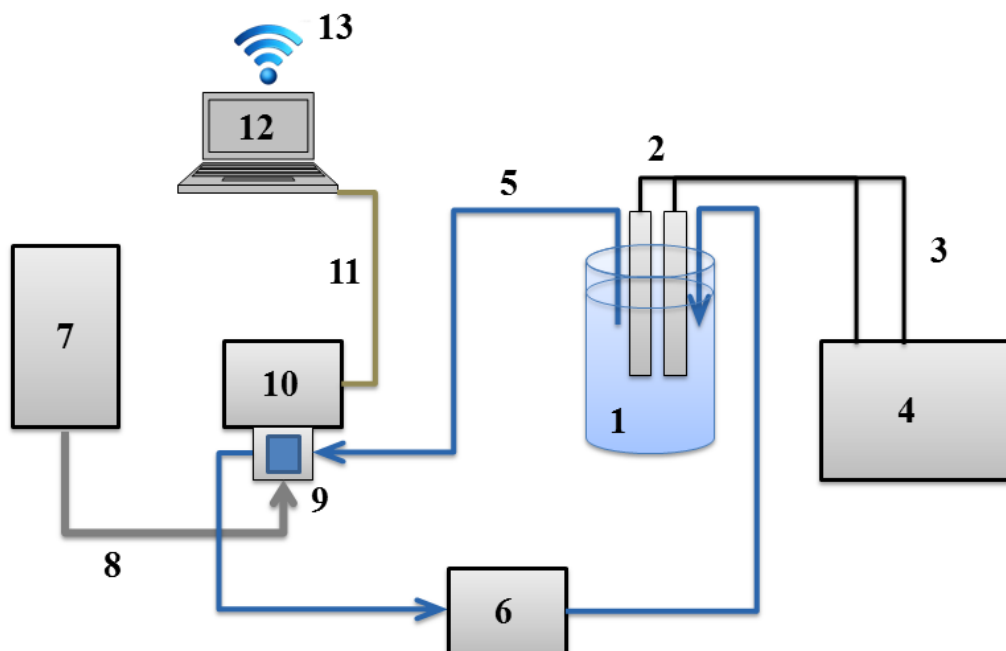


Figura 2.3. Esquema de montagem do sistema de eletrodegradação: (1) Cuba de eletrodegradação contendo a solução de fármaco sob agitação magnética; (2) Anodo BDD e catodo de aço inox; (3) Fios conectores condutores de eletricidade; (4) Fonte de tensão DC; (5) Mangueiras de silicone que conduzem a solução circulante; (6) Bomba peristáltica; (7) Fonte de radiação UV/Vis; (8) Cabo de fibra óptica; (9) Cubeta para leitura espectral sob fluxo contínuo; (10) Espectrógrafo; (11) Cabo USB; (12) *Netbook*; e (13) Conexão de internet *wireless*.

O monitoramento da reação por espectros de absorbância foi realizado *on-line* por sistema em fluxo (Figura 2.3.). Foram retiradas alíquotas da solução em tempos determinados para o posterior monitoramento da reação.

2.4. Aquisição das amostras

Para a degradação da Solução 1 realizou-se um planejamento para a retirada de alíquotas, sendo um volume de 0,50 mL retirado para a leitura dos espectros de absorbância e um volume de 5,00 mL retirado tanto para a leitura do espectro de absorbância como para as análises de COD e TOC, nos tempos de 0, 2, 3, 4, 5, 7, 9 e 10 h.

Durante a primeira hora de degradação retirou-se as alíquotas de cinco em cinco minutos, enquanto da segunda e da terceira horas de reação retiraram-se as alíquotas a cada dez minutos. Durante a quarta e a quinta horas retirou-se as alíquotas a cada vinte minutos. Da sexta até a décima horas retirou-se as alíquotas a cada trinta minutos. O intervalo entre as amostragens foi aumentado com o passar do tempo, pois esperava-se que as mudanças mais visíveis entre um espectro e outro fossem ocorrer no princípio da reação.

Ao final da reação de eletrodegradação a porcentagem de volume retirado para as amostras foi de 11,1%. É importante conhecer o volume restante de solução durante a eletro-oxidação para calcular posteriormente a carga específica (Q), cuja fórmula é dada pela Equação 2.1.:

$$Q = i \times t / V \quad \text{Equação 2.1.}$$

em que i é a corrente elétrica em ampère (A), t é o tempo em horas (h) e V é o volume em litros (L). Ao calcular a carga específica das degradações é possível compará-las em suas eficiências às outras citadas na literatura que também apresentem o valor da carga específica, sem a necessidade de saber detalhes do sistema utilizado, como área disponível do eletrodo, volume de solução, corrente elétrica aplicada, entre outros.

Para a degradação da Solução 1 pelo Sistema 1 foram realizadas as leituras dos espectros de varredura de todas as 40 amostras e oito delas foram analisadas também por COD e TOC, correspondentes aos tempos 0, 2, 3, 4, 5, 7, 9 e 10 h.

Para a degradação da Solução 2 pelo Sistema 2 foi feita a aquisição das alíquotas nos tempos 0, 1, 2, 3, 4 e 5 h, porém não foram realizadas as análises de COD e TOC. Esta eletrodegradação foi monitorada apenas pela tomada de seus espectros de absorvância em tempo real e sua posterior análise quimiométrica.

Os Sistemas 1 e 2 apresentaram diferenças e foram analisados de maneiras diferentes devido à disponibilidade de recursos do laboratório em épocas distintas.

2.5. Análise espectrofotométrica

Para a leitura dos espectros de absorvância da mistura de fármacos (Solução 1) degradada pelo Sistema 1, 0,5 mL de amostra foi acrescido de 2,5 mL de solução tampão de ácido acético e acetato de sódio ($\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOONa}$), para que todas apresentassem o mesmo valor de pH, que foi de 4,5. Estas medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Varian Cary 50 usando um fotodiodo como transdutor, numa faixa de comprimento de onda de 450 a 200 nm com incremento de 0,15 nm.

Posteriormente, ao realizar várias outras análises com o monitoramento do pH, percebeu-se que o mesmo não se alterava tanto ao longo da reação e que controlando as alterações de pH não era necessário adicionar solução tampão para manter todas as amostras com o mesmo valor de pH no momento da leitura espectrofotométrica. As alterações de pH foram controladas adicionando quantidades ínfimas (gota a gota) de soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou hidróxido de sódio (NaOH), quando a solução

apresentava pH elevado ou diminuído, respectivamente. O pH das soluções foi mantido numa faixa de 6 a 7,5.

Para o monitoramento espectrofotométrico da eletrodegradação da Solução 2 pelo Sistema 2 utilizou-se um sistema em fluxo com o espectrógrafo Ocean Optics USB4000 Miniature Fiber Optic Spectrometer (Figura 2.4.). Degradou-se eletroquimicamente a solução com a montagem apropriada usando o anodo Nb/BDD. A solução foi conduzida por mangueiras de silicone com o auxílio de uma bomba peristáltica. As leituras de absorbância foram realizadas em fluxo. Manteve-se a solução recirculando pelo sistema continuamente durante a eletrodegradação.

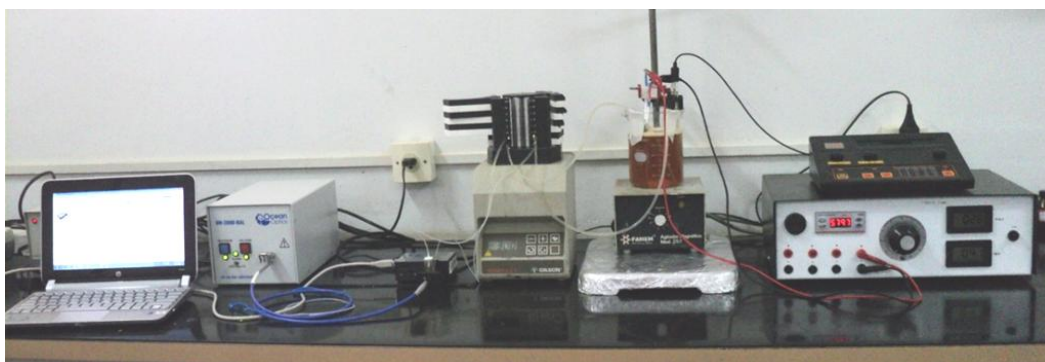


Figura 2.4. Fotografia do sistema de eletrodegradação em funcionamento.

A região espectral investigada foi de 179,49 a 890,87 nm com incremento de 0,166 nm, obtendo valores de absorbância para 3648 comprimentos de onda. Os espectros foram integrados a cada 3,8 ms e armazenados a cada 2 min. Os espectros foram salvos separadamente em arquivos de formato .txt pelo *software* do instrumento, chamado SpectraSuite Spectroscopy Operating Software. Em seguida, cada arquivo foi importado diretamente para o Matlab® (Mathworks) por um algoritmo desenvolvido no Laboratório de Instrumentação e Quimiometria do Departamento de Química da UFV, especificamente para esta função. Este algoritmo importou em tempo real os arquivos e organizou-os gerando uma matriz de dados, pronta para os tratamentos quimiométricos. Além disso, o algoritmo disponibilizou, remotamente, a visualização em tempo real da análise, fornecendo condições para rápidas tomadas de decisões. Os dados foram importados restringindo-se os espectros de 200,10 a 450,15 nm, obtendo-se valores de absorbância para 1095 comprimentos de onda. Esta restrição (“corte”) dos espectros foi feita devido ao fato de que nos intervalos de comprimentos de onda retirados não houve absorção no UV/Vis.

2.6. Análise da demanda química de oxigênio

A metodologia para a determinação de COD utilizada neste trabalho é aquela apresentada por Li J. et al. (2009) [43]. Os itens a seguir descrevem em detalhes a metodologia para a determinação da COD com alta precisão e exatidão.

Preparo da solução digestora

Solução *a*: Solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) a $0,67 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução *b*: Foi preparada dissolvendo-se 5,00 g de sulfato de prata (Ag_2SO_4) em 500 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).

Solução digestora: Um volume de 25 mL da Solução *a* foi transferido para um balão de 1000 mL seguido de um volume de 225 mL de água deionizada. O volume do balão foi completado com a Solução *b*.

Preparo dos padrões

A solução estoque de $2000 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ de COD foi preparada pela adição de 0,8502 g de biftalato de potássio ($KHC_8H_4O_4$), previamente seco por 2 h em estufa à temperaturas de 105 a 110 °C, em um balão volumétrico de 500 mL, completado com água deionizada.

Padrões de 0, 20, 60, 80, 100, 120 e 140 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ de COD foram respectivamente preparados pela diluição de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 mL da solução estoque em balões de 100 mL, posteriormente completados com água deionizada.

Construção da curva analítica e determinação de COD a partir das amostras

Tubos de ensaio, com tampas rosqueáveis e vedadas, previamente tratados em banho ácido (HNO_3 10%), lavados com água deionizada e secos em estufa foram usados nesta etapa. Massas de 0,02 g de sulfato de mercúrio (Hg_2SO_4) foram medidas e adicionadas aos tubos, seguidas de 1,5 mL da solução digestora e mais 1,5 mL da solução padrão. Os tubos foram agitados e levados a aquecimento até 150 °C em um termorreator por 30 min. Após leve resfriamento, as leituras foram realizadas em cubetas a 600 nm usando um fotômetro. Os dados de absorbância dos padrões, bem como suas concentrações, foram submetidos à regressão linear, retornando como resposta os coeficientes do modelo.

A análise das amostras retiradas do sistema de degradação da Solução 1 seguiu o procedimento descrito anteriormente, substituindo a solução padrão pela solução da amostra. Ao final deste, o valor obtido da absorbância foi inserido na curva analítica construída, obtendo assim a estimativa de COD.

2.7. Análise de carbono orgânico total

As amostras retiradas em tempos determinados do sistema de degradação da Solução 1 foram submetidas à análises de TOC, realizadas em um instrumento Shimadzu TOC 5000A Analyser, que utiliza o método de combustão e análise de gás por infravermelho não dispersivo, com limite de detecção de $4 \mu\text{g L}^{-1}$. Por meio de uma seringa com capacidade de microlitros as amostras foram injetadas automaticamente, sendo aspiradas para o instrumento. Volumes de 27 e 33 μL de amostra foram respectivamente utilizados para as análises de carbono total (TC) e de carbono inorgânico. Realizou-se no mínimo três leituras de cada para obter uma média estatisticamente confiável de valores de TC e IC, com desvio padrão de no máximo 1%. Cada uma das leituras foi realizada em um tempo médio de 2 a 3 min. O valor de TOC é dado pela subtração de TC por IC.

Para a determinação de TC, a amostra injetada é carregada para um tubo de combustão a $680 \text{ }^\circ\text{C}$ contendo platina suportada em alumina, no qual ocorre sua oxidação catalítica a dióxido de carbono (CO_2). Para a determinação de IC a amostra injetada reage com ácido fosfórico (H_3PO_4) 25%, sendo que todo carbono inorgânico é convertido a CO_2 . O CO_2 produzido, tanto na oxidação catalítica como o proveniente de carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo. As concentrações de TC e IC são obtidas por interpolação utilizando curvas analíticas (área do pico *versus* concentração) feitas previamente por injeção de padrões [44].

2.8. Resolução de curva multivariada

O primeiro procedimento para a análise quimiométrica dos dados é a construção da matriz **D** de dados de absorbâncias. As linhas representam as amostras analisadas em tempos determinados de reação, desde o momento inicial até completar 10 e 4 h de degradação eletroquímica, para as Soluções 1 e 2, respectivamente. As colunas representam as absorbâncias obtidas para as amostras em cada comprimento de onda analisado pela varredura espectrofotométrica.

Nos espectros correspondentes às Soluções 1 e 2 as partes ruidosas próximas à região do ultravioleta foram eliminadas. Após isso, as matrizes de dados **D**₁ (Solução 1) e **D**₂ (Solução 2), de dimensões 40×1329 e 171×1095 , respectivamente, foram obtidas. Posteriormente, a matriz **D**₁ foi analisada utilizando o algoritmo Savitz-Golay, que remove o ruído aleatório dos espectros.

Devido ao fato de a Solução 1 ser uma mistura de fármacos, para a análise da matriz \mathbf{D}_1 utilizou-se uma estratégia chamada de matriz aumentada. Este método foi relatado por Tauler (1995) [35], que ao realizar a fotodegradação de misturas de pesticidas de pirimicarbe e naftol e a análise por cromatografia líquida com detector de arranjo de fotodiodos, utilizou os espectros puros dos compostos presentes na mistura em conjunto com a matriz de dados para auxiliar na resolução dos espectros. Fernández et al. (2009) [34] também relataram a utilização da matriz aumentada com os espectros puros dos compostos para resolver uma mistura de três corantes têxteis degradados.

A fim de provar as possibilidades de resolução da metodologia proposta, MCR-ALS foi aplicado para a matriz aumentada $\mathbf{D}_{1au} = [\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_2; \mathbf{v}_3; \mathbf{D}_1]$, onde \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 e \mathbf{v}_3 são os espectros de OXI, DIC e CLO, respectivamente.

O número de componentes independentes nas amostras foi definido por meio da análise de fatores evoluíntes (EFA). Em seguida, a estimativa dos espectros para serem usados na entrada do algoritmo MCR-ALS foi realizada pelo algoritmo SIMPLISMA, sendo que a porcentagem de ruído máximo permitido em relação ao espectro médio foi definida como 0,5% para todos os cálculos.

Os cálculos para MCR-ALS foram executados usando o *Toolbox als2004* para Matlab disponível na Multivariate Curve Resolution Homepage [45]. Este *Toolbox* disponibiliza uma interface gráfica amigável, que simplifica a execução dos cálculos [46].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização morfológica dos eletrodos de diamante dopado com boro

A Figura 2.5. mostra a micrografia típica obtida por SEM dos filmes de diamante depositados sobre substratos de Si (A) e Nb (B). Neste estudo, filmes de diamante policristalino exibem principalmente grãos de formas piramidais com uma orientação triangular $\langle 111 \rangle$ (cúbica) e com arestas maiores do que $1 \mu\text{m}$. Devido à rotação contínua do substrato durante o crescimento, os filmes de diamante tem excelente homogeneidade ao longo de toda a área, apresentando cobertura total do substrato [47].

Além disso, independentemente do material do substrato (silício ou nióbio), os filmes de diamante tem micromorfologia semelhante sendo produzidos sob as mesmas condições de parâmetros experimentais [48-51]. A topografia não homogênea (superfície não plana) é sempre observada em ambos os casos, proveniente da rugosidade da superfície do substrato, devido à esta ser jateada com areia.

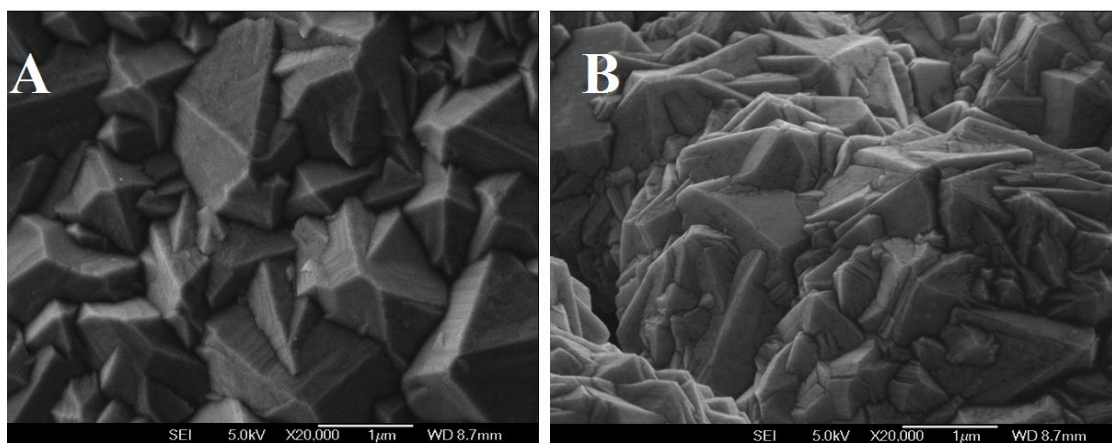


Figura 2.5. Imagem SEM da micromorfologia típica de filme de diamante depositado em tarugos de (A) silício e (B) nióbio.

Nenhuma delaminação ou rachaduras foram identificadas nos filmes de diamante depositados sobre substratos jateados com areia antes da aplicação eletroquímica. Uma melhora na aderência e minimização das rachaduras nos filmes de diamante foi observada em substratos com superfícies mais rugosas. Esta melhora na aderência já havia sido apresentada por Fryda et al. [38].

As Figuras 2.6.(A) e (B) mostram espectros Raman típicos de filmes de diamante depositados sobre substratos de Si e Nb, respectivamente. Filmes de diamante de alta qualidade com quantidade insignificante de fase grafitica são observados em ambos os casos. A ocorrência de intensos picos de primeira ordem Raman em 1332 cm^{-1} foi observada em filmes preparados sobre substratos de Si, indicando que não há tensão no filme. No entanto, a mudança de posição do pico Raman para 1336 cm^{-1} no diamante preparado sobre substratos de Nb, indica que uma tensão de compressão está ocorrendo.

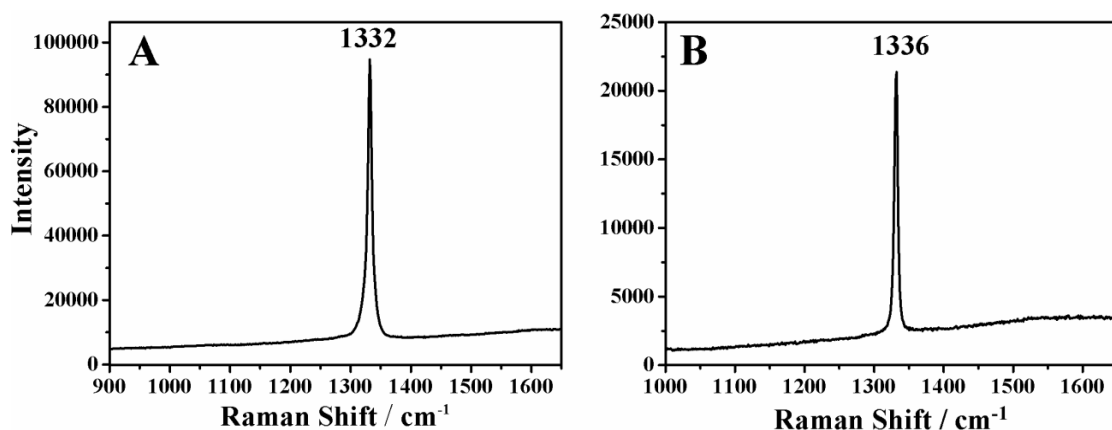


Figura 2.6. Espectros Raman típicos de filmes de diamante depositados em tarugos de (A) silício e (B) nióbio.

Em geral, observou-se que as imagens SEM e os espectros Raman mostram a qualidade do diamante suficiente para ser aplicada em eletrodegradação [52-53].

3.2. Eletrodegradação das soluções

As soluções aquosas sintéticas de fármacos foram eletrolisadas utilizando anodos cilíndricos revestidos com filmes BDD. Soluções contendo CLO a $186,67 \text{ mg L}^{-1}$, OXI a $186,67 \text{ mg L}^{-1}$ e DIC a $186,67 \text{ mg L}^{-1}$ (Solução 1) e uma solução de DIC a $100,00 \text{ mg L}^{-1}$ (Solução 2) foram preparadas para serem eletrodegradadas. Estes fármacos foram escolhidos por terem sido encontrados em águas residuais domésticas e em estações de tratamento de água [54-58]. Embora as concentrações estudadas neste trabalho estejam acima das concentrações encontradas em esgoto doméstico e em água potável, o objetivo neste trabalho é mostrar a possibilidade de executar o tratamento eletroquímico em situações onde estes compostos estejam em altas concentrações, como por exemplo, em esgoto de hospitais, rejeitos aquosos de indústrias farmacêuticas, etc.

A eletrodegradação do DIC foi estudada em trabalhos anteriores [24, 59-61], porém estudos de degradação eletroquímica de misturas de drogas farmacêuticas não foram encontrados na literatura. Este estudo de eletro-oxidação apresenta a aplicação de anodos cilíndricos como uma forma geométrica viável e promissora em relação às placas para o tratamento de águas residuais. Percebe-se assim que os anodos BDD possuem grande potencial para serem aplicados tanto em águas com altas concentrações de compostos persistentes como em águas com baixas concentrações destes compostos.

3.3. Eletrodegradação da mistura de fármacos no anodo cilíndrico de Si/BDD

A eletrodegradação de 500 mL da mistura de fármacos à concentração de $560,00 \text{ mg L}^{-1}$ foi realizada por 10 h sob uma densidade de corrente de $8,17 \text{ mA cm}^{-2}$. A remoção dos compostos farmacêuticos da mistura foi monitorada utilizando COD, TOC e a norma da absorbância espectral.

O valor da norma da absorbância considera a informação do espectro completo, não apenas de um único comprimento de onda, e é calculado usando a Equação 2.2.:

$$\|\text{Absorbância}\| = \sqrt{\mathbf{x}^T \mathbf{x}} \quad \text{Equação 2.2.}$$

em que \mathbf{x} é um definido espectro e \mathbf{x}^T é este espectro transposto. Os resultados são apresentados nas Figuras 2.7.(A), (B) e (C), respectivamente. As remoções foram satisfatórias e apresentaram valores de 48,0%, 58,0% e 60,0% respectivamente, para COD, TOC e norma da absorbância após $1,7 \text{ A h L}^{-1}$ no anodo Si/BDD, atingindo uma eficiência energética de $5,76 \text{ kWh m}^{-3}$.

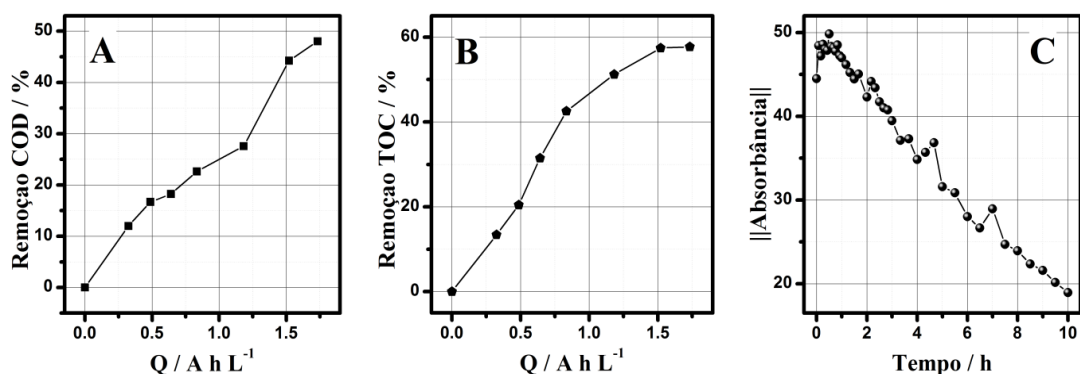


Figura 2.7. (A) Porcentagem de remoção de COD por carga específica; (B) Porcentagem de remoção de TOC por carga específica; e (C) Norma da absorbância por tempo em horas, correspondentes à degradação da solução de mistura de fármacos OXI, DIC e CLO a $560,00 \text{ mg L}^{-1}$ durante 10 h aplicando anodo Si/BDD.

Os valores de COD e TOC e suas respectivas porcentagens de remoção estão apresentados na Tabela 2.1., como também os valores de corrente elétrica, voltagem, volume e carga específica para cada hora de degradação. Os valores de COD são dados em miligramas de oxigênio por litro ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) consumidos para degradar a matéria orgânica. Os valores de TOC são dados em miligramas de carbono por litro (mg C L^{-1}), conteúdo de carbono orgânico da amostra medido como forma de CO_2 . Ambas são técnicas de análise utilizadas frequentemente para monitorar teores de matéria orgânica, para avaliar a eficiência de processos usados para degradar compostos orgânicos tóxicos e para tratamento de efluentes industriais e controle de poluição [44].

Tabela 2.1. Teores de COD em $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e TOC em mg C L^{-1} e suas respectivas porcentagens de remoção para as cargas específicas em cada tempo de degradação.

Tempo / h	i / A	Voltagem / V	Volume / L	$Q / \text{A h L}^{-1}$	COD / $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	Remoção COD / %	TOC / mg C L^{-1}	Remoção TOC / %
0,0	0,072	4	0,4950	0,0000	904,5	0,00	289,14	0,0
2,0	0,078	5	0,4815	0,3240	796,2	11,97	250,41	13,4
3,0	0,077	5	0,4740	0,4873	753,5	16,69	230,05	20,4
4,0	0,075	5	0,4680	0,6410	739,6	18,23	198,10	31,5
5,0	0,077	5	0,4620	0,8333	699,8	22,63	166,13	42,5
7,0	0,077	5	0,4560	1,1820	655,0	27,58	141,05	51,2
9,0	0,076	5	0,4500	1,5200	504,4	44,24	123,10	57,4
10,0	0,077	5	0,4445	1,7323	470,1	48,02	122,35	57,7

Uma vez que não há, até o presente momento, publicações de trabalhos envolvendo degradação de misturas de fármacos, os resultados serão comparados a trabalhos que realizaram degradações de fármacos individuais. A eletrodegradação da oxitetraciclina e tetraciclina foi relatada em trabalhos anteriores nos quais utilizaram-se

eletrodos de RuO₂ e Ti/RuO₂-IrO₂, mas não foram apresentados resultados sobre a remoção de matéria orgânica. No entanto, os resultados de Rossi et al. (2009) [62] mostraram que o processo minimiza a eficácia dos antibióticos contra bactérias *Staphylococcus aureus*. A eletrólise foi realizada por 2 h usando placa de RuO₂ como anodo a uma densidade de corrente de 50 mA cm⁻², em 35 mL de solução de oxitetraciclina à concentração de 0,00201 mol L⁻¹ (998,75 mg L⁻¹), atingindo uma carga específica de 2,86 A h L⁻¹. O experimento foi realizado utilizando um reduzido volume de solução de alta concentração e após pouco tempo sob alta densidade de corrente houve uma minimização da atividade antibiótica.

Zhang et al. (2009) [20] relataram a oxidação da tetraciclina utilizando um anodo de placa de Ti/RuO₂-IrO₂ sob uma densidade de corrente de 47,6 mA cm⁻². Após uma hora de degradação de 200 mL de solução monitorada utilizando HPLC com detector de arranjo de fotodiodos (DAD), observou-se remoção da molécula em 89,1% de uma solução a 50 mg L⁻¹ e de 82,2% para uma solução de tetraciclina 200 mg L⁻¹, após uma carga específica de 7,5 A h L⁻¹.

Os nossos resultados indicam eficiência significativa na remoção de uma mistura contendo antibióticos, pois ao compará-los aos relatos da literatura, percebe-se que foi utilizado um grande volume (500 mL) de uma solução de alta concentração (560,00 mg L⁻¹ no total), aplicando uma densidade de corrente baixa (8,17 mA cm⁻²) e tempo razoável (10 h), que contabilizam uma carga específica muito baixa (1,7 A h L⁻¹) e uma eficiência energética extremamente baixa (5,76 kWh m⁻³). Isto sugere que a solução foi degradada com alta eficiência energética. Assim, a forma cilíndrica parece não ter prejudicado o desempenho do anodo. A eficiência energética relaciona o consumo de energia elétrica, através da potência, por um determinado intervalo de tempo e para uma quantidade fixa de matéria, que está sendo tratada.

Os estudos até o presente momento se restringiram ao monitoramento global da matéria orgânica e pouca atenção foi dedicada a análise seletiva dos compostos presentes na mistura. A análise seletiva é importante, pois muitas vezes a molécula alvo é completamente degradada no início do processo, entretanto seus subprodutos permanecem e podem ser tão tóxicos quanto a inicial.

Os métodos analíticos empregados no monitoramento seletivo envolvem a separação física das espécies e posterior detecção. Na maioria das vezes a cromatografia líquida com detecção na região UV/Vis é utilizada [6, 63-65]. Embora a cromatografia seja extremamente útil e importante, entrega-la no monitoramento contínuo de uma

degradação é inviável uma vez que o tempo de separação está na ordem de algumas dezenas de minutos. Portanto, métodos analíticos mais simples, rápidos e seletivos para realizar um monitoramento contínuo de sistemas complexos são necessários para resolver problemas reais (não criados em laboratório). Neste trabalho, o uso de espectroscopia UV/Vis aliado ao método quimiométrico MCR-ALS foi utilizado para realizar o monitoramento da eletrodegradação da mistura de fármacos.

A Figura 2.8. mostra os espectros de absorbância obtidos durante a degradação da mistura de fármacos (Solução 1), a partir das alíquotas retiradas em tempos determinados de acordo com a Tabela 2.1..

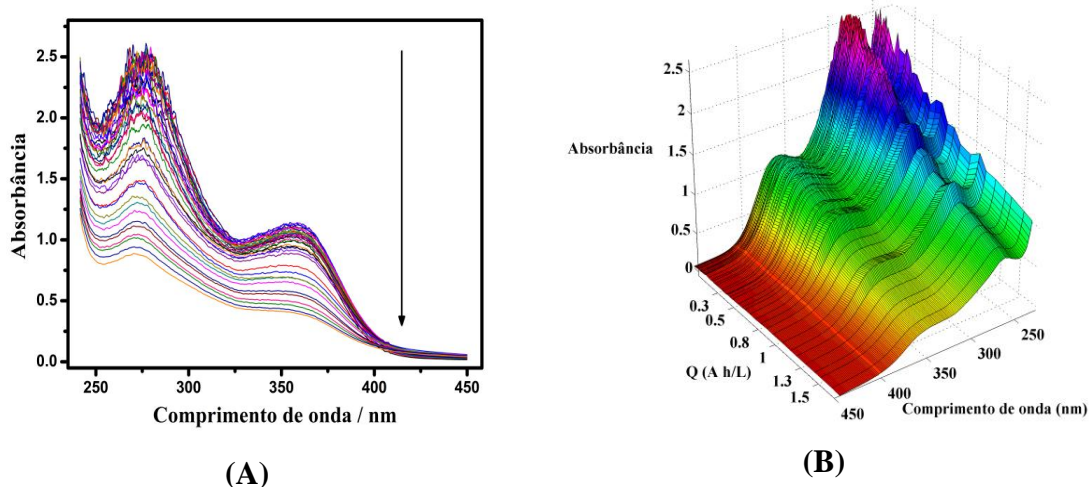


Figura 2.8. Espectros de absorbância obtidos a partir das amostras retiradas durante a eletrodegradação da solução de mistura dos fármacos OXI, DIC e CLO. (A) Espectros em duas dimensões; e (B) Espectros incluindo a dimensão carga elétrica (Q).

Observa-se que este conjunto de dados foi obtido com certo ruído e permaneceu ligeiramente ruidoso mesmo depois de alisado.

Observando os conjuntos de espectros das Figuras 2.7.(A) e (B), nota-se que todos os compostos e seus subprodutos apresentam absorbância entre cerca de 240 e 400 nm. A absorbância nesta faixa de comprimentos de onda enfatiza as fortes ligações químicas presentes nos compostos da mistura. Os espectros puros de absorbância das tetraciclina em soluções aquosas foram caracterizados por duas bandas principais de absorção em 276 e 358 nm; bandas estas que continuaram presentes na degradação das tetraciclina. O espectro de diclofenaco, que tem um máximo de absorbância em 274 nm, não contribui significativamente para o espectro de mistura [20, 60]. Os picos em 276 e 358 nm dos espectros diminuíram com o tempo de eletrólise de acordo com Rossi et al. [66] e Zhang et al. [20].

Para realizar a análise quimiométrica dos dados, inicialmente gerou-se a matriz aumentada D_{1au} . Para obter uma estimativa do possível número de componentes presentes nos dados, utilizou-se a EFA. As Figuras 2.9. e 2.10. apresentam os resultados obtidos para a EFA realizada para a matriz aumentada D_{1au} .

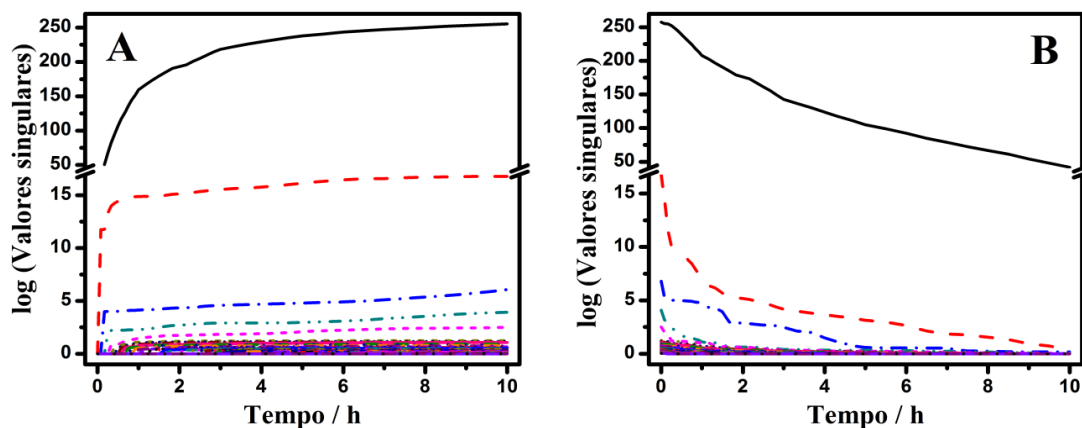


Figura 2.9. Resultados da EFA usando a matriz D_{1au} de dados da degradação da mistura de fármacos. (A) EFA direta; e (B) EFA reversa.

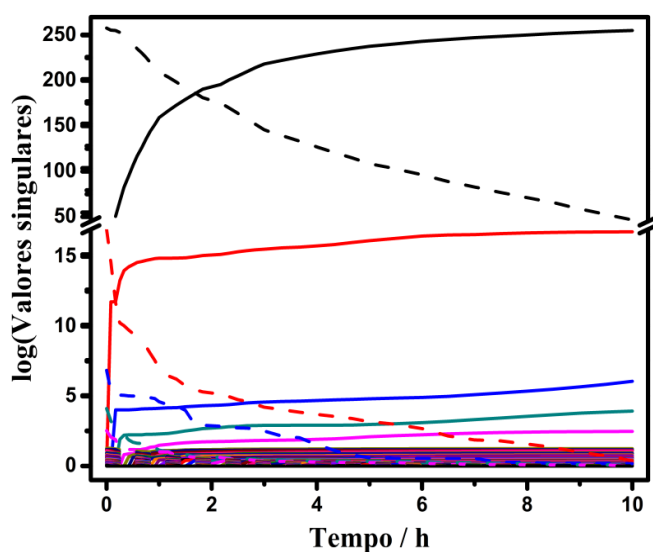


Figura 2.10. Resultados da EFA direta (—) e reversa (---) apresentados em um único gráfico.

O surgimento (EFA direta) ou desaparecimento (EFA reversa) de valores singulares acima dos valores singulares não significantes (nível de ruído) indica as fontes de informação independentes no conjunto de dados.

Isto é observado nas Figuras 2.9. e 2.10., as quais à medida que um conjunto de valores singulares compilados forma uma curva crescente na EFA direta, há um conjunto de valores singulares correspondentes na EFA reversa, formando uma curva decrescente.

A partir da análise de EFA considera-se o número de componentes presentes na amostra igual à quantidade de curvas que se sobressaem acima do limite de ruído em ambos os gráficos. Portanto, conclui-se que para a matriz \mathbf{D}_{1au} o número de fontes independentes é nitidamente igual a 5. Com posse destas informações, aplicou-se o algoritmo SIMPLISMA para gerar os perfis mais puros das linhas das fontes.

Executou-se então o MCR-ALS e a restrição de não-negatividade de concentração e espectral foi empregada. Os resultados indicaram um desvio padrão dos resíduos correspondentes aos dados experimentais igual a 0,01389, uma falta de ajuste dos resultados da resolução em relação à matriz original igual a 1,286% e a porcentagem de variância explicada (R^2) no ponto ótimo igual a 99,9835%.

A falta de ajuste é definida como a diferença entre a entrada de dados da matriz \mathbf{D} e os dados obtidos a partir da matriz $\mathbf{C}\cdot\mathbf{S}^T$ obtida por MCR-ALS (Ver item 6.3. do Capítulo 1). Este valor é calculado de acordo com a Equação 2.3.:

$$\text{Falta de ajuste (\%)} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{ij} e_{ij}^2}{\sum_{ij} d_{ij}^2}} \quad \text{Equação 2.3.}$$

em que d_{ij} é um elemento de entrada da matriz de dados \mathbf{D} e e_{ij} é o resíduo relacionado obtido a partir da diferença entre o elemento de entrada e a reprodução MCR-ALS, *i.e.*, $\mathbf{E} = \mathbf{D} - \mathbf{C}\cdot\mathbf{S}^T$.

Obteve-se um pequeno valor de falta de ajuste dos dados MCR-ALS em relação à matriz \mathbf{D}_{1au} (1,286%), indicando que a resolução MCR-ALS gerou uma boa estimativa dos perfis espectrais e de concentração dos dados da Solução 1.

A porcentagem de variância explicada (Equação 2.4.) e o desvio padrão dos resíduos correspondentes aos dados experimentais (Equação 2.5.) são calculados de acordo com as seguintes expressões:

$$R^2 = \frac{\sum_{ij} d_{ij}^2 - \sum_{ij} e_{ij}^2}{\sum_{ij} d_{ij}^2} \quad \text{Equação 2.4.}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{ij} e_{ij}^2}{n_{linhas} \cdot n_{colunas}}} \quad \text{Equação 2.5.}$$

em n_{linhas} e $n_{colunas}$ são o número de linhas e colunas na matriz \mathbf{D} .

A porcentagem de variância explicada no ponto ótimo foi igual a 99,98%, o que significa dizer que 99,98% da variância dos dados experimentais é explicada pela

variância da resposta gerada pelo MCR-ALS, indicando um modelo significativamente explicativo.

O desvio padrão dos resíduos correspondentes aos dados experimentais foi igual a 0,013895, que corresponde à medida da dispersão dos resíduos em torno da média, indicando que a estimativa MCR-ALS apresenta baixos valores de erro.

A resolução de curva multivariada gerou as estimativas dos perfis de concentração e os perfis espectrais obtidos matematicamente para a degradação da Solução 1. Estes estão apresentados na Figura 2.11..

Para avaliar os resultados obtidos a partir da MCR-ALS normalizaram-se os cinco espectros resolvidos para a mesma escala dos espectros puros de cada um dos três fármacos e, comparando-os um a um, foi possível definir a correspondência dos espectros resolvidos com os padrões puros.

A Figura 2.11.(A) mostra a comparação entre os espectros resolvidos pelo MCR-ALS com os espectros puros de OXI, DIC e CLO. A Figura 2.11.(B) apresenta os espectros dos cinco componentes recuperados pelo MCR-ALS, identificando os componentes puros e os intermediários formados na degradação. Os perfis de concentrações foram apresentados na Figura 2.11.(C).

Para avaliar os resultados obtidos a partir do MCR-ALS normalizaram-se os quatro espectros resolvidos para a mesma escala do espectro puro. Realizando a soma quadrática da diferença entre os dois espectros foi possível definir a correspondência dos espectros resolvidos com o padrão puro. Espera-se uma soma quadrática próxima de zero se a estimativa MCR-ALS tenha sido realizada com sucesso. A Tabela 2.2. apresenta os valores de erros calculados para a comparação com cada um dos espectros puros.

Tabela 2.2. Valores de erro calculados para a comparação entre os perfis espectrais dos componentes 1 a 5 resolvidos a partir da matriz \mathbf{D}_{1au} e os espectros padrões puros dos compostos OXI, DIC e CLO.

Componentes	Erros ($\times 10^4$)		
	OXI	DIC	CLO
1	34,39	$4,005 \times 10^{-3}$	31,33
2	$7,771 \times 10^{-4}$	0,08331	0,2433
3	0,5444	1,043	0,4419
4	$2,399 \times 10^{-3}$	0,5396	7939×10^{-4}
5	1,355	0,9813	1,339

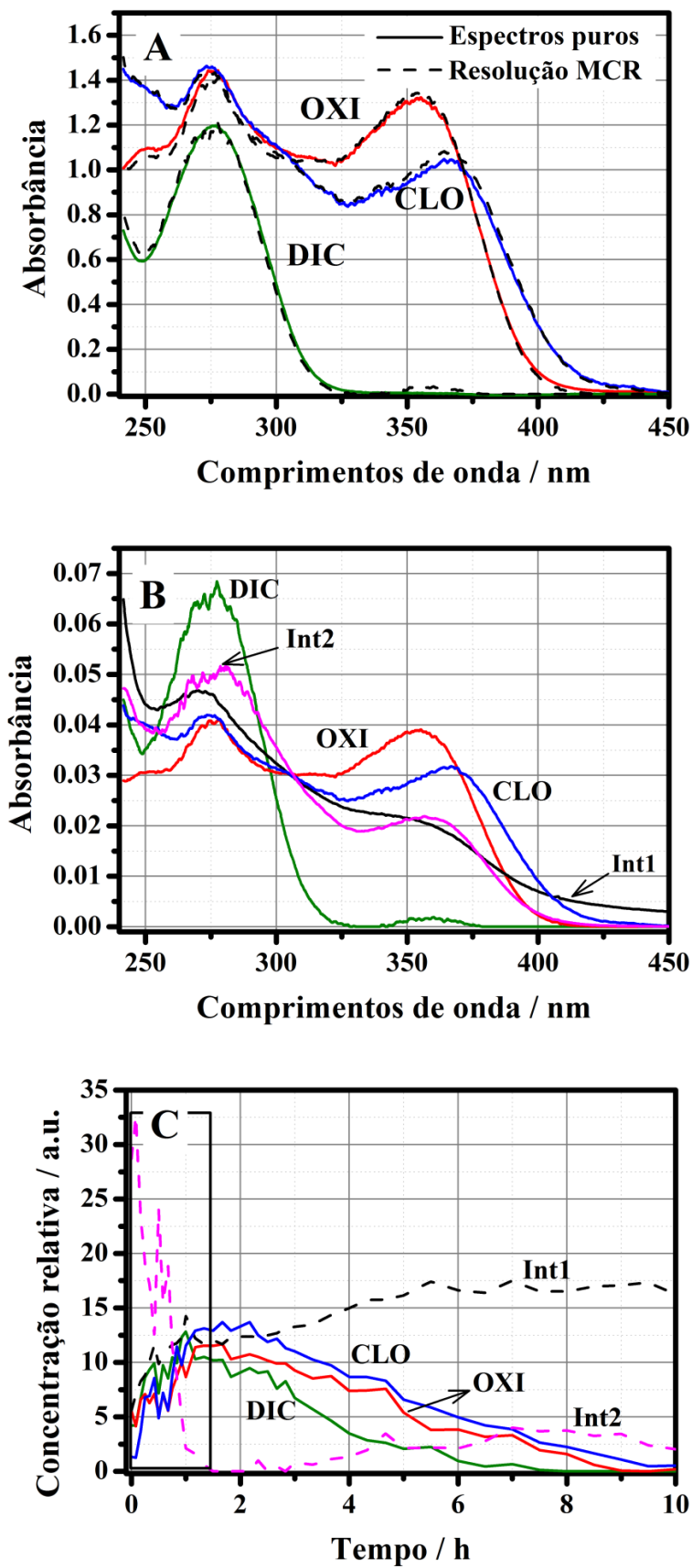


Figura 2.11. Resultados da resolução MCR-ALS. (A) Comparação entre os espectros padrões puros e seus correspondentes resolvidos; (B) Espectros dos cinco componentes recuperados; e (C) Perfis de concentrações dos componentes.

Ao analisar a Tabela 2.2. e a Figura 2.11.(A), percebe-se que para a comparação dos espectros resolvidos pelo MCR-ALS com o espectro padrão do OXI, o componente cujo espectro apresentou menor valor de erro foi o componente 2. Pode-se então afirmar que o espectro do componente 2 é o espectro recuperado pelo MCR-ALS para o OXI. Assim como para DIC, o componente 1 apresentou menor erro, sendo que o espectro do componente 1 é o espectro recuperado pelo MCR-ALS para o DIC. Para CLO, o componente 4 apresentou menor erro, assim o espectro do componente 4 é o espectro recuperado pelo MCR-ALS para o CLO.

A Figura 2.11.(B) mostra os cinco componentes gerados pela resolução MCR-ALS, sendo o espectro do componente 1 correspondente ao do DIC, o componente 2 correspondente ao OXI, o componente 3 um intermediário de reação (Intermediário 1), o componente 4 sendo o CLO e o componente 5 um segundo intermediário (Intermediário 2).

A Figura 2.11.(C) apresenta os perfis de concentração dos componentes. Pode-se observar que do tempo zero até 1,5 h de reação há uma região no gráfico que traz informações bastante ruidosas, com alta concentração para o Intermediário 2 (Int. 2). Esta área do gráfico pode ser desconsiderada para as discussões, já que não traz informações conclusivas. Percebe-se que as concentrações relativas dos três fármacos puros decaem com o tempo e tendem a zero no tempo de 10 h. Os Intermediários 1 e 2 começam a surgir juntamente com o decaimento dos compostos puros, indicando que a degradação dos fármacos ocorre desde o momento inicial do processo.

O fato de identificarem-se apenas dois intermediários para esta degradação da mistura de fármacos pode ser devido ao método de detecção utilizado. Aplicando a espectroscopia UV/Vis é difícil identificar compostos que possuam moléculas muito semelhantes, pois estas provavelmente apresentarão absorbâncias muito próximas. Portanto, pode-se supor que o Intermediário 1 (Int. 1) seja produzido a partir da degradação do OXI e CLO, pois apresenta espectro mais semelhante aos seus padrões puros (observação da Figura 2.11.(B) e da Tabela 2.2.). Ambos os fármacos são tetraciclina e apresentam estrutura molecular muito parecida, podendo assim, gerar subprodutos de oxidação com moléculas bastante semelhantes, que tenham espectros de absorbâncias próximos. Pode-se supor então que o Int. 1 não seja apenas um composto, mas sim um conjunto de compostos de degradação de OXI e CLO bastantes parecidos e/ou com uma variação correlacionada. Esta suposição está de acordo com o fato de a

concentração do Int. 1 ser mais alta que a dos compostos puros e a do Int. 2, por representar subprodutos gerados da oxidação de dois fármacos.

Pode-se supor ainda, que o Int. 2 seja produzido a partir da degradação do DIC, pois apresenta espectro mais semelhante a este padrão puro, no seu máximo de absorbância (observação da Figura 2.11.(B) e da Tabela 2.2.). É provável que não foi possível detectar mais de um subproduto de oxidação de DIC pelo fato de apresentarem estruturas moleculares, e conseqüentemente espectros UV/Vis, bastantes semelhantes. Pode-se supor então que o Int. 2 não seja apenas um composto, mas sim um conjunto de compostos de degradação bastantes parecidos.

Percebe-se que os Intermediários 1 e 2 inicialmente aumentam de concentração e depois esta permanece constante pelo decorrer do processo, enquanto a concentração dos fármacos puros decai continuamente. Isto pode ser um indício de que a degradação dos fármacos puros acarreta a produção dos Intermediários e seu aumento inicial de concentração. Num segundo momento, próximo de 5,5 h para o Int. 1 e de 7 h para o Int. 2, suas concentrações se estabilizam. Isto pode indicar que, mesmo que os padrões puros continuem a ser degradados, começa a ocorrer também a degradação dos próprios Intermediários, mantendo sua concentração constante. É possível ainda notar que a concentração do Int. 2 começa a decair num tempo próximo a 8 h, quando a concentração de DIC, seu possível precursor, já tendia a zero.

3.4. Eletrodegradação do diclofenaco no anodo cilíndrico de Nb/BDD

A Figura 2.12. mostra os espectros de absorbância da degradação da Solução 2, adquiridos a partir do monitoramento em tempo real, os quais eram salvos a cada 2 min.

O fato de os espectros serem obtidos de um sistema em fluxo contínuo exige a possibilidade de perder-se informação por deterioração da solução por armazenamento indevido ou leitura da absorbância demasiadamente tardia das amostras. Possibilita ainda a aquisição de um número muito maior de espectros sem aumentar o volume de trabalho do instrumentador e sem a retirada de alíquotas, não havendo diminuição do volume da solução degradada a cada amostra obtida.

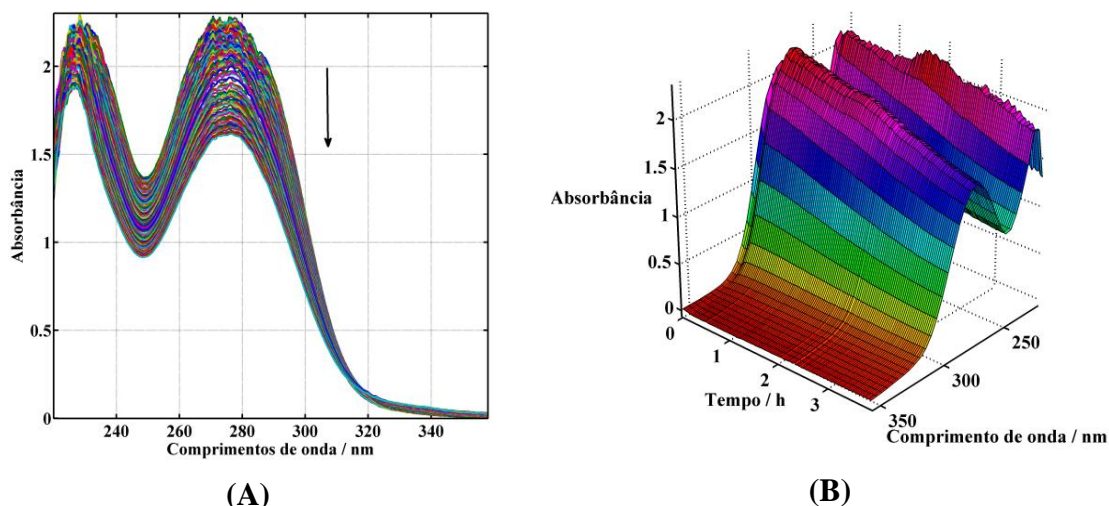


Figura 2.12. Espectros de absorvância da eletrodegradação da solução de DIC no anodo Nb/BDD, obtidos continuamente. (A) Espectros em duas dimensões; e (B) Espectros incluindo a dimensão tempo.

A degradação de 500 mL da solução de DIC à concentração de $100,00 \text{ mg L}^{-1}$ foi realizada durante 4 h sob uma densidade de corrente de $28,85 \text{ mA cm}^{-2}$. A remoção de DIC da solução foi monitorada utilizando a norma dos espectros de absorvância, obtendo-se uma remoção de 28,74% após $3,48 \text{ A h L}^{-1}$, atingindo uma eficiência energética de $18,37 \text{ kWh m}^{-3}$.

A Figura 2.13. mostra a norma da absorvância pelo tempo e, a partir desta, pode-se perceber que para a Solução 2 houve uma remoção satisfatória da absorvância.

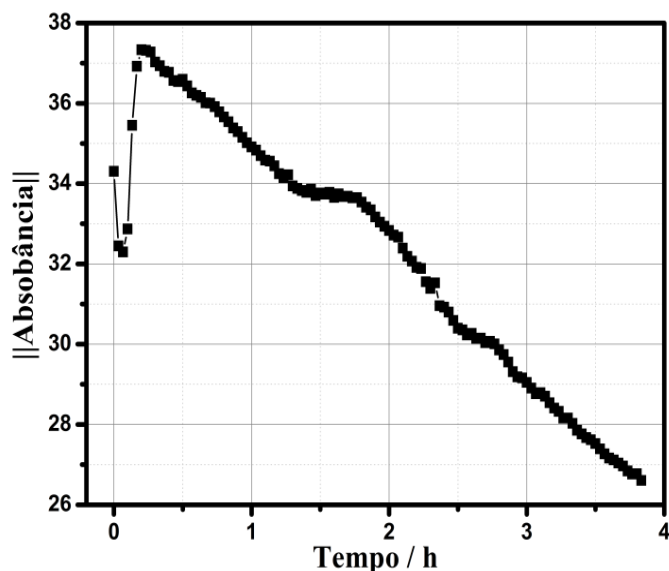


Figura 2.13. Norma da absorvância por tempo em horas, correspondente à degradação da solução de DIC a $100,00 \text{ mg L}^{-1}$ durante 4 h aplicando anodo Nb/BDD.

Eletrodegradação do DIC foi realizada por Ciríaco et al. (2011) [59] a partir de uma concentração inicial de 100 mg L^{-1} em um anodo em placa de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$.

Depois de 24 h a uma densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} , após uma carga específica de $12,0 \text{ A h L}^{-1}$, obtiveram uma remoção de 73% de TOC. Observa-se que o tempo de degradação foi muito elevado, como também a carga específica aplicada.

Zhao et al. (2009) [67] realizaram a degradação do DIC a 30 mg L^{-1} com eletrodo BDD, usando HPLC-DAD para separar e analisar os compostos. Obtiveram uma remoção de 72% de TOC após 4 h. Estudaram ainda a toxicidade de amostras de DIC, antes da degradação e de alíquotas recolhidas em diferentes tempos de reação. Os autores monitoraram as alterações na emissão natural das bactérias luminescentes *Vibrio fischeri* quando em contato com os compostos tóxicos. As amostras foram testadas em meio de cloreto de sódio 2%, em cinco diluições, e a luminescência foi registrada após 5 e 15 min de incubação a $15 \text{ }^\circ\text{C}$. A inibição da luminescência foi analisada comparando os experimentos ao controle (livre de compostos tóxicos). As taxas de inibição foram de 65, 89, 76, e 23%, correspondentes aos tempos de reação de 0, 2, 4, e 12 h. O aumento na inibição do ensaio de bactérias acompanha o aumento de intermediários tóxicos. Um valor máximo de inibição percentual é observado em 2 h. Depois disso, uma diminuição ocorre devido à diminuição da concentração de intermediários tóxicos. Apesar de ter-se observado uma correlação entre os intermediários formados e a toxicidade, não foi possível avaliar qual molécula é responsável pela toxicidade. Estas observações demonstram claramente que os intermediários de transformação são mais tóxicos para esta bactéria do que o próprio DIC sozinho no período inicial de reação. Quando o tempo de reação foi estendido a 12 h, a inibição foi de 23%, o que indicou que a eletro-oxidação usando o BDD foi eficiente na redução da toxicidade de soluções aquosas de DIC [67].

Avaliando nossos resultados para a degradação da solução de DIC pode-se dizer que apesar da solução não estar tão concentrada (100 mg L^{-1}), a remoção da absorbância foi satisfatória (32,8%) e ao utilizar uma densidade de corrente um pouco mais elevada, *i.e.*, $28,85 \text{ mA cm}^{-2}$, a eficiência energética ($18,37 \text{ kWh m}^{-3}$) foi menor em relação à da degradação da mistura. Porém, o tempo de degradação foi menos da metade (4 h) daquela utilizada para a mistura de fármacos e a carga específica utilizada foi baixa ($3,48 \text{ A h L}^{-1}$).

Novamente uma análise usando os espectros UV/Vis e a metodologia MCR-ALS foi executada com o objetivo de verificar o comportamento do DIC e seus possíveis subprodutos durante a eletrodegradação.

Para obter uma estimativa do possível número de componentes presentes nas amostras, utilizou-se a EFA. As Figuras 2.14. e 2.15. apresentam os resultados obtidos para EFA realizada usando a matriz \mathbf{D}_2 .

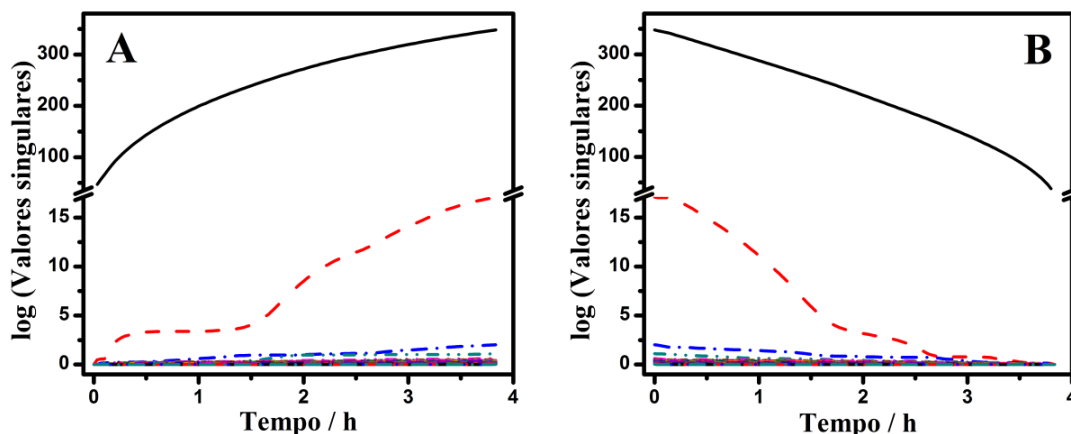


Figura 2.14. Resultados da EFA usando a matriz \mathbf{D}_2 de dados da degradação da solução de DIC. (A) EFA direta; e (B) EFA reversa.

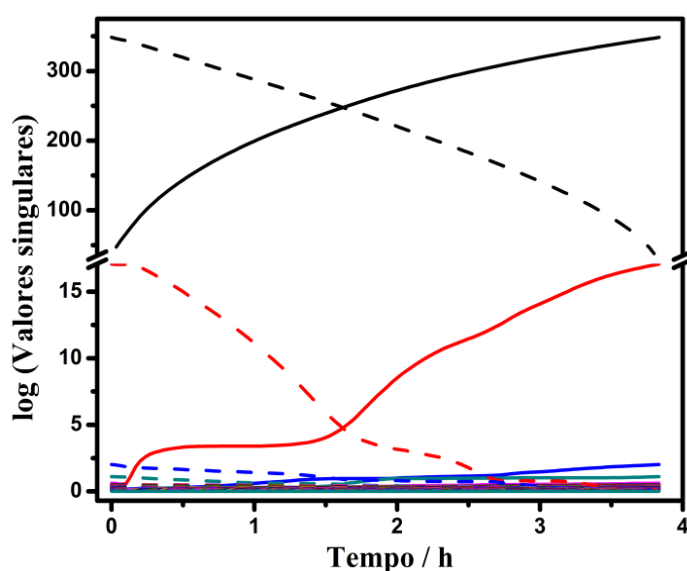


Figura 2.15. Resultados da EFA usando a matriz \mathbf{D}_2 de dados da degradação da solução de DIC. EFA direta (—) e EFA reversa (---) num mesmo gráfico.

Nota-se pelas Figuras 2.14. e 2.15. que o número de fontes independentes (posto químico) da matriz \mathbf{D}_2 é igual a 4. Isto indica que pelo menos 3 subprodutos são formados durante a eletrodegradação.

Para realizar os cálculos de MCR-ALS e avaliar os resultados obtidos para a matriz \mathbf{D}_2 , procedimento análogo ao anteriormente descrito foi realizado. A restrição de não negatividade para os espectros e concentração foi usada. Os resultados obtidos para a resolução MCR-ALS foram: o desvio padrão dos resíduos *versus* dados experimentais igual a 0,006028; a falta de ajuste dos resultados da MCR-ALS em relação à matriz

original igual a 0,4747% e a porcentagem de variância explicada (R^2) no ponto ótimo igual a 99,99%.

Obteve-se um pequeno valor de falta de ajuste dos dados MCR-ALS em relação à matriz \mathbf{D}_2 (0,4747%), indicando que a resolução MCR-ALS gerou uma boa estimativa dos perfis espectrais e de concentração dos dados da Solução 2.

A porcentagem de variância explicada no ponto ótimo foi igual a 99,99%, o que significa dizer que 99,99% da variância dos dados experimentais é explicada pela variância da resposta gerada pelo MCR-ALS, indicando um modelo significativamente explicativo.

O desvio padrão dos resíduos correspondentes aos dados experimentais foi igual a 0,006028, que corresponde à medida da dispersão dos pontos em torno da média, indicando que a estimativa MCR-ALS apresenta baixos valores de erro.

A resolução de curva multivariada gerou as estimativas dos perfis de concentração e os perfis espectrais obtidos matematicamente para a degradação da Solução 2. Estes estão apresentados na Figura 2.16..

Para avaliar os resultados obtidos a partir do MCR-ALS normalizaram-se os quatro espectros resolvidos para a mesma escala do espectro puro de DIC e, por comparação, foi possível definir a correspondência dos espectros resolvidos com o padrão puro. A Figura 2.16.(A) mostra a comparação entre o espectro puro de DIC e o espectro correspondente, resolvido pelo MCR-ALS. A Figura 2.16.(B) apresenta os espectros dos quatro componentes recuperados pelo MCR-ALS, identificando o componente puro e os intermediários formados na degradação. Os perfis de concentrações foram apresentados na Figura 2.16.(C).

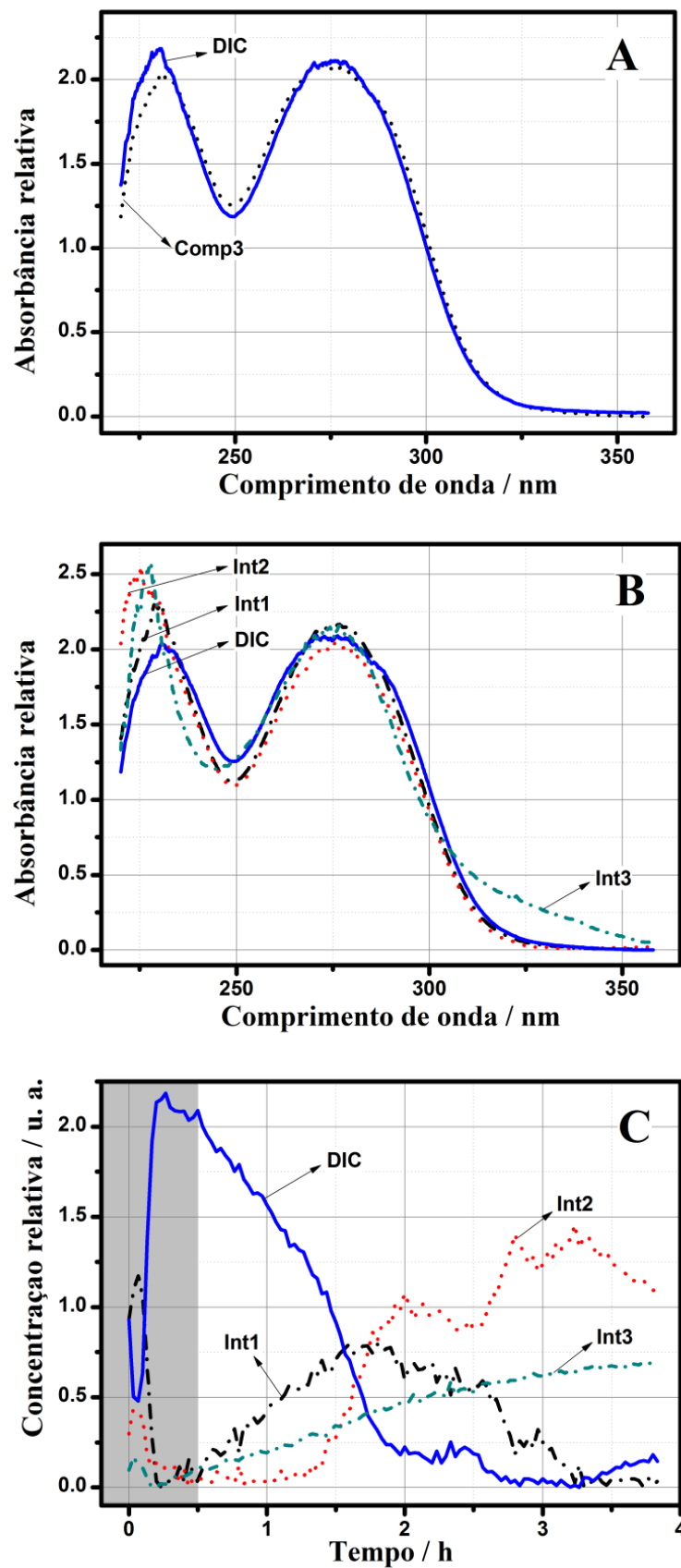


Figura 2.16. (A) Espectro puro (—) e espectro do Componente 3 estimado pelo MCR-ALS (···); (B) Perfis espectrais estimados pelo MCR-ALS; e (C) Perfis de concentração estimados pelo MCR-ALS.

Novamente calculou-se a soma quadrática da diferença entre os dois espectros (puro *versus* estimados). Se a estimativa MCR-ALS foi realizada adequadamente esta soma quadrática apresenta erro próximo de zero.

Ao comparar os espectros dos componentes 1, 2, 3 e 4 obtidos pelo MCR-ALS com o espectro puro de DIC obteve-se erros de 77,86; 371,14; 3,43 e 487,32; respectivamente. Assim, pode-se afirmar que o espectro do componente 3 (Comp. 3 da Figura 2.16.(A)), que apresentou menor valor de erro em relação ao espectro puro, corresponde ao espectro do DIC recuperado pelo MCR-ALS.

A Figura 2.16.(B) mostra os quatro componentes gerados pela resolução MCR-ALS, sendo o espectro do componente 1 correspondente ao Intermediário 1 (Int. 1), o componente 2 correspondente ao Intermediário 2 (Int. 2), o componente 3 ao DIC e o componente 4 ao Intermediário 3 (Int. 3).

A Figura 2.16.(C) apresenta os perfis de concentração dos componentes. Pode-se observar que do tempo zero até aproximadamente 30 min de reação há uma região no gráfico que traz informações bastante ruidosas, com alta concentração para o Int. 1 e um aumento sinuoso na curva de DIC. Esta área do gráfico pode ser desconsiderada para as discussões, já que não traz informações conclusivas. Percebe-se que a concentração relativa ao DIC decai com o tempo e tende a zero no tempo de 3 h. Os Intermediários 1, 2 e 3 começam a surgir juntamente com o decaimento do composto puro, indicando que a degradação do fármaco ocorre desde o momento inicial do processo.

Esta informação está de acordo com o relato de Zhao et al. (2009) [68], que realizaram a eletrodegradação de solução de DIC a 30 mg L^{-1} em anodo BDD, obtendo 72% de remoção de TOC após 4 h de reação. Os autores relataram que algumas bandas UV/Vis, de absorbâncias máximas próximas às do DIC, apareceram com o decréscimo de sua concentração. As intensidades das novas bandas decaíram com o passar do tempo de reação. Os resultados sugeriram que os intermediários foram produzidos no momento inicial da reação e que foram degradados ao longo do processo.

Os resultados de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) identificaram 16 intermediários de reação e concluíram que o DIC é degradado inicialmente pela clivagem da ligação C-N ou por hidroxilação, formando intermediários da clivagem e intermediários hidroxilados por rotas competitivas. Os compostos aromáticos formados são degradados pela abertura do anel, formando alguns fragmentos de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular [68].

Para o presente trabalho, o fato de o MCR-ALS ter identificado apenas três intermediários para esta degradação do DIC pode ser devido à técnica de análise utilizada. Aplicando a espectroscopia UV/Vis é difícil identificar compostos que possuam moléculas muito semelhantes, pois estas provavelmente apresentam perfil espectral muito parecido e/ou variação correlacionada, o que dificulta sua resolução (deficiência de posto químico). Além disso, pequenos fragmentos de ácidos carboxílicos apresentam baixa absorvidade molar e, assim, provavelmente não foram detectados nas concentrações estudadas. Portanto, diferentemente da técnica GC-MS relatada por Zhao et al. (2009) [68], a técnica de espectroscopia UV/Vis associada à metodologia MCR-ALS não conseguiu com estas informações, resolver todos os intermediários. Isso ocorre devido à deficiência de posto, uma vez que dois ou mais intermediários trazem a mesma informação espectral.

Analisando a Figura 2.16.(C), percebe-se que o Int. 1 aumenta de concentração do tempo inicial até aproximadamente 1,5 h e depois sua concentração começa a diminuir. Isto indica que este é produzido e consumido durante o processo de degradação.

O Int. 2 começa a ter sua concentração efetivamente aumentada a partir de 1,5 h, o que pode ser um indício de que este seja produzido a partir da degradação do Int. 1. Quando o Int. 1 chega a baixas concentrações, num tempo próximo de 3,25 h, o Int. 2 começa a ter sua concentração diminuída. Isto pode indicar que quando a produção do Int. 2 (pela degradação do Int. 1) cessa, conseguimos perceber sua degradação.

O Int. 3 não parece ter relação direta com os Intermediários 1 e 2, pois sua produção é contínua durante a degradação de DIC, sendo que sua concentração aumenta desde o início até o final do processo.

3.5. Observações gerais das degradações com anodos BDD cilíndricos

Os anodos cilíndricos Si/BDD e Nb/BDD foram eficientes nas degradações das soluções de fármacos. Observou-se que foi possível identificar por UV/Vis e MCR-ALS cinco componentes durante a degradação da mistura dos fármacos OXI, DIC e CLO e quatro componentes durante a degradação da solução de DIC. Apesar da mistura de fármacos conter o DIC, somente dois intermediários foram identificados, enquanto que na degradação da solução contendo apenas DIC, três intermediários foram identificados. Podemos supor que os espectros resolvidos dos intermediários podem corresponder a mais de um composto com espectros de absorvância bastante semelhantes que se sobrepõem, sendo que cada intermediário identificado pode corresponder a um conjunto

de subprodutos bem parecidos estruturalmente. Para a mistura de fármacos, o Intermediário 1 pode corresponder a um conjunto de intermediários gerados a partir da degradação de DIC, que apresentam absorvâncias próximas e espectros parecidos ao do DIC. O Intermediário 2 pode corresponder a um conjunto de intermediários gerados a partir da degradação de OXI e CLO (ambos tetraciclinas), que apresentam absorvâncias próximas e espectros que mais se assemelham aos de OXI e CLO.

No caso da solução de DIC (Solução 2), para a qual obtiveram-se três intermediários é possível que estes correspondam também a conjuntos de compostos semelhantes entre si, que apresentam absorvâncias semelhantes no UV/Vis.

Há também a possibilidade de que a mistura se comporte de forma distinta da solução de DIC e de outros fármacos puros. De acordo com Hongna et al. (2010) [69] a degradação anódica, com eletrodos BDD ou outros, depende dos componentes da solução, mistura ou efluente, havendo possibilidade de diferentes comportamentos das substâncias durante a degradação dependendo dos outros compostos presentes no meio.

Observou-se que os anodos atingiram valores de densidades de corrente elétrica máximas, que foram iguais a $8,17 \text{ mA cm}^{-2}$ para o anodo de Si/BDD e $28,85 \text{ mA cm}^{-2}$ para o anodo Nb/BDD. De uma forma geral, em todos os eletrodos testados, à medida que se começa a aplicar uma corrente elétrica sobre o sistema, esta vai aumentando enquanto a voltagem aumenta pouco (enquanto a corrente aumenta de 10 a 30 mA, a voltagem aumenta de 1 a 5 V) ou se mantém constante, até certo limite (diferente para cada eletrodo). Ocorre grande geração de bolhas na superfície do anodo BDD, devido à hidrólise da água e formação de hidrogênio molecular e radicais hidroxila. Observou-se que ao prosseguir aumentando a corrente, após atingido o ponto limite, o eletrodo não suporta tamanha voltagem aplicada (diferente para cada eletrodo, em geral 50 V). Com o uso do anodo neste potencial limite, o filme de diamante sofre delaminação, expondo o substrato.

Notou-se que, filmes finos de BDD produzidos com pouco tempo de deposição HFCVD, *i.e.*, menos que 100 h ($< 300 \text{ }\mu\text{m}$), apresentaram vida útil menor, delaminando-se com menor tempo de uso ou quando aplicadas densidades de corrente maiores (a partir de 10 mA cm^{-2}). Os anodos Si/BDD com filmes finos, com tempo de crescimento entre 10 e 20 h, apresentaram também impedância mais alta, sendo que alguns nem sequer conduziram eletricidade. Há possibilidade da formação de uma “camada isolante” entre o substrato e o filme de diamante, quando do momento de sua fabricação, impedindo que a corrente elétrica flua livremente do substrato à superfície

do filme e à solução na qual está submergida. Este efeito de isolamento elétrico pode ser devido à presença de espaços não ocupados na região da interface substrato/diamante que surgem durante o crescimento dos filmes. Tais falhas influenciam negativamente a aderência do diamante e provavelmente sua condutividade elétrica [70].

Os anodos Si/BDD apresentaram maior impedância e, ao apresentarem uma ruptura, mesmo que pequena no filme BDD, passaram a conduzir correntes elétricas muito mais altas enquanto a voltagem diminuiu. Possivelmente porque o filme BDD com sua superfície que atuava como uma camada isolante sobre o substrato, ao romper-se possibilitou a passagem da corrente elétrica diretamente do substrato para a solução eletrolítica.

Quando o filme Si/BDD é mais espesso, por exemplo, o filme crescido por 60 h ou mais, mesmo que haja um efeito isolante devido a falhas entre o substrato e o filme, o próprio filme apresenta a capacidade de conduzir eletricidade. Portanto, o anodo apresenta menor impedância e conduz corrente elétrica com eficiência para o sistema eletrolítico.

Os anodos Nb/BDD no geral apresentaram impedância baixa, não havendo empecilhos no que se trata de conduzir eletricidade. Observou-se, porém, o fato de se alcançar uma densidade de corrente elétrica máxima aplicável ao eletrodo Nb/BDD. Ainda que seja possível levar o sistema a altos valores de corrente elétrica, este não se mantém estável. A corrente vai caindo continuamente até se estabilizar no valor denominado de densidade de corrente elétrica limite, que para cada anodo foi um valor diferente. Portanto, observa-se a dificuldade de reproduzir as mesmas condições de degradação eletroquímica para eletrodos diferentes.

Depois de passado o tempo de vida útil, que para cada anodo foi diferente (de acordo com a constituição do filme BDD e das condições eletroquímicas), os anodos apresentaram instabilidades eletroquímicas, devido à microdefeitos nas películas, expondo o substrato para o eletrólito, causando delaminação e subsequente falha no funcionamento do eletrodo. No caso do anodo Si/BDD, a impedância elétrica diminuiu após a delaminação do filme, uma vez que o silício dopado (substrato que ficou exposto) era um melhor condutor do que o diamante dopado (filme fino que recobria o substrato). Para o anodo Nb/BDD, a impedância elétrica foi aumentada devido à formação de carbeto resistivos e quimicamente inertes.

4. CONCLUSÃO

Os filmes de BDD crescidos sobre substratos cilíndricos de silício e nióbio apresentaram boas características para serem aplicados em eletroquímica, mas filmes mais espessos são necessários para este tipo de aplicação. Suas estruturas diamantíferas policristalinas apresentaram morfologia homogênea e adequada e os espectros Raman indicaram a formação de filmes de diamante de alta qualidade com quantidade insignificante de fase grafítica. A utilização de substratos cilíndricos para o crescimento de filmes DBB representa uma inovação tecnológica [47, 70], justificando a aplicação eletroquímica neste trabalho.

Os resultados obtidos para COD, TOC e norma da absorbância dos testes eletroquímicos com soluções de fármacos indicaram remoção de todos estes parâmetros. Conclui-se, portanto, que ocorreram efetivas degradações dos compostos farmacêuticos, indicando o grande potencial dos anodos BDD cilíndricos para a oxidação eletroquímica destes compostos persistentes.

Ao tratar quimiometricamente os dados com MCR-ALS, obtiveram-se os perfis puros espectrais e de concentração dos componentes presentes nas eletrodegradações. Pôde-se observar que a partir da comparação com os padrões dos espectros puros dos fármacos foi possível determinar: os componentes puros recuperados pelo MCR-ALS (que apresentaram perfis espectrais muito semelhantes aos dos padrões puros) e os compostos intermediários gerados nas degradações. As análises dos perfis de concentração também mostraram que, à medida que os compostos puros foram sendo degradados, foram surgindo intermediários de reação ao longo do tempo.

Podemos resumir os resultados deste capítulo nos seguintes pontos: *i)* foi possível detectar boa capacidade dos anodos cilíndricos BDD para degradação eletroquímica de fármacos embora filmes mais espessos certamente são mais eficientes e estáveis; *ii)* os compostos farmacêuticos foram degradados gerando intermediários de reação; e, *iii)* a metodologia de monitoramento da eletrodegradação usando UV/Vis e MCR-ALS, mostrou-se simples, relativamente seletiva e eficiente para tal finalidade.

Nenhum resultado conclusivo sobre o número de subprodutos gerados pode ser obtido, uma vez que uma validação usando cromatografia não foi realizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Schwarzenbach, R. P.; Escher, B. I.; Fenner, K.; Hofstetter, T. B.; Johnson, C. A.; von Gunten, U.; Wehrli, B., The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* **2006**, 313, (5790), 1072-1077.
2. Wu, J.; Zhang, L.; Yang, Z., A Review on the Analysis of Emerging Contaminants in Aquatic Environment. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2010**, 40, (4), 234-245.
3. Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J. M.; Llombart, M.; Garcia-Jares, C.; Rodriguez, I.; Gomez, M.; Ternes, T., Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* **2004**, 38, (12), 2918-2926.
4. Ikehata, K.; Naghashkar, N. J.; Ei-Din, M. G., Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone-science & Engineering* **2006**, 28, (6), 353-414.
5. Rodrigo, M. A.; Canizares, P.; Buitron, C.; Saez, C., Electrochemical technologies for the regeneration of urban wastewaters. *Electrochimica Acta* **2010**, 55, (27), 8160-8164.
6. Gebhardt, W.; Schroeder, H. F., Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *Journal of Chromatography a* **2007**, 1160, (1-2), 34-43.
7. Halling-Sorensen, B.; Nielsen, S. N.; Lanzky, P. F.; Ingerslev, F.; Lutzhof, H.; Jorgensen, S. E., Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. *Chemosphere* **1998**, 36, (2), 357-394.
8. Ternes, T. A., Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* **1998**, 32, (11), 3245-3260.
9. Stackelberg, P. E.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Zaugg, S. D.; Henderson, A. K.; Reissman, D. B., Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water treatment plant RID C-3999-2011. *Science of the Total Environment* **2004**, 329, (1-3), 99-113.
10. Ministério das Cidades - Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, *Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2009*. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento – SNIS, Brasília, p 1-616, **2009**. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/PaginaCarrega.php?EWRErterterTERTer=89>>. Acesso em: 6 março 2012.
11. Tambosi, J. L. *Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento*. **2008**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

12. Oenal, Y.; Akmil-Basar, C.; Sarici-Oezdemir, C., Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 148, (3), 727-734.
13. Reif, R.; Suarez, S.; Omil, F.; Lema, J. M., Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. *Desalination* **2008**, 221, (1-3), 511-517.
14. Lyko, S.; Wintgens, T.; Al-Halbouni, D.; Baumgarten, S.; Tacke, D.; Drensla, K.; Janot, A.; Dott, W.; Pinnekamp, J.; Melin, T., Long-term monitoring of a full-scale municipal membrane bioreactor - Characterisation of foulants and operational performance. *Journal of Membrane Science* **2008**, 317, (1-2), 78-87.
15. Choi, K.-J.; Kim, S.-G.; Kim, S.-H., Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 151, (1), 38-43.
16. Garrido, J. A.; Brillas, E.; Cabot, P. L.; Centellas, F.; Arias, C.; Rodríguez, R. M., Mineralization of Drugs in Aqueous Medium by Advanced Oxidation Processes. *Portugaliae Electrochimica Acta* **2007**, 25, 19-41.
17. Schrank, S. G.; Jose, H. J.; Moreira, R.; Schroder, H. F., Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. *Chemosphere* **2005**, 60, (5), 644-655.
18. Reyes, C.; Fernandez, J.; Freer, J.; Mondaca, M. A.; Zaror, C.; Malato, S.; Mansilla, H. D., Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry* **2006**, 184, (1-2), 141-146.
19. Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P., Degradation of tetracycline by photo-Fenton process - Solar irradiation and matrix effects. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry* **2007**, 187, (1), 33-39.
20. Zhang, H.; Liu, F.; Wu, X.; Zhang, J.; Zhang, D., Degradation of tetracycline in aqueous medium by electrochemical method. *Asia-pacific Journal of Chemical Engineering* **2009**, 4, (5), 568-573.
21. Canizares, P.; Saez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M. A., Detoxification of synthetic industrial waste-waters using electrochemical oxidation with boron-doped diamond anodes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2006**, 81, (3), 352-358.
22. Gonzalez, T.; Dominguez, J. R.; Palo, P.; Sanchez-Martin, J.; Cuerda-Correa, E. M., Development and optimization of the BDD-electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution. *Desalination* **2011**, 280, (1-3), 197-202.
23. Ciriaco, L.; Anjo, C.; Pacheco, M. J.; Lopes, A.; Correia, J., Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO(2) and Si/BDD electrodes. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, (5), 1464-1472.

24. Brillas, E.; Garcia-Segura, S.; Skoumal, M.; Arias, C., Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere* **2010**, 79, (6), 605-612.
25. Guinea, E.; Centellas, F.; Brillas, E.; Canizares, P.; Saez, C.; Rodrigo, M. A., Electrocatalytic properties of diamond in the oxidation of a persistent pollutant. *Applied Catalysis B-environmental* **2009**, 89, (3-4), 645-650.
26. Pleskov, Y. V., Electrochemistry of diamond: A review. *Russian Journal of Electrochemistry* **2002**, 38, (12), 1275-1291 DI 10.1023/A:10.
27. Prieto, O.; Feroso, J.; Nunez, Y.; del Valle, J. L.; Irusta, R., Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂. *Solar Energy* **2005**, 79, (4), 376-383.
28. Gonçalves; Pinto, E.; Nkeonye, P.; Oliveira-Campos, A., Degradation of C.I. Reactive Orange 4 and its simulated dyebath wastewater by heterogeneous photocatalysis. *Dyes and Pigments* **2005**, 64, (2), 135-139.
29. Saez, C.; Panizza, M.; Rodrigo, M. A.; Cerisola, G., Electrochemical incineration of dyes using a boron-doped diamond anode. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2007**, 82, (6), 575-581.
30. Rodrigo, M. A.; Canizares, P.; Buitron, C.; Saez, C., Electrochemical technologies for the regeneration of urban wastewaters. *Electrochimica Acta* **2010**, 55, (27), 8160-8164.
31. Dominguez, J. R.; Gonzalez, T.; Palo, P.; Sanchez-Martin, J., Anodic oxidation of ketoprofen on boron-doped diamond (BDD) electrodes. Role of operative parameters. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 162, (3), 1012-1018.
32. Isarain-Chavez, E.; Maria Rodriguez, R.; Antonio Garrido, J.; Arias, C.; Centellas, F.; Lluís Cabot, P.; Brillas, E., Degradation of the beta-blocker propranolol by electrochemical advanced oxidation processes based on Fenton's reaction chemistry using a boron-doped diamond anode. *Electrochimica Acta* **2010**, 56, (1), 215-221.
33. Sires, I.; Cabot, P. L.; Centellas, F.; Garrido, J. A.; Rodriguez, R. M.; Arias, C.; Brillas, E., Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta* **2006**, 52, (1), 75-85.
34. Fernandez, C.; Soledad Larrechi, M.; Pilar Callao, M., Study of the influential factors in the simultaneous photocatalytic degradation process of three textile dyes. *Talanta* **2009**, 79, (5), 1292-1297.
35. Tauler, R., Multivariate curve resolution applied to second order data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1995**, 30, (1), 133-146.
36. Fischer, A. E.; Show, Y.; Swain, G. M., Electrochemical performance of diamond thin-film electrodes from different commercial sources. *Analytical Chemistry* **2004**, 76, (9), 2553-2560.

37. Puetter, H.; Weiper-Idelmann, A.; Merk, C.; Fryda, M.; Klages, C.-P.; Schaefer, L.; Hampel, A. Diamond electrodes. Patent: 09/523,723. **2003**.
38. Fryda, M.; Matthee, T. Diamond electrode and process for producing it. Patent: 12/337,770. **2009**.
39. Guo, H.; Xiao, X.; Qi, Y.; Xu, Z.-H.; Li, X., Enhance diamond coating adhesion by oriented interlayer microcracking. *Journal of Applied Physics* **2009**, 106, (12).
40. Chaplin, B. P.; Wyle, I.; Zeng, H.; Carlisle, J. A.; Farrell, J., Characterization of the performance and failure mechanisms of boron-doped ultrananocrystalline diamond electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **2011**, 41, (11), 1329-1340.
41. Zanin, H. *Desenvolvimento de um reator para o crescimento de filmes diamantíferos tubulares*. **2008**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
42. Ciriaco, L.; Anjo, C.; Pacheco, M. J.; Lopes, A.; Correia, J., Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, (5), 1464-1472.
43. Li, J.; Tao, T.; Li, X.-b.; Zuo, J.-l.; Li, T.; Lu, J.; Li, S.-h.; Chen, L.-z.; Xia, C.-y.; Liu, Y.; Wang, Y. l., A spectrophotometric method for determination of chemical oxygen demand using home-made reagents. *Desalination* **2009**, 239, (1-3), 139-145.
44. Fonseca, J. C. L.; Silva, M. R. A.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P.; Marchi, M. R. R., Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). *Eclética Química* **2006**, 31, (3), 47-52.
45. Multivariate Curve Resolution Homepage, MCR-ALS Toolbox. Disponível em: <<http://www.mcrals.info/>>. Acesso em: 11 fevereiro 2012.
46. Jaumot, J.; Gargallo, R.; de Juan, A.; Tauler, R., A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2005**, 76, (1), 101-110.
47. Zanin, H.; C., P.; Ceragioli, H. J.; Teófilo, R. F., Degasperri, F. T.; Baranauskas, V., Diamond coatings on cylindrical rods and tubes. *submitted* **2012**.
48. Teófilo, R. F.; Ceragioli, H. J.; Peterlevitz, A. C.; Da Silva, L. M.; Damos, F. S.; Ferreira, M. M. C.; Baranauskas, V.; Kubota, L. T., Improvement of the electrochemical properties of "as-grown" boron-doped polycrystalline diamond electrodes deposited on tungsten wires using ethanol. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2007**, 11, (10), 1449-1457.
49. Baranauskas, V.; Ceragioli, H. J.; Peterlevitz, A. C.; Durrant, S. F., Development of tubes of micro-crystalline diamond and diamond-like carbon. *Thin Solid Films* **2001**, 398, 250-254.

50. Baranauskas, V.; Ceragioli, H. J.; Peterlevitz, A. C., Fabrication of tubes of diamond with micrometric diameters and their characterization. *Thin Solid Films* **2002**, 420, 151-154.
51. Baranauskas, V.; Ceragioli, H. J.; Peterlevitz, A. C., Growth of self-supported diamond tubes in the hot-filament chemical vapor deposition system. *Diamond and Related Materials* **2003**, 12, (3-7), 346-349.
52. Mahe, E.; Devilliers, D.; Comninellis, C., Electrochemical reactivity at graphitic micro-domains on polycrystalline boron doped diamond thin-films electrodes. *Electrochimica Acta* **2005**, 50, (11), 2263-2277.
53. Granger, M. C.; Witek, M.; Xu, J. S.; Wang, J.; Hupert, M.; Hanks, A.; Koppang, M. D.; Butler, J. E.; Lucazeau, G.; Mermoux, M.; Strojek, J. W.; Swain, G. M., Standard electrochemical behavior of high-quality, boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes. *Analytical Chemistry* **2000**, 72, (16), 3793-3804.
54. Boyd, G. R.; Reemtsma, H.; Grimm, D. A.; Mitra, S., Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Science of the Total Environment* **2003**, 311, (1-3), 135-149.
55. Zhao, J.-L.; Ying, G.-G.; Wang, L.; Yang, J.-F.; Yang, X.-B.; Yang, L.-H.; Li, X., Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry. *Science of the Total Environment* **2009**, 407, (2), 962-974.
56. Barnes, K. K.; Kolpin, D. W.; Furlong, E. T.; Zaugg, S. D.; Meyer, M. T.; Barber, L. B., A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - I) Groundwater. *Science of the Total Environment* **2008**, 402, (2-3), 192-200.
57. Matamoros, V.; Jover, E.; Bayona, J. M., Part-per-Trillion Determination of Pharmaceuticals, Pesticides, and Related Organic Contaminants in River Water by Solid-Phase Extraction Followed by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2010**, 82, (2), 699-706.
58. Miao, X. S.; Bishay, F.; Chen, M.; Metcalfe, C. D.; AF Miao, X. S.; Bishay, F.; Chen, M.; Metcalfe, C. D., Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. *Environmental Science & Technology* **2004**, 38, (13), 3533-3541.
59. Ciriaco, L.; Santos, D.; Pacheco, M. J.; Lopes, A., Anodic oxidation of organic pollutants on a Ti/SnO(2)-Sb(2)O(4) anode. *Journal of Applied Electrochemistry* **2011**, 41, (5), 577-587.
60. Vedenyapina, M. D.; Strel'tsova, E. D.; Davshan, N. A.; Vedenyapin, A. A., Study of the electrochemical degradation of diclofenac on a boron-doped diamond electrode by UV spectroscopy. *Russian Journal of Applied Chemistry* **2011**, 84, (2), 204-207.

61. Zhao, X.; Qu, J.; Liu, H.; Qiang, Z.; Liu, R.; Hu, C., Photoelectrochemical degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals at Bi(2)MoO(6)-boron-doped diamond hybrid electrode under visible light irradiation. *Applied Catalysis B-environmental* **2009**, 91, (1-2), 539-545.
62. Rossi, A.; Alves, V. A.; Da Silva, L. A.; Oliveira, M. A.; Assis, D. O. S.; Santos, F. A.; De Miranda, R. R. S., Electrooxidation and inhibition of the antibacterial activity of oxytetracycline hydrochloride using a RuO(2) electrode. *Journal of Applied Electrochemistry* **2009**, 39, (3), 329-337.
63. Loke, M. L.; Ingerslev, F.; Halling-Sorensen, B.; Tjornelund, J., Stability of Tylosin A in manure containing test systems determined by high performance liquid chromatography. *Chemosphere* **2000**, 40, (7), 759-765.
64. Pedrouzo, M.; Reverte, S.; Borrull, F.; Pocurull, E.; Marce, R. M., Pharmaceutical determination in surface and wastewaters using high-performance liquid chromatography-(electrospray)-mass spectrometry. *Journal of Separation Science* **2007**, 30, (3), 297-303.
65. Chen, H.-C.; Wang, P. -L.; Ding, W.-H., Using liquid chromatography-ion trap mass spectrometry to determine pharmaceutical residues in Taiwanese rivers and wastewaters. *Chemosphere* **2008**, 72, (6), 863-869.
66. Rossi, A.; Alves, V. A.; Da Silva, L. A.; Oliveira, M. A.; Assis, D. O. S.; Santos, F. A.; De Miranda, R. R. S., Electrooxidation and inhibition of the antibacterial activity of oxytetracycline hydrochloride using a RuO(2) electrode. *Journal of Applied Electrochemistry* **2009**, 39, (3), 329-337.
67. Zhao, X.; Hou, Y.; Liu, H.; Qiang, Z.; Qu, J., Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, (17), 4172-4179.
68. Zhao, X.; Hou, Y.; Liu, H.; Qiang, Z.; Qu, J., Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, (17), 4172-4179.
69. Hongna, L.; Xiuping, Z.; Yi, J.; Jinren, N., Comparative electrochemical degradation of phthalic acid esters using boron-doped diamond and Pt anodes. *Chemosphere* **2010**, 80, (8), 845-851.
70. Zanin, H. *Desenvolvimento de eletrodos cilíndricos de diamante para tratamento de águas*. **2012**. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ELETRODEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS UTILIZANDO ANODOS BDD EM PLACA

1. INTRODUÇÃO

Estudos recentes têm apontado as técnicas eletroquímicas como uma excelente alternativa para a remoção de compostos poluentes persistentes. De fato, com o desenvolvimento de novos materiais, como o diamante dopado com boro, os processos eletroquímicos de oxidação avançada foram revelados como as técnicas mais eficientes e ambientalmente compatíveis para a remoção de uma grande variedade de compostos orgânicos [1-2].

Atualmente duas técnicas de sintetização de diamante são amplamente utilizadas no desenvolvimento de tecnologias: são elas a HPHT e a CVD. O aprimoramento da técnica CVD é impulsionado pelo apelo econômico e pela viabilidade de deposição de diamante sobre substratos de diferentes materiais, tamanhos e formatos sob regime de baixas pressões. Existe o interesse mundial em usufruir das virtudes do diamante, principalmente no que se refere ao aprimoramento de propriedades tribológicas de materiais (atrito cinético de superfícies) por meio de revestimentos de superfícies [3].

O material adequado para receber diamante CVD sobre sua superfície deve suportar a temperatura na qual o diamante é crescido, que é no mínimo 500 °C, e para se obter filmes com boa aderência, o substrato deve interagir quimicamente com o diamante e é desejável apresentar o coeficiente expansão térmica próximo ao do material depositado. Durante o resfriamento do reator, a contração térmica do eletrodo pode promover o descascamento do filme de diamante. Pastilhas de silício monocristalino têm sido substratos mais utilizados por sua grande interação química e por serem relativamente baratos. Outros materiais bastante investigados são nióbio, titânio, tungstênio, molibdênio, quartzo e alumina [3].

A escolha do substrato é determinante para o crescimento de um filme bem aderente mas, visto que para aplicação em eletroquímica os eletrodos devem apresentar condutividade elétrica viável, isto tem levado à necessidade de se fazer um tratamento da superfície dos substratos para melhorar a aderência dos filmes e assim procurar satisfazer as duas exigências básicas: condutividade elétrica e aderência satisfatória para viabilizar a aplicação eletroquímica. O pré-tratamento da superfície do substrato

influencia na densidade de nucleação inicial, no crescimento subsequente, na aderência do filme, na transmitância ótica e na condutividade [3].

A fim de que filmes policristalinos de diamante, produzidos pela técnica CVD, sejam adequados para utilização em processos de degradação eletroquímica, é necessário, além das propriedades únicas do diamante, que os filmes permaneçam bem aderidos ao substrato durante o processo e que apresentem atividade semicondutora.

No que se refere às questões estratégicas e comerciais seria atraente a utilização de metais encontrados no Brasil como, por exemplo, o nióbio. O nióbio não é encontrado livre no ambiente mas, como niobita (columbita). O Brasil possui 97% de toda a reserva conhecida do mundo, encontrada em Catalão - GO e Araxá - MG e é o maior produtor mundial. O nióbio possui propriedades físico-químicas favoráveis para a deposição do diamante e, portanto, é um metal que merece ser estudado como substrato para filmes de diamante [3].

O objetivo final é produzir filmes aderentes para tratamento de águas poluídas com compostos persistentes e tóxicos, empregando o processo de eletrodegradação. Entretanto, o processo precisa ser avaliado quanto à sua eficiência.

Por meio do processo de eletrodegradação, produtos farmacêuticos são decompostos completamente a CO_2 e H_2O . Para avaliar a eficiência dos processos, deve-se quantificar a concentração dos analitos envolvidos. Os métodos habituais de análise geralmente envolvem procedimentos analíticos demorados, nos quais não se pode analisar o processo químico em tempo real, *e.g.*, a extração ou pré-concentração, seguida por processos de separação, tais como cromatografia gasosa (GC) ou HPLC [4].

Uma das características atrativas dos compostos farmacêuticos é que todos eles podem ser determinados usando espectroscopia UV/Vis, no entanto, com baixíssima seletividade. Assim, em misturas complexas, a sobreposição espectral é muitas vezes um sério inconveniente e técnicas de separação devem ser utilizadas antes da aplicação de técnicas univariadas. Para evitar o uso de técnicas extremamente demoradas de separação, métodos quimiométricos, que podem resolver e identificar as espécies presentes em misturas complexas, têm sido desenvolvidos usando informações multivariadas [5].

A resolução de curva multivariada (MCR) foi satisfatoriamente aplicada para resolução de misturas complexas de vários analitos [6]. Este método de resolução multivariado espectral torna possível discriminar com precisão e confiabilidade o sinal

do analito na presença de interferentes desconhecidos e interferências espectrais não calibradas.

O objetivo do presente estudo é aplicar anodos de Nb/BDD para eletrodegradar fármacos e desenvolver uma metodologia de análise para monitorar os analitos envolvidos no processo aplicando UV/Vis e MCR-ALS.

A utilização desta metodologia analítica para estudar a eletrodegradação de compostos farmacêuticos é um exemplo prático que não foi documentado entre as aplicações do MCR-ALS para dados espectroscópicos no decorrer de uma reação química. A estratégia é considerada uma alternativa atrativa em relação ao método normalmente utilizado (HPLC), não apenas por economizar tempo, mas também porque pode ser facilmente automatizada, o que significa que o processo pode ser monitorado continuamente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Produção dos eletrodos de diamante dopado com boro

Os filmes policristalinos de diamante foram preparados utilizando um sistema HFCVD, descrito detalhadamente no item 2.1. do Capítulo 2, com a única diferença que para o presente capítulo utilizaram-se como substratos placas de nióbio (Nb).

Placas de nióbio de 1,5 cm de largura por 8,0 cm de comprimento e de 1,5 cm de largura por 5,0 cm de comprimento tiveram o filme de BDD depositado sobre suas superfícies. A primeira, com tempo de crescimento de 16 h, recebeu o filme de BDD em suas duas faces e a segunda, com tempo de crescimento de 10 h, apenas em uma face.

A caracterização dos filmes seguiu as metodologias e os instrumentos também descritos no Capítulo 2.

2.2. Reagentes e soluções

Os fármacos utilizados no presente trabalho foram os antibióticos CLO com 77% de pureza, OXI com 95% de pureza e o anti-inflamatório DIC com 99% de pureza. Todos comprados da Sigma-Aldrich. Todas as soluções foram preparadas com a adição de sulfato de sódio (Na_2SO_4) como eletrólito suporte, à concentração de 5 g L^{-1} .

Solução DIC

Preparou-se uma solução de DIC a $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ e Na_2SO_4 a 5 g L^{-1} .

Solução CLO

Preparou-se uma solução de CLO $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ e Na_2SO_4 a 5 g L^{-1} .

Solução OXI

Preparou-se uma solução de OXI a $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ e Na_2SO_4 a 5 g L^{-1} .

Solução MIX

Preparou-se uma mistura de fármacos contendo CLO a $50,00 \text{ mg L}^{-1}$, OXI a $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ e DIC a $50,00 \text{ mg L}^{-1}$, totalizando $150,00 \text{ mg L}^{-1}$ de fármacos e Na_2SO_4 a 5 g L^{-1} .

2.3. Sistemas para a eletrodegradação

Sistema 1

O processo HFCVD foi empregado para deposição de um filme fino de BDD em uma placa de nióbio (Nb), que foi utilizada como substrato. O tempo de deposição foi de 16 h e esta placa revestida com BDD foi empregada como anodo no processo de eletrodegradação. O anodo Nb/BDD placa teve o filme de diamante crescido em suas duas faces de largura de 1,5 cm, comprimento de 8,0 cm e área útil de $19,5 \text{ cm}^2$. Este foi fixado entre duas placas planas de aço inox (AISI 304), de 1,5 cm de largura e 8,5 cm de comprimento, que foram empregadas como catodo. Ambos os eletrodos foram fixados em um suporte de Nylon. As distâncias entre o anodo e os catodos foram de aproximadamente 5 mm ou menos.

Estes eletrodos foram empregados para eletrolisar um volume de 250 mL de Solução DIC (anodo duas faces) mantido sob agitação com barra magnética. Os eletrodos foram imersos aproximadamente 6,5 cm na solução, deixando a parte superior, cerca de 1 cm, para fazer o contato elétrico. O contato elétrico do anodo e dos catodos à fonte de corrente foi realizado por meio de garras metálicas.

Uma fonte de corrente DC foi utilizada para fornecer a energia elétrica durante a eletrólise da solução. Aplicou-se uma corrente de 270 mA, correspondendo a uma densidade de corrente de $13,85 \text{ mA cm}^{-2}$, máxima possível obtida para este eletrodo. Obteve-se uma diferença de potencial média de 46 V durante o processo.

O monitoramento da reação foi realizado obtendo espectros de absorvância continuamente e com a retirada de alíquotas da solução em tempos determinados realizando-se análises de COD e TOC.

Sistema 2

Utilizou-se uma placa de nióbio como substrato para a deposição de um filme fino de BDD empregando o processo HFCVD com tempo de deposição de 10 h. Esta placa Nb/BDD, empregada como anodo no processo de eletrodegradação, teve o filme de

diamante crescido em apenas uma de suas faces de largura de 1,5 cm, comprimento de 5,0 cm e área útil de 6,3 cm². A face do substrato na qual não foi crescido o filme BDD e suas arestas foram revestidas com uma camada de uma resina epóxi, que depois de seca foi recoberta por filme de teflon. O anodo foi então fixado com sua face de filme BDD de frente a uma placa plana de aço inox (AISI 304), de 1,5 cm de largura e 8,5 cm de comprimento, que foi empregada como catodo. Anodo e catodo foram fixados em um suporte de Nylon e a distância entre eles foi de aproximadamente 5 mm ou menos.

As Soluções CLO, OXI e MIX foram degradadas individualmente utilizando o Sistema 2. Um volume de 250 mL de solução foi colocado em um béquer e mantido sob agitação com barra magnética. Os eletrodos foram imersos aproximadamente 4,2 cm na solução, deixando a parte superior, cerca de 1 cm, para fazer o contato elétrico. O contato elétrico do anodo e dos catodos à fonte de corrente foi realizado por meio de garras metálicas na extremidade de fios ligados à fonte.

Uma fonte de corrente DC foi utilizada para fornecer a energia elétrica durante a eletrólise da solução. Aplicou-se uma corrente de 111 mA no sistema, correspondendo a uma densidade de corrente de 17,62 mA cm⁻², máxima possível obtida para este eletrodo. Obteve-se um voltagem média de 7 V durante o processo de eletrodegradação.

O monitoramento das reações foi realizado obtendo espectros de absorbância em tempo real e com a retirada de alíquotas das soluções em tempos determinados.

2.4. Eletrodegração das soluções

Uma eletrodegradação (DegDIC) da Solução DIC foi realizada usando o Sistema 1. As eletrodegradações das Soluções CLO (DegCLO), OXI (DegOXI) e MIX (DegMIX) foram executadas usando o Sistema 2.

Alíquotas de 10 mL para as análises de COD e TOC foram retiradas nos tempos de 0, 1, 2, 3, 4 e 5 h para as degradações de DIC, OXI e MIX. Para a eletrodegradação de CLO, alíquotas de 10 mL nos tempos 0; 1; 2; 3; 4; 5; 7,5 e 10 h foram retiradas.

Estes experimentos foram executados em diferentes épocas, e de acordo com o aparato experimental disponível e à medida que o entendimento dos processos foi aumentando, também se modificaram as condições experimentais.

2.5. Monitoramento das eletrodegradações

Todas as eletrodegradações foram monitoradas utilizando um espectrógrafo Ocean Optics USB4000 Miniature Fiber Optic Spectrometer com detecção CCD, como descrito no item 2.5. do Capítulo 2.

As análises de COD foram realizadas segundo a metodologia apresentada por Li J. et al. (2009) [7], descrita detalhadamente no item 2.6. do Capítulo 2.

As análises de TOC foram realizadas em um analisador Shimadzu TOC 5000A Analyser, assim como descrito detalhadamente no item 2.7. do Capítulo 2.

Os cálculos quimiométricos foram executados conforme descrito no item 2.8. do Capítulo 2.

A Tabela 3.1. apresenta as informações sobre as matrizes de dados para cada conjunto de espectros das eletrodegradações realizadas.

Tabela 3.1. Informações sobre o tempo de degradação, o tempo de monitoramento, a matriz de dados e suas dimensões para cada conjunto de dados correspondentes às degradações das soluções de fármacos.

Degradação	Tempo de degradação / h	Tempo de monitoramento / h	Matriz de dados	Número de Linhas	Número de Colunas
DegDIC	5	5	D_{DIC}	150	1095
DegCLO	10	10	D_{CLO}	297	1095
DegOXI	5	5	D_{OXI}	150	1095
DegMix	5	5	D_{MIXau}	153	1095

Para a degradação DegMix originalmente obteve-se 150 espectros de degradação, porém utilizou-se a estratégia da matriz aumentada, descrita no item 2.8. do Capítulo 2, gerando uma matriz aumentada D_{MIXau} de dimensões 153×1095 , com a adição dos espectros puros de OXI, DIC e CLO no início da matriz.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização morfológica dos eletrodos de diamante dopado com boro

A Figura 3.1. mostra a micrografia típica obtida por SEM dos filmes de diamante depositados sobre o substrato de Nb. Neste estudo, os filmes de diamante policristalino foram produzidos de forma análoga à descrita no item 2.1. do Capítulo 2.

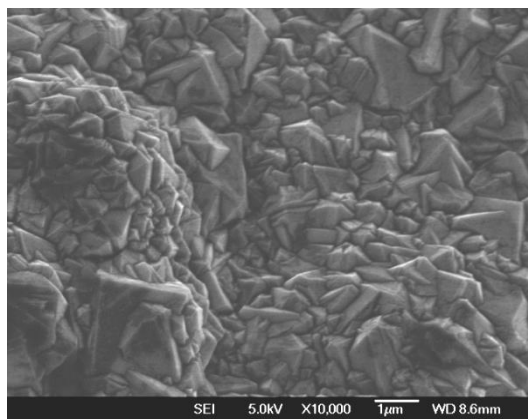


Figura 3.1. Imagem SEM da micromorfologia típica de filme de diamante depositado sobre substratos de nióbio.

Espectros Raman foram obtidos para os filmes Nb/BDD e apresentaram comportamentos semelhantes aos dos obtidos para os filmes discutidos no Capítulo 2 (Figura 2.5.(B)).

Em geral, observou-se que as imagens SEM e os espectros Raman mostram a qualidade do diamante suficiente para ser aplicada em eletrodegradação.

3.2. Eletrodegradação das soluções

Os fármacos CLO, OXI e DIC são medicamentos amplamente utilizados e têm sido encontrados em águas residuais domésticas e em estações de tratamento de água [8-12].

O formato em placa tem sido o escolhido pelos pesquisadores para ser usado como anodo, devido a padronização dos reatores CVD para crescimento de filmes neste formato. Este formato foi estudado para comparação ao formato cilíndrico.

3.3. Análises das degradações e resolução de curva multivariada

DegDIC

Os espectros de absorvância obtidos continuamente durante a eletrodegradação são apresentados na Figura 3.2.

O espectro de DIC tem um máximo de absorvância em 274 nm e notou-se que este pico sofreu uma diminuição ao longo do processo de eletrodegradação. A degradação de 250 mL da solução de DIC à concentração de 50,00 mg L⁻¹ foi realizada por 5 h sob uma densidade de corrente de 13,85 mA cm⁻². Nota-se uma mesma estrutura espectral durante todo processo, indicando que os subprodutos apresentam estrutura espectral semelhante ao do DIC.

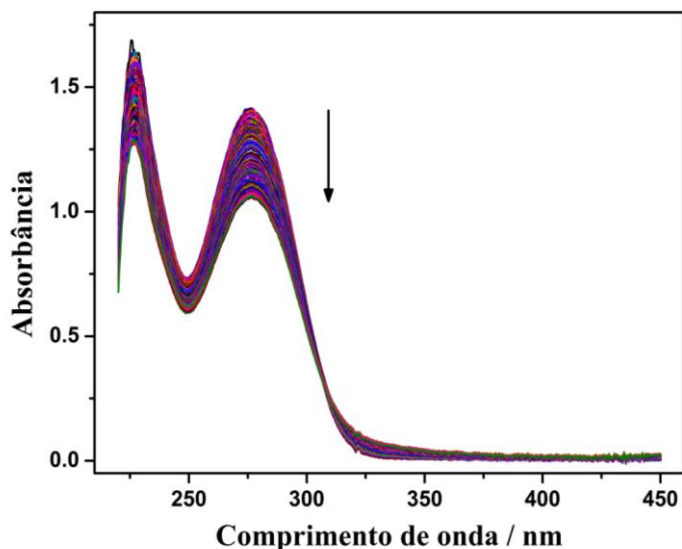


Figura 3.2. Espectros de absorvância da eletrodegradação da solução de DIC a $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ por anodo Nb/BDD placa dupla, obtidos em tempo real.

A remoção de COD e TOC é apresentada na Figura 3.3.(A) e (B), respectivamente. As remoções foram satisfatórias e apresentaram valores de 21,2% e 41,6%, respectivamente, para COD e TOC após aplicação de $7,13 \text{ A h L}^{-1}$ em carga no anodo Nb/BDD, atingindo uma eficiência energética de $224,8 \text{ kWh m}^{-3}$.

A remoção da norma da absorvância foi de 22,81%, valor aceitável para a degradação da Solução DIC, considerando-se o resultado mostrado na Figura 3.3.(C). O valor da norma da absorvância apresentado nesta figura considera a informação a partir do espectro completo, não apenas de um único comprimento de onda.

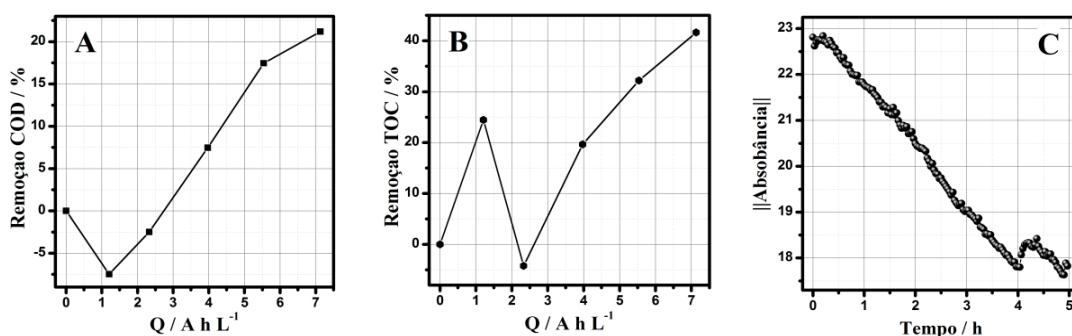


Figura 3.3. (A) Porcentagem de remoção de COD por carga específica; (B) Porcentagem de remoção de TOC por carga específica; e (C) Norma da absorvância por tempo em horas, correspondentes à degradação da solução de DIC $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ durante 5 h por anodo Nb/BDD placa dupla.

As porcentagens de remoção de COD nos tempos de 1 e 2 h diminuiu e a de TOC aumentou em 1 h e depois diminuiu em 2 h. É possível que tenha havido algum problema de amostragem nestas alíquotas.

Tabela 3.2. Teores de COD em $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ e TOC em mg C L^{-1} e suas respectivas porcentagens de remoção para as cargas específicas em cada tempo de degradação.

Tempo / h	i / A	Voltagem / V	Volume / L	Q / A h L^{-1}	COD / $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$	Remoção COD / %	TOC / mg C L^{-1}	Remoção TOC / %
0,0	0,327	33	0,240	0,0000	85,8	0,00	23,11	0,0
1,0	0,278	40	0,230	1,2087	92,2	-7,47	17,45	24,5
2,0	0,256	46	0,220	2,3273	87,9	-2,49	24,08	-4,2
3,0	0,278	55	0,210	3,9714	79,3	7,47	18,57	19,6
4,0	0,277	55	0,200	5,5400	70,8	17,43	15,67	32,2
5,0	0,271	46	0,190	7,1316	67,6	21,17	13,49	41,6

Os valores de COD e TOC e suas respectivas porcentagens de remoção estão apresentados na Tabela 3.2., como também os valores de corrente elétrica, voltagem, volume e carga específica para cada tempo de degradação.

Observando a Tabela 3.2. percebe-se valores de voltagens bem mais altos que os obtidos para as duas degradações apresentadas no Capítulo 2 e para o Sistema 2 do presente capítulo, que foram de 5, 7 e 7 V, respectivamente. Observam-se também altos valores de corrente elétrica, sendo que estes fatores explicam o maior gasto de energia elétrica, sendo a eficiência energética de $224,8 \text{ kWh m}^{-3}$.

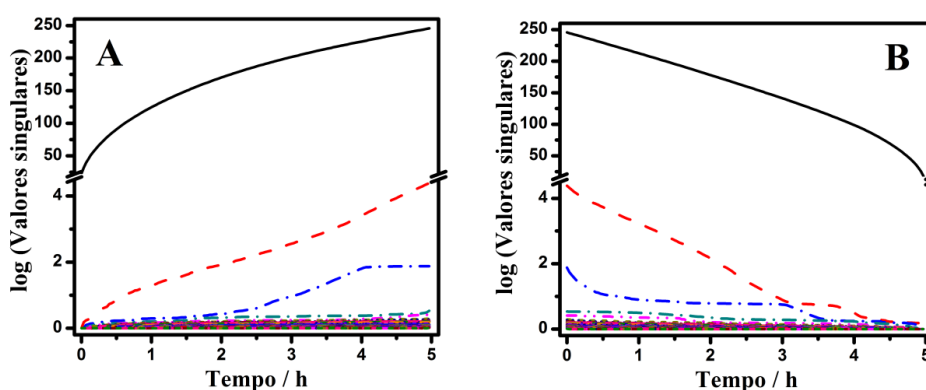


Figura 3.4. Resultados da EFA usando a matriz \mathbf{D}_{DIC} de dados da degradação da Solução DIC. (A) EFA direta; e (B) EFA reversa.

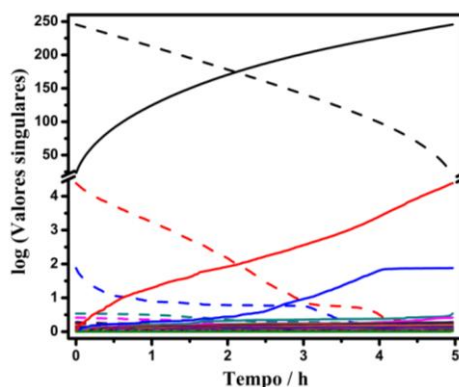


Figura 3.5. Resultados da EFA usando a matriz \mathbf{D}_{DIC} de dados da degradação da Solução DIC. EFA direta (—) e EFA reversa (---) num mesmo gráfico.

Realizaram-se ainda os cálculos quimiométricos com os espectros de absorvância obtidos para a degradação DegDIC, com a matriz de dados D_{DIC} . Para obter uma estimativa do possível número de componentes presentes nas amostras utilizou-se a EFA. As Figuras 3.4. e 3.5. apresentam os resultados de EFA obtidos para esta degradação.

O surgimento (EFA direta) ou desaparecimento (EFA reversa) de valores singulares acima dos valores singulares não significantes (nível de ruído) indica as fontes de informação independentes no conjunto de dados. Portanto, conclui-se que o número de fontes independentes ficou entre 3 e 4, porém com 4 componentes o ajuste foi melhor e este número foi escolhido. Com posse destas informações, aplicou-se o algoritmo SIMPLISMA para gerar os perfis espectrais iniciais a serem usados no MCR-ALS.

Executou-se então o MCR-ALS e a restrição de não negatividade de concentração e espectral foi empregada. Os resultados indicaram um desvio padrão dos resíduos correspondentes aos dados experimentais igual a 0,00223, uma falta de ajuste dos resultados da resolução em relação à matriz original igual a 0,367% e a porcentagem de variância explicada (R^2) no ponto ótimo igual a 99,99%.

Obteve-se um pequeno valor de falta de ajuste dos dados MCR-ALS em relação à matriz D_{DIC} (0,367%), indicando que a resolução MCR-ALS gerou uma boa estimativa dos perfis espectrais e de concentração dos dados da degradação DegDIC.

A porcentagem de variância explicada no ponto ótimo foi igual a 99,99%, o que significa dizer que 99,99% da variância dos dados experimentais é explicada pela variância da resposta gerada pelo MCR-ALS, indicando um modelo significativamente explicativo.

O desvio padrão dos resíduos correspondentes aos dados experimentais foi igual a 0,00223, que corresponde à medida da dispersão dos resíduos em torno da média, indicando que a estimativa MCR-ALS apresenta baixos valores de erro.

A resolução de curva multivariada gerou as estimativas dos perfis de concentração e os perfis espectrais obtidos matematicamente para a degradação DegDIC. Estes estão apresentados na Figura 3.6..

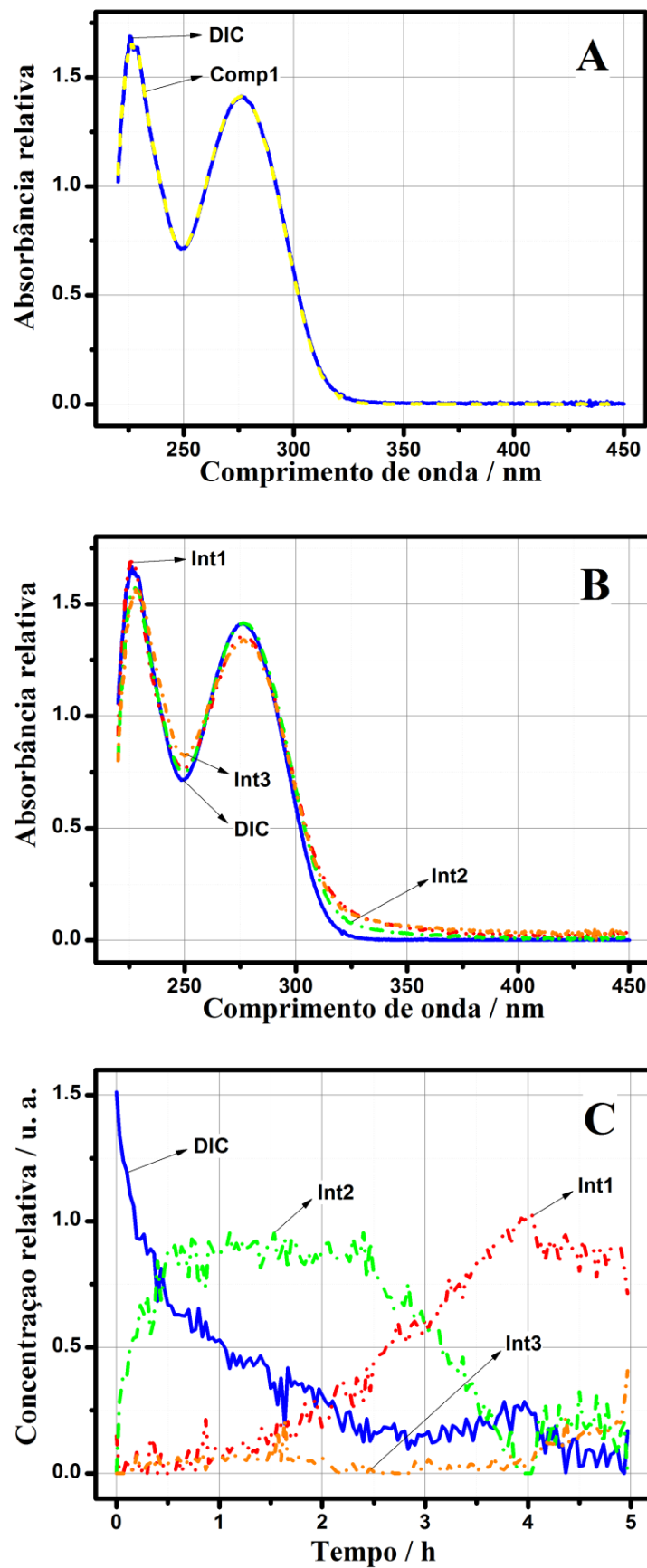


Figura 3.6. (A) Espectro puro de DIC (—) e espectro do Componente 1 estimado pelo MCR-ALS (---); (B) Perfis espectrais estimados pelo MCR-ALS; e (C) Perfis de concentração estimados pelo MCR-ALS.

Os espectros estimados foram normalizados em relação ao espectro puro de DIC. Uma subtração de cada espectro normalizado e o espectro puro foi realizada e a soma quadrática das diferenças foi calculada para cada componente estimado. Se a estimativa MCR-ALS foi realizada adequadamente esta soma quadrática apresenta erro próximo de zero. O menor valor da soma quadrática indica qual espectro é a estimativa do espectro puro. Este procedimento foi realizado para analisar todos os fármacos e a mistura.

Ao comparar os espectros dos componentes 1, 2, 3 e 4 obtidos pelo MCR-ALS com o espectro puro de DIC obtiveram-se erros de 11,303; 914,24; 250,69 e 1328,0; respectivamente. Assim, pode-se afirmar que o espectro do componente 1 (Comp. 1 mostrado na Figura 3.6.(A)), que apresentou menor valor de erro em relação ao espectro puro, corresponde ao espectro do DIC recuperado pelo MCR-ALS.

A Figura 3.6.(A) mostra a comparação entre o espectro puro de DIC e o espectro correspondente, resolvido pelo MCR-ALS. A Figura 3.6.(B) mostra os quatro componentes gerados pela resolução MCR-ALS, sendo o espectro do componente 1 correspondente ao DIC, o componente 2 correspondente ao Intermediário 1 (Int. 1), o componente 3 ao Intermediário 2 (Int. 2) e o componente 4 ao Intermediário 3 (Int. 3). Os perfis de concentrações foram apresentados na Figura 3.6.(C).

Pode-se observar que para este caso não houve uma região de informações ruidosas, podendo-se considerar as informações contidas em toda área do gráfico para as discussões. Percebe-se que a concentração relativa ao DIC decai com o tempo e tende à zero no tempo de 5 h, indicando degradação completa da molécula original. Os Intermediários 1, 2 e 3 começam a surgir juntamente com o decaimento do composto puro, indicando que a degradação do fármaco ocorre desde o momento inicial do processo. Este fato foi também observado no Capítulo 2.

Percebe-se ainda que o Int. 2 aumenta sua concentração do tempo inicial até aproximadamente 2 h e depois sua concentração começa a diminuir. Isto indica que este é produzido e consumido durante o processo de degradação.

O Int. 1 começa a ter sua concentração efetivamente aumentada a partir de 2 h, o que pode ser um indício de que este seja produzido a partir da degradação do Int. 2. Quando o Int. 2 chega a baixas concentrações, num tempo próximo de 4 h, o Int. 1 começa a ter sua concentração diminuída. Isto pode indicar que quando a produção do Int. 1 (pela degradação do Int. 2) cessa, conseguimos perceber também a sua degradação.

O Int. 3 permanece durante quase toda a reação com concentração muito baixa. Somente após 4 h de reação que sua concentração começa a aumentar efetivamente, o que pode indicar que a degradação do Int. 1 leva à formação do Int. 3.

DegCLO

Os resultados do monitoramento espectral da eletrodegradação do CLO são apresentados na Figura 3.7..

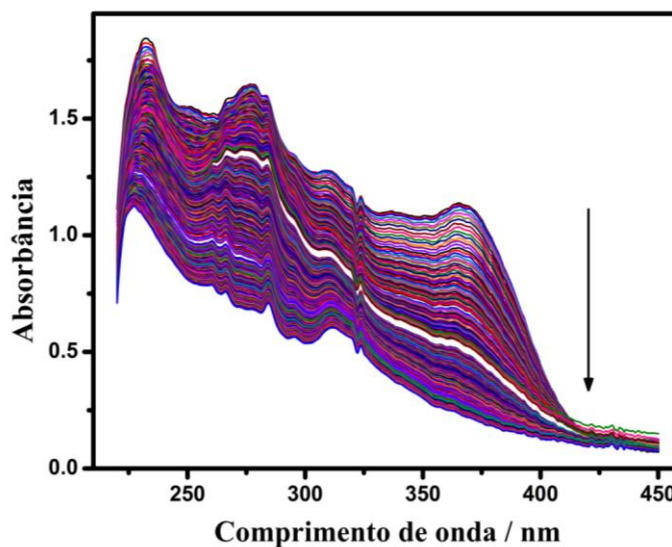


Figura 3.7. Espectros de absorvância da eletrodegradação de CLO a $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ por anodo Nb/BDD placa de uma face, obtidos continuamente.

Os espectros puros de absorvância das tetraciclinas em soluções aquosas foram caracterizados por duas bandas principais de absorção em 276 e 358 nm; bandas estas que continuaram presentes na degradação das tetraciclinas. Notou-se que estes picos sofreram uma diminuição ao longo do processo de eletrodegradação, sendo que a banda em 358 nm diminuiu mais que a de 276 nm. A degradação de 250 mL da solução de CLO à concentração de $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ foi realizada por 10 h sob uma densidade de corrente de $17,62 \text{ mA cm}^{-2}$. A remoção da clorotetraciclina foi monitorada utilizando a norma da absorvância e é apresentada na Figura 3.8., tendo um valor de remoção igual 53,82%, após uma carga de $6,50 \text{ A h L}^{-1}$ no anodo Nb/BDD, atingindo uma eficiência energética de $32,48 \text{ kWh m}^{-3}$.

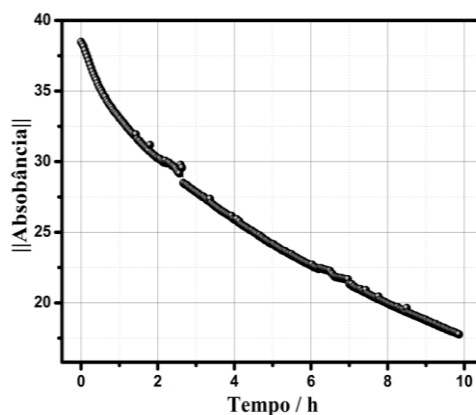


Figura 3.8. Norma da absorbância por tempo em horas, correspondente à degradação DegCLO a $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ durante 10 h por anodo Nb/BDD placa de uma face.

Realizaram-se ainda os cálculos quimiométricos com os espectros de absorbância obtidos para a degradação DegCLO, com a matriz de dados \mathbf{D}_{CLO} . Para obter uma estimativa do possível número de componentes presentes nas amostras, utilizou-se a EFA. As Figuras 3.9. e 3.10. apresentam os resultados obtidos para a EFA realizada para a matriz \mathbf{D}_{CLO} .

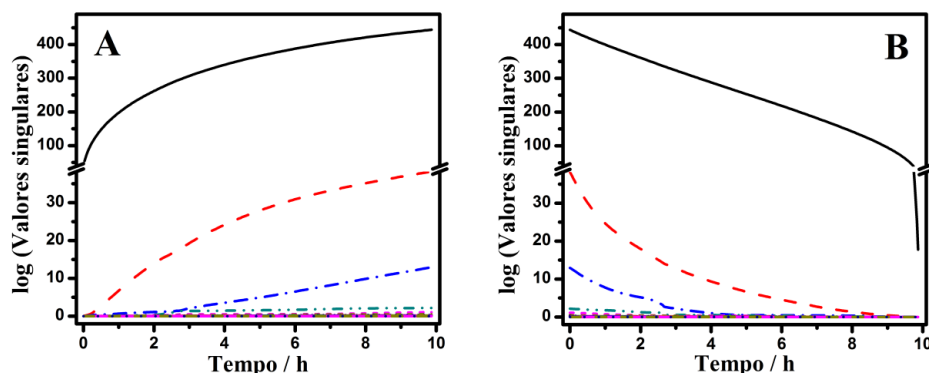


Figura 3.9. Resultados da EFA usando a matriz \mathbf{D}_{CLO} de dados da degradação da Solução CLO. (A) EFA direta; e (B) EFA reversa.

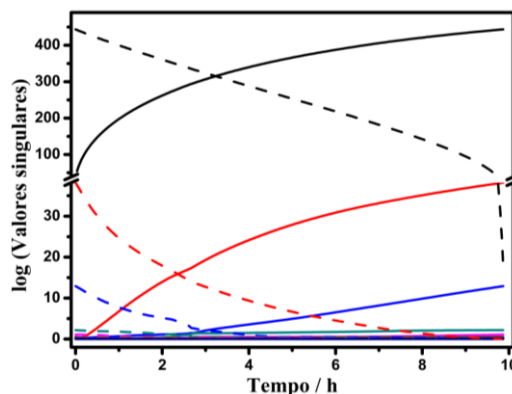


Figura 3.10. Resultados da EFA usando a matriz \mathbf{D}_{CLO} de dados da degradação da Solução CLO. EFA direta (—) e EFA reversa (---) num mesmo gráfico.

A partir da análise de EFA conclui-se que o número de fontes independentes é igual a 3. Com posse destas informações, aplicou-se o algoritmo SIMPLISMA para gerar os perfis mais puros das linhas das fontes.

Executou-se então o MCR-ALS e a restrição de não negatividade de concentração e espectral foi empregada. Os resultados indicaram um desvio padrão dos resíduos correspondentes aos dados experimentais igual a 0,004515; uma falta de ajuste dos resultados da resolução em relação à matriz original igual a 0,5779% e a porcentagem de variância explicada (R^2) no ponto ótimo igual a 99,99%.

Obteve-se um pequeno valor de falta de ajuste dos dados MCR-ALS em relação à matriz D_{CLO} (0,5779%), indicando que a resolução MCR-ALS gerou uma boa estimativa dos perfis espectrais e de concentração dos dados da degradação DegCLO.

A porcentagem de variância explicada no ponto ótimo foi igual a 99,99%, o que significa dizer que 99,99% da variância dos dados experimentais é explicada pela variância da resposta gerada pelo MCR-ALS, indicando um modelo significativamente explicativo.

O desvio padrão dos resíduos correspondentes aos dados experimentais foi igual a 0,004515, que corresponde à medida da dispersão dos resíduos em torno da média, indicando que a estimativa MCR-ALS apresenta baixos valores de erro.

A resolução de curva multivariada gerou as estimativas dos perfis de concentração e os perfis espectrais obtidos matematicamente para a degradação DegCLO. Estes estão apresentados na Figura 3.11..

Para avaliar os resultados obtidos a partir do MCR-ALS normalizaram-se os quatro espectros resolvidos para a mesma escala do espectro puro de CLO e, por comparação, foi possível definir a correspondência dos espectros resolvidos com o padrão puro. Ao comparar os espectros dos componentes 1, 2 e 3 obtidos pelo MCR-ALS com o espectro puro de CLO obteve-se erros de 19162; 50,300 e 10254, respectivamente. Assim, pode-se afirmar que o espectro do componente 2 (Comp. 2 mostrado na Figura 3.11.(A)), que apresentou menor valor de erro em relação ao espectro puro, corresponde ao espectro do CLO recuperado pelo MCR-ALS.

A Figura 3.11.(A) mostra a comparação entre o espectro puro de CLO e o espectro correspondente, resolvido pelo MCR-ALS. A Figura 3.11.(B) mostra os três componentes gerados pela resolução MCR-ALS, sendo o espectro do componente 2 correspondente ao CLO, o componente 1 correspondente ao Intermediário 1 (Int. 1) e o componente 3 ao Intermediário 2 (Int. 2).

A Figura 3.11.(C) apresenta os perfis de concentração dos componentes. Pode-se observar que para este caso não houve uma região de informações ruidosas, podendo-se considerar as informações contidas em toda área do gráfico para as discussões. Percebe-se que a concentração relativa ao CLO decai com o tempo e tende a zero a partir do tempo de 5 h. Os Intermediários 1 e 2 começam a surgir juntamente com o decaimento do composto puro, indicando que a degradação do fármaco ocorre desde o momento inicial do processo.

Percebe-se ainda que o Int. 2 aumenta de concentração do tempo inicial até aproximadamente 2 h e depois sua concentração começa a diminuir. Isto indica que este é produzido e consumido durante o processo de degradação.

O Int. 1 começa a ter sua concentração efetivamente aumentada a partir de 2 h, o que pode ser um indício de que este seja produzido a partir da degradação do Int. 2.

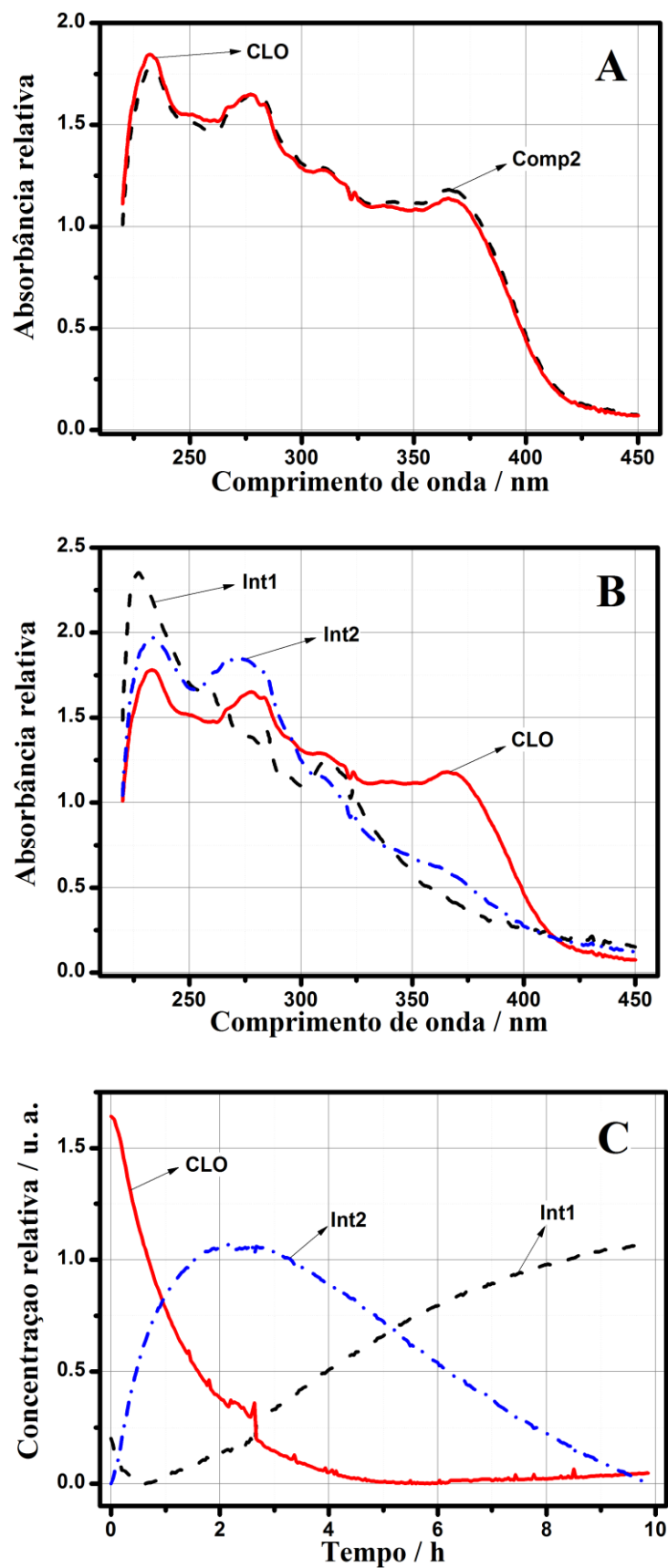


Figura 3.11. (A) Espectro puro de CLO (—) e espectro do componente 2 estimado pelo MCR-ALS (---); (B) Perfis espectrais estimados pelo MCR-ALS; e (C) Perfis de concentração estimados pelo MCR-ALS.

A degradação e elucidação dos mecanismos de destruição de tetraciclinas foram relatadas por Jeong et al. (2010) [13], que aplicaram reações envolvendo radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e elétrons solvatados (e^-_{aq}) (radiólise de pulso de elétrons) e utilizaram HPLC-UV/Vis e LC-MS para identificar os compostos gerados.

Os autores observaram para a clorotetraciclina, a hidroxilação do anel aromático. Segundo os autores, a adição eletrofílica do $\bullet\text{OH}$ ao anel aromático forma um radical de ressonância estabilizado com carbono no centro, com adição subsequente de oxigênio, que é seguida pela eliminação de um radical hidroperóxido, gerando um produto fenólico. Há posterior degradação dos produtos fenólicos. Pode ocorrer também a abstração do átomo de hidrogênio do anel aromático pelo $\bullet\text{OH}$, resultando em um radical com carbono terciário centrado, com subsequentemente adição de oxigênio para produzir radicais peróxido, seguido pela eliminação de radicais hidroperóxido formando alcenos. Posteriormente os produtos de hidroxilação poderiam ser oxidados formando quinonas. Foram identificados 11 intermediários de reação para a degradação de CLO, que ocorre por diferentes rotas [13].

Para o presente trabalho, o fato de identificarem-se apenas dois intermediários para esta degradação de CLO é provavelmente devido à deficiência de posto químico da matriz. Os subprodutos gerados possivelmente apresentam espectros similares e variação correlacionada o que faz com que o MCR-ALS reconheça apenas uma fonte de variação, quando pode haver duas ou mais fontes. Deste modo, pode-se supor, com base na literatura [13], que os Intermediários 1 e 2 não sejam apenas um composto cada, mas sim conjuntos de compostos de degradação bastantes parecidos. Isto simplifica o monitoramento, mas torna a análise menos seletiva.

DegOXI

Os resultados do monitoramento espectral da eletrodegradação do OXI são apresentados na Figura 3.12..

A degradação de 250 mL da solução de OXI à concentração de $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ foi realizada por 5 h sob uma densidade de corrente de $17,62 \text{ mA cm}^{-2}$.

Os espectros puros de absorbância das tetraciclinas em soluções aquosas foram caracterizados por duas bandas principais de absorção em 276 e 358 nm; bandas estas que continuaram presentes na degradação das tetraciclinas. Notou-se que estes picos sofreram uma diminuição ao longo do processo de eletrodegradação, sendo que a banda em 358 nm diminuiu mais que a de 276 nm.

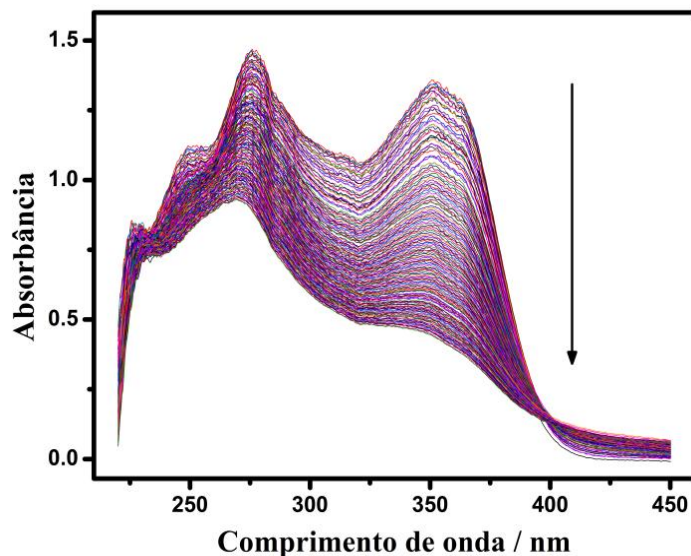


Figura 3.12. Espectros de absorvância da eletrodegradação da solução de OXI a $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ por anodo Nb/BDD placa de uma face, obtidos em tempo real.

A eletrodegradação DegOXI foi monitorada utilizando TOC e a norma da absorvância, cujas remoções são apresentadas na Figura 3.13.(A) e (B), respectivamente. As remoções apresentaram valores de 7,13% e 45,56% respectivamente, para TOC e norma da absorvância, após $2,80 \text{ A h L}^{-1}$ no anodo Nb/BDD, atingindo uma eficiência energética de $16,24 \text{ kWh m}^{-3}$.

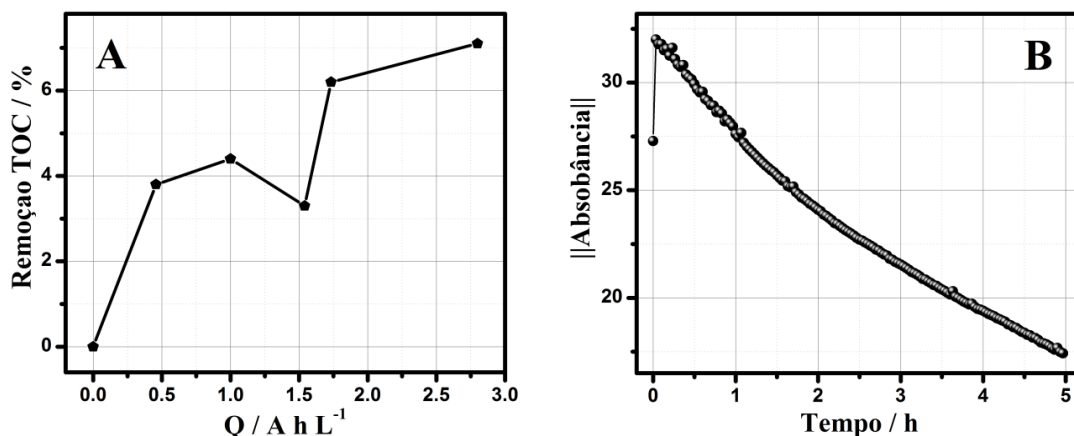


Figura 3.13. (A) Porcentagem de remoção de TOC por carga específica; e (B) Norma da absorvância por tempo em horas, correspondentes à degradação da solução de OXI a $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ durante 5 h por anodo Nb/BDD placa de uma face.

Os valores de TOC e suas porcentagens de remoção estão apresentados na Tabela 3.3., como também os valores de corrente elétrica, voltagem, volume e carga específica para cada tempo de degradação.

Tabela 3.3. Teores de TOC em mg C L^{-1} e suas porcentagens de remoção para as cargas específicas em cada tempo de degradação.

Tempo / h	i / A	Voltagem / V	Volume / L	Q / A h L ⁻¹	TOC / mg L ⁻¹	Remoção TOC / %
0,0	0,116	7	0,250	0,0000	25,38	0,00
1,0	0,110	7	0,240	0,4583	24,42	3,78
2,0	0,115	7	0,230	1,0000	24,27	4,37
3,0	0,113	7	0,220	1,5409	24,55	3,27
4,0	0,091	7	0,210	1,7333	23,81	6,19
5,0	0,112	7	0,200	2,8000	23,57	7,13

Para obter uma estimativa do possível número de componentes presentes nas amostras, utilizou-se a EFA. As Figuras 3.14. e 3.15. apresentam os resultados obtidos para a EFA realizada para a matriz D_{OXI} . Pode-se concluir que o número de fontes independentes é igual a 3. Com posse destas informações, aplicou-se o algoritmo SIMPLISMA para gerar os perfis mais puros das linhas das fontes.

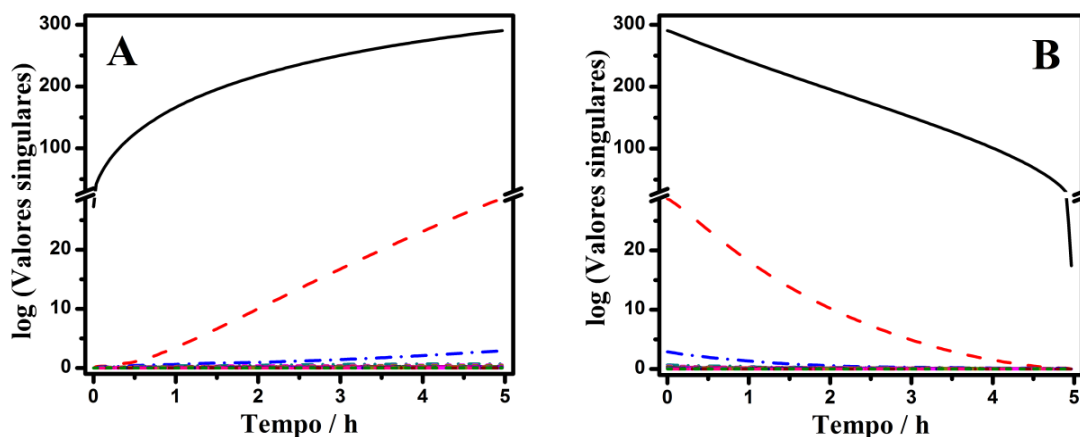


Figura 3.14. Resultados da EFA usando a matriz D_{OXI} de dados da degradação da Solução OXI. (A) EFA direta; e (B) EFA reversa.

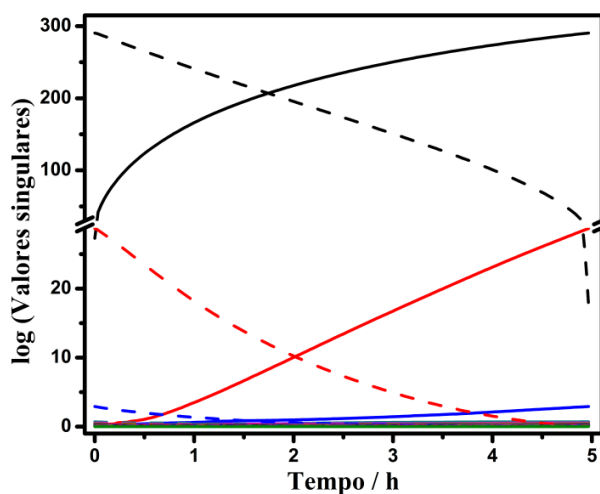


Figura 3.15. Resultados da EFA usando a matriz D_{OXI} de dados da degradação da Solução OXI. EFA direta (—) e EFA reversa (---) num mesmo gráfico.

Executou-se então o MCR-ALS e a restrição de não-negatividade de concentração e espectral foi empregada. Os resultados indicaram um desvio padrão dos resíduos correspondentes aos dados experimentais igual a 0,003476; uma falta de ajuste dos resultados da resolução em relação à matriz original igual a 0,4826% e a porcentagem de variância explicada (R^2) no ponto ótimo igual a 99,99%.

Obteve-se um pequeno valor de falta de ajuste dos dados MCR-ALS em relação à matriz D_{OXI} (0,4826%), indicando que a resolução MCR-ALS gerou uma boa estimativa dos perfis espectrais e de concentração dos dados da degradação DegOXI.

A porcentagem de variância explicada no ponto ótimo foi igual a 99,99%, o que significa dizer que 99,99% da variância dos dados experimentais é explicada pela variância da resposta gerada pelo MCR-ALS, indicando um modelo significativamente explicativo.

O desvio padrão dos resíduos correspondentes aos dados experimentais foi igual a 0,003476, que corresponde à medida da dispersão dos resíduos em torno da média, indicando que a estimativa MCR-ALS apresenta baixos valores de erro.

A resolução de curva multivariada gerou as estimativas dos perfis de concentração e os perfis espectrais obtidos matematicamente para a degradação DegOXI. Estes estão apresentados na Figura 3.16..

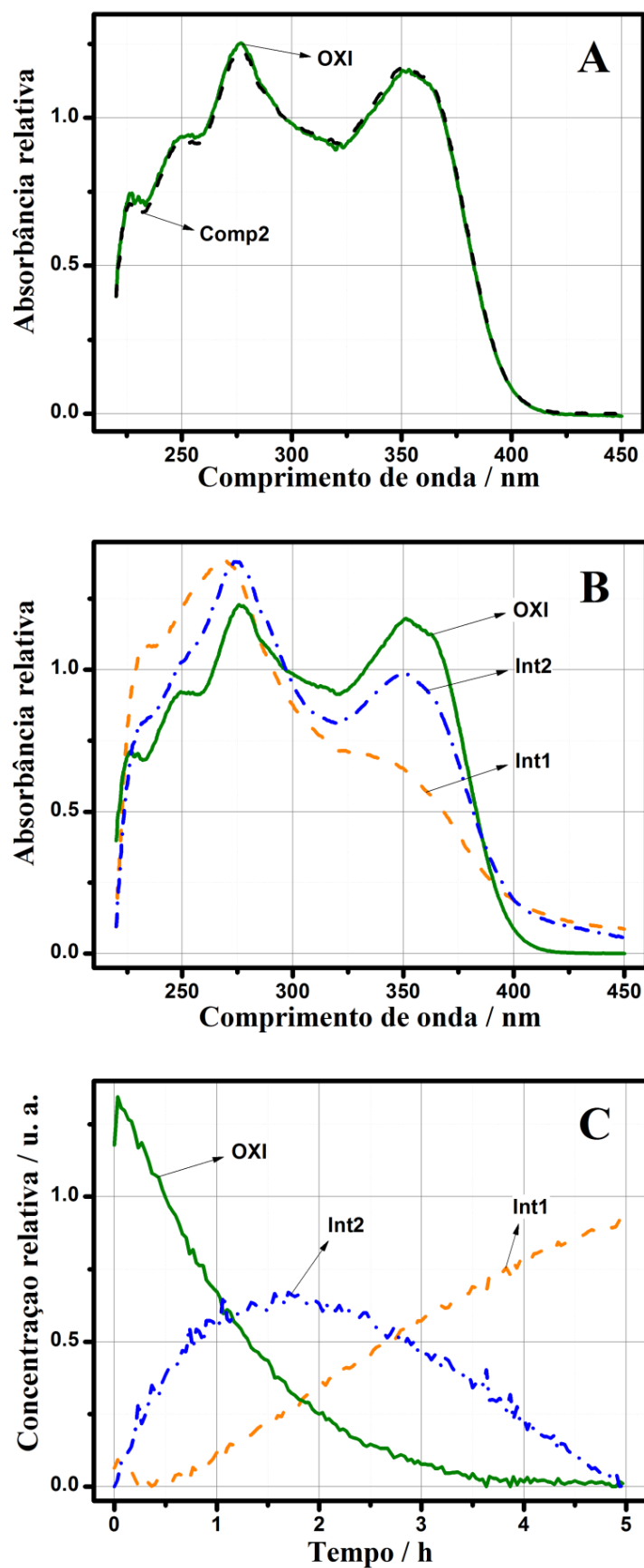


Figura 3.16. (A) Espectro puro de OXI (—) e espectro do componente 2 estimado pelo MCR-ALS (---); (B) Perfis espectrais estimados pelo MCR-ALS; e (C) Perfis de concentração estimados pelo MCR-ALS.

Para avaliar os resultados obtidos a partir do MCR-ALS normalizaram-se os três espectros resolvidos para a mesma escala do espectro puro de OXI e, por comparação, foi possível definir a correspondência dos espectros resolvidos com o padrão puro. Ao comparar os espectros dos componentes 1, 2 e 3 obtidos pelo MCR-ALS com o espectro puro de OXI obteve-se erros de 1919,9; 0,88450 e 79,201; respectivamente. Assim, pode-se afirmar que o espectro do componente 2, que apresentou menor valor de erro em relação ao espectro puro, corresponde ao espectro do OXI recuperado pelo MCR-ALS.

A Figura 3.16.(A) mostra a comparação entre o espectro puro de OXI e o espectro correspondente, resolvido pelo MCR-ALS. A Figura 3.16.(B) mostra os três componentes gerados pela resolução MCR-ALS, sendo o espectro do componente 2 correspondente ao OXI, o componente 1 correspondente ao Intermediário 1 (Int. 1) e o componente 3 ao Intermediário 2 (Int. 2).

A Figura 3.16.(C) apresenta os perfis de concentração dos componentes. Pode-se observar que para este caso não houve uma região de informações ruidosas, podendo-se considerar as informações contidas em toda área do gráfico para as discussões.

Percebe-se que a concentração relativa ao OXI decai com o tempo e tende a zero a partir do tempo de 4 h. Os Intermediários 1 e 2 começam a surgir juntamente com o decaimento do composto puro, indicando que a degradação do fármaco ocorre desde o momento inicial do processo.

Percebe-se ainda que o Int. 2 aumenta de concentração do tempo inicial até aproximadamente 2 h e depois sua concentração começa a diminuir. Isto indica que este é produzido e consumido durante o processo de degradação.

O Int. 1 tem sua concentração aumentando desde o princípio até o final da reação. Sua produção pode estar associada à degradação do OXI ou ainda do Int. 2.

A degradação e elucidação dos mecanismos de destruição de tetraciclina foram relatada por Jeong et al. (2010) [13]. Para a oxidação do OXI relata-se a adição $\bullet\text{OH}$ para o anel aromático e a desamidação pela perda do grupo amida, podendo haver oxidação de um grupo OH formando um produto cetona, a formação de quinona a partir do anel aromático e abstração do hidrogênio para formar ligação dupla em um dos anéis. Foram identificados 17 intermediários de reação para a degradação de OXI, que ocorre por diferentes rotas [13].

Como discutido para o CLO no item anterior, o pequeno número de intermediários encontrado é justificado pela deficiência de posto da matriz. Deste modo,

pode-se supor, com base na literatura [13], que os Intermediários 1 e 2 não sejam apenas um composto cada, mas sim conjuntos de compostos de degradação bastantes parecidos.

DegMIX

A mistura dos fármacos OXI, DIC e CLO foi degradada e os espectros de absorvância obtidos continuamente são apresentados na Figura 3.17..

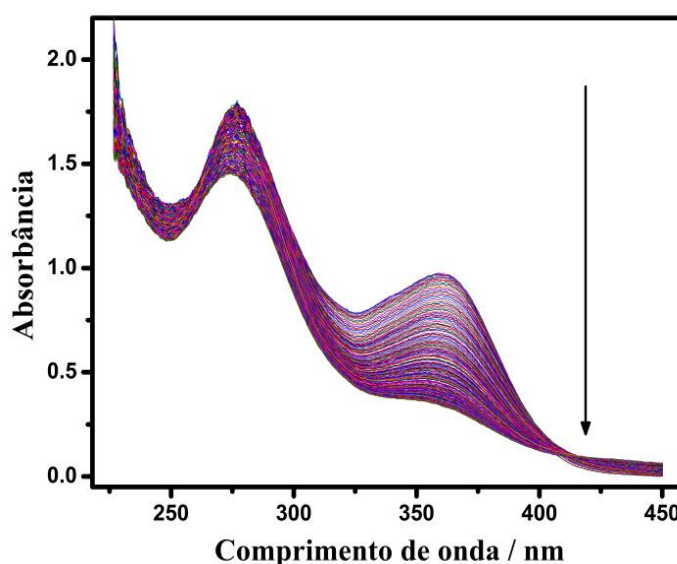


Figura 3.17. Espectros de absorvância da eletrodegradação DegMIX de mistura dos fármacos OXI, DIC e CLO a $150,00 \text{ mg L}^{-1}$ por anodo Nb/BDD placa de uma face, obtidos continuamente.

Os espectros puros de absorvância das tetraciclina em soluções aquosas foram caracterizados por duas bandas principais de absorção em 276 e 358 nm; bandas estas que continuaram presentes na degradação das tetraciclina. O espectro de DIC, que tem um máximo de absorvância em 274 nm, não contribui significativamente para o espectro da mistura. Notou-se que estes picos sofreram uma diminuição ao longo do processo de eletrodegradação, sendo que a banda em 358 nm diminuiu mais que a de 276 nm.

A degradação de 250 mL da mistura de fármacos à concentração de $150,00 \text{ mg L}^{-1}$ foi realizada por 5 h sob uma densidade de corrente de $17,62 \text{ mA cm}^{-2}$. A remoção dos compostos farmacêuticos foi monitorada utilizando a norma da absorvância e é apresentada na Figura 3.18., tendo um valor de 24,41%, após uma carga de $2,80 \text{ A h L}^{-1}$ no anodo Nb/BDD, atingindo uma eficiência energética de $16,24 \text{ kWh m}^{-3}$.

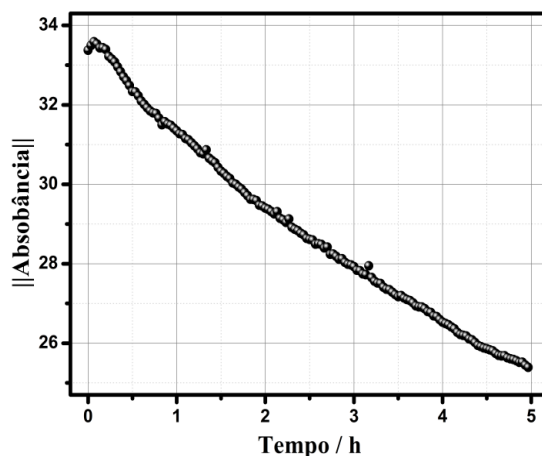


Figura 3.18. Norma da absorbância por tempo em horas, correspondente à degradação DegMIX de mistura de fármacos a $150,00 \text{ mg L}^{-1}$ durante 5 h por anodo Nb/BDD placa de uma face.

Realizaram-se ainda os cálculos quimiométricos com os espectros de absorbância obtidos para a degradação DegMIX, com a matriz de dados $\mathbf{D}_{\text{MIXau}}$. Para obter uma estimativa do possível número de componentes presentes nas amostras, utilizou-se a EFA. As Figuras 3.19. e 3.20. apresentam os resultados obtidos para a EFA realizada para a matriz $\mathbf{D}_{\text{MIXau}}$.

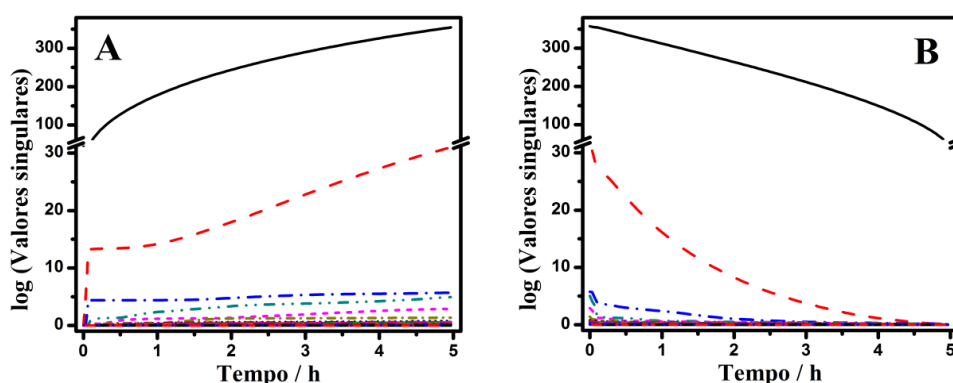


Figura 3.19. Resultados da EFA usando a matriz $\mathbf{D}_{\text{MIXau}}$ de dados da degradação da mistura de fármacos OXI, DIC e CLO. (A) EFA direta; e (B) EFA reversa.

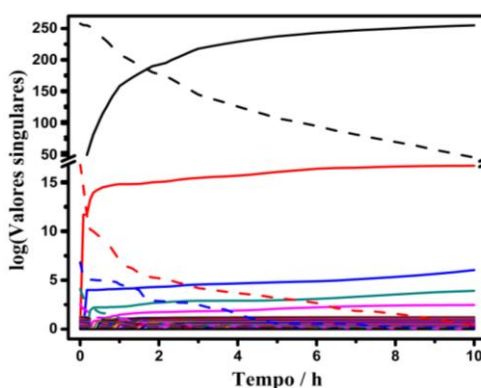


Figura 3.20. Resultados da EFA usando a matriz \mathbf{D}_{MIX} de dados da degradação da Solução MIX. EFA direta (—) e EFA reversa (---) num mesmo gráfico.

A partir da análise da EFA conclui-se que o número de fontes independentes é igual a 5. Com posse destas informações, aplicou-se o algoritmo SIMPLISMA para gerar os perfis mais puros das linhas das fontes.

Executou-se então o MCR-ALS e a restrição de não negatividade de concentração e espectral foi empregada. Os resultados indicaram um desvio padrão dos resíduos correspondentes aos dados experimentais igual a 0,005343; uma falta de ajuste dos resultados da resolução em relação à matriz original igual a 0,6012% e a porcentagem de variância explicada (R^2) no ponto ótimo igual a 99,99%.

Obteve-se um pequeno valor de falta de ajuste dos dados MCR-ALS em relação à matriz $\mathbf{D}_{\text{MIXau}}$ (0,6012%), indicando que a resolução MCR-ALS gerou uma boa estimativa dos perfis espectrais e de concentração dos dados da degradação DegMIX.

A porcentagem de variância explicada no ponto ótimo foi igual a 99,99%, o que significa dizer que 99,99% da variância dos dados experimentais é explicada pela variância da resposta gerada pelo MCR, indicando um modelo significativamente explicativo.

O desvio padrão dos resíduos correspondentes aos dados experimentais foi igual a 0,005343, que corresponde à medida da dispersão dos resíduos em torno da média, indicando que a estimativa MCR-ALS apresenta baixos valores de erro.

A resolução de curva multivariada gerou as estimativas dos perfis de concentração e os perfis espectrais obtidos matematicamente para a degradação DegMIX. Estes estão apresentados na Figura 3.21..

Para avaliar os resultados obtidos a partir do MCR-ALS normalizaram-se os cinco espectros resolvidos para a mesma escala dos espectros puros de cada um dos três fármacos e, comparando-os um a um, foi possível definir a correspondência dos espectros resolvidos com os padrões puros.

A Tabela 3.4. apresenta os valores de erros calculados para a comparação com cada um dos espectros puros.

Ao analisar a Tabela 3.4., percebe-se que para a comparação dos espectros resolvidos pelo MCR-ALS, os espectros recuperados para o OXI, DIC e CLO são os componentes 2, 1 e 3 (Comp. 2, Comp. 1 e Comp. 3 mostrados na Figura 3.21.(A)), respectivamente.

A Figura 3.21.(A) mostra a comparação entre os espectros resolvidos pelo MCR-ALS e os espectros puros de OXI, DIC e CLO.

Tabela 3.4. Valores de erro calculados para a comparação entre os perfis espectrais dos componentes 1 a 5 resolvidos a partir da matriz $\mathbf{D}_{\text{MIXau}}$ e os espectros padrões puros dos compostos OXI, DIC e CLO.

Componente	Erros ($\times 10^4$)		
	OXI	DIC	CLO
1	14,08	0,007348	16,25
2	$4,500 \times 10^{-6}$	0,02364	0,4392
3	$5,665 \times 10^{-3}$	0,5376	0,02302
4	2,571	0,9674	2,658
5	0,2470	0,8590	0,3447

A Figura 3.21.(B) mostra os cinco componentes estimados pela resolução MCR-ALS. A Figura 3.21.(C) apresenta os perfis de concentração dos componentes.

Pode-se observar que do tempo zero até 0,75 h de reação há uma região no gráfico que traz informações bastante ruidosas, com alta concentração para o Intermediário 2 (Int. 2). Esta área do gráfico pode ser desconsiderada para as discussões, já que não traz informações conclusivas.

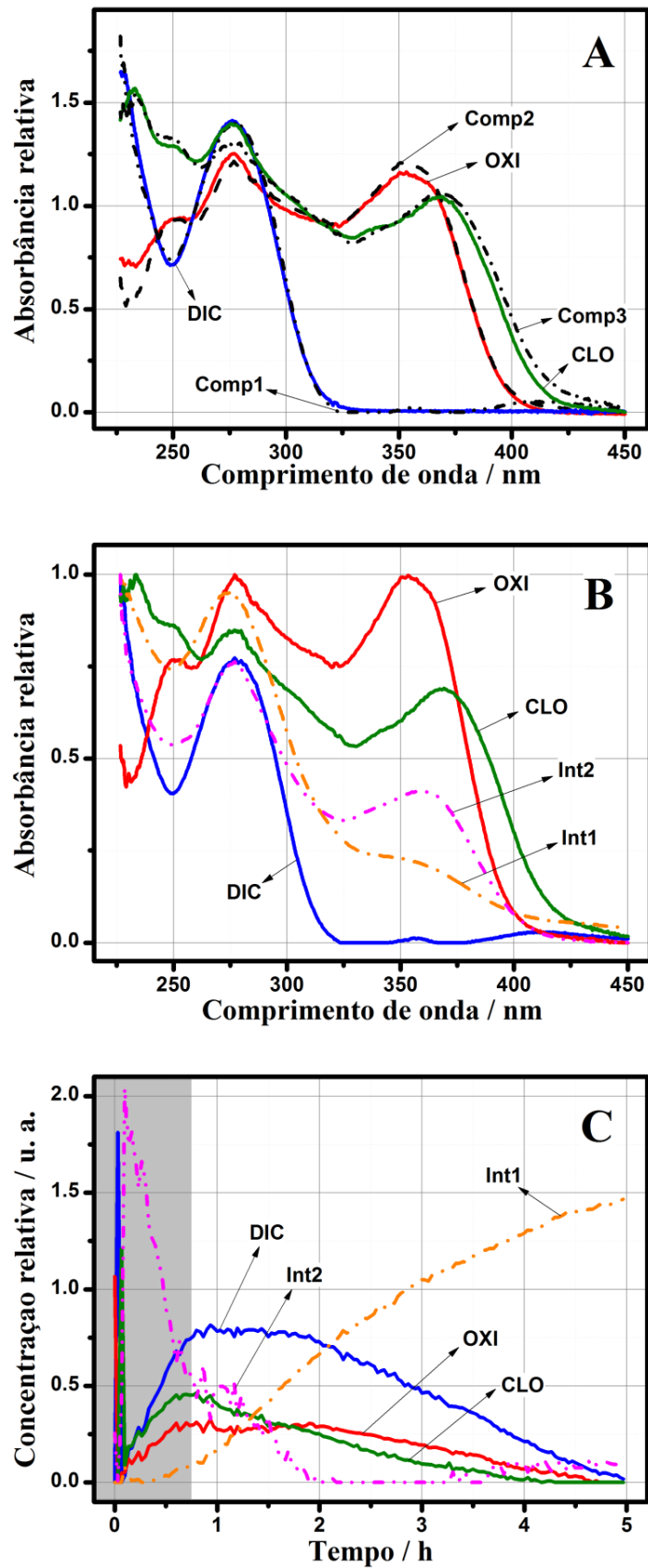


Figura 3.21. Resultados da resolução MCR-ALS. (A) Comparação entre os espectros padrões puros e seus correspondentes resolvidos por MCR-ALS; (B) Espectros dos cinco componentes recuperados pelo MCR-ALS; e (C) Perfis de concentração dos componentes.

Percebe-se que as concentrações relativas dos três fármacos puros decaem com o tempo e tendem a zero no tempo de 5 h. Os Intermediários 1 e 2 começam a surgir juntamente com o decaimento dos compostos puros, indicando que a degradação dos fármacos ocorre desde o momento inicial do processo.

Novamente, poucos intermediários (dois) foram encontrados para esta degradação. Possivelmente, compostos muito semelhantes e com variação correlacionada foram gerados durante a eletrodegradação. Pode-se supor que o Intermediário 1 (Int. 1) seja produzido a partir da degradação do DIC, pois apresenta espectro mais semelhante a este padrão puro, no seu máximo de absorbância (observação da Figura 3.21.(B) e da Tabela 3.4.). Assim, o Int. 1, muito provavelmente, não é apenas um composto, mas sim um conjunto de compostos de degradação com perfis espectrais semelhantes, que geram uma deficiência no posto da matriz.

Supõem-se ainda que o Int. 2 seja produzido a partir da degradação do OXI e CLO, pois apresenta um espectro semelhante aos padrões puros destes compostos (observação da Figura 3.21.(B) e da Tabela 3.4.). Ambos os fármacos são tetraciclinas e apresentam estruturas moleculares muito parecidas, podendo assim, gerar subprodutos de oxidação com moléculas bastantes semelhantes, que tenham espectros de absorbâncias próximos. Sugere-se novamente que o Int. 2 não seja apenas um composto, mas sim um conjunto de compostos de degradação que possuem perfil espectral semelhante.

Percebe-se ainda que o Int. 1 tem sua concentração aumentada continuamente, desde o início até o final da degradação. Sua alta concentração ao final do processo pode indicar que este é gerado pela degradação de OXI e CLO.

O Int. 2 apresenta um comportamento inconclusivo. Sua concentração inicialmente cai a aproximadamente zero após um tempo de 2 h e em 3,5 h de reação começa a aumentar até o tempo final de 5 h.

3.4. Observações gerais das degradações com anodos BDD placa

Os anodos Nb/BDD placa foram eficientes nas degradações das soluções de fármacos, mas a estabilidade não correspondeu às expectativas, uma vez que os filmes eram muito finos.

A densidade de corrente elétrica máxima ($13,85 \text{ mA cm}^{-2}$) aplicável ao eletrodo Nb/BDD placa dupla foi igual a $13,85 \text{ mA cm}^{-2}$ e para o eletrodo Nb/BDD placa simples de $17,62 \text{ mA cm}^{-2}$, porém, apresentaram impedância baixa, não havendo

empecilhos no que se trata da condução de eletricidade para baixas voltagens. Não houve estabilidade para valores altos de corrente elétrica.

O comportamento dos anodos em placa foi semelhante aos anodos cilíndricos, entretanto, os filmes se mantiveram mais aderentes no substrato de Nb, porém a espessura do filme limitou a aplicação por longos períodos de tempo.

4. CONCLUSÃO

Os filmes de BDD crescidos sobre substratos de placas de nióbio apresentaram boas características para serem aplicados em eletroquímica, mas uma maior espessura é desejável. Suas estruturas diamantíferas policristalinas apresentaram morfologia homogênea e adequada, e os espectros Raman indicaram a formação de filmes de diamante de alta qualidade com quantidade insignificante de fase grafítica.

Os resultados obtidos para COD, TOC e norma da absorbância dos testes eletroquímicos com soluções de fármacos indicaram remoção de todos estes parâmetros. Conclui-se, portanto, que ocorreram degradações dos compostos farmacêuticos, indicando o grande potencial dos anodos Nb/BDD para a oxidação eletroquímica destes compostos persistentes.

Ao tratar quimiometricamente os dados com MCR-ALS obtiveram-se os perfis puros espectrais e de concentração dos componentes presentes nas eletrodegradações. Pôde-se observar que a partir da comparação com os padrões dos espectros puros dos fármacos foi possível determinar: os componentes puros recuperados pelo MCR-ALS (que apresentaram perfis espectrais muito semelhantes aos dos padrões puros) e os compostos intermediários gerados nas degradações, dentro das limitações da técnica analítica. As análises dos perfis de concentração também mostraram que, à medida que os compostos puros foram sendo degradados, foram surgindo intermediários de reação ao longo do tempo.

Numa visão geral foi possível detectar boa capacidade dos anodos Nb/BDD placa para degradação eletroquímica de fármacos; os compostos farmacêuticos foram degradados gerando intermediários de reação; e, esta metodologia apresentada para monitoramento e elucidação de misturas de compostos com seus intermediários durante a eletrodegradação, mostrou-se uma metodologia analítica simples e eficiente para tal finalidade.

Nenhum resultado conclusivo sobre o número de subprodutos gerados pode ser obtido, uma vez que uma validação usando cromatografia não foi realizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brillas, E.; Sires, I.; Arias, C.; Cabot, P. L.; Centellas, F.; Rodriguez, R. M.; Garrido, J. A., Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere* **2005**, 58, (4), 399-406.
2. Guinea, E.; Centellas, F.; Brillas, E.; Canizares, P.; Saez, C.; Rodrigo, M. A., Electrocatalytic properties of diamond in the oxidation of a persistent pollutant. *Applied Catalysis B-environmental* **2009**, 89, (3-4), 645-650.
3. Zanin, H. *Desenvolvimento de eletrodos cilíndricos de diamante para tratamento de águas*. **2012**. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
4. Ternes, T. A., Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trac-trends in Analytical Chemistry* **2001**, 20, (8), 419-434.
5. Bosco, M. V.; Garrido, M.; Larrechi, M. S., Determination of phenol in the presence of its principal degradation products in water during a TiO₂-photocatalytic degradation process by three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Analytica Chimica Acta* **2006**, 559, (2), 240-247.
6. Nahorniak, M. L.; Cooper, G. A.; Kim, Y. C.; Booksh, K. S., Three- and four-way parallel factor (PARAFAC) analysis of photochemically induced excitation-emission kinetic fluorescence spectra. *Analyst* **2005**, 130, (1), 85-93.
7. Li, J.; Tao, T.; Li, X.-b.; Zuo, J.-l.; Li, T.; Lu, J.; Li, S.-h.; Chen, L.-z.; Xia, C.-y.; Liu, Y.; Wang, Y. I., A spectrophotometric method for determination of chemical oxygen demand using home-made reagents. *Desalination* **2009**, 239, (1-3), 139-145.
8. Boyd, G. R.; Reemtsma, H.; Grimm, D. A.; Mitra, S., Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Science of the Total Environment* **2003**, 311, (1-3), 135-149.
9. Zhao, J.-L.; Ying, G.-G.; Wang, L.; Yang, J.-F.; Yang, X.-B.; Yang, L.-H.; Li, X., Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry. *Science of the Total Environment* **2009**, 407, (2), 962-974.
10. Barnes, K. K.; Kolpin, D. W.; Furlong, E. T.; Zaugg, S. D.; Meyer, M. T.; Barber, L. B., A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - I) Groundwater. *Science of the Total Environment* **2008**, 402, (2-3), 192-200.
11. Matamoros, V.; Jover, E.; Bayona, J. M., Part-per-Trillion Determination of Pharmaceuticals, Pesticides, and Related Organic Contaminants in River Water by Solid-Phase Extraction Followed by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2010**, 82, (2), 699-706.

12. Miao, X. S.; Bishay, F.; Chen, M.; Metcalfe, C. D., Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. *Environmental Science & Technology* **2004**, 38, (13), 3533-3541.
13. Jeong, J.; Song, W.; Cooper, W. J.; Jung, J.; Greaves, J., Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere* **2010**, 78, (5), 533-540.

CONCLUSÃO GERAL

Filmes de BDD depositados sobre dois tipos de substrato, *i.e.*, Si e Nb e em dois diferentes formatos, *i.e.*, cilíndrico e em placa, foram estudados em processo de degradação eletroquímica de fármacos. Os filmes foram caracterizados por SEM e espectroscopia Raman. Para ambos os substratos, os resultados indicaram um filme policristalino aderente, sem quebras ou delaminações. Os estudos realizados indicaram que os filmes são aderentes a ambos os substratos, mas quando uma corrente elétrica atravessa estes filmes dentro de uma solução aquosa, a interação substrato-BDD enfraquece e com algumas horas de aplicação ocorrem quebras, rachaduras e, por fim, a delaminação. Os resultados apresentados nesta dissertação são dos filmes que se mantiveram estáveis por mais de 60 h. Os comportamentos dos filmes sobre placas e cilindros foram semelhantes, porém o formato cilíndrico é mais vantajoso para manipulação e montagem de uma célula, além de facilitar o contato elétrico e a vedação hidráulica.

Soluções de diclofenaco de sódio, hidrócloro de oxitetraciclina e hidrócloro de clorotetraciclina foram eletrolisadas e remoções satisfatórias de COD e TOC e diminuição da absorbância foram obtidas. O monitoramento das eletro-oxidações foi executado empregando espectroscopia UV/Vis aliada ao método quimiométrico MCR-ALS. Os resultados mostraram que é possível resolver os espectros puros dos componentes iniciais, entretanto os espectros dos subprodutos não podem ser confirmados, uma vez que os compostos que geram tais espectros não são determinados pelo método. Os perfis cinéticos dos compostos durante a eletrodegradação mostraram que alguns intermediários são, provavelmente, uma combinação de outros compostos, que apresentam estrutura química e perfis espectrais semelhantes. A resolução de todas as fontes independentes nas soluções não foi possível devido à deficiência de posto da matriz de dados, ou seja, informações de espécies diferentes estavam correlacionadas e, assim, a variação não foi detectada pelo método de resolução.

Conclui-se finalmente que os anodos de BDD são promissores para tratamento de águas contaminadas, mas filmes mais espessos são necessários. Além disso, a espectroscopia UV/Vis aliada ao MCR-ALS é vantajosa e possui potencial para ser empregada no monitoramento contínuo de degradações de compostos, com simplicidade e seletividade relativa.