



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO E DOUTORADO

TERMO DE DEFESA

(X) – Dissertação () – Tese () – Qualificação

ALUNO(A)
Genilson Reinaldo da Silva

TÍTULO DO TRABALHO
Desenvolvimento de metodologia para tratamento de efluentes industriais através do processo oxidativo eletro-Fenton.

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado e Doutorado (**Resolução nº 64/2014**) da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos necessários para titulação no curso.

COMISSÃO EXAMINADORA		
NOME	INSTITUIÇÃO DE ENSINO	ASSINATURA
Amilcar Machulek Junior	UFMS	
José Ermirio Ferreira de Moraes	UNIFESP	
Martha Janete de Giz	UFMS	

Campo Grande, 25 de julho de 2014.

*Primeiramente à Deus, aos meus pais Givane
Reinaldo da Silva e Terezinha Ferreira da Silva, á
minha irmã Geisa Cristina Paniagua ao seu marido
Reinaldo Paniagua do Nascimento, minha afilhada
e sobrinha Gabriela Paniagua e à todos meus amigos.
Dedico também ao meu tio, Manuel Messias, que a
muito nos deixou para ficar ao lado de Deus.*

"Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível".

"Charles Chaplin"

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente à Deus por conceder-me sabedoria, força e saúde necessárias para realização deste trabalho. Aos meus pais pelo carinho, respaldos financeiros e incentivos nos momentos difíceis. À minha irmã e sua família, que me apoiaram incondicionalmente. Indubitavelmente, agradeço ao Prof. Dr. Amilcar Machulek Jr. e ao Prof. Dr. Silvio Cesar de Oliveira pela orientação, incentivo e amizade construída no decorrer do curso. A Dra. Andréa H. Arakaki por ter colaborado na submissão do depósito da futura patente, fruto do trabalho desenvolvido durante a pesquisa para composição desta dissertação. Ao Dr. Hebert A. Menezes pelo apoio técnico. Agradeço aos químicos (as), Douclasse Campos, Rebeca Fabbro, Ana Paula Pereira, Ana Paula Floriano, Thalita Ferreira, Fabio Gozzi, Rodrigo Cavalcante, Carla Polon, Diego, Ingrid e Dirce pelo incentivo, amizade, motivação e confraternizações de sucesso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos e, à Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – UFMS, pela infraestrutura.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do fenol.....	5
Figura 2 - Estruturas moleculares dos intermediários fenólicos: (I) benzoquinona, (II) hidroquinona, (III) resorcinol e (IV) catecol (Figura adaptada de CARTAXO et al., 2012).....	6
Figura 3 - Estruturas moleculares de ácidos carboxílicos alifáticos. (V) ácido maleico, (VI) fumárico, (VII) oxálico e (VIII) acético. (Figura adaptada de CARTAXO et al., 2012).....	6
Figura 4 - Estrutura molecular da oxaliplatina.....	8
Figura 5 - Estrutura molecular da lactose.....	8
Figura 6 - Subprodutos propostos para hidrólise alcalina da oxaliplatina (Figura adaptada de JERREMALM et al., 2002).....	9
Figura 7 - Oxidação do ferro na presença da umidade do ar e O ₂ gasoso (Figura adaptada de ASHBY, 2012).....	11
Figura 8 - Interação eletroquímica do eletrodo de ferro em meio aquoso (Figura adaptada de YETILMEZSOY et al., 2009; CERQUEIRA, 2006; TANNERU; CHELLAM, 2012).....	12
Figura 9 - Estrutura molecular da 1,10-fenantrolina.....	14
Figura 10 - Fluxograma para o desenvolvimento do plano de conservação de água (Figura adaptada de HESPANHOL et al., 2006).	17
Figura 11 - Eletrodos de aço carbono (ferro industrial).	23
Figura 12 - Reator eletroquímico do processo de eletrólise com potenciostato.	24
Figura 13 - Reator eletroquímico do processo de eletrólise com a fonte de alimentação.	25
Figura 14 – Densidade de corrente vs. tempo de eletrólise do eletrodo de ferro em meio aquoso.	30
Figura 15 - Densidade de corrente vs. tempo de eletrólise do eletrodo de ferro com 238,74 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ em meio aquoso.....	31
Figura 16 - Consumo de energia para o processo de dissolução (I) do eletrodo de ferro em meio aquoso e (II) do H ₂ O ₂ com o eletrodo em meio aquoso.	35
Figura 17 - Espectroscopia de UV-Vis de íons Fe ²⁺ , Abs vs. tempo (t) de eletrólise vs. comprimento de onda (λ).	36
Figura 18 - Gráfico de concentração de Fe ²⁺ vs. tempo de dissolução do eletrodo em meio aquoso sob E = 9,5 V.	37
Figura 19 - Espectroscopia de UV-Vis de Fe ²⁺ , Abs vs. tempo de eletrólise (t) vs. comprimento de ondas (λ).....	40
Figura 20 - Gráfico de concentração de íons Fe ²⁺ vs. tempo de eletrólise.....	41
Figura 21 - Densidade de corrente em função do tempo de eletrólise do fenol.....	43
Figura 22 - Concentração de carbono orgânico total do fenol em função do tempo de eletrólise.	44
Figura 23 - Curva de degradação do fenol em função do tempo de eletrólise.....	46
Figura 24 - Concentração dos subprodutos formados na degradação do fenol em função do tempo de eletrólise.....	47
Figura 25 - Consumo de energia (CE) para os diferentes processos na degradação do fenol.....	49
Figura 26 - Densidade de corrente em função do tempo de eletro-oxidação do eletrodo de ferro em solução de fenol.....	51

Figura 27 - Concentração de carbono orgânico total em função do tempo de eletrólise.	52
Figura 28 - Curva de degradação do fenol em função do tempo.	54
Figura 29 - Concentração dos subprodutos formados na degradação do fenol.	55
Figura 30 - Comportamento eletroquímico do eletrodo de ferro (a) em solução de oxaliplatina com 238,74 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , E = 0,0 V, (b) em solução de oxaliplatina em E = 9,5 V e (c) da solução de oxaliplatina com 238,74 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ E = 9,5 V.	57
Figura 31 - Análise de carbono orgânico total (COT) (a) do efluente de oxaliplatina sem H ₂ O ₂ em E = 9,5 V e (b) com 238,74 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ em E = 9,5 V em meio aquoso.	60
Figura 32 - Concentração de oxaliplatina em função do tempo de eletrólise do agente antineoplásico oxaliplatina, para o processo, (i) sem H ₂ O ₂ , E = 9,5 V e (ii) com 238,74 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , E = 9,5 V, em meio aquoso.	61
Figura 33 - Área do subproduto em função do tempo de eletrólise do agente antineoplásico oxaliplatina, para o processo, (I) sem H ₂ O ₂ , E = 9,5 V e (II) com 238,74 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , E = 9,5 V, em meio aquoso.	62
Figura 34 - Consumo de energia para os processos eletroquímicos (a) em solução de oxaliplatina e 238,74 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , E = 0,0 V, (b) em solução de oxaliplatina sob E = 9,5 V, e (c) do efluente de oxaliplatina com 238,74 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ E = 9,5 V.	63
Figura 35 - Variação de densidade de corrente (j) vs. tempo de eletrólise (t), do eletrodo de ferro, em solução de oxaliplatina para o processo, (i) sem H ₂ O ₂ , E = 9,5 V e (ii) com 238,74 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , E = 9,5 V, em meio aquoso.	64
Figura 36 - Análise de carbono orgânico total (COT) do medicamento oxaliplatina para o processo, (I) sem H ₂ O ₂ , E = 9,5 V e (II) com 238,74 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , E = 9,5 V, em meio aquoso.	67
Figura 37 - Concentração de oxaliplatina em função do tempo de eletrólise do agente antineoplásico oxaliplatina, para o processo, (I) sem H ₂ O ₂ , E = 9,5 V e (II) com 238,74 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , E = 9,5 V, em meio aquoso.	68
Figura 38 - Área do subproduto em função do tempo de eletrólise do agente antineoplásico oxaliplatina, para o processo, (i) sem H ₂ O ₂ , E = 9,5 V e (ii) com 238,74 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , E = 9,5 V, em meio aquoso.	69
Figura 39 - Consumo de energia na degradação do medicamento para os processos, (I) sem H ₂ O ₂ , E = 9,5 V e (II) com H ₂ O ₂ , E = 9,5 V, em meio aquoso.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Concentrações de fenóis que podem ser encontrados em águas residuais nas indústrias (Tabela adapta de LU et al., 2012).	5
Tabela 2 -Valores de fenóis totais para os padrões da qualidade de água.	7
Tabela 3 -Minério de ferro encontrado na natureza (autoria de ROMEIRO, 1997). ...	10
Tabela 4 -Valores de carga (q) e variação de massa (Δm) do eletrodo de ferro (Fe).	32
Tabela 5 -Valores da variação de massa (Δm) do eletrodo de Fe, obtido pela equação de Faraday	33
Tabela 6 -Quantidade de carga (q) e perda de massa do eletrodo de ferro (Fe).....	38
Tabela 7 -Valores obtidos no final do processo de eletrólise em meio aquoso, da fonte e por cronoamperometria no potenciostato.....	42
Tabela 8 -Concentração final de Fe^{2+} nas amostras dos diferentes potenciais.	47
Tabela 9 -Concentração final de Fe^{2+} nas amostras dos diferentes potenciais.....	56
Tabela 10 -Valores de carga (q/C cm^{-2}) e variação de massa ($\Delta m/g$) do eletrodo de ferro, nos processos eletrolíticos.	58
Tabela 11 -Valores de perda de massa do eletrodo de Fe, obtido pela equação de Faraday	59
Tabela 12 -Valor de carga (q) e variação de massa (Δm) do eletrodo de ferro (Fe) do processo de eletrólise.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - Ampere

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Abs – Absorbância

ANA – Agência Nacional de Água

C – Coulomb

Ce – Consumo de energia

CE – Contra Eletrodo

CG-ES – Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

CLAE/EM – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada à Espectrômetro de Massas

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

e⁻ - Elétron

E - Potencial

E° - Potencial Inicial

E_{cel} – Potencial da Célula

EF – Eletro-Fenton

E_q – Equivalente-grama

ER – Eletrodo de Referência

ET – Eletrodo de Trabalho

F - Faraday

HO[•] - Radical Hidroxila

I - Corrente

j – Densidade de corrente

J - Joule

PANU - Programa Ambiental das Nações Unidas

Pm – Perda de massa

PNRH – Política Nacional de Recursos Hídricos

POA – Processo Oxidativo Avançado

PEOA – Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados

q - Carga

UV-Vis – Ultravioleta na Região do Visível

V – Volts

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	ix
Abstract.....	xiv
1 Introdução	1
1.1 Revisão bibliográfica	3
1.1.1 Água nos processos indústrias.....	3
1.1.2 Fenol.....	4
1.1.3 Agentes antineoplásicos.....	7
1.1.4 Aço carbono.....	10
1.1.5 Processos de tratamentos de efluentes	15
1.2 Processos oxidativos avançados (POAs)	18
1.2.1 Eletro-Fenton.....	20
2 Objetivos.....	22
2.1 Objetivo geral	22
2.2 Objetivos específicos.....	22
3 Materiais e métodos	23
3.1 Montagem do eletrodo de aço carbono.....	23
3.1.2 Perda de massa do eletrodo por cronoamperometria	24
3.1.3 Perda de massa do eletrodo utilizando a fonte de alimentação.....	25
3.1.4 Quantificação de íons Fe^{2+} em solução	25
3.2 Aplicação do eletrodo de ferro no processo oxidativo avançado POA	26
3.2.1 Preparo da solução e degradação do fenol	26
3.2.2 Preparo da solução e degradação do agente antineoplásico oxaliplatina	27
3.3 Análise de quantificação do fenol e agente antineoplásico oxaliplatina.	28
3.3.1 Quantificação do fenol no COT e CLAE	28
3.3.2 Quantificação do agente antineoplásico oxaliplatina no COT e CLAE	29
4 Resultados e discussão	30
4.1 Perda de massa do eletrodo de ferro por cronoamperometria.....	30
4.1.1 Consumo de energia do processo de eletrólise do ferro	34
4.1.2 Quantificação de íons Fe^{2+} em solução	35

4.2	Perda de massa do eletrodo utilizando a fonte de alimentação	37
4.2.1	Consumo de energia do processo de eletrólise do ferro	39
4.2.2	Quantificação de íon Fe^{2+} em solução	39
4.3	Fonte de alimentação versus potenciostato	41
4.4	Aplicação do eletrodo de ferro no processo oxidativo avançado (POA)	42
4.4.1	Mineralização do fenol utilizando uma fonte de alimentação.....	42
4.4.1.1	Quantificação da concentração de fenol.....	45
4.4.1.2	Consumo de energia do processo de eletrólise do fenol.....	48
4.4.2	Mineralização e degradação de fenol por cronoamperometria	49
4.4.2.1	Mineralização do fenol.....	49
4.4.2.2	Quantificação da concentração de fenol.....	53
4.4.3	Mineralização e degradação do agente antineoplásico oxaliplatina por cronoamperometria e na fonte de alimentação	56
4.4.3.1	Degradação da oxaliplatina por cronoamperometria	56
4.4.3.1.1	Quantificação da concentração da oxaliplatina.....	61
4.4.3.1.2	Consumo de energia da eletrólise	63
4.4.3.2	Degradação da oxaliplatina utilizando a fonte de alimentação.....	64
4.4.3.2.1	Quantificação da concentração da oxaliplatina.....	68
4.4.3.2.2	Consumo de energia da eletrólise	70
5	Conclusões	72
6	Referências	74

RESUMO

O presente trabalho objetivou o tratamento de efluentes industriais, por eletro-Fenton utilizando um eletrodo de sacrifício de aço carbono. Os efluentes foram preparados nas seguintes proporções: solução de fenol, concentração inicial de 500 mg L^{-1} como efluente petroquímico e, como efluente da indústria farmacêutica, o antineoplásico oxaliplatina (fármaco comercial Dosaplatinina[®]) (50 mg L^{-1}). As degradações foram realizadas por via eletroquímica, através de uma fonte de alimentação e também de um potenciostato. Os potenciais aplicados em ambos os equipamentos foram: 2,5 V; 6,0 V e 9,5 V. Foram realizados testes com o eletrodo de aço carbono (ferro) no potenciostato, como eletrodo de trabalho (ET), contra eletrodo (CE) e o referência foi um eletrodo de prata cloreto de prata (Ag/AgCl). Todo o processo de degradação foi acompanhado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e também pela Análise de Carbono Orgânico Total (COT). A concentração de ferro (II) gerado pelo eletrodo durante o processo foi monitorada por UV-Vis. A eletrólise apresentou boa taxa de degradação dos compostos orgânicos fenólico, em apenas 15 minutos, obtendo-se 99,8 % de degradação com o potenciostato em $E = 6,0 \text{ V}$, na presença de $238,74 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 . Na degradação do agente antineoplásico, obteve-se uma taxa de 99,9% de degradação do composto orgânico para um tempo de 90 minutos sob potencial ($E = 9,5 \text{ V}$) na presença de $238,74 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 com o potenciostato. Para finalizar, constata-se que o poluente orgânico é praticamente eliminado durante todo o processo eletrolítico e sugere-se que o eletrodo desenvolvido poderá ser utilizado escala industrial, já que é um material barato, simples e rápida aplicação, além de não ser tóxico e reduzir os gastos em tratamentos de efluentes.

Palavras Chaves: Eletrodo de ferro, Oxidação eletroquímica, Eletro-Fenton, Fenol, Agente antineoplásico.

Abstract

This study aimed to the treatment of industrial wastewater by electro-Fenton using a carbon steel sacrificial electrode. The effluents were analyzed using: phenol solution, with initial concentration of 500.00 mg L^{-1} as a petrochemical wastewater and for the effluent as the pharmaceutical industry, was used the antineoplastic oxaliplatin (commercial drug Dosaplatinina[®]) (50 mg L^{-1}). The degradations were performed by electrochemical route, through a power source and also a potentiostat. The potential applied to both devices were: 2.5 V; 6.0 V and 9.5 V. Tests with the electrode carbon steel (iron) in the potentiostat were performed, as working electrode (WE), counter electrode (CE) and reference electrode was a silver silver chloride Ag/AgCl. The whole process of degradation was accompanied by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and also by the analysis of Total Organic Carbon (TOC). The concentration of iron (II) generated by the electrode during the process was monitored by UV-Vis. The electrolysis showed a good rate of degradation of organic phenolic compounds, at 15 minutes, yielding 99.8% degradation with the potentiostat at $E = 6.0 \text{ V}$, in the presence of $238.74 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$. The degradation of the anticancer agent, there was obtained a 99.9% rate of degradation of the organic compound for a long time under 90 min potential ($E = 9.5 \text{ V}$) in the presence of $238.74 \text{ mmol L}^{-1}$ with H_2O_2 the potentiostat. Finally, it appears that the organic pollutant is virtually eliminated during the electrolytic process and it is suggested that the electrode developed industrial scale could be used, since it is a cheap, simple and fast application material, in addition to being toxic and reduce spending on wastewater treatment.

Keys words: Iron electrode, electrochemical oxidation, electro-Fenton, Phenol, antineoplastic agents.

1 Introdução

A água é uma matéria prima essencial à vida e apresenta características definitivas no planeta Terra, atuando em processos biológicos envolvidos em diferentes fluxos e reservatórios, englobando os ciclos químicos e físicos. Apesar do nosso planeta apresentar uma grande quantidade de água, 96,3% encontra-se nos oceanos, 1,96% em geleiras e no manto de gelo da Antártida e 1,75% como águas subterrâneas e aquíferos (MARSHALL, 2013). Apenas 0,02% da água presente na crosta terrestre é composta de água doce superficial, distribuída entre rios, lagos, pântanos, solos e biosfera (MARSHALL, 2013; WESCOAT Jr, 2001).

Considerando-se que o volume de água doce superficial seja de aproximadamente 0,02%, há uma crescente preocupação com sua qualidade e quantidade para consumo. Nas últimas décadas, o aumento populacional, o desenvolvimento industrial e tecnológico, acarretaram uma maior demanda de água potável e a geração de imensos resíduos nos efluentes líquidos. Esses fatores aliados à períodos de seca, levam a um grande risco ao meio ambiente e ao ser humano, fazendo com que a escassez, devida a má qualidade desse recurso seja uma possibilidade cada vez mais real (MARSHALL, 2013; WESCOAT Jr, 2001).

Diante do acima exposto, as indústrias de fármacos, petrolíferas e de gás, são consideradas as maiores geradoras de resíduos líquidos, por utilizarem grandes quantidades de água nos processos. Por exemplo, em uma refinaria de petróleo estima-se que o volume de efluente (água residual) gerado durante o processamento seja de 0,4-1,6 vezes a quantidade de óleo bruto tratado, isto é, em escala global são gerados em torno de 33,6 milhões de barris de efluentes por dia (DIYA'UDDEEN; DAUD; AZIZ, 2011). Tal fato motiva o desenvolvimento de pesquisas para o tratamento de efluentes líquidos industriais, visando a preservação do meio ambiente e diminuição no consumo de água nas indústrias através do processo de reuso.

Os principais poluentes orgânicos gerados pelas indústrias petrolíferas e de gás são os compostos aromáticos halogenados, benzeno, tolueno, xileno, fenol, clorofórmio e tricloroetileno. Estas substâncias podem ser encontradas nos efluentes e dar origem à quantidades elevadas de outros produtos químicos tóxicos, como: metanol, glicol, polieletrólitos, mistura complexa de compostos orgânicos e

inorgânicos. Tais compostos, quando descartados indevidamente nos afluentes podem causar um grande impacto ambiental (ROCHA *et al.*, 2012).

Na indústria farmacêutica os poluentes podem ser encontrados nos efluentes líquidos, emissões atmosféricas, resíduos sólidos e nos diferentes processos de fabricação (fermentação, extração, síntese química e formulação). Ademais, a limpeza dos maquinários é uma das principais responsáveis pela presença de fármacos nos efluentes industriais brutos, além de outros compostos inorgânicos e orgânicos, que incluem reagentes diversos, solventes, catalisadores e intermediários de síntese (MASELLI *et al.*, 2013).

Entre os poluentes da indústria farmacêutica também estão os agentes antineoplásicos, utilizado no tratamento de câncer avançado (FRANZEN *et al.*, 2011). Nas últimas décadas, os compostos cancerostáticos de platina (cisplatina, carboplatina, oxaliplatina, etc.), vêm sendo muito utilizados em quimioterapia, devido a sua eficácia no tratamento de câncer (LENZ *et al.*, 2007). Entretanto, existe a suspeita de que possam representar risco específico para as espécies aquáticas não alvo, pelo fato de serem fonte antropogênica de platina no ambiente (LENZ *et al.*, 2007; BESSE; LATOUR; GARRIC, 2012), e por conterem substâncias potencialmente perigosas. Isto porque muitos desses medicamentos são cancerígenos, teratogênicos e mutagênicos, podendo afetar direta ou indiretamente a saúde humana e o sistema ecológico (KOBAYASHI *et al.*, 2008). Dessa forma, torna-se necessário o estudo de novas metodologias para o tratamento de rejeitos e/ou efluentes desta natureza, devido sua elevada toxicidade (LENZ *et al.*, 2007).

Embora o desenvolvimento industrial nas áreas de biocombustíveis, celulose, petroquímica, fármacos, entre outras, seja uma fonte positiva para geração de empregos e recursos financeiros para o Brasil, também existe a preocupação com o meio ambiente, principalmente com os recursos hídricos. Tal preocupação fundamenta-se no fato de que nosso país encontra-se sobre um dos maiores reservatórios subterrâneos de água doce do mundo, o chamado “Aquífero Guarani”, que abrange um território de 1,2 milhões de km² em todo o Hemisfério Sul, sendo em torno de 840 mil km² em território nacional (ROCHA, 1997; ALMEIDA *et al.*, 2013). Devido a quantidade de indústrias que se instalam no Brasil, é de extrema importância a realização de pesquisas voltadas para o tratamento de efluentes industriais, meio ambiente e controle ambiental, evitando-se assim, a contaminação desse importante recurso hídrico.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo o tratamento de efluentes industriais, através da otimização de um processo eletroquímico oxidativo avançado (PEOA), o eletro-Fenton, utilizando um eletrodo de sacrifício de aço carbono. Para simulação do efluente industrial, foram utilizadas soluções de fenol e do fármaco oxaliplatina em sua formulação comercial.

1.1 Revisão bibliográfica

1.1.1 Água nos processos indústrias

A indústria petroquímica é uma das mais importantes forças econômicas em escala global, fornecendo energia para as outras indústrias (automotivas, agrícolas, médicas, etc.). As mesmas englobam diversos processos com materiais perigosos para o meio ambiente, e por utilizarem água como uma das principais matérias primas (como meio de transporte, agente de limpeza, sistemas de refrigeração, em fontes de vapor e para a produção de energia nos meios industriais) para o desenvolvimento de produtos acabados, podem ocorrer derramamentos e/ou vazamentos de produtos tóxicos, podendo liberar grandes quantidades de poluentes para o meio ambiente (água, ar e solo), ocasionando impactos negativos sobre a qualidade da saúde humana e ambiental (BRAILE; CAVALCANTI, 1979; CHEN *et al.*, 2013).

Esse tipo de indústria produz elevados volumes de águas residuais em seus diferentes processos, tais como: destilação (resfriamento da coluna), hidrocrackeamento, alquilação, isomerização, entre outros. Quando associadas a produção de outros produtos químicos, pode-se encontrar alguns contaminantes nos efluentes, como hidrocarbonetos e compostos de tratamentos de óleo (FABIO *et al.*, 2013). Os efluentes gerados dependem muito dos processos empregados nas indústrias (ALCÁZAR *et al.*, 2010). Devido ao aumento no consumo de água, pelas residências e indústrias, futuramente poderá ocorrer restrições desse recurso hídrico. Dessa forma, tem-se desenvolvido técnicas e sistemas de gestão para reduzir a produção de efluentes industriais, estabelecendo sua minimização na geração e a maximização do reaproveitamento. Sendo assim, a reciclagem e/ou recuperação dos efluentes líquidos, pode diminuir o uso de fontes energéticas fósseis através da reutilização dos efluentes tratados nos processos industriais. Tal

reutilização reduz o descarte nos afluentes e no solo minimizando o impacto ambiental (KLEMES; FODOR, 2012).

Uma vez que os efluentes industriais oferecem riscos significativos para o meio ambiente, devido a possibilidade de geração de grandes cargas de poluentes orgânicos e inorgânicos, novas políticas de saneamento foram desenvolvidas para minimizar o impacto ambiental, fazendo com que cada indústria seja responsável por tratar seus efluentes. Com isso, há um aumento no custo de utilização da água, já que é necessário desenvolvimento de novos sistemas para o tratamento da água residual e sua possível reutilização dos processos industriais (RAVANCHI; KAGHAZCHI; KARGARI, 2009; MATIOLO; RUBIO, 2003; YU *et al.*, 2010; BOTALOVA *et al.*, 2009). No Brasil, existe a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) instituída pela Lei 9.433 de 8 de janeiro de 1997, a partir da qual foi criado o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), que estabelece padrões de lançamento dos efluentes para os corpos receptores d'água (Resolução CONAMA, número 357 de março de 2005) (GRANGEIRO, 2009).

No Brasil, assim como no mundo de forma geral, o aumento das atividades nas indústrias farmacêuticas e petroquímicas, levou a uma maior quantidade de compostos orgânicos presentes persistente nos efluentes, como por exemplo, o fenol e o antineoplásico oxaliplatina (BOTALOVA *et al.*, 2009; DOPAR; KUSIC; KOPRIVANAC, 2011; AGARWAL *et al.*, 2009).

1.1.2 Fenol

O fenol é um sólido branco e cristalino em seu estado puro. Também pode ser chamado de hidroxibenzeno ou álcool fenílico (Figura 1). A produção em escala industrial do fenol teve o seu início na Primeira Guerra Mundial, sendo utilizado como material de partida na manufatura de explosivo, o ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol) (McMURRY, 2008). Desde então, os compostos fenólicos são comumente utilizados em todo o mundo, na forma de bisfenol, benzofenona-3, alquilfenóis (4-terc-octilfenol, 4-n-octilfenol e 4-n-nonilfenol), triclosan e pentaclorofenol (YANG, *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2013).

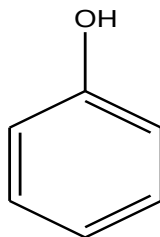


Figura 1 - Estrutura molecular do fenol.

A produção mundial de fenol corresponde a mais de três milhões de toneladas por ano, devido a sua grande utilização em diferentes indústrias. A Tabela 1 apresenta as concentrações de compostos fenólicos que podem ser encontrados nas águas residuais das mais diversas indústrias (química, petroquímica, tintas, têxteis, pesticidas, farmacêuticas, entre outros) (LU *et al.*, 2012).

Tabela 1-Concentrações de fenóis que podem ser encontrados em águas residuais nas indústrias (Tabela adapta de LU *et al.*, 2012).

Indústrias	Concentrações de fenóis (mg L ⁻¹)
Refinarias	6,0-500,0
Operações na confecção de coque	28,0-3.900,0
Processamento de carvão	9,0-6.800,0
Produtos petroquímicos	1,8-1.220,0
Farmacêuticas	0,1-1.600,0

O aumento na utilização deste composto e seus derivados, fez com que o fenol se tornasse uns dos poluentes industriais mais abundantes em águas residuais. O que acaba gerando outro problema, pois estes poluentes contribuem notavelmente, para a alta toxicidade dos efluentes industriais para os organismos aquáticos. Além disso, se inalado, pode provocar distúrbios respiratórios, efeitos cancerígenos e mutagênicos para os humanos (LU *et al.*, 2012; KUŠIĆ *et al.*, 2006; FRIMAN *et al.*, 2013; IURASCU *et al.*, 2009). Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e da União Européia, o limite máximo da concentração de fenol em água de classe 2, corresponde a 0,5 µg L⁻¹ (IURASCU *et al.*, 2009; ZHANG; SHI; FENG, 2011). Em contrapartida, a recomendação da Organização Mundial de Saúde, permite que a concentração de compostos fenólicos em água potável seja de, no máximo 1 µg L⁻¹. Dessa forma, a remoção dos fenóis em águas e efluentes, é de extrema importância para evitar a contaminação de abastecimento de água potável, águas superficiais e subterrâneas, impactando

diretamente na saúde pública e no meio ambiente (LU *et al.*, 2012; PIGATTO *et al.*, 2013; AHMED *et al.*, 2010).

Em alguns casos para o tratamento de águas residuais industriais, utiliza-se a combinação de tratamentos biológicos, físicos e químicos (KUŠIĆ *et al.*, 2006; IURASCU *et al.*, 2009; CARTA; DESOGUS, 2013). Esporadicamente, ocorre a oxidação do fenol, por meio de transferência de átomos de oxigênio, e também, por transferência direta de elétrons, levando à formação de intermediários aromáticos, como benzoquinona, hidroquinona, resorcinol e catecol, cujas estruturas moleculares estão apresentados na (Figura 2) (CARTAXO *et al.*, 2012).

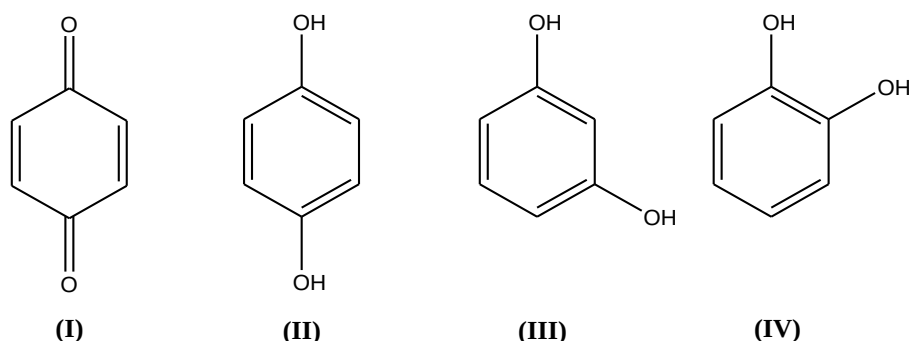


Figura 2 - Estruturas moleculares dos intermediários fenólicos: (I) benzoquinona, (II) hidroquinona, (III) resorcinol e (IV) catecol (Figura adaptada de CARTAXO *et al.*, 2012).

A possível abertura do anel aromático leva à formação de ácidos carboxílicos alifáticos, como por exemplo, ácido maleico, fumárico, oxálico e acético, os quais são apresentados na Figura 3 (CARTAXO *et al.*, 2012). Sendo o dióxido de carbono (CO_2) e a água (H_2O), os produtos finais da oxidação (CARTAXO *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2012).

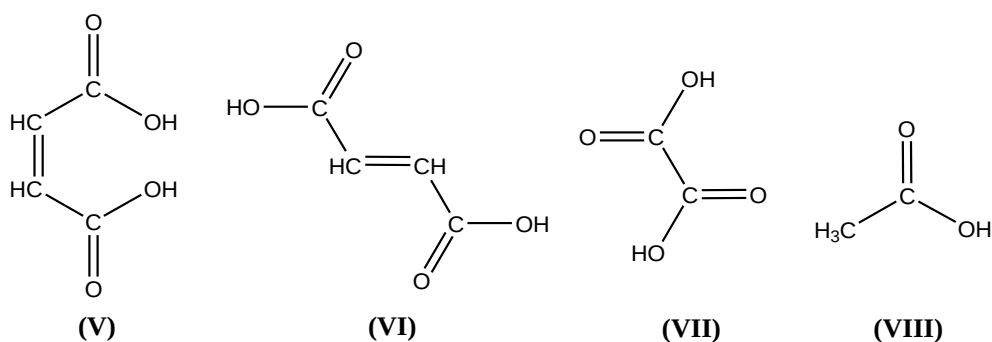


Figura 3 - Estruturas moleculares de ácidos carboxílicos alifáticos. (V) ácido maleico, (VI) fumárico, (VII) oxálico e (VIII) acético. (Figura adaptada de CARTAXO *et al.*, 2012).

Tendo em vista, que os compostos fenólicos são tóxicos para os peixes na concentração de 1-2 mg L⁻¹ e para a maioria dos organismos aquáticos, no intervalo de 10-100 mg L⁻¹ (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2012; AGARWAL *et al.*, 2009), no Brasil, o CONAMA (resolução 357 de 17 de março de 2005, alterada pela resolução 410/2009 e pela 430/2011), estabelece padrões de lançamento de efluentes contaminados por compostos fenólicos, especificando concentrações máximas desses compostos, para as diferentes classes de água (água subterrâneas, águas doces superficiais, água salinas e água salobras), apresentado na Tabela 2.

Tabela 2-Valores de fenóis totais para os padrões da qualidade de água.

Meio	Concentração	Classe	Referência
Água subterrânea	3 µg L ⁻¹	Consumo humano	CONAMA 396/2008
	2 µg L ⁻¹	Dessedentação	
	2 µg L ⁻¹	Recreação	
Água doce superficial	0,003 mg L ⁻¹	1 e 2	CONAMA 357/2005
	0,01 mg L ⁻¹	3	
	Até 1,0 mg L ⁻¹	4	
Água salina	60 µg L ⁻¹	1 e 2	
Água salobra	0,003 mg L ⁻¹	1 e 2	

Um grande desafio é o aprimoramento de técnicas de tratamento de água residuária em estabelecimentos industriais, visando a diminuição de riscos de contaminação e ao mesmo tempo, o desenvolvimento de tecnologias atualizadas que se adequem à realidade do país, apresentando baixo custo geral (FOCO; TERÁN, 2007).

1.1.3 Agentes antineoplásicos

Os agentes antineoplásicos são medicamentos utilizados para eliminar neoplasmas ou células malignas, assim como para evitar ou inibir o crescimento e a disseminação de tumores, que podem ser classificados por mecanismo de ação citotóxica, fisiológicas ou origem.

Em 1965 foram descobertas propriedades antitumorais dose compostos de platina (LUCAS *et al.*, 2009; KWECKEL; GELDERBLUM; GUCHELAAR, 2005; FOLTINOVÁ *et al.*, 2008), sendo a cisplatina, em 1972, o primeiro composto a apresentar propriedades anticancerígenas, tornando-se a base fundamental no

tratamento dos tumores cancerígenos (KWEEKEL; GELDERBLOM; GUCHELAAR, 2005; BOUVET *et al.*, 2006). Após a síntese e utilização da cisplatina, surgiram as drogas de segunda e terceira gerações, conhecidas como carboplatina e oxaliplatina (BAREFOOT, 2001; HANN *et al.*, 2005).

A oxaliplatina é formada por uma platina (II) quelatada por dois ligantes bidentados, um diaminocicloexano, e um oxalato, como é apresentado na Figura 4 (KWEEKEL; GELDERBLOM; GUCHELAAR, 2005; BOUVET *et al.*, 2006; JERREMALM *et al.*, 2002; ERIGUCHI *et al.*, 2003). Foi aprovada inicialmente na França em 1998, sendo seguida pelo resto da Europa. A oxaliplatina é ativa contra alguns tumores, que são primariamente resistentes à cisplatina e carboplatina, como é o caso do câncer colorretal metastático (LUCAS *et al.*, 2009; ALBERTO *et al.*, 2008; YUE *et al.*, 2009; VIDEHULT *et al.*, 2002).

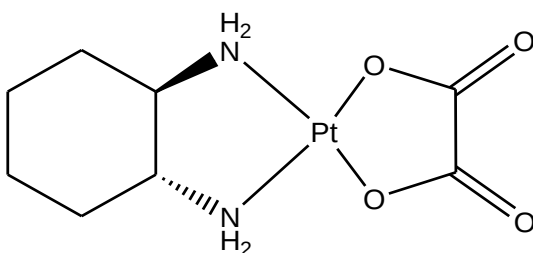


Figura 4 - Estrutura molecular da oxaliplatina.

O medicamento anticancerogênico oxaliplatina pode ser encontrado diluído em lactose. A lactose é um carboidrato principal em produtos lácteos, apresenta um papel importante na formação do sistema neural, crescimento de pele (textura), esqueleto ósseo e cartilagem lactentes, evitando também o raquitismo e sopro dentária. A Figura 5 ilustra a estrutura molecular da lactose (XINMIN *et al.*, 2008).

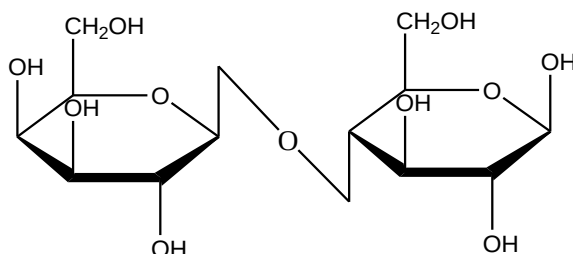


Figura 5 - Estrutura molecular da lactose.

O principal mecanismo proposto para a ação do medicamento antineoplásico oxaliplatina, envolve a interação com a molécula de DNA no núcleo da célula, formando dutos de DNA-platina (KEWEEKEL; GELDERBLOM; GUCHELAAR, 2005;

JERREMALM *et al.*, 2002; FUJIE *et al.*, 2005; VIVEKANANDAN *et al.*, 2006). O mecanismo e a velocidade de degradação da oxaliplatina, em meio alcalino (hidróxido de sódio) foram propostos por Jerremalm *et al.*, onde de acordo com os autores, primeiro ocorre a abertura do anel do oxalato (i), formando um intermediário de oxalato mono dentado (ii) e a seguir ocorre a perda do ligante oxalato na formação do complexo de oxaliplatina dihidratado (iii) Figura 6 (JERREMALM *et al.*, 2002). Eles também constataram que a degradação pode seguir uma cinética do tipo pseudo-primeira ordem (JERREMALM *et al.*, 2002).

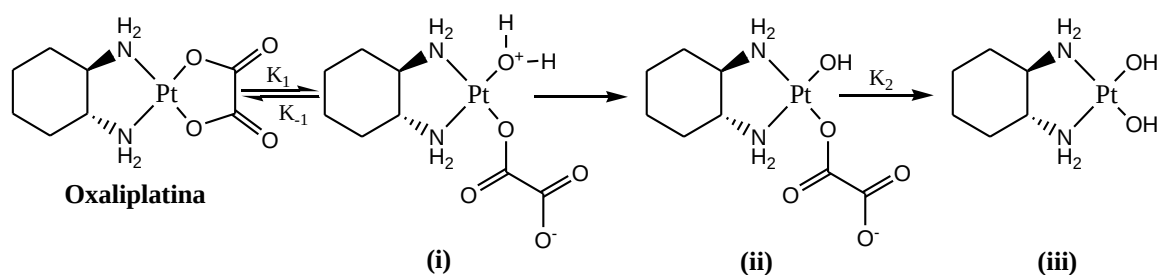


Figura 6 - Subprodutos propostos para hidrólise alcalina da oxaliplatina (Figura adaptada de JERREMALM *et al.*, 2002).

Alguns trabalhos apontam a formação de sub produtos da oxaliplatina em amostras de sangue, urina e plasma ultrafiltrado (BOUVET *et al.*, 2006; PROVOST *et al.*, 2009; ALBERTO *et al.*, 2008; JERREMALM *et al.*, 2002, 2004, 2006; ALLAIN *et al.*, 2000; EHRSSON; WALLIN; YACHNIN, 2002; EHRSSON; WALLIN, 2003).

Após o tratamento de quimioterapia com esse agente antineoplásico, quando administrado em doses de $75\text{-}400\text{ mg m}^{-2}$, cerca de $36 \pm 8\%$ da quantidade total de oxaliplatina pode ser excretada, através da urina, dentro das primeiras 24 horas. Esse medicamento não metabolizado pode atingir as redes de esgoto público, as águas residuais hospitalares e/ou esgoto hospitalar. Pouco se sabe sobre as vias de degradação da droga original, em diferentes compartimentos do ciclo da água (águas residuais hospitalares, urbanas, subterrâneas e superficiais) (BAREFOOT, 2001; HANN *et al.*, 2005; LENZ *et al.*, 2007), o que faz com que a elucidação desse processo seja um interessante foco de estudo. Os efluentes da indústria farmacêutica apresentam maior risco quando descartados de forma inadequada, o que nos leva à uma maior preocupação com os níveis de contaminação presentes nessas águas residuárias.

1.1.4 Aço carbono

O aço carbono (Fe-C) geralmente é constituído de 0,008% até aproximadamente 2,11% de carbono, além de outros elementos secundários, tais como: silício (0,1 - 0,3%), manganês (0,3 - 0,6%), fósforo (máximo de 0,04%) e enxofre (máximo de 0,05%), decorrentes do processo de fabricação, onde são dissolvidos junto com o ferro (1130 °C) (CHIAVERINI, 2002). Por apresentar preço de cerca de 3 a 4 vezes menor que o alumínio e propriedades úteis para as mais diversas aplicações, o aço-carbono é muito utilizado na indústria (BUENO, 2008).

O minério de ferro pode ser encontrado na natureza, sob a forma de óxidos, carbonatos e sulfetos, como pode ser visualizado na Tabela 3. No Brasil, são os estados de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Pará, Amapá e Bahia que têm as maiores jazidas. A hematita é o principal minério encontrado no Brasil, cerca de 50-70% de ferro (em torno de 8% das reservas mundiais), e devido aos baixos índices de fósforo e enxofre, em sua composição, ele é considerado de boa qualidade (ROMEIRO, 1997).

Tabela 3-Minério de ferro encontrado na natureza (autoria de ROMEIRO, 1997).

Substâncias	Forma	Nome	Ferro %
Fe ₃ O ₄ *	Óxidos	Magnetita	45-70
Fe ₂ O ₃		Hematita	50-70
Fe ₂ O ₃ .H ₂ O		Limonita	20-60
FeCO ₃	Carbonatos	Siderita	30-45
FeS	Sulfetos	Pirita	Devido a presença de enxofre a obtenção de aço não é viável.

*Duplo Óxido: $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$.

De um modo geral, os metais tem alta tendência em doar elétrons, isso faz com que o aço ofereça certas características benéficas (boa ductilidade, maleabilidade, condutividade térmica, condutividade elétrica e resistência aos diversos tipos de esforços mecânicos) ou maléficas (baixa resistência à corrosão), de acordo com a sua aplicação (ROMEIRO, 1997; BUENO, 2008). Quando o aço é exposto ao meio ambiente, ele tende a ficar em seu estado mais estável formando em sua superfície o óxido de ferro (ferrugem). Este comportamento do metal é definido como um processo eletroquímico, que depende da presença de um eletrólito (chuva, orvalho, umidade, derretimento de neve, entre outros) na superfície

do metal. A velocidade na qual ocorre a oxidação pode ser controlada pelo tempo de humidade, temperatura e a composição do eletrólito (BUENO, 2008; AHMAD, 2006).

Quando o aço carbono é exposto ao oxigênio, os átomos de ferro passam para a solução gasosa na forma de íons ferrosos Fe^{2+} , deixando dois elétrons livres (reação anódica), que são conduzidos através do metal e podem participar da redução do oxigênio (reação catódica) (ASHBY, 2012; CÁCERES; VARGAS; HERRERA, 2009). Este processo gera íons hidroxila (OH^-), que na presença dos íons Fe^{2+} , formam o óxido de ferro hidratado $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (geralmente $\text{Fe}(\text{OH})_2$) e que muitas vezes poderá formar precipitado. A oxidação do ferro na presença de umidade do ar e O_2 gasoso pode ser observada na Figura 7 (ASHBY, 2012).

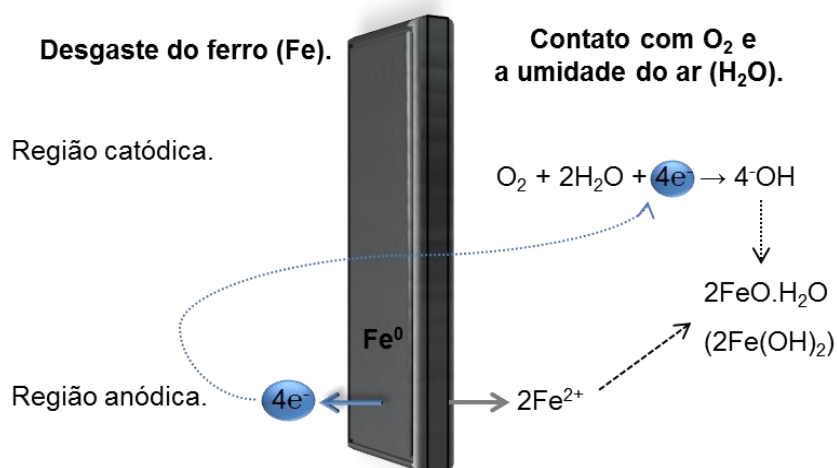


Figura 7 - Oxidação do ferro na presença da umidade do ar e O_2 gasoso (Figura adaptada de ASHBY, 2012).

A oxidação do ferro pode ocorrer de forma mais rápida, quando a superfície estiver devidamente umedecida, sem a película de óxido de ferro e, consequentemente, fazendo com que os íons Fe^{2+} e OH^- se formem muito mais rapidamente. Por ser um material condutor, os elétrons na superfície do metal se movem facilmente (ASHBY, 2012; HASAN; SADEK, 2014). Quando o ferro é imerso em água, ocorre a reação de oxidação do ferro zero (Fe), a íon ferroso (Fe^{2+}), Equação 1 (BUENO, 2008; STIPANIČEV *et al.*, 2014), além de poder formar o íon férrico (Fe^{3+}). Esse processo pode ser melhor observado nas Equações 2 a 4 (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).





Geralmente, a interação do metal com o meio pode ser de natureza química ou eletroquímica e, estar associada ou não, a esforços mecânicos que podem acontecer, na maioria das vezes, em condições não controláveis (BUENO, 2008). Dessa forma, a oxidação do ferro acaba sendo um processo espontâneo desejável, tornando-se um dos processos fundamentais para os estudos que buscam minimizar os contaminantes orgânicos presentes nos efluentes (STIPANIČEV et al., 2014).

A utilização das placas de aço carbono, para o tratamento de efluentes por via eletroquímica visa a formação de íons de ferro (II), pela dissolução do eletrodo de aço carbono (ferro) através de um potencial aplicado no eletrodo. A geração de coagulantes “in situ”, como pode ser observada na Figura 8, onde ocorre a formação de íon Fe^{2+} e oxigênio ($\text{O}_2(\text{g})$) no ânodo, levando a formação de bolhas e, a reação catódica poderá levar a formação de hidrogênio ($\text{H}_2(\text{g})$) (YETILMEZSOY et al., 2009; CERQUEIRA, 2006; TANNERU; CHELLAM, 2012).

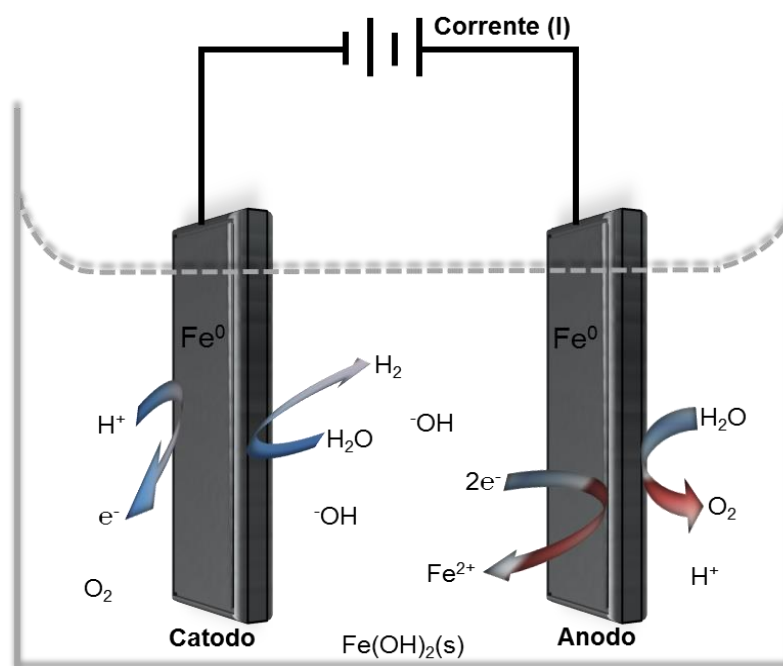
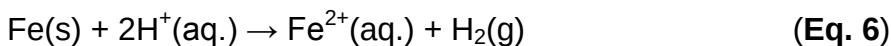


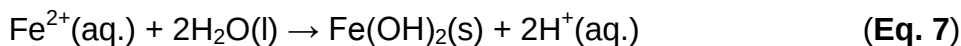
Figura 8 - Interação eletroquímica do eletrodo de ferro em meio aquoso (Figura adaptada de YETILMEZSOY et al., 2009; CERQUEIRA, 2006; TANNERU; CHELLAM, 2012).

O processo de eletro-oxidação vem sendo muito utilizado em algumas indústrias, por demonstrar boa eficiência no tratamento de água residual, tais como: separação de água e óleo (água oleosa), óleo e graxas, efluentes têxteis, demanda química de oxigênio (DQO), entre outras aplicações (YETILMEZSOY *et al.*, 2009; TANNERU; CHELLAM, 2012). A eletro-oxidação aquosa do ferro, é um processo eletroquímico que envolve a dissolução anódica do ferro e uma redução catódica (Figura 8), que também depende do pH ($\text{pH} < 4$). A percentagem de dissolução de Fe diminui linearmente com o aumento do pH. Quando há variação de pH (4-10), essa taxa além de permanecer baixa é quase constante e, com valores de pH mais elevados ocorre uma rápida precipitação (supersaturação), refletindo na diminuição da taxa de oxidação (NOUBACTEP; SCHÖNER, 2010).

A reação de oxidação anódica apresentada na Equação 1, é um dos três principais tipos de reações que ocorrem em um reator eletroquímico, cuja segunda reação é a redução no cátodo que está apresentada pela Equação 5, que leva à reação apresentada na Equação 6 (NOUBACTEP; SCHÖNER, 2010; STIPANIČEV *et al.*, 2014).



A Equação 7 mostra a reação de hidrólise do processo, que leva a formação do precipitado de hidróxido de ferro (NOUBACTEP; SCHÖNER, 2010; STIPANIČEV *et al.*, 2014).



Quando se aplica um potencial, há uma diminuição da dependência do processo em relação ao pH do meio. As reações eletroquímicas são sempre acompanhadas pela formação de óxidos mistos, incluindo FeOOH , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . No processo de tratamento da água, por eletro-oxidação, a remoção dos contaminantes redox-sensíveis ocorre no anodo e no catodo (NOUBACTEP; SCHÖNER, 2010).

O processo eletroquímico para o tratamento de efluentes pode apresentar eficiência no tratamento de água residual, utilizando uma placa de aço carbono como eletrodo de sacrifício. Tal eletrodo pode ser eletroquimicamente oxidado a Fe^{2+}

em meio aquoso, e apresenta custo relativamente baixo. Esse processo, quando combinado com outros sistemas de tratamento de efluente, além de poder melhorar a eficiência de degradação dos contaminantes, também é capaz de minimizar a utilização de outros reagentes. Embora os processos eletroquímicos, utilizando ferro, possam apresentar boas eficiências no tratamento de água, uma consequência de sua utilização, é a preocupação com a ocorrência de ferro dissolvido em água (não apenas ocorrência natural) que pode ter origens em processos de tratamento por eletro-oxidação (CHATURVEDI; DAVE, 2012).

Geralmente, a concentração de ferro encontrada em águas subterrâneas, varia de 0-50 mg L⁻¹. Embora a ingestão de ferro tenha efeitos positivos sobre a saúde humana em dose moderadas, entre 10-50 mg L⁻¹, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece uma concentração de 0,3 mg L⁻¹ de ferro em água potável (CHATURVEDI; DAVE, 2012). No Brasil, a concentração máxima permitida de ferro dissolvido em água encontra-se entre 0,3–5,0 mg L⁻¹ de acordo com cada classe de água estabelecida pela CONAMA 357/2005.

Para a determinação de ferro no meio ambiente, em alguns casos, utiliza-se métodos colorimétricos aliados aos métodos espectrofotométricos (UV-Vis). O que é uma alternativa simples e rápida para determinar a concentração de íons metálicos (íons ferrosos) dissolvidos em solução na presença de reagente tamponado 1,10-Fenantrolina, apresentada na Figura 9. A 1,10-fenantrolina é muito utilizada, por apresentar boa eficiência e custo relativamente baixo (ALEKIĆ *et al.*, 2010).

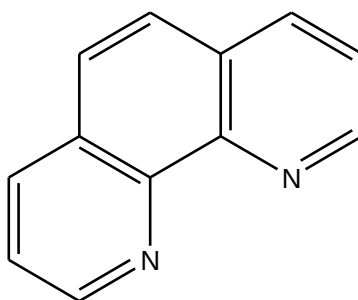


Figura 9 - Estrutura molecular da 1,10-fenantrolina.

Durante o processo de determinação de ferro utilizando a 1,10-fenantrolina em meio tamponado, o Fe²⁺ forma complexos com a 1,10-fenantrolina, cuja coloração pode variar de laranja a vermelho. Tal coloração absorve no comprimento de onda de 510 nm, na região visível do espectro, o que possibilita a determinação

da quantidade de ferro (II) complexado com a 1,10-fenantrolina (ALEKIĆ *et al.*, 2010).

A preocupação ambiental com os processos eletroquímicos utilizados para tratamento de efluentes na última década, fez com que desencadeassem grandes esforços nas investigações centradas na remoção de contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos em água. Ademais, a utilização de ferro (Fe(s)) torna-se oportuno, na condição de ser um dos quatros elementos mais abundante na crosta terrestre, não tóxico, fácil de produzir, de baixo custo, e requer pouca manutenção no processo de oxidação e redução, por motivo de apresenta um potencial redox padrão de $E^\circ = -0,44 \text{ V}$ (FU; DIONYSIOU; LIU, 2014).

1.1.5 Processos de tratamentos de efluentes

Existem várias pesquisas para melhorar os processos de tratamento de efluentes existentes, oferecendo uma extensa gama de técnicas, comumente usadas para o tratamento de águas residuais. Os métodos mais simples, e, economicamente mais viáveis, são chamados de tratamentos convencionais e se dividem em dois grupos: isolamento ou tecnologias de separação (com base nos processos físico-químicos) e, transformação por processos químicos (microbiológico ou métodos enzimáticos). As tecnologias de separação incluem adsorção em suportes inorgânicos e orgânicos (bem como carvão ativado), floculação, sedimentação, flotação, destilação, extração, processos de membrana (micro, ultra, nano filtração, osmose inversa e troca iônica), e coagulação com cal, alumínio, ferro ou sais (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; FOCO; TERÁN, 2007). Os tratamentos por processos químicos mais empregados são: neutralização e ajuste de pH, precipitação ou coagulação, combustão e, os processos biológicos, que são utilizados para reduzir o teor de matéria orgânica, toxicidade e aparência desagradável do despejo. Para a caracterização da água, analisam-se os seguintes aspectos: acidez, alcalinidade, cor e turbidez, toxicidade, fenóis, óleo e graxas, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) (BRAILE; CAVALCANTI, 1979). O biotratamento baseia-se principalmente, no lodo ativado, filtros biológicos, culturas mistas e puras sobre condições aeróbicas ou anaeróbicas amplamente aplicadas na fase final do tratamento ou antes do lançamento do efluente em corpos receptores (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

Algumas desvantagens dos tratamentos convencionais de água encontram-se nos fatos de que, quando as concentrações dos constituintes orgânicos são muito grandes, há a possibilidade de inibição do tratamento biológico, além de que, tais tecnologias muitas vezes estão associadas à alto custo de manutenção e elevado consumo de energia (DOPAR; KUSIC; KOPRIVANAC, 2011). Como o tratamento convencional de água apresenta algumas ineficiências, muitos pesquisadores vêm buscando métodos que sejam mais eficientes na remoção dos compostos orgânicos persistentes, os quais, não são eliminados com os tratamentos usualmente aplicados (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUA, 2005).

Uma das alternativas que vem sendo estudadas para tratamento dos compostos orgânicos não removidos pelos tratamentos convencionais é a tecnologia eletroquímica, que também vem recebendo grande atenção para resolução dos problemas de poluição em recursos hídricos (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009). As principais técnicas utilizadas, em processos eletroquímicos, no tratamento de água residual são: eletrocoagulação, oxidação eletroquímica com diferentes anodos e eletro-oxidação indireta com cloro ativo. Entretanto, ocorre uma demanda indiscutível e desfavorável no aumento de resíduo secundário (DOPAR; KUSIC; KOPRIVANAC, 2011).

A minimização do consumo de água, nas indústrias, é um importante processo na redução de custos operacionais, e como consequência, a quantidade de efluentes aquosos gerados e despejados no meio ambiente torna-se menor (TAN *et al.*, 2008; KIM, 2012). Outra, alternativa para minimizar os problemas de tratamentos de efluentes, é a realização do mapeamento industrial, com o intuito de estabelecer o controle no consumo de água. O mapeamento industrial abrange etapas como: reuso (reciclagem), gestão de demanda, redução de perdas e minimização na geração de efluentes, práticas conservacionistas de gestão de recursos hídricos e redução de poluição (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUA, 2005).

Desta forma, um plano de conservação e reuso de água torna-se uma importante ferramenta para utilização racional de água na indústria. Para obter uma boa eficiência, é necessário considerar os aspectos legais, institucionais, técnicos e econômicos. O fluxograma para o desenvolvimento do plano de conservação de água que pode ser observado na Figura 10, emprega várias ações para caracterização das atividades e dos processos industriais, voltado principalmente para o consumo de água e geração de efluentes (HESPANHOL *et al.*, 2006).

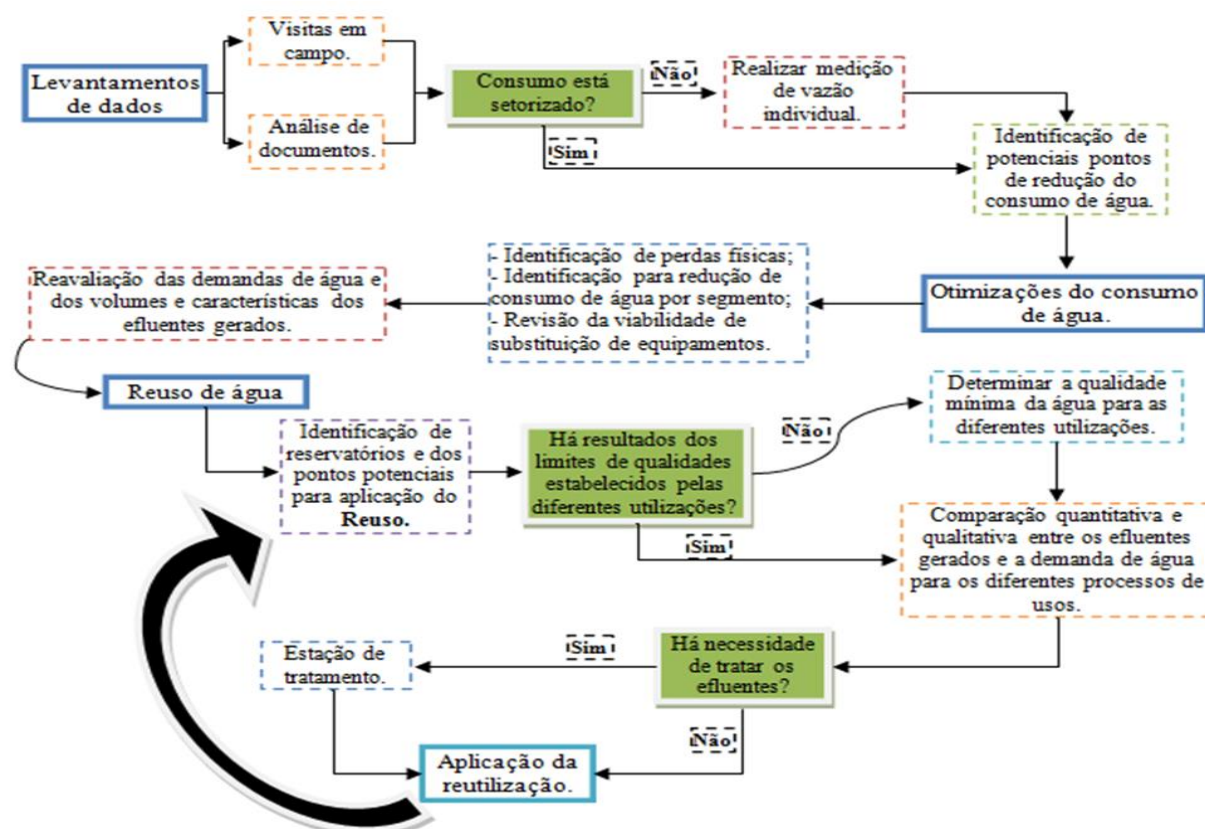


Figura 10 - Fluxograma para o desenvolvimento do plano de conservação de água (Figura adaptada de HESPANHOL *et al.*, 2006).

Esse fluxograma serve para as indústrias otimizarem seu processo de uso d'água, conservação, reuso e para minimização de custos com o tratamento de seus efluentes (HESPANHOL *et al.*, 2006). Para realizar o ciclo de conservação ou de reuso de água, a indústria precisa manter o controle, a natureza e a caracterização dos efluentes gerados, observando fatores como, fonte (onde os efluentes são gerados), volume (quantidade de efluentes gerados), padrão de geração e contaminantes (ZBONTAR; GLAVIC, 2000).

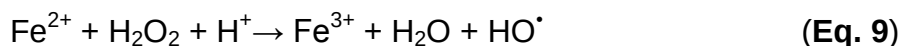
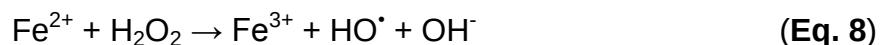
Após o mapeamento industrial, uma alternativa a ser utilizada para remoção dos compostos orgânicos persistentes encontrados nos tratamentos de água convencionais, são os processos oxidativos avançados (POA's). Por intermédio de, existir muitas pesquisas em métodos de tratamentos alternativos, como, POA que demonstram serem promissores, pela efetiva eliminação de resíduos orgânicos perigosos em efluentes.

1.2 Processos oxidativos avançados (POAs)

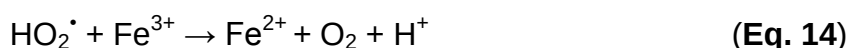
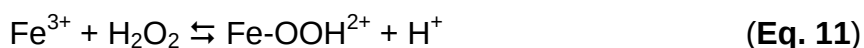
Os processos oxidativos avançados caracterizam-se por gerar *in situ* quantidades suficientes de radicais hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$), podendo oxidar a maioria dos compostos fenólicos, fármacos e outros poluentes orgânicos presentes em águas residuais (IURASCU *et al.*, 2009). De modo geral, POA é uma tecnologia emergente que engloba processos como: Fenton, foto-Fenton, eletro-Fenton, fotoeletro-Fenton, fotoeletro-catálise, entre outros (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). A oxidação eletroquímica (processos eletro-fenton e eletroquímico) podem ser classificados como processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA's), que forma desenvolvidos com base no processo Fenton (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

O processo Fenton foi descoberto aproximadamente 100 atrás (1876) onde Henry John Horstman Fenton observou que íons ferrosos na presença de peróxido de hidrogênio, oxidavam o ácido tartárico (NEYENS; BAEYENS, 2003). Tal descoberta foi tão importante, que a reação passou a ser chamada de reação de Fenton, levando o nome do pesquisador que a realizou. Considera-se que a química de Fenton começou em 1894, quando o mesmo publicou um estudo aprofundado sobre a oxidação do ácido tartárico, na presença de H_2O_2 e Fe^{2+} , e posteriormente, outro artigo utilizando os mesmo reagentes para a oxidação do álcool polihídrico (FENTON 1894). O processo Fenton, começou a ser aplicado como oxidante para a mineralização de compostos orgânicos tóxicos, no ano de 1960. A reação de Fenton para o tratamento de água residual passou a ser conhecida, por sua eficácia na remoção de muitos poluentes orgânicos da água, mineralizando (levando a compostos de CO_2 , água e sais inorgânicos) parcialmente ou completamente os contaminantes (NEYENS; BAEYENS, 2003). A eficiência do processo Fenton baseia-se na geração de um forte oxidante, o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), que ataca e oxida os compostos orgânicos persistentes dos efluentes (DOPAR; KUSIC; KOPRIVANAC, 2011; MASOMBOON; RATANATAMSKUL; LU, 2010).

Geralmente o mecanismo aceito no processo Fenton, baseia-se na transferência de elétrons entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e um catalisador metálico. Neste caso, o H_2O_2 é consumido pelos os íons Fe^{2+} , levando a formação dos radicais hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$) no processo, constituindo a clássica reação de Fenton, com pode ser observado nas Equações 8 e 9 (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).



Os íons Fe^{3+} formados podem decompor o H_2O_2 , em água e oxigênio, formando os íons Fe^{2+} e os radicais hidroxilas, dando sequência para o clássico processo de Fenton, como pode ser visualizado na Equação 10 a 12 (BIANCO; MICHELIS; VEGLIÒ, 2011). A reação é realizada sob condições ácidas (presença de íons H^+), necessárias para que ocorra a decomposição de H_2O_2 na presença do íon Fe^{2+} , o que pode ser definido como a dissociação de peróxido de hidrogênio na presença do ferro como catalizador (UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010; BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009), podendo levar a geração de outros radicais com menor poder de oxidativo, como pode ser observado nas Equações 13 a 15 (GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010).



A redução do íon Fe^{3+} para íon Fe^{2+} é mais lenta do que a conversão de Fe^{2+} para Fe^{3+} na presença de peróxido de hidrogênio. Esse fenômeno pode resultar na formação de lamas de hidróxido de ferro (III), durante a fase de neutralização, e essa coagulação também pode contribuir para a remoção dos compostos orgânicos (UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

As etapas principais nos processos Fenton são: oxidação, neutralização, floculação e sedimentação. Os reagentes de Fenton é muito efetivo em $\text{pH} = 3$, e normalmente as substâncias orgânicas são removidas em dois estagios, oxidação e coagulação. No entanto, esses processos podem torna-se mais dispendioso, quando aumentamos a concentração sal ferroso utilizado no processo, isto porque, ocorre a formação lamas que são de difícil remoção. A formação da chamada lamas pode acontecer durante o tratamento de águas residuais, através da reação de Fenton

(NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012; DE LUNA *et al.*, 2012). Geralmente, essas desvantagens, podem ser resolvidas com a utilização dos processos eletro-Fenton (EF).

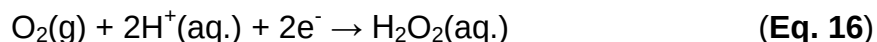
No processo eletro-Fenton, uma carga elétrica é aplicada, reduzindo a quantidade de lamas, ou seja, o íon ferro (III) pode ser reduzido a íons Fe^{2+} no cátodo. Com a redução do ferro (III) em solução a ferro (II), há uma maior geração de radicais hidroxila no meio, o que acarreta um aumento na degradação dos compostos alvos (DE LUNA *et al.*, 2012).

1.2.1 Eletro-Fenton

Os reagentes de Fenton eletro-gerados foram utilizados pela primeira vez em 1986 por Sudoh *et al.*, para o tratamento de água residual contaminada com fenol. Os íons Fe^{2+} eletro-gerados serviram como catalisador, comportando-se anódicamente na célula eletroquímica. A partir deste estudo, foram desenvolvidas inúmeras técnicas para degradação de poluentes orgânicos tóxicos e refratários em água, por meio dos processos eletro-Fenton (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009). Nas últimas décadas, a tecnologia eletroquímica, vem emergindo como uma interessante alternativa, entre os pesquisadores, para a remediação de efluentes. Isto deve-se ao fato de que podem ser tecnologias promissoras para a prevenção de problemas de poluição industriais e, por apresentar uma boa compatibilidade ambiental, pois seu principal reagente são os elétrons envolvidos na própria reação (MARÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Os principais processos eletroquímicos utilizados são eletrocoagulação, oxidação eletroquímica com diferentes ânodos, eletro-oxidação com cloro ativo, eletro-Fenton, sistemas fotoassistido (fotoeletro-Fenton e fotoeletrocatalise) (MARÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Um dos principais PEOA's utilizado é o processo eletro-Fenton, que apresenta duas configurações diferentes. Na primeira configuração, os reagentes de Fenton são adicionados à solução (reagentes externos), e o eletrodo imerso no reator é inerte, apresentando elevada atividade catalítica e, sendo utilizado como ânodo da reação. Na segunda configuração, apenas o peróxido de hidrogênio é adicionado como reagente externo e, os íons Fe^{2+} são fornecidos a partir de um eletrodo de sacrifício (de aço carbono e/ou ferro fundido) utilizado como ânodo (Equação 1) (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012).

O peróxido de hidrogênio é gerado continuamente em solução, por um dos dois eletrodos, através da redução do oxigênio em meio ácido de acordo com a Equação 16. O oxigênio utilizado para a formação do H₂O₂ é gerado no meio através da eletrolise da água. A energia elétrica utilizada é considerada como fonte de energia limpa, tendo em vista que o processo de um modo global não gera poluentes secundários (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012).



Neste processo, não há a utilização de nenhum reagente nocivo, sendo assim, considerado um método favorável ao meio ambiente no tratamento de efluentes industriais e residenciais (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012).

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo o tratamento de efluentes industriais, através da otimização do processo eletroquímico oxidativo avançado (PEOA), utilizando o eletrodo de sacrifício de aço carbono. Para tanto, será utilizado o processo eletro-Fenton, para o tratamento de solução fenol e de agentes antineoplásicos oxaliplatina, simulando efluentes industriais petroquímicos e farmacêuticos.

2.2 Objetivos específicos

Montar um eletrodo de aço carbono que possa ser empregado como eletrodo de sacrifício em tratamentos de efluentes líquidos.

Adaptar e/ou desenvolver uma metodologia de tratamento de efluentes industriais (águas residuais) com eletrodo de aço carbono como eletrodo de sacrifício, através da técnica potencioestática e pela fonte de alimentação.

Utilizar os compostos orgânicos persistentes fenol e o agente antineoplásico (oxaliplatina) como contaminantes para simular os efluentes líquidos, a serem tratados através do processo oxidativo avançado eletro-Fenton.

Verificar a eficiência da metodologia desenvolvida, através da análise de carbono orgânico total (COT), UV-Vis e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

3 Materiais e métodos

3.1 Montagem do eletrodo de aço carbono

Para a montagem do eletrodo de aço carbono (ferro comercial) utilizou-se duas unidades de um material isolante cilíndrico (tubo) de polietileno de alta densidade (PEAD) com 0,42 cm de diâmetro interno por 1,0 cm de comprimento. Empregou-se dois parafusos de aço carbono, numa medida de 3,5 cm de comprimento por 0,42 cm de diâmetro com as porcas de 0,42 cm diâmetro interno e 0,8 cm diâmetro externo por 0,4 cm de espessura. Recortou-se duas placas de aço carbono com a medida de 0,1 cm de espessura e 2,5 cm de largura por 4,0 cm de comprimento, e utilizou-se duas placas de aço carbono cortadas com as mesmas medidas, sendo acrescida uma haste com uma medida de 8,0 cm de comprimento por 2,0 cm de largura, moldado no centro das placas, vide Figura 11.

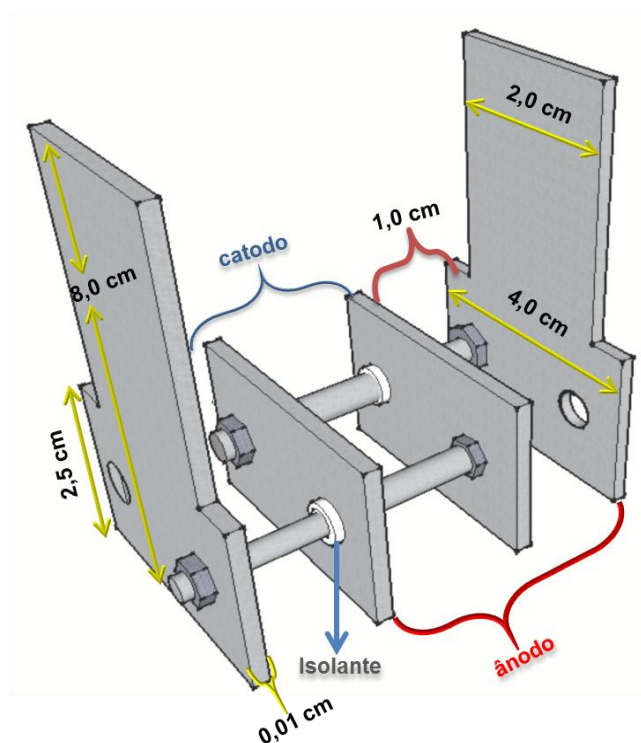


Figura 11 - Eletrodos de aço carbono (ferro industrial).

As placas foram fixadas nos parafusos com 1,0 cm entre elas, de tal forma, que duas das placas do eletrodo apresentaram, alternadamente, pólos positivos e as outras duas placas com pólos negativos. O contato com os equipamentos foram fixados nas duas placas da extremidade (Figura 11).

3.1.2 Perda de massa do eletrodo por cronoamperometria

Realizou-se, através de cronoamperometria, a medida da perda de massa do eletrodo, a fim de observar o comportamento do eletrodo de aço carbono (ferro), como eletrodo de sacrifício, e determinar a quantidade de íons Fe^{2+} liberados em solução, durante o processo de oxidação eletroquímica. Para tanto, foram adicionados 200,00 mL de água deionizada em um reator eletroquímico de 250 mL (Figura 12), utilizando o eletrodo de ferro como eletrodos de trabalho (ET) e contra eletrodo (CE), simultaneamente e, eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), como referência (ER). O sistema foi mantido em agitação constante durante todo o processo eletrolítico. Aplicou-se, através de um potenciostato Princeton Applied Research (PAR®) VERSASTAT II, potencial fixo (E) de 9,5 V durante 180 minutos. Alíquotas de 300 μL de amostra foram retiradas em diferentes tempos da eletrólise (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos) e, analisadas por UV-Vis. Ao decorrer da eletrólise monitorou-se o pH da solução, com o auxílio de um pHmetro, como apresentado na Figura 12.

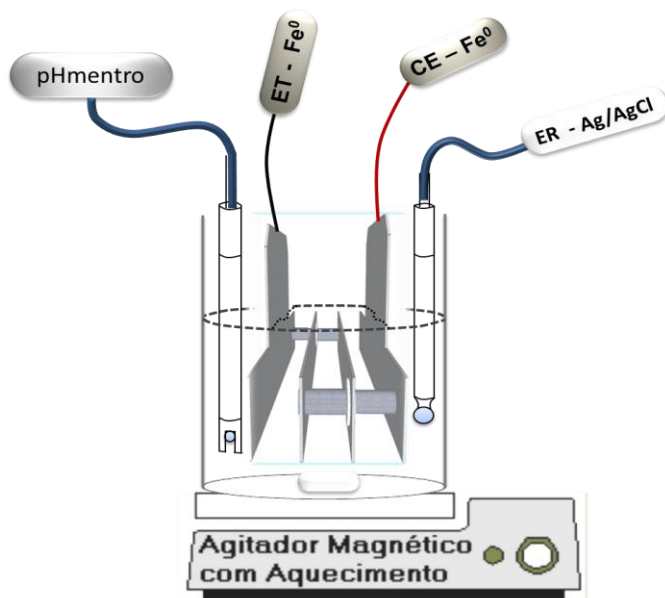


Figura 12 - Reator eletroquímico do processo de eletrólise com potenciostato.

A perda de massa do eletrodo de ferro para a solução, foi quantificada através da pesagem do eletrodo em uma balança analítica (SHIMADZU® AY 220). As massas inicial e final foram aferidas, antes e após o processo de eletrólise.

3.1.3 Perda de massa do eletrodo utilizando a fonte de alimentação

A quantificação de íons Fe^{2+} em solução foi realizada para conhecer o novo eletrodo a ser testado nos futuros efluentes industriais. Nesta etapa utilizou-se uma fonte de alimentação (ISNTRUTHERM[®], MOD: FA 3030) para aplicação do mesmo potencial aplicado quando utilizado o potenciostato (vide sessão 3.1.2). Ao reator eletroquímico (Figura 13) foram adicionando 200,00 mL de água deionizada, sob agitação constante. O eletrodo de ferro desempenhou papel de eletrodo de trabalho e contra. Foram aplicados 9,5 V durante 260 minutos de eletrólise e o pH foi monitorado durante o processo eletrolítico. Foram coletados 300 μL de amostra, em diferentes tempos de eletrólise (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 260 minutos) para a realização das análises de UV-Vis. Quantificou-se a perda de massa do eletrodo como foi descrito na 3.1.2.

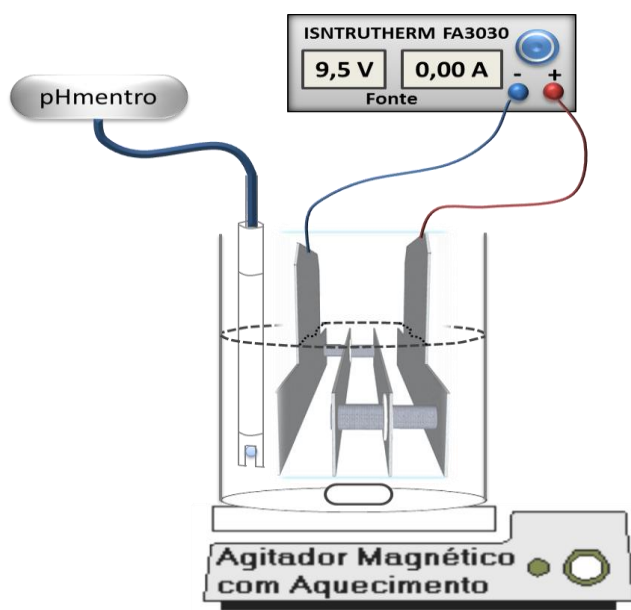


Figura 13 - Reator eletroquímico do processo de eletrólise com a fonte de alimentação.

3.1.4 Quantificação de íons Fe^{2+} em solução

Com o propósito de, quantificar o quanto de íons Fe^{2+} dissolvidos em solução, preparou-se 50 mL de uma solução de 1,10-fenantrolina 99,5 % (Vetec[®]) na concentração de $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, acrescida de quatro gotas de ácido clorídrico (HCl) 37 % (Vetec[®]) concentrado. A solução foi solubilizada em banho ultrassom (Limp Sonic[®]).

A solução tampão foi preparada através da mistura de acetato de sódio trihidratado 99 % (Vetec[®]) na concentração de 0,50 mol L⁻¹ e 1,00 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 95-99 % (Vetec[®]) concentrado, em um balão volumétrico de 100 mL.

A concentração de Fe²⁺ gerado em solução foi determinada através da complexação destes íons com 1,10-fenantrolina, em presença de um tampão. A 1,10-fenantrolina absorve em 510 nm e, tendo em vista que o Fe²⁺ encontra-se complexado com ela, é possível sua quantificação por Uv-Vis.

12 tubos Falcon[®] limpos e secos foram identificados, de branco e t₀-t₁₀, no qual foram adicionadas as amostras coletadas. No tubo Falcon[®] identificado como branco adicionou 5,00 mL da solução de 1,10-fenantrolina e 2,50 mL da solução tampão. Nos demais tubos, adicionou-se 3 mL de 1,10-fenantrolina e 1,50 mL da solução tampão às amostras coletadas, durante a eletrólise (300 µL de amostra). Posteriormente, estas alíquotas foram analisadas por UV-Vis, através de um espectrofotômetro (HITHEC[®] U3000), no intervalo de comprimento de onda de 350-650 nm, velocidade de 120 scan/s e janela de absorbância de -0,01 a 1,0.

Para determinar a concentração de íon Fe²⁺ dissolvido em solução, montou-se uma curva analítica de calibração no UV-Vis com 6 pontos, utilizando-se a solução de sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) P.A. 99% (Vetec[®]), nas concentrações de 0,05; 1,75; 33; 65; 100 e 200 mg L⁻¹ em relação a massa do ferro. Pipetou-se 0,30 mL de cada ponto da curva, e adicionou-se na solução de 1,10-fenantrolina tamponada com acetato de sódio trihidratado, que absorve em 510 nm.

3.2 Aplicação do eletrodo de ferro no processo oxidativo avançado POA

3.2.1 Preparo da solução e degradação do fenol

Com a finalidade de simular o tratamento de efluente contendo fenol utilizando o eletrodo de ferro, foram preparados 2,0 L de solução de fenol 99% (Dinâmica[®]), na concentração de 500 mg L⁻¹. Em seguida, foram utilizados 200,00 mL de amostra de fenol para degradação, em um reator eletroquímico (Figura 12 e Figura 13). Aplicou-se os potenciais (*E*) fixos pelo potenciostato e pela fonte de alimentação (sessão 3.1.2 e 3.1.3) nos valores de 0,0; 2,5; 6,0 e 9,5 V. Esses potenciais foram aplicados no processo eletrolítico com e sem a adição de

peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Vetec®). Quando na presença de H_2O_2 , 5,00 mL são adicionados, lentamente, por cerca de 80 minutos, com fluxo de $2,98 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Coletou-se 2,0 mL de alíquotas da amostra de fenol em tubos Falcon® de 15 mL, para os diferentes intervalos de tempo da análise. As amostras coletadas foram diluídas 5 vezes, para posterior análise de quantificação.

O tempo de análise dos processos de eletrólise, utilizando a fonte de alimentação e o potenciostato foi de 260 minutos (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 260 minutos). O pH de cada amostra foi monitorado, por um pHmetro mPA210, calibrado com soluções tampão de pH = 7,00 e 4,00.

A perda de massa do eletrodo de aço carbono foi determinada em uma balança analítica da SHIMADZU® (AY 220), através da diferença obtida entre a massa inicial (antes do processo de eletrólise) e final (após processo de eletrólise) do eletrodo de ferro. A massa final foi determinada após secagem do eletrodo de ferro em temperatura ambiente.

3.2.2 Preparo da solução e degradação do agente antineoplásico oxaliplatina

Para simulação do tratamento de efluente da indústria farmacêutica, utilizou-se uma solução de medicamento comercial, contendo oxaliplatina e lactose (da DOSAPLATIN® proporção de 100 mg de Oxaliplatina para 900 mg de Lactose (10:90 %)). Preparou-se 2,0 L, de solução do agente antineoplásico, na concentração de 50 mg L^{-1} de oxaliplatina (concentração do medicamento comercial de 500 mg L^{-1}). Transferiu-se 200 mL dessa solução contendo oxaliplatina para o reator eletroquímico de 250 mL (Figura 12 e Figura 13). Os processos eletrolíticos foram realizados sem e com adição peróxido de hidrogênio (30 % (Vetec®)). Quando houve presença de peróxido, adicionou-se 5 mL, continuamente, durante 80 minutos, com fluxo de $2,98 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. O pH foi monitorado durante o processo eletrolítico (pHmetro mPA210).

Para os processos de eletrólise, utilizou-se uma fonte de alimentação (ISNTRUTHERM® (FA 3030)) e um potenciostato (PAR®) (técnica de cronoamperometria). Para ambos os processos, aplicou-se um potencial (E) fixo de 9,5 V. Coletou-se 2,0 mL de amostra em tubos Falcon® de 15 mL, para os diferentes intervalos de tempos de análise. As amostras coletadas foram diluídas 5 vezes, para posterior análise de quantificação. O tempo de degradação do processo eletrolítico

utilizando a fonte de alimentação foi de 260 (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 260 minutos) e com o potenciostato de 180 (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos) minutos.

A perda de massa do eletrodo de aço carbono foi determinada em uma balança analítica da SHIMADZU® (AY 220), como foi descrito no último parágrafo da sessão 3.2.1.

3.3 Análise de quantificação do fenol e agente antineoplásico oxaliplatina.

3.3.1 Quantificação do fenol no COT e CLAE

A fim de determinar a mineralização do fenol, utilizou-se um analisador de carbono orgânico total (COT) da SHIMADZU® TOC – V (MODELO SSM – 5000), com volume de injeção utilizado pelo equipamento de 50 µL da amostra.

Para a quantificação da concentração de fenol e dos subprodutos formados durante o processo de eletrólise, montou-se uma curva analítica de calibração, com 12 pontos. Foram preparados 25,00 mL de solução estoque com padrões analíticos de fenol, catecol, resorcinol e hidroquinona, nas proporções de 1:1:1:1 m/m, e concentração de 500 mg L⁻¹ (todos padrões foram adicionados no mesmo balão volumétrico de 25 mL). Os demais pontos da curva foram obtidos através da diluição da solução estoque em balões volumétricos de 10 mL, nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,0; 7,0; 15,0; 30,0; 50,0; 75,0; 100,0; 150,0 e 200 mg L⁻¹. As soluções da curva e todas as amostras passaram por um filtro de seringa da ALLCROM®, com membrana de Nylon de 0,22 µm de porosidade, sendo filtrados, diretamente nos tubos vaio da THERMO SCIENTIFIC® com volume de 1,8 mL, devidamente identificados.

As soluções da curva de calibração e as amostras de fenol foram quantificadas, por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), em um equipamento THERMO SCIENTIFIC®, acoplado a um detector combinado com UV-Vis (Surveyor PDA/UV-Vis plus Detector), bomba (Surveyor LC Pump) e um mostrador (Surveyor AS). No detector combinado com UV-Vis (Surveyor PDA/UV-Vis plus Detector), utilizou-se um tempo de varredura de 20 minutos para obtenção do cromatograma, e a análise de UV-Vis foi monitorada entre 200 – 600 nm, com três canais selecionados 245; 276 e 290 nm. Na bomba (Surveyor LC Pump) regulou-se um fluxo de 0,8 mL/min., com os solventes na proporção de 20 % de

acetonitrila (grau HPLC (Vetec[®])), para 80 % de água deionizada/2% de ácido acético (grau HPLC (Vetec[®])) (20:80 %). Para o mostrador (Surveyor AS) do mesmo equipamento, utilizou-se o volume de injeção que foi de 20 µL da amostra para análise. E utilizou-se uma coluna C18 da ZORBAX Eclipse[®] (XDB-C18, 4,6x250 mm, 5 µm).

3.3.2 Quantificação do agente antineoplásico oxaliplatina no COT e CLAE

Com o intuito de determinar a concentração de carbono orgânico total (COT) da oxaliplatina, utilizou-se o mesmo procedimento descrito no primeiro parágrafo da sessão 3.3.1.

Na determinação da concentração da oxaliplatina durante o processo de eletrólise, montou-se uma curva analítica de calibração, com 11 pontos. Preparou-se 25 mL de solução estoque com os padrões analíticos oxaliplatina e lactose, nas proporções de 100:900 mg (oxaliplatina:lactose m/m), na concentração de 500,00 mg L⁻¹ em relação ao medicamento comercial. Todos padrões foram adicionados no mesmo balão volumétrico de 25 mL. Os demais pontos da curva foram obtidos através da diluição da solução estoque em balões volumétricos de 10 mL, nas concentrações de oxaliplatina de 0,064; 0,25; 0,5; 1; 2; 4; 8; 32; 100; e 200 mg L⁻¹. As soluções da curva e todas as amostras passaram por um filtro de seringa da ALLCROM[®], com membrana de Nylon de 0,22 µm de porosidade, sendo filtrados, diretamente nos tubos vaio da THERMO SCIENTIFIC[®] com volume de 1,8 mL.

As soluções da curva de calibração e as amostras de oxaliplatina foram quantificadas, pela técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), em um equipamento THERMO SCIENTIFIC[®], acoplado a um detector combinado com UV-Vis (Surveyor PDA/UV-Vis plus Detector), bomba (Surveyor LC Pump) e um mostrador (Surveyor AS). No detector combinado com UV-Vis (Surveyor PDA/UV-Vis plus Detector) utilizou-se um tempo de varredura de 10 minutos para obtenção do cromatograma, e a análise de UV-Vis foi monitorada entre 200 – 600 nm, com dois comprimentos de onda selecionados (255 e 280 nm). Na bomba (Surveyor LC Pump) regulou-se o fluxo dos solventes em 0,65 mL/min., de metanol (grau HPLC (Vetec[®]))/água deionizada (20:80%, v/v). Utilizou-se volume de injeção igual a 20 µL de amostra e uma coluna C18 da ZORBAX Eclipse[®] (XDB-C18, 4,6x250 mm, 5 µm).

4 Resultados e discussão

4.1 Perda de massa do eletrodo de ferro por cronoamperometria

Para confirmar a oxidação do metal utilizado como eletrodo de sacrifício, ou seja, para confirmar a passagem do Fe(s) para Fe^{2+} , realizaram-se cronoamperometrias. Nestes processo eletrolítico, obtém-se um gráfico de densidade de corrente em função do tempo, onde quanto maior a densidade de corrente, maior a quantidade ions Fe^{2+} em solução.

Observando-se que na Figura 14 o eletrodo de ferro (Fe(s)), sofre oxidação durante a imposição de potencial de 9,5 V, levando a formação do íon Fe^{+2} em meio aquoso. Nesta etapa a solução de trabalho adquire coloração marrom, evidenciando a oxidação do Fe(s) . O perfil basicamente linear no aumento de corrente em função do tempo da eletrólise (Figura 14), indica que o eletrodo esteja sendo continuamente consumido com o passar do tempo de experimento. Esse comportamento pode ser explicado, porque durante o processo faradaico, há uma perda de massa do eletrodo devido a sua eletro-oxidação (Equação 1), onde acontece dissolução anódica do eletrodo de ferro, aumentando a concentração de íons ferrosos (Fe^{2+}) em solução. Este processo é confirmado pelo aumento na densidade de corrente.

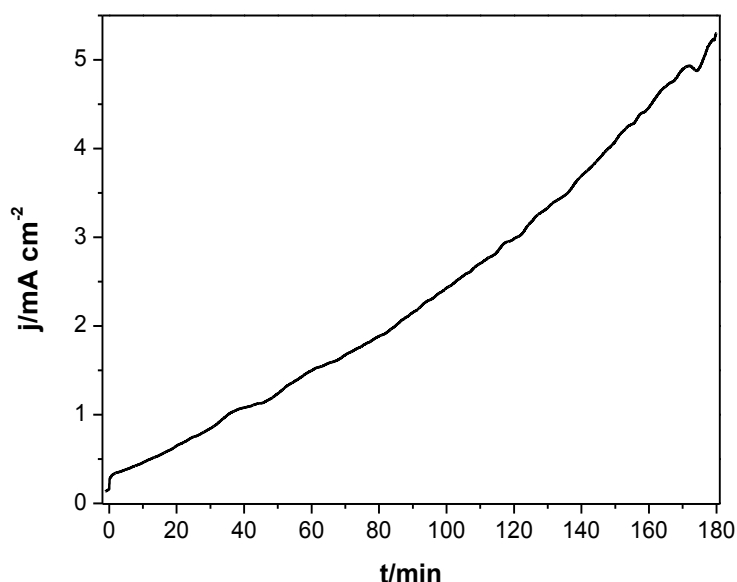


Figura 14 – Densidade de corrente vs. tempo de eletrólise do eletrodo de ferro em meio aquoso.

De acordo com a Figura 14, observou-se que o aumento na densidade de corrente está relacionado com o aumento na concentração de íons Fe^{2+} em solução. Além da formação de Fe^{2+} , há também a formação de Fe^{3+} no meio, que por sua vez, pode ser reduzido a íons Fe^{2+} no catodo (Equações 7 e 11).

Durante o processo eletroquímico, pode também se fazer presente o fenômeno de passivação, que é o processo de inibição de oxidação do eletrodo de ferro, que ocorre como consequência de mudanças na superfície dos metais, que podem ser induzidos eletroquimicamente (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005). Quando o eletrodo é imerso em um meio neutro (água deionizada) e aplica-se um potencial na direção anódica (potencial positivo), o perfil da curva corrente-potencial apresenta um comportamento linearmente crescente, devido a dissolução anódica do ferro (oxidação de Fe a Fe^{2+}). A corrente aumenta progressivamente com potencial ou pelo tempo que ele é aplicado (como pode ser observado na Figura 14) (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

Com a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) observou-se que a densidade de corrente da solução, também apresenta uma variação crescente em função do tempo de eletrólise ($j = 2,60 \text{ mA cm}^{-2}$). A Figura 15, apresenta o gráfico de densidade de corrente em função do tempo de eletrólise do eletrodo de ferro na presença de H_2O_2 em meio aquoso e potencial constante de $E = 9,5 \text{ V}$.

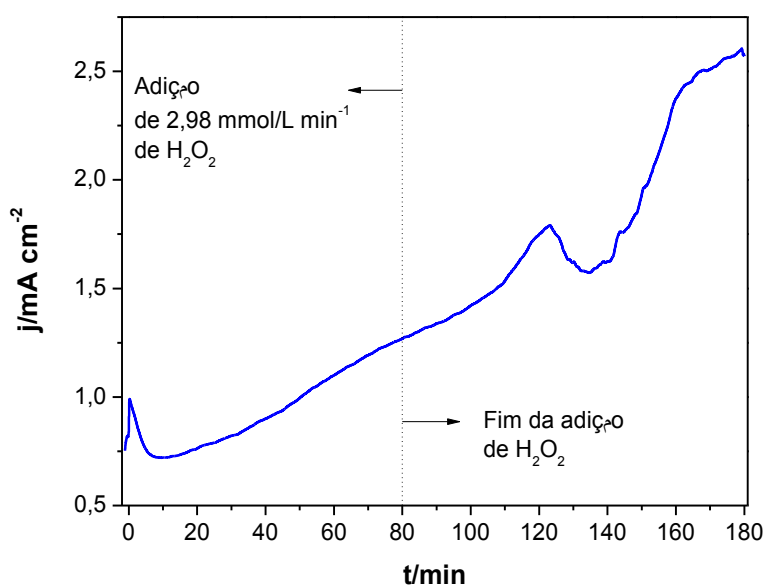


Figura 15 - Densidade de corrente vs. tempo de eletrólise do eletrodo de ferro com $238,74 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 em meio aquoso.

O aumento na densidade de corrente (Figura 15), esta relacionado com a dissolução anódica que leva a geração de Fe^{2+} (Equação 1), através da oxidação eletroquímica do eletrodo apresentando uma linearidade crescente na densidade de corrente no intervalo de tempo entre 5 – 120 minutos.

No intervalo de tempo entre 120 - 135 minutos (Figura 15) observou-se um pico de densidade de corrente da dissolução do metal que começa a diminuir, já que os íons ferrosos gerados durante a dissolução anódica estão sendo consumidos por estarém interagindo com H_2O_2 e OH^- , para formar o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) e hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$) (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005). É possível também que nesse intervalo todo o peróxido de hidrogênio possa ter sido consumido pelos íons ferrosos gerados e/ou pode ter ocorrido o ataque do radical $\text{HO}^\bullet$ ao H_2O_2 , gerando radicais com menor poder de oxidação (Equações 8 – 13), tendo em vista que o radical hidroxila é um oxidante não seletivo (SIRÉS et al., 2007). O pH do meio ($\text{pH}_i = 5,66$; $\text{pH}_f = 9,02$) e o excesso de íons Fe^{2+} contribuem para a formação de íons intermediários (FeO^{2+} , $\text{HO}_2^\bullet$, HO_2^- , $\text{HO}_2^\bullet$ e O_2) (SIRÉS et al., 2007).

Como foi aplicado um potencial alto ($E = 9,5 \text{ V}$), a variação crescente na densidade de corrente (Figura 15) no intervalo de 140 – 180 minutos, é decorrente da oxidação da água, levando a ocorrência de desprendimento de oxigênio (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005), e da decomposição de eletrólito.

A Tabela 4 apresenta os valores de carga ($q/\text{C cm}^{-2}$), variação de massas (Δm) do eletrodo de ferro e o pH inicial (pH_i) e final (pH_f), para cada processo de eletrólise em meio aquoso.

Tabela 4-Valores de carga (q) e variação de massa (Δm) do eletrodo de ferro (Fe).

Processos	E/V	$q/\text{C cm}^{-2}$	$\Delta m/\text{g}$	pH_i	pH_f
Dissolução de Fe em meio aquoso.	9,5	25,6789	0,2783	7,13	7,74
Dissolução de Fe + H_2O_2 em meio aquoso.		15,4091	0,1921	5,66	9,02

A variação da massa do eletrodo foi obtida experimentalmente através da diferença entre massa inicial do eletrodo seco (medida antes do início da eletrólise) e a massa final do eletrodo seco (medida após eletrólise). A carga ($q/\text{C cm}^{-2}$) é obtida através de integração dos valores de densidade de corrente ($j/\text{mA cm}^{-2}$) (Figura 14 e Figura 15) em função do tempo (t/min) de eletrólise (ATKINS; JONES,

2006 Pode-se observar que durante o primeiro processo (dissolução de ferro em meio aquoso (Tabela 4)) o eletrodo apresenta $q = 25,6789 \text{ C cm}^{-2}$ e uma perda de massa de 0,2783 g. Quando é adicionado H_2O_2 (dissolução de $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}_2$ em meio aquoso (Tabela 4)), observa-se uma diminuição de valores de carga e de variação de perda de massa, $q = 15,4091 \text{ C cm}^{-2}$ e 0,1921 g respectivamente, inferiores aos valores obtidos na oxidação do ferro na ausência de peróxido de hidrogênio.

No que diz respeito, a ocorrência na transferência de carga no processo de eletrólise, no qual, o eletrodo está perdendo massa para o eletrólito é cognominado como um processo faradaico. Uma vez que há ocorrência de uma passagem de corrente elétrica do eletrodo (condutor metálico) para o eletrólito (condutor eletrolítico) acompanhado pela reação eletroquímica (observado na Equação 1), é possível determinar o valor de carga do processo eletrolítico. Através da carga (q) pode-se estimar a variação de massa (Δm) teórica na dissolução do eletrodo no processo de eletrólise utilizando a Equação 17 de Faraday (ATKINS; JONES, 2006).

$$q = n \eta F \quad (\text{Eq. 17})$$

onde q é a carga (C cm^{-2}), n é o números de mols, η é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica ($\eta = 2$) e F é a constante de Faraday ($F = 96.485,34 \text{ C mol}^{-1}$).

Os valores estimados da perda de massa são apresentados na Tabela 5, pode-se observar que o valor estimado de perda de massa é menor do que o valor obtido experimentalmente, provavelmente tenha ocorrido adsorção química e/ou física do oxido de ferro na superfície do eletrodo, fazendo com que ocorra essa diferença na perda de massa calculada.

Tabela 5-Valores da variação de massa (Δm) do eletrodo de Fe, obtido pela equação de Faraday

Processos	E/V	$\Delta m/g$
Degradação de Fe em meio aquoso.	9,5	0,1784
Degradação de Fe + H_2O_2 em meio aquoso.		0,1070

Geralmente estima-se a perda de massa (Δm) do eletrodo de ferro, para possibilitar a determinação do tempo total de utilizações do eletrodo nos processos de eletrólises.

4.1.1 Consumo de energia do processo de eletrólise do ferro

O consumo de energia (CE) durante o processo foi calculado através da Equação 18, que correlaciona os parâmetros dos valores de energia elétrica com o objetivo de avaliar a viabilidade do processo eletro-Fenton (EF) e métodos correlacionados em comparação a outras tecnologias eletroquímicas, quando operado sob corrente (I) constante.

$$CE(kWh L^{-1}) = \frac{E_{cel} \cdot I \cdot t}{V_s} \quad (\text{Eq. 18})$$

em que E_{cel} é o potencial e/ou tensão média da célula (V) ($E = 2,5; 6,0$ e $9,5$ V), t é o tempo da eletrólise (h) ($t = 3,0$ e $4,33$ h), I é a corrente do processo (A), e V_s é o volume da solução (L) em estudo ($V = 0,200$ L) (BRILAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

Analisando os resultados de consumo de energia (CE), em função do tempo obtido da utilização da Equação 18 está apresentado na Figura 16, podemos observar uma variação exponencial no consumo de energia (CE), em função do tempo da eletrólise, apresentando maior consumo de energia para (I) dissolução eletroquímica do eletrodo em meio aquoso ($CE = 5,0611 \times 10^{-6}$ kWh L^{-1}), do que quando comparado ao (II) na presença de H_2O_2 em meio aquoso ($CE = 2,4641 \times 10^{-6}$ kWh L^{-1}). Essa variação ocorre de acordo com o aumento na densidade de corrente, tendo em vista que o consumo de energia está correlacionado com a corrente (I), quando constante (Equação 18).

Pode-se observar que o consumo de energia (CE) aumentou com o tempo de eletrólise para os dois processos. Onde o primeiro processo de dissolução do eletrodo foi em meio aquoso sem H_2O_2 ((I) Figura 16) e apresentou um maior consumo de energia (CE), em comparação com o processo de degradação na presença de peróxido de hidrogênio ((II) Figura 16).

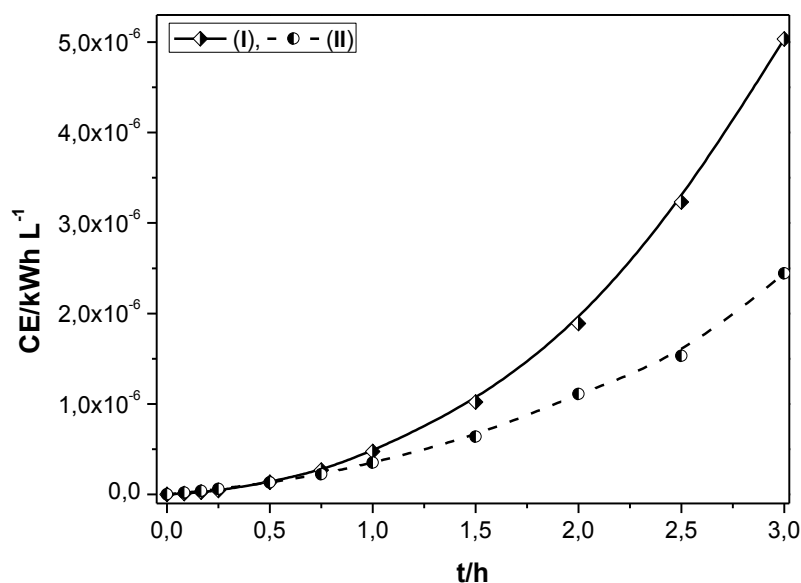


Figura 16 - Consumo de energia para o processo de dissolução (I) do eletrodo de ferro em meio aquoso e (II) do H_2O_2 com o eletrodo em meio aquoso.

A diferença no consumo de energia (CE) entre os dois processos, pode estar relacionada ao maior consumo de carga específica, levando a uma maior taxa de oxidação do eletrodo de ferro (processo (I) Figura 16) aumentando a densidade de corrente, por estar sendo consumida uma menor quantidade de íons Fe^{2+} , consequentemente há mais íons ferro (II) dissolvido em solução (Equação 1).

4.1.2 Quantificação de íons Fe^{2+} em solução

A quantificação de íon Fe^{2+} ocorreu na presença de solução de 1,10-fenantrolina que complexa com os íons ferro (II) em solução. A variação na coloração de laranja para vermelho indica que a 1,10-fenantrolina está complexada com íon Fe^{2+} . Através de um espectrofotômetro é possível determinar a concentração de Fe^{2+} em solução (ALEKIC et al., 2010).

Ao adicionar o íon Fe^{2+} em meio de 1,10-fenantrolina, observou-se que a solução ficou levemente vermelha, revelando a oxidação do eletrodo para Fe^{2+} . A quantificação e confirmação da quantidade de íon Fe^{2+} foi formado em solução ocorreu através da análise de UV-Vis. O complexo vermelho da 1,10-fenantrolina com íon Fe^{2+} absorve na região de 510 nm dos espectros eletromagnéticos (ALEKIC et al., 2010).

A Figura 17 apresenta o espectro de absorbância em função do tempo e do comprimento de onda (λ) para os diferentes tempos de eletro-degradação do eletrodo de aço carbono. Observou-se que a variação na absorbância aumenta em função do tempo de eletrólise, demonstrando uma relação direta entre a oxidação do eletrodo de ferro (formação dos íons Fe^{2+}) e a variação crescente na absorbância.

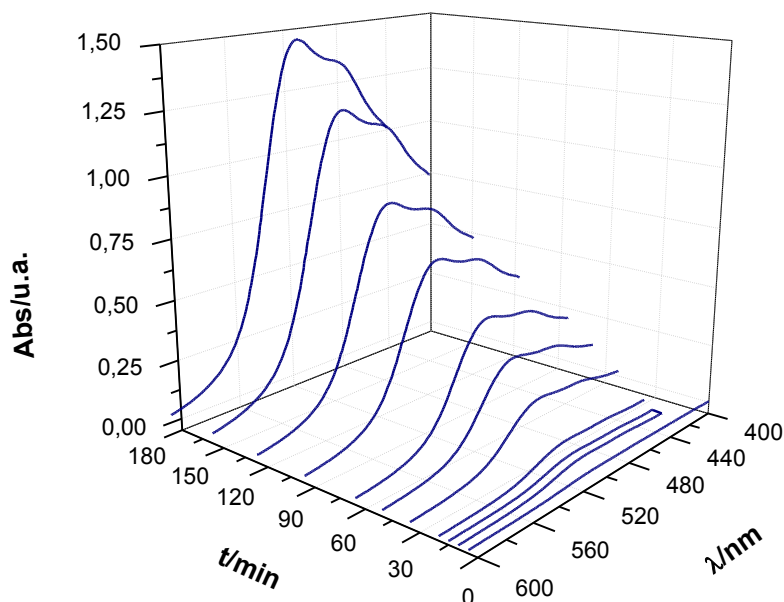


Figura 17 - Espectroscopia de UV-Vis de íons Fe^{2+} , Abs vs. tempo (t) de eletrólise vs. comprimento de onda (λ).

As concentrações de íons Fe^{2+} em solução dos processos foram determinadas, através de uma curva de calibração (Abs vs. $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{padrão}}$) obtida com padrão analítico. Obteve-se uma regressão linear com $R^2 = 0,99817$, em que R^2 é o coeficiente de correlação linear entre a concentração e a absorbância dos padrões analíticos.

Na Figura 18 pode ser observado um gráfico da concentração de íons Fe^{2+} em função do tempo. Observou-se que o aumento na concentração do íon Fe^{2+} tem uma relação direta com o tempo de eletro-oxidação.

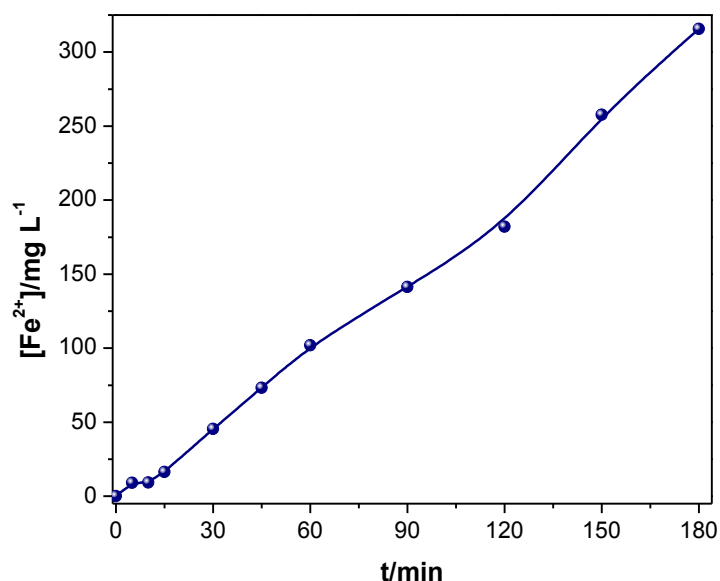


Figura 18 - Gráfico de concentração de Fe^{2+} vs. tempo de dissolução do eletrodo em meio aquoso sob $E = 9,5 \text{ V}$.

As análises por cronoamperometria apresentaram gráficos linearmente crescentes, evidenciando a boa oxidação do eletrodo de ferro (Fe(s)) para os íons ferros $\text{Fe}^{2+}(\text{aq.})$, corroborando com os dados obtidos na Figura 14.

4.2 Perda de massa do eletrodo utilizando a fonte de alimentação

A dissolução eletrolítica, aplicando potencial fixo ($E = 9,5 \text{ V}$) no eletrodo de ferro, em meio aquoso (água deionizada), utilizando a fonte de alimentação, não mostrou variação de corrente durante a eletrólise. Provavelmente a variação de corrente no processo foi tão pequena, que ficou abaixo do limite de detecção (LD) da fonte de alimentação ($\text{LD} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ A}$). Além disso, oscilação na rede de energia elétrica no qual o equipamento está conectado, pode interferir negativamente ou positivamente para o processo eletrolítico.

Apesar de não serem observadas variações de corrente na fonte de alimentação durante a eletrólise, sabe-se que houve a oxidação do eletrodo e a liberação de íons Fe^{2+} no meio, devido a perda de massa detectada e a formação de precipitado ($\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$) evidenciado pela coloração marrom, como pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6-Quantidade de carga (q) e perda de massa do eletrodo de ferro (Fe).

Processos	E/V	q/C cm ⁻²	Pm/g	pH _i	pH _f
Dissolução de Fe em meio aquoso.	9,5	2,9225	0,0381	7,05	7,24

Por fim, na Tabela 6, pode-se observar os valores de carga ($q = 2,9225 \text{ C cm}^{-2}$) e perda de massa do eletrodo de ferro, obtido no fim do processo e os respectivos pH inicial e final. Nesse processo, obteve-se 38,05 mg de perda de massa do eletrodo, o pH levemente básico em meio aquoso corroborou para formação de hidróxido de ferro.

Por meio da perda de massa do eletrodo pode-se determinar a variação de corrente (I), que também é correspondente a um equivalente de elétrons conhecida pela lei de Faraday. O equivalente de elétrons flui através de uma interface, um equivalente-grama da espécie envolvida no processo eletrolítico (eletrodo de ferro) que deverá ser oxidado ou reduzido (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005). Dessa forma, é possível determinar a corrente da eletrólise, através de variação da massa (Δm) (Tabela 6) do material envolvido em cada um dos processos eletrolíticos utilizando a Equação 19, onde: I é a corrente, t é o tempo ($t = 260 \text{ min}$) e E_q é o equivalente-grama da espécie ($E_q = \text{mol}/\eta$, sendo η o número de elétrons envolvido na reação eletroquímica ($\eta = 2$)) (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

$$m = \frac{E_q \cdot I \cdot t}{F} \Rightarrow I = \frac{F \cdot m}{E_q \cdot t} \quad (\text{Eq. 19})$$

Por meio da variação de massa do eletrodo de aço carbono e utilizando a Equação 19, pode-se estimar a variação final de corrente para o processo de eletrólise na fonte de alimentação ($j = 0,35118 \text{ C cm}^{-2}$). Entretanto, comparando-se a densidade de corrente final (180 minutos de eletrólise) obtida no processo de eletrolise utilizando o potenciostato (Figura 14) e o a densidade final de corrente obtida no processo de eletrolise utilizando a fonte, nota-se que a utilização da fonte de alimentação resultou em uma menor densidade de corrente. Durante esse período, pode ter ocorrido a passivação do eletrodo e/ou baixa oxidação, gerando menor quantidades de íon Fe^{2+} dissolvido em solução, comparando-se com o processo realizado utilizando-se um potenciostato.

Também foi possível estimar a perda de massa teórica do eletrodo em função da carga ($q = 2,9225 \text{ C cm}^{-2}$). O valor estimado correspondeu a 0,0203 g de perda de massa, apresentando valor menor do que a massa obtida experimentalmente (Tabela 6). Essa diferença pode estar relacionada a uma inibição do meio com a superfície do eletrodo por adsorção ou pela formação de uma fina película inibidora na superfície do eletrodo, já que o pH é levemente básico.

4.2.1 Consumo de energia do processo de eletrólise do ferro

O consumo de energia (CE) durante o processo eletrolítico foi calculado através da Equação 18, com o objetivo de avaliar a viabilidade do processo eletro-Fenton (EF) realizado através de uma fonte de alimentação.

O processo eletrolítico, utilizando uma fonte de alimentação, apresentou consumo final de energia ($CE = 0,0017335 \text{ kWh L}^{-1}$), para um tempo de 4,33 horas de eletrólise. O consumo final de energia foi elevado consumo, com baixa oxidação do eletrodo de ferro neste processo.

4.2.2 Quantificação de íon Fe^{2+} em solução

A quantificação do íon Fe^{2+} formado em solução deu-se através da análise de UV-Vis, como pode ser observado na Figura 19, que apresenta a absorbância em função do tempo de eletrólise e do comprimento de onda (λ). Observa-se que ocorre uma variação crescente da absorbância com a oxidação anódica do eletrodo de ferro a íons Fe^{2+} sob um potencial fixo de 9,5 V aplicado pela fonte de alimentação. Pode-se notar que ocorreu a oxidação do eletrodo, ou seja, o eletrodo de ferro (Fe(s)) oxidou-se há íons Fe^{2+} , corroborando para com a variação crescente no espectro de UV-Vis (Figura 19). No entanto, observou-se que a absorbância manteve-se praticamente a mesma, em um determinado intervalo de tempo (60 – 120 minutos). Provavelmente tenha ocorrido uma passivação na superfície do eletrodo e/ou baixa dissolução eletroquímica do eletrodo de ferro, apresentando baixa oxidação há íons Fe^{2+} , fazendo com a concentração de íon ferroso permanecem-se quase constante no intervalo de tempo entre 60 – 120 minutos de eletrólise. Posteriormente ocorreu um aumento na absorbância por está ocorrendo a

dissolução anódica do eletrodo, levando a maior geração de íons Fe^{2+} em solução, ao decorrer do tempo de eletro-oxidação do eletrodo (Figura 19).

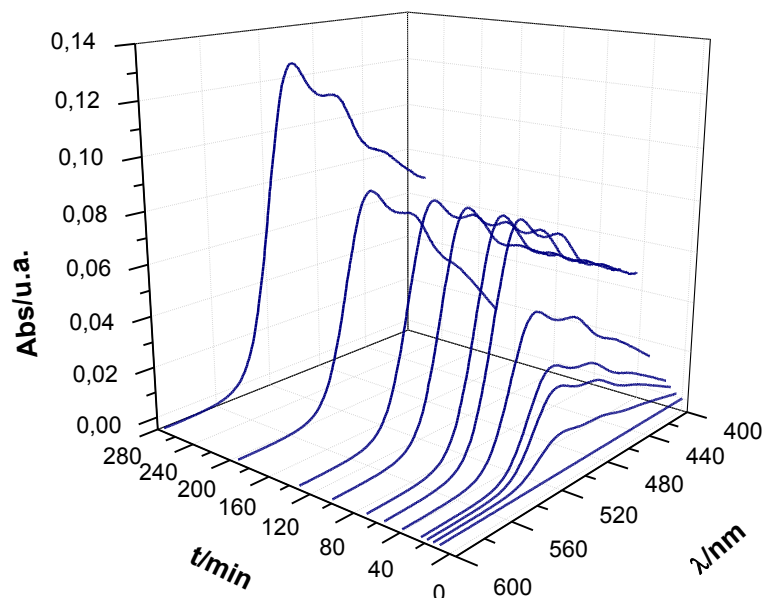


Figura 19 - Espectroscopia de UV-Vis de Fe^{2+} , Abs vs. tempo de eletrólise (t) vs. comprimento de ondas (λ).

A concentração de íons Fe^{2+} em solução revela uma proporcionalidade crescente com a absorbância em função do tempo de eletrólise sob um potencial fixo de $E = 9,5$ V. Essa proporcionalidade crescente da concentração de íons Fe^{2+} em função do tempo de eletrólise pode ser observada na Figura 20.

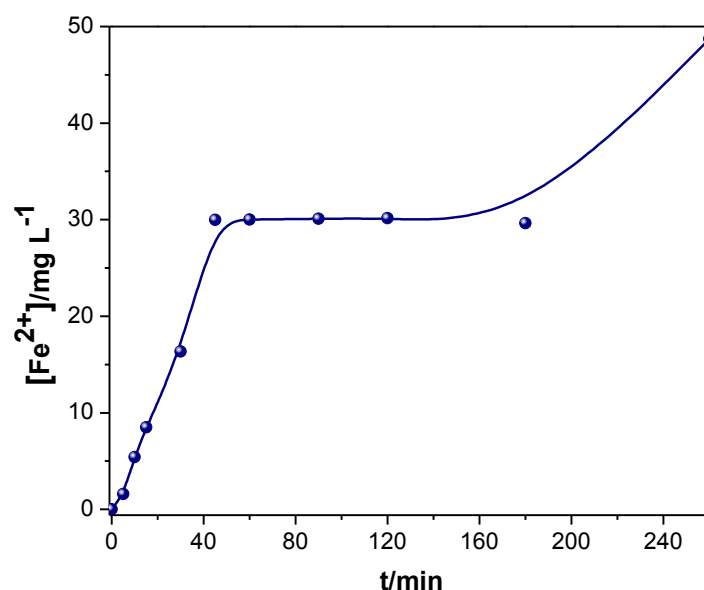


Figura 20 - Gráfico de concentração de íons Fe^{2+} vs. tempo de eletrólise.

Após um período da dissolução eletroquímica do eletrodo de ferro, a variação na concentração de íons Fe^{2+} permanece quase constante no intervalo de tempo entre 40-180 minutos, quando comparado aos tempos iniciais (intervalo de tempo entre 0 – 40 minutos) da eletrólise (Figura 20). Posteriormente ocorre o aumento na concentração de íon Fe^{2+} no tempo final da eletrólise. Este comportamento da curva de concentração de ferro (II) pode estar correlacionado à formação do precipitado de hidróxido de ferro II em solução, diminuindo a concentração de íons ferrosos livres no meio. Contudo, os valores obtidos no gráfico de concentração de íons Fe^{2+} em função do tempo de eletrólise (Figura 20) comprova que ocorreu a oxidação do eletrodo de ferro (Fe(s)) gerando os íons Fe^{2+} dissolvido em solução.

4.3 Fonte de alimentação versus potenciostato

Observou-se que nos dois equipamentos empregados (potenciostato e fonte de alimentação) ocorreu a oxidação do eletrodo de ferro (Figura 18 e Figura 20).

A eletro-oxidação através da fonte de alimentação apresenta baixa concentração de íons ferrosos em solução no tempo de 180 e 260 minutos, e também um elevado consumo de energia. Mas essa concentração é crescente com o aumento do tempo de eletrólise, que pode colaborar com aumento da quantidade de energia consumida, ou seja, quanto maior o tempo de eletrólise, maior a

concentração de íons Fe^{2+} em solução o que consecutivamente, leva à um aumento no consumo de energia do processo.

As diferenças dos resultados obtidos entre a fonte de alimentação e o potenciostato estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7-Valores obtidos no final do processo de eletrólise em meio aquoso, da fonte e por cronoamperometria no potenciostato

Equipamentos	E/V	$[\text{Fe}^{2+}]/\text{mg L}^{-1}$	$j/\text{mA cm}^{-2}$	$q/\text{C cm}^{-2}$	$\text{CE}/\text{kWh L}^{-1}$
Fonte de alimentação.	9,5	48,6961	0,3512	2,9225	$1733,5 \times 10^{-6}$
Potenciostato.		315,5457	5,30	25,6789	$5,035 \times 10^{-6}$

No entanto, pode-se observar que com a técnica potenciostática em 180 minutos de eletrólise, obteve-se maior concentração de íons Fe^{2+} em solução e menor consumo de energia (Tabela 7). Isto porque o potenciostato é um equipamento extremamente preciso, automatizado que mantém o potencial do eletrodo de trabalho em valor constante em relação ao eletrodo de referência, fazendo com que não ocorra variação no potencial aplicado.

4.4 Aplicação do eletrodo de ferro no processo oxidativo avançado (POA)

4.4.1 Mineralização do fenol utilizando uma fonte de alimentação

A eletrólise do eletrodo de ferro utilizando o efluente de fenol como eletrólito, a fim de degradar ou mineralização o mesmo, é apresentada na Figura 21. Pode-se observar, no tempo final de eletrólise sob os potenciais $E = 2,5 \text{ V}$; $6,0 \text{ V}$ e $9,5 \text{ V}$, na ausência de peróxido de hidrogênio, apresentou baixa variação na densidade de corrente $j = 0,0120 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,0323 \text{ mA cm}^{-2}$ e $0,0997 \text{ mA cm}^{-2}$ respectivamente. Provavelmente possa ter ocorrido a passivação eletroquímica do eletrodo, não oxidando ou apresentando uma taxa de oxidação do eletrodo de ferro há íons Fe^{2+} muito baixa, sob estes potenciais na ausência de peróxido de hidrogênio.

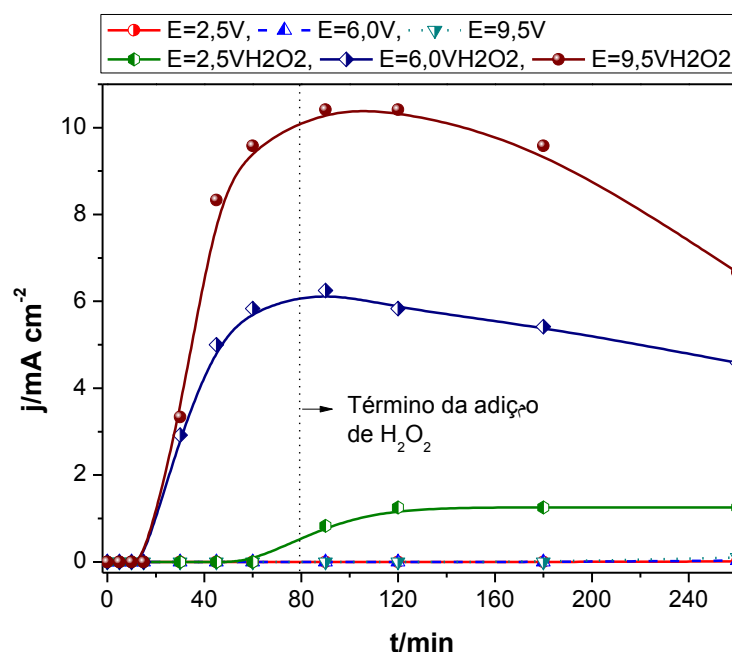


Figura 21 - Densidade de corrente em função do tempo de eletrólise do fenol.

Utilizando os mesmos potenciais na presença de peróxido de hidrogênio ($E = 2,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$, $6,0 \text{ V H}_2\text{O}_2$ e $9,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$), ocorre uma alteração crescente no comportamento de densidades de corrente (Figura 21), melhorando a oxidação do eletrodo de ferro e consecutivamente aumentando a concentração de íons Fe^{2+} dissolvidos em solução. A densidade de corrente (j) aumenta com o aumento do potencial ($E = 2,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$ com $j = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$, $E = 6,0 \text{ V H}_2\text{O}_2$ com $j = 4,58 \text{ mA cm}^{-2}$ e $E = 9,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$ com $j = 6,67 \text{ mA cm}^{-2}$). Os primeiros 15 minutos de eletrólise, apresentam baixa geração de íons Fe^{2+} ($E = 6,0 \text{ V H}_2\text{O}_2$ e $E = 9,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$) e, posteriormente ocorre uma variação crescente na densidade de corrente no intervalo de tempo entre 15 – 90 minutos, devido a dissolução eletroquímica do eletrodo de ferro (geração de Fe^{2+}). Entre 90 – 260 minutos acontece um decréscimo na densidade de corrente (j), porque ocorre a dissolução do metal, e os íons Fe^{2+} estão sendo consumidos pelo H_2O_2 , gerando o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) e também $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ (Equações 7 e 9) (Figura 21).

Para o potencial $E = 2,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$ (Figura 21), observou-se uma região passiva com baixa oxidação do eletrodo no intervalo de tempo entre 0 - 60 minutos, em seguida, ocorre uma variação crescente na densidade de corrente, por está ocorrendo maior geração de íons Fe^{2+} no intervalo de tempo entre 60 - 260 minutos.

De acordo com a Figura 22, observa-se que a quantidade de carbono orgânico total em função do tempo de eletrólise apresentou uma concentração inicial de 518,45 mg L⁻¹ (branco) de carbono orgânico total (COT), para o efluente de fenol. Para os potenciais aplicados ($E = 0,0$; 2,5; 6,0 e 9,5 V) na ausência de H₂O₂, na degradação do fenol, há um decaimento muito pequeno de matéria orgânica, quando comparado com a concentração inicial de carbono orgânico total da amostra de fenol (Figura 22). Quando há adição do peróxido de hidrogênio, na ausência do potencial ($E = 0,0$ V H₂O₂), a mineralização apresenta basicamente o mesmo comportamento dos processos em que aplica-se apenas os potenciais (Figura 22).

Quando aplicados potenciais de 0,0 V; 2,5 V; 6,0 V; 9,5 V e 0,0 V H₂O₂, houve uma variação média de carbono orgânico total de 78,31 mg L⁻¹. Esse comportamento pode estar relacionado com a formação de hidróxido de ferro (Fe(OH)₂(s)) em solução. E como a reação para gerar peróxido de hidrogênio é muito lenta, o íon ferroso reage com o íon hidroxila (OH⁻) que é formado durante a eletrólise. Os valores de pH (vide a Tabela 8) do meio também corroboram para formação do precipitado.

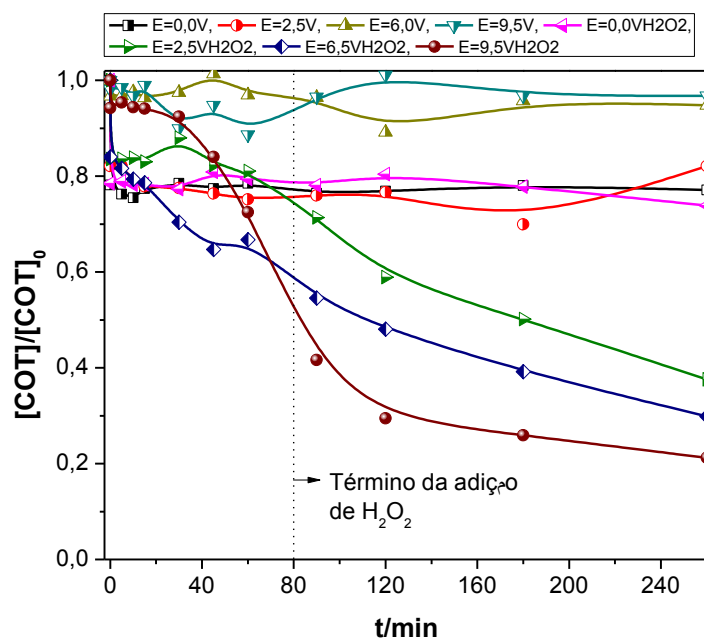


Figura 22 - Concentração de carbono orgânico total do fenol em função do tempo de eletrólise.

Quando aplica-se potenciais na presença de H₂O₂ ($E = 2,5$ V H₂O₂, 6,0 V H₂O₂ e 9,5 V H₂O₂ (Figura 22)), os valores de perda de massa de carbono orgânico

total (COT) foram de 323,75, 363,55 e 408,45 mg L⁻¹ respectivamente, apresentando uma variação decrescente na curva de concentração de carbono orgânico total quando comparado com os demais potenciais aplicados na ausência de H₂O₂ em solução. Isso se dá, porque quando se adiciona o peróxido de hidrogênio na presença do íon Fe²⁺ gerado no ânodo, os íons Fe²⁺ consomem o H₂O₂ para formar os radicais hidroxila (HO[•]), que é responsável pela oxidação da molécula orgânica, fazendo com que ocorra a quebra e a mineralização do composto orgânico em função do tempo de eletrólise e do potencial aplicado.

Os valores de concentração de COT na Figura 22, correspondem á uma taxa de mineralização de 78,78 %, para o potencial de 9,5 V na presença de peróxido de hidrogênio ($E = 9,5V \text{ H}_2\text{O}_2$), pois, quanto maior o potencial aplicado maior a concentração de íons Fe²⁺ em solução levando a formação do HO[•] mais rapidamente. No entanto, os valores de mineralização para os potenciais menores na presença de H₂O₂ ($E = 2,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$ e $6,0 \text{ V H}_2\text{O}_2$) no tempo total de 260 minutos, não podem ser desconsiderados, porque também apresentaram taxas de mineralização superiores a 50 % (62,45 e 70,12 %, respectivamente).

A baixa geração e/ou não geração de HO[•] no processo, corroborou para uma baixa taxa de mineralização (26,15 %) quando o potencial é 0,0 V na presença de H₂O₂ ($E = 0,0 \text{ V H}_2\text{O}_2$), e para os demais potenciais na ausência de peróxido de hidrogênio. (Figura 22).

4.4.1.1 Quantificação da concentração de fenol

A Figura 23 apresenta o gráfico da concentração de fenol em função do tempo de eletrólise (mg L⁻¹ vs. min). Observou-se que ocorre um decréscimo de aproximadamente 499,00 mg L⁻¹ na concentração de fenol, no intervalo de tempo entre 0 - 50 minutos de análise, para os potenciais na presença de peróxido de hidrogênio ($E = 2,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$, $6,0 \text{ V H}_2\text{O}_2$ e $9,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$). Esse decaimento na concentração de fenol pode ser decorrente do ataque do radical hidroxila (HO[•]) na molécula orgânica, levando a formação de composto orgânico de cadeias alifáticas, CO₂ e H₂O neste intervalo de tempo (50 min), apresentando uma degradação de aproximadamente 100%.

Apesar dos três potenciais na presença de peróxido de hidrogênio terem apresentado boa taxa de degradação (próximo de 100%) do contaminante orgânico,

pode-se observar que o $E = 9,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$ (Figura 23) em 30 minutos de eletrólise já apresenta uma degradação do fenol de quase 100%.

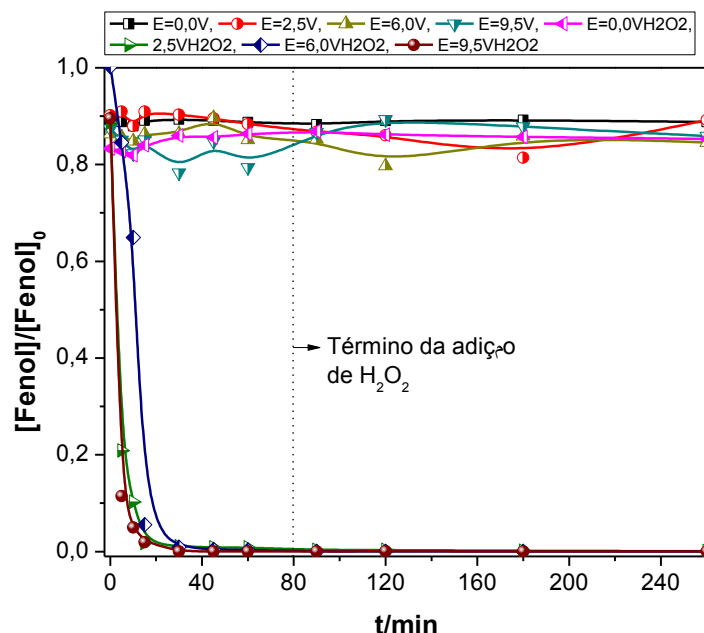


Figura 23 - Curva de degradação do fenol em função do tempo de eletrólise.

A comprovação da formação de subprodutos pode ser observada no gráfico de concentração de subprodutos em função do tempo de eletrólise, apresentado na Figura 24, que confirma a degradação total desses compostos orgânicos para o $E = 9,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$ no intervalo de tempo entre 30 - 260 minutos de eletrólise. Os subprodutos gerados na degradação do fenol são conhecidos como hidroquinona, resorcinol e catecol (CARTAXO et al., 2012), comprovando a eficiência do processo, que ocorre pela oxidação do composto com o ataque do radical hidroxila, ocorrendo a quebra da molécula e a mineralização (Figura 24).

As concentrações dos subprodutos (Figura 24) corroboram com a formação de intermediários aromáticos que ocorre através do ataque do $\text{HO}^\bullet$, formado através da clássica reação de Fenton, no processo eletroquímico.

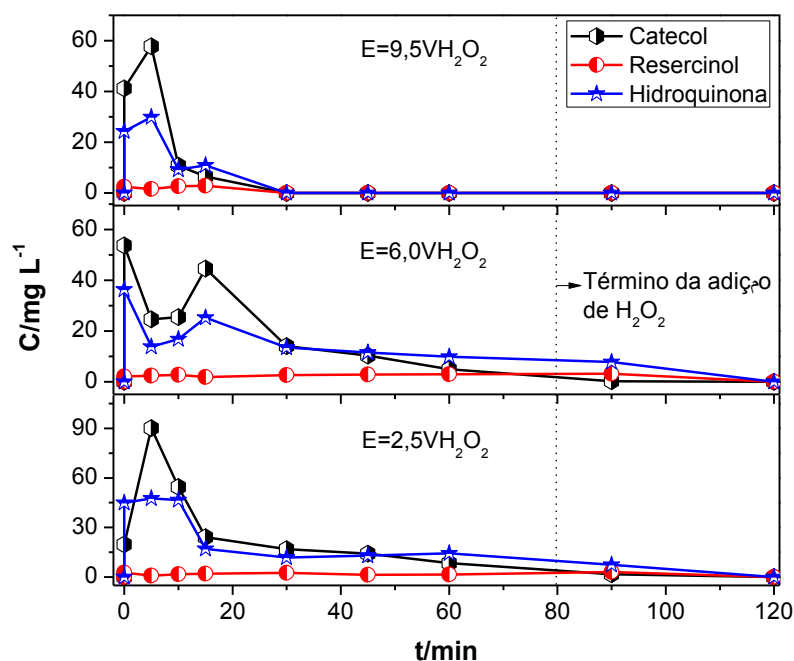


Figura 24 - Concentração dos subprodutos formados na degradação do fenol em função do tempo de eletrólise.

Posteriormente, pode ocorrer a ruptura do anel aromático dos intermediários (subprodutos) (Figura 24) levando a formação de ácidos carboxílicos de cadeias alifáticas, sendo o dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) os produtos finais da oxidação do composto orgânico, o pH também pode ter influencia na formação do intermediários (CARTAXO et al., 2012).

Na Tabela 8 é possível observar as concentrações de íons Fe^{2+} para os diferentes processos, no final de cada eletrolise. No processo em que se utilizou o H_2O_2 , apresentaram maior concentração de ferro dissolvido, isso pode ter ocorrido porque o pH ficou ácido, devido a degradação do fenol que pode ter levado a geração de derivados ácidos tais como carboxílicos alifáticos, durante a eletrólise.

Tabela 8-Concentração final de Fe^{2+} nas amostras dos diferentes potenciais.

Processos E (V)	$[\text{Fe}^{2+}]/\text{mg L}^{-1}$		pH	
	Inicial	Final	Inicial	Final
2,5 + H_2O_2	0	209,83	5,56	2,35
6,0 + H_2O_2		355,78	6,20	3,27
9,5 + H_2O_2		105,46	5,10	2,22
2,5		6,98	6,83	6,56
6,0		2,27	6,94	5,52
9,5		2,51	4,76	5,79

Quando o pH diminuiu em relação ao inicial, corrobora para que os íons Fe^{2+} fique disperso em solução levando a baixa formação de precipitados hidróxido de ferro (Tabela 8) após o consumo do peróxido de hidrogênio pelo os íons ferrosos. É importante observar também que o eletrodo de aço carbono, se comporta como eletrodo de sacrifício por estar fornecendo os íons Fe^{2+} a partir do ânodo, tendo em vista que esses íons metálicos são importantes na eficiência no processo eletro-Fenton, por catalisar o H_2O_2 e formar $\text{HO}^\bullet$ e íons Fe^{3+} (Equação 8) (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

Na ausência de H_2O_2 ($E = 2,5$; $6,0$ e $9,5$ V) observou-se baixa concentração de íons Fe^{2+} em comparação aos demais processos (vide Tabela 8), cuja dissolução eletroquímica do ânodo diminui com a variação crescente do pH, já que o mesmo não foi controlado ($\text{pH} = 4,7-7,0$). Esse aumento no pH pode ser devia a geração de precipitado que pode ter acarretado a formação de óxidos mistos (FeOOH , Fe_2O_3 e Fe_3O_4), refletindo na diminuição de Fe^{2+} dissolvido em solução (NOUBACTEP; SCHÖNER, 2010).

4.4.1.2 Consumo de energia do processo de eletrólise do fenol

Determinou-se o consumo de energia (CE) para avaliar a viabilidade do processo eletroquímico. A Figura 25 apresenta o gráfico de consumo de energia ($\text{CE}/\text{kWh L}^{-1}$) em função do tempo (t/h) de análise. Observando-se que o consumo de energia (CE) aumenta com a variação de corrente e/ou densidade de corrente, e que também está relacionado com o aumento dos potenciais aplicados na eletrólise ($E = 2,5$ V; $6,0$ V e $9,5$ V). No entanto, a oxidação anódica na ausência de H_2O_2 apresenta baixo poder oxidativo com o consumo de energia moderado, inferior a $0,5 \text{ kWh L}^{-1}$ ($\text{CE} = 0,0156 \text{ kWh L}^{-1}$, $\text{CE} = 0,1008 \text{ kWh L}^{-1}$ e $\text{CE} = 0,4924 \text{ kWh L}^{-1}$ respectivamente para $2,5$ V; $6,0$ V e $9,5$ V), porém não é um processo viável, porque apresentou uma taxa menor de oxidação do composto orgânico.

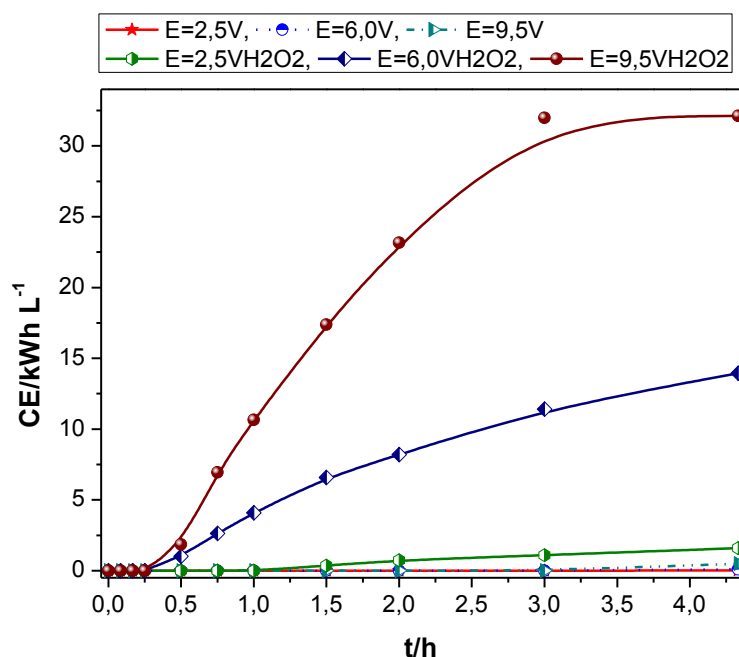


Figura 25 - Consumo de energia (CE) para os diferentes processos na degradação do fenol.

Para os processos eletrolíticos na presença de H_2O_2 , e sobre os potenciais de $E = 2,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$; $6,0 \text{ V H}_2\text{O}_2$ e $9,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$ (Figura 25), pode-se observar que o processo apresentou elevado consumo de energia respectivamente com os valores de $\text{CE} = 1,5854 \text{ kWh L}^{-1}$, $13,9512 \text{ kWh L}^{-1}$ e $32,1301 \text{ kWh L}^{-1}$. Estes processos apresentam elevado consumo de energia, por estarem relacionados com a variação de corrente na eletrólise, que se dá, quando adiciona o H_2O_2 , que pode melhorar o eletrólito da solução, e apresentar maior capacidade de degradação do composto orgânico, pelo ataque dos radicais hidroxilas gerado durante o processo. Porém os processos eletrolíticos podem ser viáveis, por apresentar boa taxa de mineralização (78,78 %) e degradação (aproximadamente 100 %), podendo compensar o consumo de energia relativamente elevado, inferior a 33 kWh L^{-1} para um tempo de 4,33 horas de eletrólise (Figura 25).

4.4.2 Mineralização e degradação de fenol por cronoamperometria

4.4.2.1 Mineralização do fenol

Quando a eletrólise foi iniciada, observou-se que ocorreu uma alteração na coloração da solução, indo lentamente de hialino para marrom escuro no final da eletrólise (260 minutos). Essa alteração na cor da solução eletrolítica se dá quando o

eletrodo está sofrendo uma dissolução anódica, levando a oxidação de Fe(s) a íons Fe^{2+} sob os potenciais fixos aplicados ($E = 2,5; 6,0$ e $9,5$ V, com e sem H_2O_2). Tendo em vista que os íons formados contribuem para o mecanismo de remoção do contaminante orgânico persistente (fenol) do efluente, pela transferência direcional de elétrons do ferro ao composto orgânico, que por sua vez, podem ser convertidos em compostos não-tóxicos ou menos tóxicos (FU; DIONYSIOU; LIU, 2014).

A oxidação de ferro zero a íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em solução, colaboram com as transferências de elétrons no processo eletrolítico, fazendo com que ocorra uma variação crescente ou decrescente na densidade de corrente (j), de acordo com a concentração de íons dissolvidos em solução (FU; DIONYSIOU; LIU, 2014), ou seja, quanto maior a concentração de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em solução maior a densidade de corrente (j). Este comportamento do processo eletrolítico do fenol, através da oxidação anódica do eletrodo de ferro pode ser observado na Figura 26, que apresenta os gráficos de densidade de corrente ($j/\text{mA cm}^{-2}$) em função do tempo (t/min) de eletrólise, sendo **(a)** sobre os potenciais fixos aplicados ($E = 2,5; 6,0$ e $9,5$ V) na ausência de peróxido de hidrogênio e **(b)** na presença de H_2O_2 sobre os mesmos valores de potenciais fixos aplicados ($E = 2,5$ V H_2O_2 , $6,0$ V H_2O_2 e $9,5$ V H_2O_2).

Comparando as variações nas densidades de correntes dos diferentes processos utilizados, observou-se que a dissolução do eletrodo de ferro em solução de fenol na ausência de H_2O_2 (Figura 26 **(a)**), sob o potencial de $E = 9,5$ V foi que apresentou uma melhor linearidade na variação crescente na densidade de corrente, com $j = 2,36 \text{ mA cm}^{-2}$, para potencial de $E = 6,0$ V apresentou valor de $j = 2,34 \text{ mA cm}^{-2}$ e melhor oxidação anódica do eletrodo de ferro no intervalo de tempo entre 0 – 200 minutos de eletrólise, e para o potencial de $E = 2,5$ V o valor de densidade de corrente foi $j = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ao final da eletrólise (260 min) respectivamente (Figura 26 **(a)**). No entanto, a variação crescente na densidade de corrente, que comprova a formação de íons Fe^{2+} em solução, pode não apresentar um bom resultado de mineralização e/ou degradação do efluente fenólico.

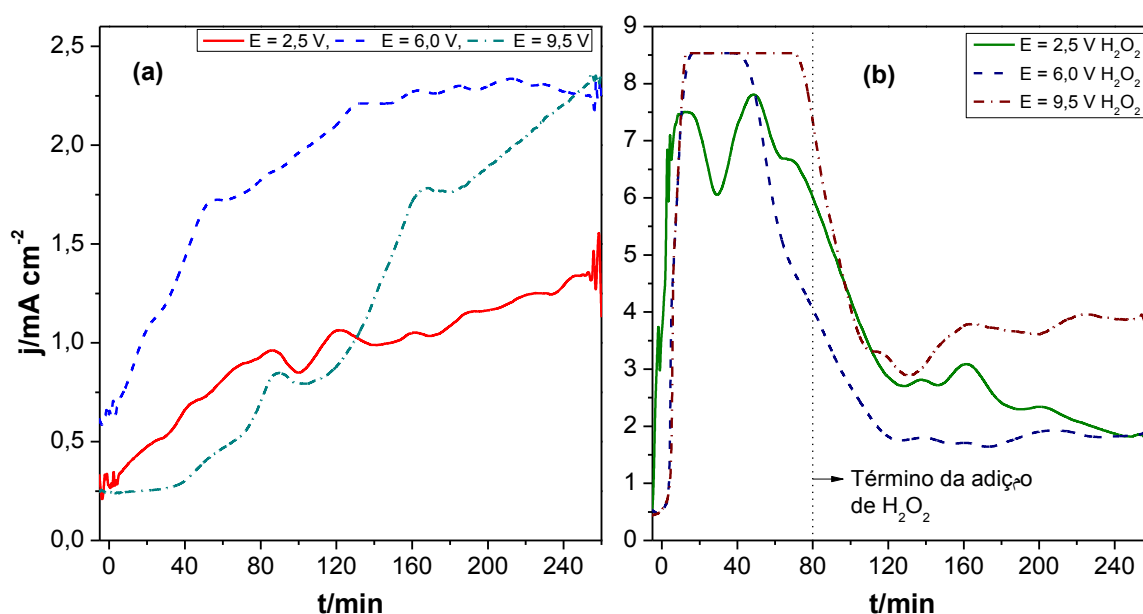


Figura 26 - Densidade de corrente em função do tempo de eletro-oxidação do eletrodo de ferro em solução de fenol.

A dissolução eletroquímica do eletrodo de ferro na ausência de peróxido de hidrogênio (Figura 26 **(a)**), contribui para a oxidação do Fe(s) a íons Fe^{2+} , e a formação de precipitados e óxidos de ferro em solução (Equações 4 e 7) devido a variação crescente do pH.

Quando aplica-se os potenciais ($E = 2,5$; $6,0$ e $9,5$ V) na presença de H_2O_2 (vide a Figura 26 **(b)**), observou-se que nos primeiros 15 minutos de eletrólise, ocorreu uma enorme variação crescente na densidade de corrente (j), devido a dissolução eletroquímica do eletrodo de ferro gerando íons Fe^{2+} e o consumo de peróxido em solução. No intervalo entre 15 – 132 minutos de eletrólise, observou-se um pico de densidade de corrente, que pode ser característico da dissolução do metal e a geração de $\text{HO}^\bullet$ através do consumo de Fe^{2+} na presença H_2O_2 , ocorrendo a clássica reação de Fenton (Equação 8) e também a formação de Fe(OH)_2 na presença do íon OH^- (Equação 7). No intervalo de tempo entre 132 – 260 minutos (Figura 26 **(b)**), pode-se observar uma pequena variação crescente na densidade de corrente e uma maior geração de precipitados em solução, principalmente para os $E = 6,0$ e $9,5$ V H_2O_2 , podendo ser os óxidos de ferro (Equação 4) e o precipitado de Fe(OH)_2 na presença do íon OH^- (Equação 7) que deve estar em maior concentração, já que o peróxido deve ter sido consumido quase que totalmente nos 132 minutos de eletrólise.

A Figura 27 apresenta o gráfico de carbono orgânico total (COT) em função do tempo de eletrólise, a quantidade na perda de carbono orgânico apresentou baixa variação para os potenciais $E = 0,0$; $2,5$; $6,0$; $9,5$ V e $0,0$ V H_2O_2 . Pode-se observar que o poluente apenas na presença dos íons Fe^{2+} liberado em solução pela oxidação eletroquímica e/ou pela oxidação com H_2O_2 na ausência de potencial ($E = 0,0$ V), apresentou menor poder de oxidação do fenol. Provavelmente que essa taxa menor de mineralização e degradação, estão relacionadas com a dissolução do eletrodo de ferro e a geração muito pequena e/ou a não geração do $HO^\bullet$, que é responsável pela mineralização da molécula orgânica. E como ocorre a formação de hidróxido de ferro em solução, obtém-se uma perda na eficiência de mineralização e/ou degradação para os potenciais $E = 0,0$; $2,5$; $6,0$; $9,5$ V e $0,0$ V H_2O_2 respectivamente.

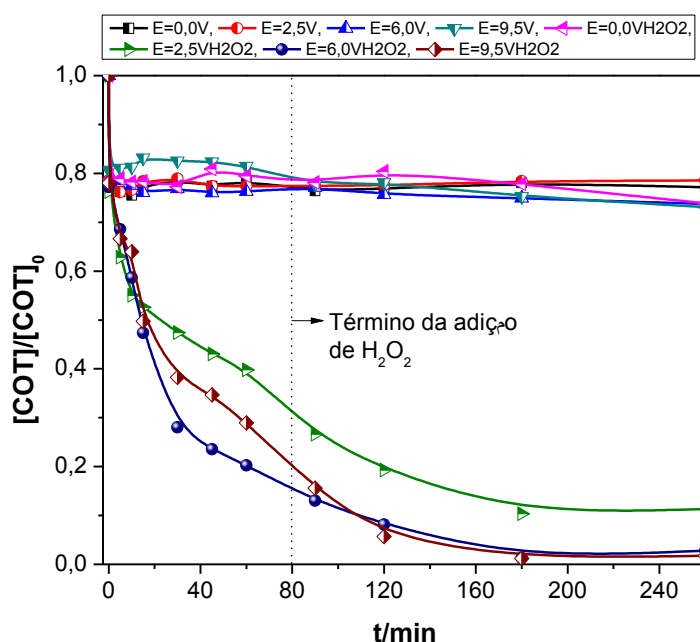


Figura 27 - Concentração de carbono orgânico total em função do tempo de eletrólise.

Observou-se um comportamento bem diferente no gráfico de COT em função do tempo de eletrólise (vide a Figura 27), quando aplica os potenciais fixos na presença de H_2O_2 ($E = 2,5$ V H_2O_2 , $6,0$ V H_2O_2 e $9,5$ V H_2O_2), ocorrendo um decréscimo nos valores da concentração de carbono orgânico total (COT) nos primeiros minutos da eletrólise. Este declínio na curva está correlacionado ao ataque do radical $HO^\bullet$ à molécula orgânica do fenol, fazendo com que ocorra a oxidação da

molécula gerando CO_2 e H_2O . Dessa forma apresenta uma eficiência significativa para a mineralização do carbono orgânico do fenol, em comparação com os demais potenciais utilizados na ausência de H_2O_2 . Os melhores potenciais da eletrólise foram $E = 6,0 \text{ V}$ mais H_2O_2 e $9,5 \text{ V}$ com H_2O_2 , porque apresentou melhores resultados na perda de COT, atingido valores próximo de $509,00 \text{ mg L}^{-1}$ de perda de massa de carbono orgânico total(COT) para o intervalo de tempo de 180 minutos.

A variação decrescente na concentração de COT foram relativamente alta para o intervalo de tempo entre 180 – 260 minutos (Figura 27) em comparação com as eletrólise na ausência de H_2O_2 , devido a oxidação da molécula orgânica pelo radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), gerado a partir do consumo de H_2O_2 pelo o íons Fe^{2+} gerado anódicamente no processo eletroquímico, contribuindo nos resultados obtidos.

Este decréscimo de $518,45 \text{ mg L}^{-1}$ para $9,45 \text{ mg L}^{-1}$ na concentração de COT contribui para uma boa taxa de mineralização como pode ser observado na Figura 27, salientando-se que os potenciais $6,0 \text{ V H}_2\text{O}_2$ e $9,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$, apresentaram valores de mineralização semelhantes no fim da eletrólise (97,23 e 98,25 % respectivamente), em 180 minutos. Embora as melhores taxa de mineralização são para os $E = 6,0 \text{ V H}_2\text{O}_2$ e $9,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$, não pode ser desconsiderado o valor obtido pelo $E = 2,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$ (Figura 27), que apresenta uma taxa de 88,69 % de mineralização. Esses percentuais são característicos da quebra da molécula do composto orgânico em cadeias carbônicas alifáticas, $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$.

Também pode-se observar que após o tempo de 180 minutos a taxa de mineralização do composto orgânico apresenta uma tendência de estabilidade. O potencial $E = 0,0 \text{ V H}_2\text{O}_2$ (Figura 27) não apresentou uma boa mineralização (26,15 %) justamente por não ocorrer formação de $\text{HO}^\bullet$ ou pela baixa geração do mesmo no processo.

4.4.2.2 Quantificação da concentração de fenol

Para a degradação do fenol apresentado na Figura 28 pode-se observar um decréscimo de aproximadamente 100 % nos primeiros 10 minutos de eletrólise para os potenciais aplicados na presença de peróxido de hidrogênio ($E = 2,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$; $6,0 \text{ V H}_2\text{O}_2$ e $9,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$), comprovando que o fenol foi degradado quase que totalmente em um curto intervalo de tempo, tendo em vista que o composto orgânico

persistente pode ter sido oxidado a CO_2 e H_2O ou a compostos carbônicos de cadeias alifáticas.

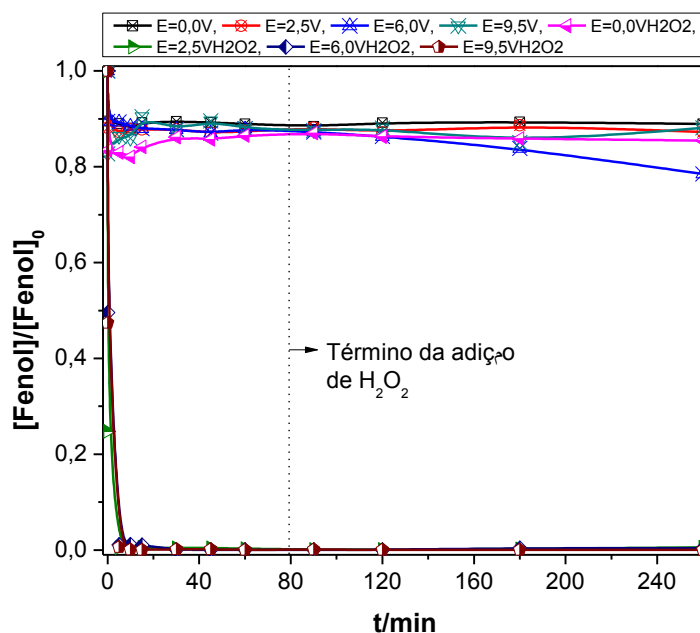


Figura 28 - Curva de degradação do fenol em função do tempo.

Observa-se que apenas com os potenciais na presença de H_2O_2 , apresentaram bons resultados de degradação e mineralização no intervalo de tempo em estudo (0 – 260 minutos). Esse resultado é devido a formação do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) no processo de eletrólise, principal responsável pela oxidação dos compostos orgânicos persistentes. A baixa taxa de mineralização e degradação do fenol sob os potenciais ($E = 2,5$; $6,0$ e $9,5$ V) na ausência de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), é devido a geração do íon hidroxila (OH^-) através do consumo de H^+ que leva a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ em solução. Isto faz com que a liberação de íon ferro (II) dissolvido em solução diminua tornando-se o processo menos eficiente na geração do radical hidroxila (FU; DIONYSIOU; LIU, 2014).

Na Figura 29, pode-se observar um gráfico da concentração dos subprodutos formados (hidroquinona, resorcinol e catecol) em função do tempo de eletrólise para processo de degradação do fenol. Observou-se que ocorreu a oxidação do fenol apenas nos potenciais $E = 2,5$ V H_2O_2 ; $6,0$ V H_2O_2 , $9,5$ V H_2O_2 , sendo os processos eletrolíticos que liberam maior concentração dos íons Fe^{2+} para a solução através da oxidação eletroquímica, consumindo o H_2O_2 levando a geração de $\text{HO}^\bullet$, que é responsável pela oxidação do fenol, levando a formação dos subprodutos nos

primeiros minutos de análise. Além disso, no final da degradação, nos processos com os potenciais $E = 2,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$; $6,0 \text{ V H}_2\text{O}_2$ e $9,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$, os subprodutos foram degradados em 30 minutos da eletrólise.

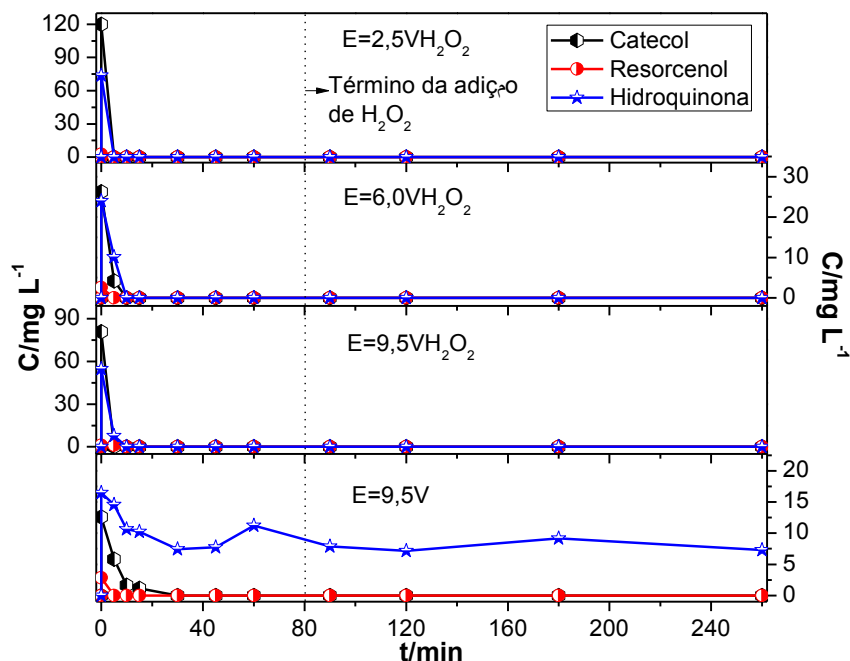


Figura 29 - Concentração dos subprodutos formados na degradação do fenol.

Embora a eletrólise sob o potencial $E = 9,5 \text{ V}$, na ausência de H_2O_2 , não apresentou bons resultados de degradação e mineralização, pode-se observar que sob este potencial ocorreu a oxidação do fenol, que pode ser confirmado pela a geração dos subprodutos hidroquinona, resorcinol e catecol (Figura 29). Essa oxidação pode ter ocorrido devido a baixa geração de $\text{HO}^\bullet$, já que o meio produz alta concentração de $\text{O}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2(\text{g})$ que pode ter contribuído pela baixa concentração de H_2O_2 formando dentro reator.

Na Tabela 9, pode-se observar as concentrações de íons Fe^{2+} , para os diferentes processos no final da eletrólise. No processo em que se utilizou o H_2O_2 ($E = 9,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$), apresentou maior concentração de ferro dissolvido, isso pode ter ocorrido pela variação no pH e também pela alta geração de íons Fe^{2+} em solução, durante o processo eletroquímico. Ademais, o pH aumentou em relação ao pH inicial, após todo o peróxido de hidrogênio ter sido consumido antes do término da eletrólise, contribuindo para que uma maior concentração de íons Fe^{2+} fiquem dispersos em solução. Para os processos com potenciais $E = 2,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$ e $6,0 \text{ V H}_2\text{O}_2$ em que o pH varia de 4,27 – 7,15, observou-se uma concentração menor de

íons Fe^{2+} dissolvidos em solução, tendo em vista que quanto menor o potencial menor a oxidação do eletrodo.

Tabela 9-Concentração final de Fe^{2+} nas amostras dos diferentes potenciais

Processos E (V)	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mg L^{-1})		pH	
	Inicial	Final	Inicial	Final
2,5/ H_2O_2	0	46,59	6,18	5,08
6,0/ H_2O_2		172,07	4,27	7,15
9,5/ H_2O_2		785,68	5,19	8,60
2,5		6,77	7,69	8,96
6,0		307,01	6,93	9,50
9,5		220,61	6,08	8,97

Dessa forma os íons Fe^{2+} podem ter sido consumidos durante a geração do $\text{HO}^\bullet$ na presença de H_2O_2 , e a formação de hidróxido de ferro após o peróxido de hidrogênio ser consumido pelo íons ferrosos ou, também, durante a eletrólise podem ter sido formados derivados ácidos, tais como ácidos carboxílicos alifáticos.

Na ausência de H_2O_2 os processos ($E = 2,5, 6,0$ e $9,5$ V) apresentaram baixa concentração de íons Fe^{2+} em comparação aos demais processos (vide a Tabela 9), cuja dissolução eletroquímica do ânodo diminui com a variação crescente do pH, já que o mesmo não foi controlado e varia de $\text{pH} = 4,7-7,0$, formando um precipitado, que pode ter acarretado a formação de óxido mistos (FeOOH , Fe_2O_3 e Fe_3O_4), refletindo na diminuição de Fe^{2+} dissolvido em solução (NOUBACTEP; SCHÖNER, 2010).

4.4.3 Mineralização e degradação do agente antineoplásico oxaliplatina por cronoamperometria e na fonte de alimentação

4.4.3.1 Degradação da oxaliplatina por cronoamperometria

O processo de mineralização por cronoamperometria foi importante, pois após observar uma boa taxa de oxidação do eletrodo de ferro (a íons Fe^{2+}), sob o potencial fixo $E = 9,5$ V, na ausência e/ou presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (sessão 4.1 e 4.2), empregou-se a metodologia para degradar o agente antineoplásico oxaliplatina, utilizando apenas o potencial de $E = 9,5$ V na presença e na ausência de H_2O_2 , sendo o processo de eletrólise, que apresentou melhor taxa de oxidação do metal.

A Figura 30 apresenta um gráfico de densidade de corrente em função do tempo de eletrólise, para o processo eletrolítico do eletrodo de ferro, em solução do fármaco comercial oxaliplatina na ausência de um potencial ($E = 0,0$ V) na presença de H_2O_2 (curva (a) da Figura 30), pode-se observar que a densidade de corrente apresenta uma pequena variação negativa $j = -0,11 \text{ mA cm}^{-2}$, quase não ocorrendo atividade eletroquímica do processo de eletrólise. Quando se aplica um potencial de $E = 9,5$ V (curva (b) da Figura 30), observa-se uma variação crescente na densidade de corrente no intervalo entre 0 – 140 minutos, isso se dá, porque ocorreu a dissolução eletroquímica do eletrodo de ferro na eletrólise, ou seja, ocorre a geração de íons Fe^{2+} pela oxidação eletroquímica do eletrodo de ferro.

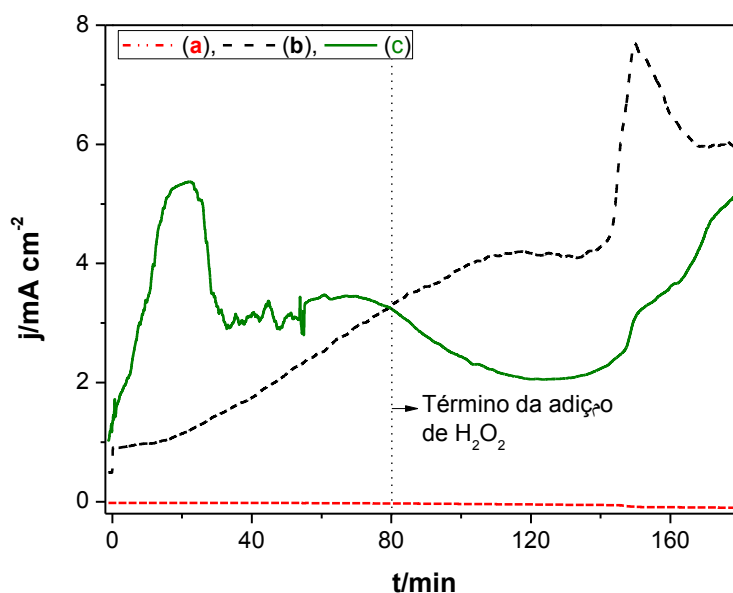


Figura 30 - Comportamento eletroquímico do eletrodo de ferro (a) em solução de oxaliplatina com $238,74 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , $E = 0,0$ V, (b) em solução de oxaliplatina em $E = 9,5$ V e (c) da solução de oxaliplatina com $238,74 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 $E = 9,5$ V.

No intervalo de tempo de 140 – 180 minutos (curva (b) na Figura 30), formou um pico de densidade de corrente, que está relacionado com a dissolução do eletrodo, fazendo com que ocorra um decréscimo na concentração de íons Fe^{2+} dissolvidos, pela formação de precipitado em solução. Isso porque o eletrodo de ferro em meio aquoso sob potencial elevado ($E = 9,5$ V), também gera o íon hidroxila (OH^-), no processo de eletrólise, favorecendo a formação do precipitado de ferro, e colabora com o decréscimo na densidade de corrente ou uma variação relativamente pequena $j = 5,86 \text{ mA cm}^{-2}$ no tempo final.

Na presença de peróxido de hidrogênio e sob um potencial de $E = 9,5 \text{ V}$ (curva **(c)** da Figura 30), pode-se observar um valor menor na densidade de corrente $j = 5,23 \text{ mA cm}^{-2}$, comparado com o processo na ausência de H_2O_2 . No entanto nos 13 minutos iniciais, ocorre uma variação crescente na densidade de corrente, por ocorrer a dissolução eletroquímica e/ou a geração de íons Fe^{2+} em solução. No intervalo de tempo entre 13 - 120 minutos, observou-se um pico de densidade de corrente (j), que é devido a dissolução do metal e a geração do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), através do consumo de H_2O_2 pelo íons Fe^{2+} em meio aquoso, contribuindo para o decréscimo na densidade de corrente. No intervalo entre 120 – 180 minutos ocorreu uma variação crescente na densidade de corrente, essa variação se dá, pela formação de oxigênio (O_2) em solução ou a decomposição de eletrólito. Outro fator que pode está favorecendo a queda na densidade de corrente neste intervalo de tempo, é a influência dos íons Fe^{2+} dissolvido em solução. Uma vez que nem todo íon Fe^{2+} é consumido pelo H_2O_2 , favorecendo a formação de íons Fe^{3+} e íons hidroxila (OH^-) que formam os precipitados e óxidos de ferro, isso porque os íons ferrosos são gerados durante todo o processo de eletrólise (SIRÉS et al., 2007; TROUNG; LAAT; LEGUBE, 2004).

Observou-se que sob potencial $E = 0,0 \text{ V}$ na presença de H_2O_2 , ocorre um decréscimo no pH de 4,24 – 3,72, que acarretou em uma significativa perda de massa de 10,05 mg do eletrodo de ferro, vide a Tabela 10. Em pH = 3,72 o eletrodo é mais susceptível ao ataque do ácido sobre a superfície do metal, dando a origem a decomposição do ferro (KONE et al., 2009). Assim mesmo que de forma lenta ocorre a reação de Fenton, onde os íons Fe^{2+} em solução aquosa e ácida são consumidos pelo peróxido de hidrogênio formando espécies Fe^{3+} , $\text{HO}^\bullet$ e OH^- (Equação 8).

Tabela 10-Valores de carga ($q/C \text{ cm}^{-2}$) e variação de massa ($\Delta m/g$) do eletrodo de ferro, nos processos eletrolíticos.

Processos	E/V	$q/C \text{ cm}^{-2}$	$\Delta m/g$	pH _i	pH _f
Oxaliplatina com H_2O_2 em meio aquoso.	0,0	-0,4621	0,01005	4,24	3,72
Oxaliplatina em meio aquoso.		38,2485	0,2874	5,00	8,58
Oxaliplatina com H_2O_2 em meio aquoso.	9,5	34,2222	0,2729	4,47	6,20

De acordo com o perfil da curva de densidade de corrente em função do tempo (curva **(a, b e c)** da Figura 30), foi possível calcular a quantidade de carga ($q/C \text{ cm}^{-2}$) envolvida no processo eletrolítico do eletrodo de ferro e a variação de

massa (Δm), obtida experimentalmente na eletrólise como pode se observado na Tabela 10.

O que pode observar, é que quanto maior a variação de massa do eletrodo (Δm), maior é o valor de carga ($q/C \text{ cm}^{-2}$) do processo de eletrólise (Tabela 10). Podendo estar relacionado, a uma maior capacidade de gerar os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} dissolvidos em solução, melhorando o eletrólito da solução e o mesmo pode consumir o H_2O_2 gerando o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), podendo diminuir o valor de carga no processo de eletrólise, já que parte dos íons Fe^{2+} também é consumido pelo H_2O_2 (Tabela 10).

Os valores das perdas de massa do eletrodo de ferro podem ser estimados teoricamente de acordo com a equação de Faraday (vide a Equação 17), para comparar com os valores experimentais e também estimar o tempo de consumo do eletrodo vide a Tabela 11. Tendo em vista que a massa inicial do eletrodo de ferro é de 70,3557 g e a variação de massa (Δm) estimada do eletrodo foi de 0,2657 g (Tabela 11), para um tempo de eletrólise de 180 minutos, o eletrodo de ferro apresentaria um tempo de consumo estimado de 794,3813 horas, para ser consumido quase que totalmente.

Tabela 11-Valores de perda de massa do eletrodo de Fe, obtido pela equação de Faraday

Processos	E/V	Pm/g
Comportamento da oxaliplatina mais H_2O_2 em meio aquoso.	0,0	0,0032
Comportamento da oxaliplatina em meio aquoso.		0,2657
Comportamento da oxaliplatina com H_2O_2 em meio aquoso.	9,5	0,2377

Esse resultado pode ser correlacionado pela variação crescente na concentração de íons Fe^{2+} em função do tempo (Figura 18), que esta relacionada com o aumento da carga (q) (Tabela 11). Observou-se que os valores estimados na perda de massa do eletrodo são menores quando comparados aos valores obtidos experimentalmente (Tabela 10), essa diferença é devido a inibição do meio com a superfície do eletrodo devido a adsorção eletroquímica.

O resultado da análise de carbono orgânico total (COT) em função do tempo, para os diferentes processos podem ser observados na Figura 31, que apresenta a variação decrescente de massa de carbono orgânico total em função do tempo (t)

para (a) o efluente de oxaliplatina sem H_2O_2 com potencial $E = 9,5 \text{ V}$ e (b) sob $E = 9,5 \text{ V}$ na presença de $238,74 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 em meio aquoso.

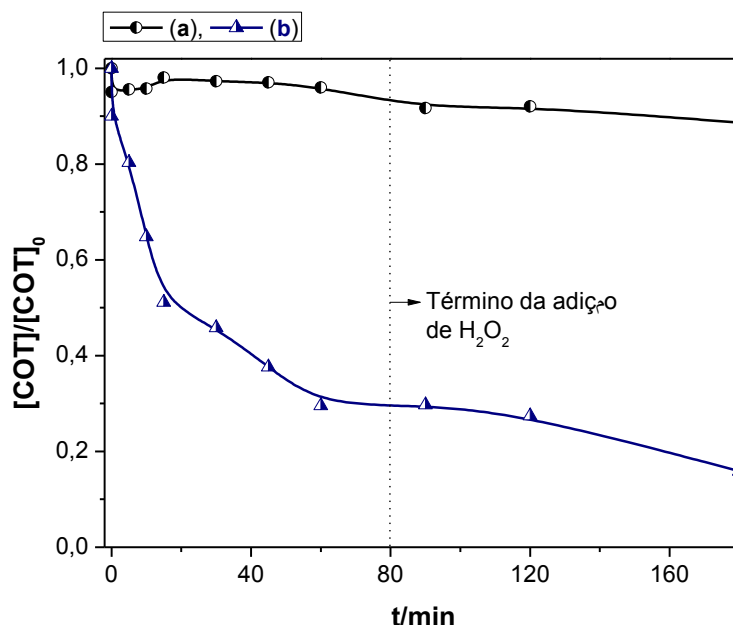


Figura 31 - Análise de carbono orgânico total (COT) (a) do efluente de oxaliplatina sem H_2O_2 em $E = 9,5 \text{ V}$ e (b) com $238,74 \text{ mmol L}^{-1}$ H_2O_2 em $E = 9,5 \text{ V}$ em meio aquoso.

Pode-se observar pequena variação decrescente na concentração de carbono orgânico, para o potencial de $9,5 \text{ V}$ na ausência de peróxido de hidrogênio no tempo final de 180 minutos (Figura 31 (a)), que é causada pela formação do precipitado de hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$) ou a baixa taxa de formação do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$). Observou-se que sob o potencial de $E = 9,5 \text{ V}$, na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ocorreu uma variação maior no decréscimo de massa do carbono orgânico total (COT) (Figura 31 (b)), provavelmente pela maior formação de $\text{HO}^\bullet$, que ataca a molécula orgânica do fármaco, fazendo com que ocorra a oxidação do poluente gerando CO_2 e H_2O , aumentando a mineralização dos compostos orgânicos na eletrólise. Essa condição eletrolítica apresentou valores significativos quando comparado ao processo na ausência de peróxido de hidrogênio, com o mesmo valor de potencial aplicado $E = 9,5 \text{ V}$.

Após 180 minutos de eletrólise observou-se, uma taxa de mineralização de 11,33%, para o potencial de $E = 9,5 \text{ V}$ e com a variação crescente do pH ($\text{pH}_i = 5,00$ e $\text{pH}_f = 8,58$). O processo com um potencial ($E = 9,5 \text{ V}$) na presença de peróxido de hidrogênio a solução também apresentou uma variação crescente do

pH = 4,47 - 6,20, que ao final da eletrólise ainda ficou com pH levemente ácido. Pode-se observar um aumento na porcentagem de matéria orgânica mineralizada, com uma eficiência de 84,13% de carbono orgânico mineralizado, devido a geração do radical hidroxila formada em solução, durante o processo eletrolítico.

4.4.3.1.1 Quantificação da concentração da oxaliplatina

Analisando a degradação do agente antineoplásico oxaliplatina, apresentado na Figura 32, pode-se observar um decréscimo na concentração da oxaliplatina de aproximadamente 99 % no tempo de 180 minutos de eletrólise, para o potencial aplicado na ausência de peróxido de hidrogênio ($E = 9,5 \text{ V}$), e na presença de peróxido de hidrogênio ($E = 9,5 \text{ V} + \text{H}_2\text{O}_2$). Este último ocorreu nos primeiros 60 minutos de eletrólise (Figura 32 (ii)), comprovando que a oxaliplatina foi degradada quase que totalmente (aproximadamente 99 %) em um curto intervalo de tempo, quando comparado ao processo de eletrólise sem adicionar o H_2O_2 (Figura 32 (i)).

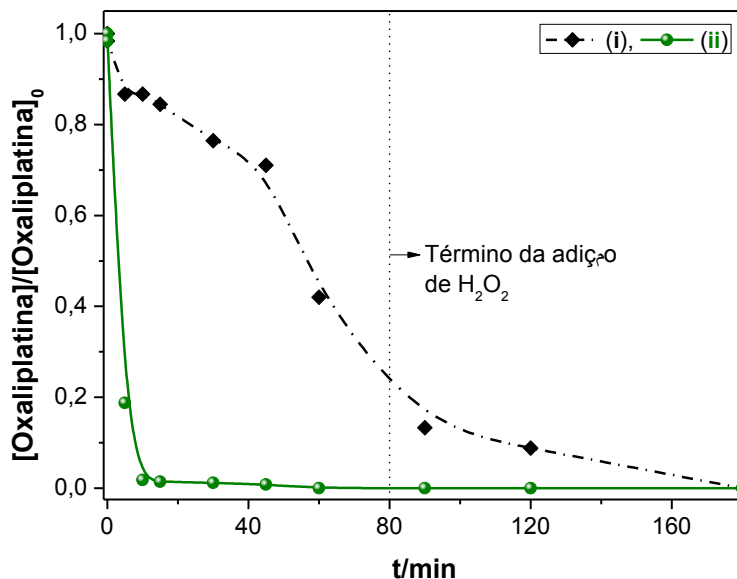


Figura 32 - Concentração de oxaliplatina em função do tempo de eletrólise do agente antineoplásico oxaliplatina, para o processo, (i) sem H_2O_2 , $E = 9,5 \text{ V}$ e (ii) com $238,74 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , $E = 9,5 \text{ V}$, em meio aquoso.

É importante destacar que o potencial $E = 9,5 \text{ V}$ na presença de H_2O_2 apresentou bons resultados de degradação e mineralização no intervalo de tempo em estudo (0 – 180 minutos) (Figura 32 (ii)). Esse resultado é devido a formação do

radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) no processo de eletrólise, principal responsável pela a oxidação dos compostos orgânicos persistentes.

Na Figura 33 pode-se observar um gráfico da área do subproduto formado em função do tempo de eletrólise para processo de degradação do agente antineoplásico oxaliplatina. Observou-se que ocorreu a oxidação da oxaliplatina nas duas condições experimentais $E = 9,5 \text{ V} + \text{H}_2\text{O}_2$ e $E = 9,5 \text{ V}$, sendo os processos que liberam maior concentração dos íons Fe^{2+} para a solução através da oxidação eletroquímica. O consumo de H_2O_2 pelo íon Fe^{2+} leva a geração do $\text{HO}^\bullet$ responsável pela oxidação da oxaliplatina, levando a formação do subproduto nos 180 minutos de análise (Figura 33 (II)).

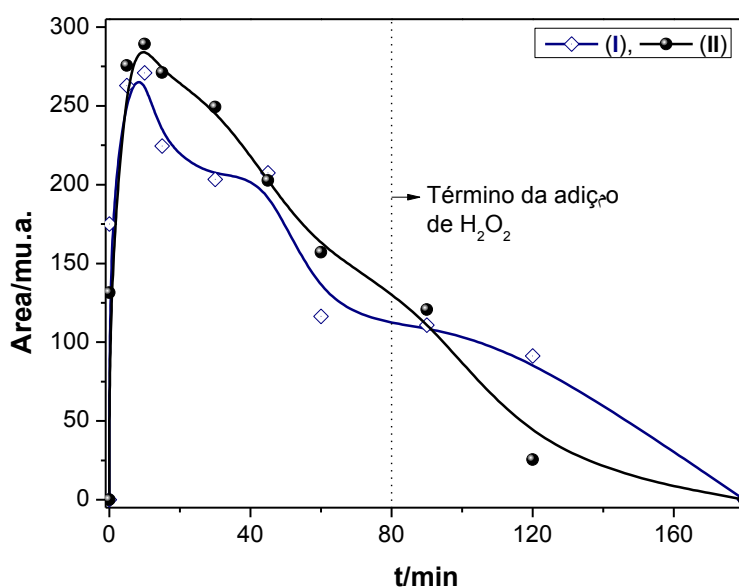


Figura 33 - Área do subproduto em função do tempo de eletrólise do agente antineoplásico oxaliplatina, para o processo, (I) sem H_2O_2 , $E = 9,5 \text{ V}$ e (II) com $238,74 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , $E = 9,5 \text{ V}$, em meio aquoso.

Outro fato que pode ser analisado é que no final da degradação dos processos eletrolíticos, nas condições $E = 9,5 \text{ V}$ e $E = 9,5 \text{ V} + \text{H}_2\text{O}_2$, o subproduto foi degradado nos 180 minutos da eletrólise. Embora a eletrólise sob o potencial $E = 9,5 \text{ V}$ na ausência de H_2O_2 (Figura 33 (I)), não tenha apresentado bons resultados de mineralização, observou-se que ocorreu a oxidação da oxaliplatina, que pode ser confirmado pela geração do subproduto que não é conhecido. Essa oxidação pode ter ocorrido devido a baixa concentração na geração de $\text{HO}^\bullet$, já que o meio gera alta

concentração de $O_2(g)$ e $H_2(g)$ que pode ter contribuído pela baixa concentração de H_2O_2 formando dentro reator eletroquímico.

4.4.3.1.2 Consumo de energia da eletrólise

O consumo de energia da eletrólise é importante para entender como ocorre esse processo. No gráfico de consumo de energia em função do tempo da eletrólise pode ser visualizado na Figura 34.

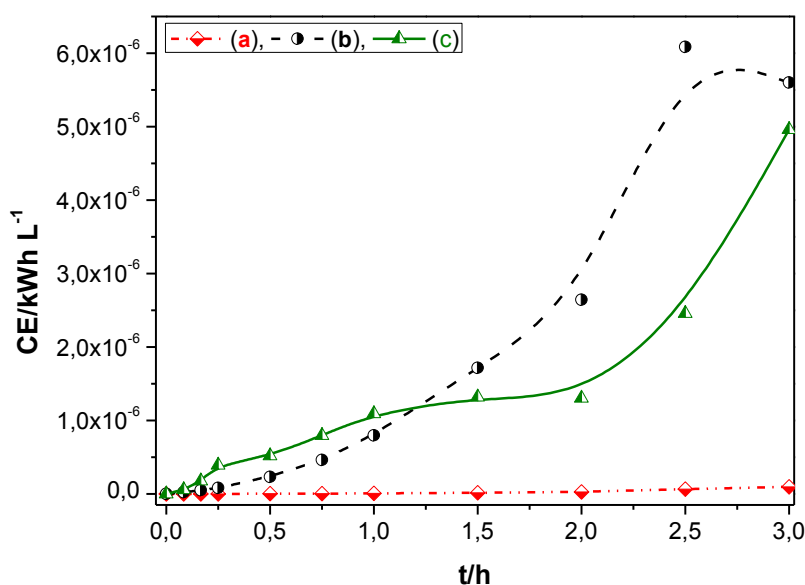


Figura 34 - Consumo de energia para os processos eletroquímicos (a) em solução de oxaliplatina e 238,74 mmol L⁻¹ de H_2O_2 , $E = 0,0$ V, (b) em solução de oxaliplatina sob $E = 9,5$ V, e (c) do efluente de oxaliplatina com 238,74 mmol L⁻¹ de H_2O_2 $E = 9,5$ V.

Os resultados de consumo de energia em função da variação de corrente (I) foram calculados através da Equação 18. Observou-se que o consumo de energia para o processo de mineralização do medicamento sob um potencial de $E = 9,5$ V na presença de H_2O_2 (curva (c) Figura 34), apresenta um consumo de energia menor, em comparação com o processo que está sob um potencial de $E = 9,5$ V na ausência de H_2O_2 (curva (a) Figura 34) e com valor de carga $q = 38,2485$ C cm⁻². Este fato é devido a uma menor variação na densidade de corrente no processo de eletrólise, que por sua vez o consumo peróxido de hidrogênio para gerar o radical hidroxila ($HO^\bullet$), colabora para com a menor variação na densidade de corrente e/ou menor valor de carga $q = 34,2222$ C cm⁻² do processo de eletrólise, consumindo os

íons Fe^{2+} dissolvido em solução, contribuindo para com o aumento e/ou a diminuição no consumo de energia do processo eletrolítico.

4.4.3.2 Degradação da oxaliplatina utilizando a fonte de alimentação

A degradação e/ou mineralização dos poluentes farmacêuticos, através de técnica eletroquímica é importante, por que a variação de íons Fe^{2+} dissolvido em solução eletrolítica pode ser acompanhada pela a variação da corrente do processo de eletrólise. A Figura 35, apresenta o gráfico de densidade de corrente (j) em função do tempo de eletrólise, do fármaco sob potencial de $E = 9,5 \text{ V}$ (i) na ausência de peróxido de hidrogênio, e (ii) sob potencial de $E = 9,5 \text{ V}$ na presença de $238,74 \text{ mmol L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio e meio aquoso.

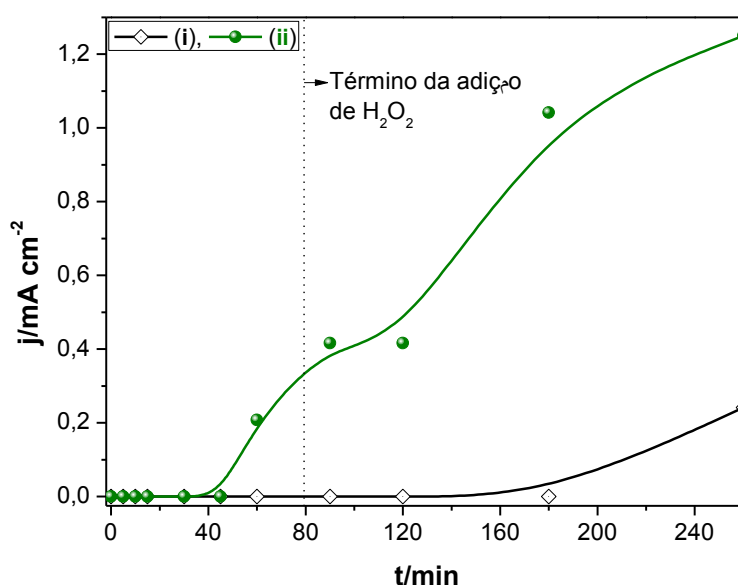


Figura 35 - Variação de densidade de corrente (j) vs. tempo de eletrólise (t), do eletrodo de ferro, em solução de oxaliplatina para o processo, (i) sem H_2O_2 , $E = 9,5 \text{ V}$ e (ii) com $238,74 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , $E = 9,5 \text{ V}$, em meio aquoso.

Observou-se uma pequena variação na densidade de corrente (j) (vide a Figura 35 (i)), quando aplica apenas o potencial ($E = 9,5 \text{ V}$) na ausência de peróxido de hidrogênio. Isso porque ocorre uma passivação eletroquímica na superfície do eletrodo de ferro e/ou uma baixa taxa de oxidação eletroquímica levando a uma pequena formação de íons Fe^{2+} , que colabora com baixa variação na densidade de corrente no intervalo de tempo entre 0 – 180 minutos. No intervalo de tempo entre

180 – 260 minutos (Figura 35 (i)), observou-se uma variação crescente na densidade de corrente ($j = 0,24167 \text{ mA cm}^{-2}$), por ocorre a dissolução ânódica do metal levando a uma maior formação de íons Fe^{2+} em solução, e apresentando uma carga $q = 0,5800 \text{ C cm}^{-2}$ no final do processo eletrolítico.

Quando adicionou-se o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sob um potencial fixo de $E = 9,5 \text{ V}$ (Figura 35 (ii)), observou-se que nos primeiros 45 minutos iniciais, pode está ocorrendo a passivação eletroquímica na superfície do eletrodo, ou seja, o eletrodo não está oxidando ou apresenta uma taxa de oxidação muito pequena de formação de íons Fe^{2+} em solução. No intervalo de tempo entre 45 – 90 minutos, ocorre a dissolução eletroquímica do metal, que é a oxidação do eletrodo de ferro a íons Fe^{2+} em solução, levando a uma variação crescente na densidade de corrente com o aumento da concentração de íons ferrosos.

Pode-se observar que no intervalo de tempo entre 90 – 120 minutos (Figura 35 (ii)), um pequeno decréscimo na densidade de corrente, isto está correlacionado a geração do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), através do consumo de H_2O_2 pelos íons Fe^{2+} em meio aquoso. Posteriormente, observou-se uma variação crescente na densidade de corrente ($j = 1,25 \text{ C cm}^{-2}$), no intervalo de tempo de 120 – 260 minutos de eletrólise. Este fato pode ser explicado porque nem todos os íons Fe^{2+} são consumidos pelo peróxido de hidrogênio, aumentando a concentração de ferro (II) dissolvidos em solução, colaborando com aumento na densidade de corrente (Figura 35 (ii)), já que o mesmo é gerado continuamente durante os 260 minutos de eletrolise.

Na Tabela 12, pode-se observar os valores de carga (q) e a variação de massa (Δm) do eletrodo de ferro, de acordo com o perfil da curva de densidade de corrente em função do tempo de eletrólise (curva (i e ii) da Figura 35) obtido experimentalmente.

Tabela 12-Valor de carga (q) e variação de massa (Δm) do eletrodo de ferro (Fe) do processo de eletrólise.

Processos	E/V	$q/\text{C cm}^{-2}$	$\Delta m/\text{g}$	pH _i	pH _f
Comportamento do eletrodo de Fe com agente antineoplásio em meio aquoso.	9,5	0,5800	0,0261	4,81	6,16
Comportamento do eletrodo de Fe com agente antineoplásio e H_2O_2 em meio aquoso.		9,5313	0,0480	5,15	3,80

Observou-se que o eletrodo de ferro sob o potencial fixo ($E = 9,5 \text{ V}$), na ausência de H_2O_2 apresenta um valor de carga relativamente pequena $q = 0,5800 \text{ C cm}^{-2}$, devido a baixa oxidação do eletrodo de ferro a íons Fe^{2+} , contribuindo dessa forma, para uma variação de massa ($\Delta m = 0,0261 \text{ g}$) significativamente pequena, que está relacionada a uma menor capacidade de gerar os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na eletrólise. A variação crescente do pH ($\text{pH}_i = 4,81$ e $\text{pH}_f = 6,16$), também pode ter colaborado para uma carga relativamente pequena, tendo em vista o pH pode favorecer a formação de precipitados de hidróxido de ferro (II) ou ferro (III), em solução, diminuindo a concentração de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} do meio.

Quando se adiciona o peróxido de hidrogênio sob potencial ($E = 9,5 \text{ V}$) na degradação da oxaliplatina (Tabela 12), observou-se que o valor de carga e a variação de massa tem um aumento significativo ($q = 9,5313 \text{ C cm}^{-2}$ e $\Delta m = 0,0480$) na eletrólise. Ademais, observou-se uma variação decrescente no pH ($\text{pH}_i = 5,15$ e $\text{pH}_f = 3,80$) do efluente, quando comparado com o processo de eletrólise na ausência de H_2O_2 . Nessas condições tem-se uma melhor oxidação do eletrodo de ferro, aumentando a concentração de íons Fe^{2+} em solução, ocorrendo a geração do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) pela reação com o peróxido de hidrogênio (Equação 9). O radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) é o principal responsável em atacar o contaminante orgânico, oxidando parte da molécula orgânica em CO_2 , H_2O e ácidos carboxílicos alifáticos. O decréscimo no pH ($\text{pH}_f = 3,80$) durante o processo de eletrólise, pode ter sido provocado pela formação de derivados orgânicos ácidos.

A Figura 36 apresenta o gráfico de carbono orgânico total (COT) em função do tempo de eletrólise, para (I) o potencial ($E = 9,5 \text{ V}$) na ausência de peróxido de hidrogênio e (II) sob um potencial ($E = 9,5 \text{ V}$) na presença de $238,74 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 . Pode-se observar que na ausência de peróxido de hidrogênio (Figura 36 (I)), ocorreu uma variação decrescente na concentração de carbono orgânico total (COT) muito pequena, apresentando uma concentração média de $\text{COT} = 212,80 \text{ mg L}^{-1}$, para os tempos de 180 e 260 minutos, isso em comparação a concentração inicial de carbono orgânico total do medicamento ($\text{COT} = 220 \text{ mg L}^{-1}$), implicando em uma perda de matéria orgânica de aproximadamente $7,20 \text{ mg L}^{-1}$ de carbono orgânico total. Este comportamento pode estar relacionado a baixa concentração do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) gerado, e a formação de hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$) pela reação de íon Fe^{2+} com o íon hidroxila (OH^-) na eletrólise, que também contribui para o aumento crescente do pH (Tabela 12).

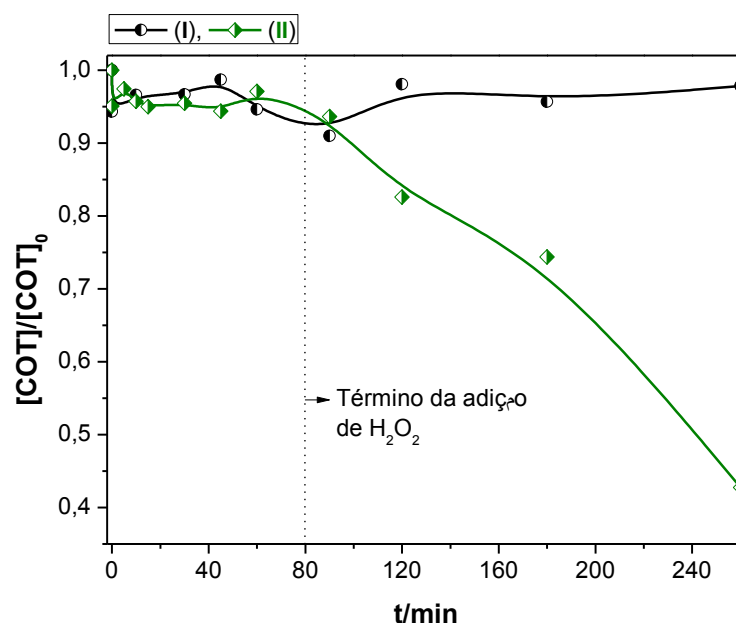


Figura 36 - Análise de carbono orgânico total (COT) do medicamento oxaliplatina para o processo, (I) sem H_2O_2 , $E = 9,5 \text{ V}$ e (II) com $238,74 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , $E = 9,5 \text{ V}$, em meio aquoso.

Quando foram adicionados os $238,74 \text{ mmol L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio (Figura 36 (II)), o valor inicial de $\text{COT} = 220,00 \text{ mg L}^{-1}$, e observou-se que nos 90 minutos iniciais da eletrólise ($E = 9,5 \text{ V}$), apresenta uma decréscimo na curva de COT ($\text{COT} = 205,95 \text{ mg L}^{-1}$), apresentando um valor de perda de massa da matéria orgânica de $14,05 \text{ mg L}^{-1}$ de COT. Esse decréscimo está relacionado a baixa geração de $\text{HO}^\bullet$, devido ao consumo de H_2O_2 pelo íons Fe^{2+} . No intervalo de tempo entre 90 e 120 minutos pode-se observar uma remoção maior de COT do efluente, provavelmente pela maior geração de radicais hidroxilas na eletrólise.

No intervalo do tempo de 180 minutos de eletrólise foi observado um decréscimo significativo na curva de carbono orgânico total ($\text{COT} = 163,65 \text{ mg L}^{-1}$) (Figura 36 (II)), apresentando um valor de perda de matéria orgânica de $56,35 \text{ mg L}^{-1}$ de COT. E, no intervalo de tempo de 180 – 260 minutos de eletrólise (Figura 36 (II)), ocorreram uma maior variação decrescente na curva ($\text{COT} = 94,01 \text{ mg L}^{-1}$), apresentando um valor significativo na perda de matéria orgânica de aproximadamente $123,99 \text{ mg L}^{-1}$ de COT. Esse aumento na remoção da matéria orgânica do efluente no processo eletrolítico em 260 minutos, está relacionado a mineralização do composto orgânico pelo radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), gerado através do

consumo de H_2O_2 pelos íons Fe^{2+} dissolvidos em solução do processo de eletrólise (Equação 8) (Tabela 12).

De acordo com os dados na análise de COT (Figura 36 (I)), pode-se observar uma pequena taxa de mineralização (3,27 %), para os tempos de 180 e 260 minutos de eletrólise. Na presença de peróxido de hidrogênio (Figura 36 (II)), nos de 120 minutos iniciais, pode-se observar uma de mineralização do fármaco de 6,39 %, no intervalo de tempo de 180 minutos, ocorreu um aumento significativo na taxa de mineralização com 25,61 % de eficiência no processo de eletrólise do fármaco. Tendo em vista que o valor de mineralização do processo foi inferior a 50,0 % em 180 minutos de eletrólise (Figura 36 (II)), aumentou-se o tempo de eletrólise para 260 minutos e foi possível observar uma eficiência de 57,27 % na mineralização do processo de eletrólise (Figura 36 (II)).

4.4.3.2.1 Quantificação da concentração da oxaliplatina

A Figura 37 apresenta o gráfico da concentração do agente antineoplásico oxaliplatina em função do tempo (mg L^{-1} vs. min) de eletrólise.

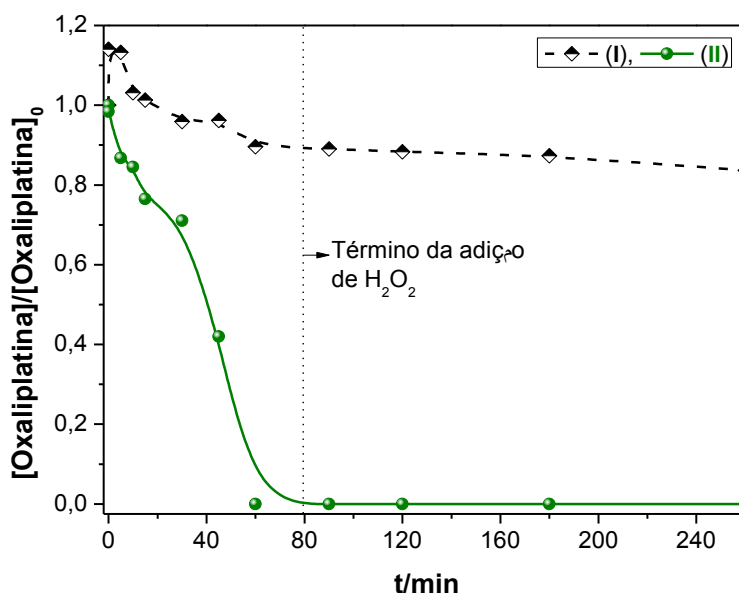


Figura 37 - Concentração de oxaliplatina em função do tempo de eletrólise do agente antineoplásico oxaliplatina, para o processo, (I) sem H_2O_2 , $E = 9,5 \text{ V}$ e (II) com $238,74 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , $E = 9,5 \text{ V}$, em meio aquoso.

Quando foi aplicado um potencial ($E = 9,5 \text{ V}$) na ausência de H_2O_2 (Figura 37 (I)) observou-se uma baixa taxa de degradação (16,31 %) do agente antineoplásico, estando relacionado com a pequena geração do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) na eletrólise. Observou-se que ocorreu um decréscimo de aproximadamente $49,00 \text{ mg L}^{-1}$ na concentração de oxaliplatina, no intervalo de tempo entre 0 - 90 minutos de eletrólise, para o potencial aplicado na presença de peróxido de hidrogênio ($E = 9,5 \text{ V} + \text{H}_2\text{O}_2$ (Figura 37 (II))). Este decréscimo na concentração do agente antineoplásico pode ser decorrente do ataque do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) na molécula orgânica, levando a formação de composto orgânico de cadeias alifáticas, CO_2 e H_2O nesse intervalo de tempo (90 min), apresentando uma degradação de aproximadamente 99%.

A comprovação da formação de subprodutos pode ser observado no gráfico da área de subprodutos em função do tempo de eletrólise, apresentado na Figura 38, que confirma a degradação parcial destes compostos orgânicos para o potencial $E = 9,5 \text{ V} + \text{H}_2\text{O}_2$ no intervalo de tempo de 260 minutos de eletrólise.

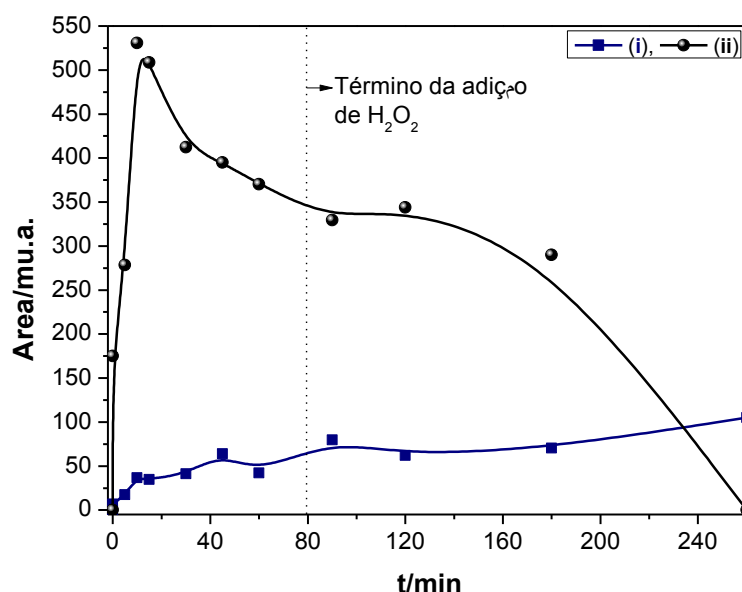


Figura 38 - Área do subproduto em função do tempo de eletrólise do agente antineoplásico oxaliplatina, para o processo, (i) sem H_2O_2 , $E = 9,5 \text{ V}$ e (ii) com $238,74 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , $E = 9,5 \text{ V}$, em meio aquoso.

Os subprodutos gerados na degradação do agente antineoplásico oxaliplatina (Figura 38 (ii)) foram degradados quase que totalmente no intervalo de tempo de 260 minutos. Comprovando a eficiência do processo eletrolítico, por ocorrer a

oxidação do composto orgânico pelo ataque do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), ocorrendo a quebra da molécula e a mineralização.

Na eletrolise sob um potencial ($E = 9,5 \text{ V}$) na ausência de peróxido de hidrogênio (Figura 38 (i)), também observou a geração de subproduto no processo de eletrólise, no intervalo de tempo entre 5 – 260 minutos. O subproduto gerado pode corroborar para com a formação de intermediários aromáticos que ocorre através do ataque do $\text{HO}^\bullet$, no processo eletroquímico.

4.4.3.2 Consumo de energia da eletrólise

Durante o processo eletrolítico pode-se observar, conforme a Figura 39, o consumo de energia (CE/kWh L^{-1}) em função do tempo (t/h) de eletrólise, para (I) potencial de $E = 9,5 \text{ V}$ na ausência de peróxido de hidrogênio e (II) sob $E = 9,5 \text{ V}$ na presença de H_2O_2 .

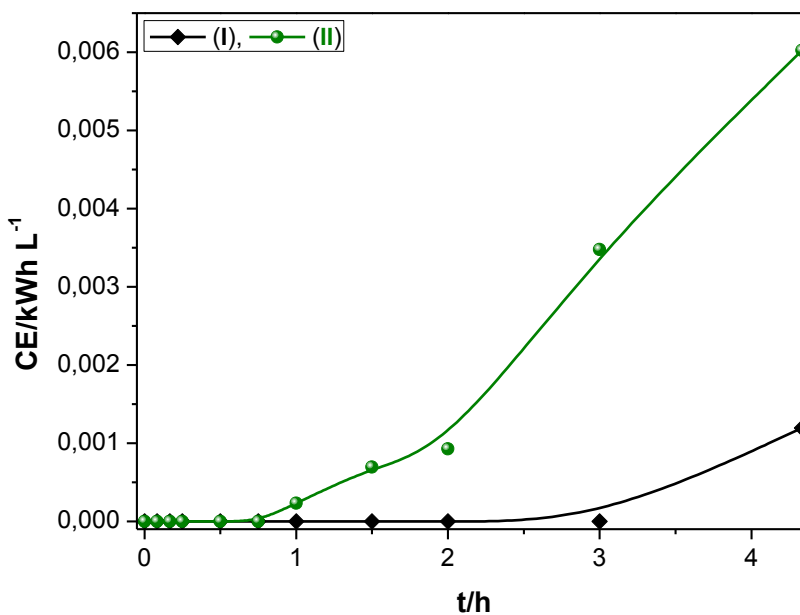


Figura 39 - Consumo de energia na degradação do medicamento para os processos, (I) sem H_2O_2 , $E = 9,5 \text{ V}$ e (II) com H_2O_2 , $E = 9,5 \text{ V}$, em meio aquoso.

Os resultados de consumo de energia (CE) obtida através da variação de corrente (I) foram calculados pela Equação 18. Observou-se que o consumo de energia para o processo de mineralização do fármaco oxaliplatina sob um potencial de $E = 9,5 \text{ V}$ na presença de H_2O_2 (Figura 39 (II)), apresenta um consumo de

energia maior ($CE = 0,00602 \text{ kWh L}^{-1}$), em comparação com o processo sob potencial ($E = 9,5 \text{ V}$) na ausência de H_2O_2 (Figura 39 (I)) ($CE = 0,00119 \text{ kWh L}^{-1}$). Por ocorrer uma maior variação na densidade de corrente na eletrólise e, conseqüentemente, implicando em um maior valor de carga maior ($q = 9,53 \text{ C cm}^{-2}$) levando a um maior consumo de energia respectivamente.

No entanto, o processo de eletrólise de efluente do fármaco, sob potencial fixo ($E = 9,5 \text{ V}$), na presença de peróxido de hidrogênio (Figura 36 (II) e Figura 37 (II)), foi o processo eletrolítico que apresentou melhor resultado de mineralização e degradação, sendo significativamente mais eficiente. O que pode justificar o elevado consumo de energia, observado no processo eletrolítico (Figura 39 (II)).

5 Conclusões

Foi possível desenvolver um eletrodo de aço carbono, e adaptar o mesmo, em uma metodologia de tratamentos de efluentes, no processo oxidativo avançado, eletro-Fenton. Os resultados foram satisfatórios para a degradação dos poluentes orgânicos fenol e o agente antineoplásico oxaliplatina.

O processo de eletro-decomposição do eletrodo de aço carbono foi capaz de liberar íons Fe^{2+} para solução, não sendo necessária a utilização de sulfatos ou cloretos de ferros, pois o eletrodo também serve como metal de sacrifício.

O tempo de degradação do fenol foi de 15 minutos com aproximadamente 100 % de degradação e a mineralização de 97,25 % no tempo de 180 minutos de eletrólise para o processo de $E = 6,0 \text{ V H}_2\text{O}_2$ aplicado pelo potenciostato, já que o mesmo apresentou valores semelhantes com o $E = 9,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$, e também por ter degradado os subprodutos gerados.

O tempo de degradação do agente antineoplásico foi de 60 minutos com aproximadamente 100 % de degradação e a mineralização de 84,13 % no tempo de 180 minutos de eletrólise, sob o potencial ($E = 9,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$) na presencias de peróxido de hidrogênio aplicado pelo potenciostato, já que o mesmo também degradado os subprodutos gerados.

O melhor tempo de degradação do fenol foi de 30 minutos com quase 100 % de degradação, pois a mineralização foi de 78,78% para o tempo de 260 minutos e o processo sob potencial ($E = 9,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$) na presença de peróxido de hidrogênio aplicado pela fonte de alimentação.

Para degradação do agente antineoplásico o melhor tempo foi de 90 minutos com quase 100 % de degradação, pois a mineralização foi de 57,27% para o tempo de 260 minutos e o processo sob potencial ($E = 9,5 \text{ V H}_2\text{O}_2$) na presença de peróxido de hidrogênio aplicado pela fonte de alimentação.

Embora os resultados obtidos através da técnica potencioestática, tenham revelados resultados aceitáveis, com boa taxa de degradação e mineralização com menor potencial e tempo. A sua aplicação em escala indústria e não seria possível pelas baixas escalas de potenciais e por oferecer um custo relativamente auto e trabalhar com pequenos volumes, porém foi fundamental para observar o comportamento eletroquímico do eletrodo de ferro durante a eletrólise.

Dessa forma considera-se que a fonte de alimentação seria a melhor metodologia para o tratamento de efluentes, sob o potencial fixo ($E = 9,5 \text{ V}$) na presença de peróxido de hidrogênio. Por apresentar valores de degradação e mineralização superior a 50 % no processo de eletrólise e também por pode ser utilizado para uma possível aplicação em escala indústrias.

O importante é que os demais potenciais na presença de peróxido de hidrogênio, tanto usando a fonte de alimentação como o potenciostato, foram bem próximos com valores superiores a 50 % de mineralização e degradação, que também não devem ser desconsiderados nesse estudo.

As técnicas de cronoamperometria e espectrometria (UV-vis) foram importantes, para gerar e acompanhar a formação do íon Fe^{2+} na solução aquosa.

A eficiência do eletrodo de aço carbono para o tratamento de efluentes tornou-se uma submissão para o pedido de depósito da patente, cujo número de registro do depósito é **BR1020140183850**.

Como sugestão de estudos futuros poderão ser testados outros resíduos de efluentes do biodiesel e até mesmo, outros medicamentos da área da saúde humana, vegetal e animal.

6 Referências

- AGARWAL, S.; FERREIRA, A. E.; REIS, M. T. A.; ISMAEL, M. R. C.; FERRIRA, L. M.; MACHADO, R. M.; CARVALHO, J. M. R. **A study on a combined process for the treatment of phenolic resin plant effluents.** Journal of Hazardous Materials, v. 169, p. 659-666, 2009.
- AGÊNCIA BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS - NBR 10004. **Resíduos sólidos – Classificação** (Solid Waste – Classification). 2004.
- AGÊNCIA BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS - NBR 9897. **Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores.** 1987.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUA. **Conservação e reuso da água em edificações.** Prol Editora Gráfica, São Paulo, 2005.
- AHMAD, Z. **Atmospheric corrosion.** Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Chapter 10, p. 550-575, 2006.
- AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. **Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments.** Desalination, v. 261, p. 3-18, 2010.
- ALBERTO, M. E.; LUCAS, M. F.; PAVELKA, M.; RUSSO, N. **The degradation pathways in chloride medium of the third generation anticancer drug oxaliplatin.** Journal Physical Chemistry B, v. 112, n. 35, p. 10765–10768, 2008.
- ALCÁZAR, C. B.; VELA, V. M. C.; ZAFRILLA, G. J. M.; GARCÍA, L. J. **Study of different pretreatments for reverse osmosis reclamation of a petrochemical secondary effluent.** Journal of Hazardous Materials, v. 178, p. 883-889, 2010.
- ALEKSIĆ, M.; KUŠIĆ, H.; KOPRIVANAC, N.; LESZCZYNSKA, D.; BOŽIĆ, A. L. **Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water-The application of zeolite assisted AOPs.** Desalination, v. 257, p. 22-29, 2010.
- ALLAIN, P.; HEUDI, O.; CAILLEUX, A.; BOUIL, A. L.; LARRA, F.; BOISDRON-CELLE, M.; GAMELIN E. **Early biotransformations of oxaliplatin after its intravenous administration to cancer patients.** Drug Metabolism And Disposition, v. 28, n. 11, p.1379-1384, 2000.
- ALMEIDA, L. F. R.; BROCH, S. A. O.; DIAS, C. A.; SOBRINHO, T. A. **Análise do gerenciamento dos recursos hídricos de Mato Grosso do Sul.** Rega Revista De Gestão De Água da América Latina, v. 10, n. 1, p. 5-16, 2013.
- ASHBY, A. F. **Wet corrosion of materials.** Engineering Materials 1, Chapter 26, 4º ed., p. 385-400, 2012.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípio de química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente.** Trad.: Alencastro, R. B., Porto Alegre, Ed. Bookman, 3ª ed., p. 561-563, 2006.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. **Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes.** Chemical Engineering Journal, v. 183, p. 1-9, 2012.

BAREFOOT, R. R. **Speciation of platinum compounds: a review of recent applications in studies of platinum anticancer drugs.** Journal of Chromatography B. v. 751 p. 205–211, 2001.

BESSE, J. P.; LATOUR, J. F.; GARRIC, J. **Anticancer drugs in surface waters What can we say about the occurrence and environmental significance of cytotoxic, cytostatic and endocrine therapy drugs?** Environment International, v. 39, p. 73-86, 2012.

BIANCO, B.; MICHELIS, I.; VEGLIÒ, F. **Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method.** Journal of Hazardous Materials, v. 186, p. 1733-1738, 2011.

BOTALOVA, O.; SCHWARZBAUER, J.; FRAUENRATH, T.; DSIKOWITZKY, L. **Identification and chemical characterization of specific organic constituents of petrochemical effluents.** Water Research, v. 43, p. 3797-3812, 2009.

BOUVET, D.; MICHALOWICZ A.; CRAUSTE-MANCIET, S.; BROSSARD, D.; PROVOST, K. **EXAFS and IR structural study of platinum-based anticancer drugs' degradation by diethyl dithiocarbamate.** Inorganic Chemistry, v. 45, n. 8, p. 3393-3398, 2006.

BOUVET, D.; MICHALOWICZ A.; CRAUSTE-MANCIET, S.; CURIS E.; NICOLIS L.; OLIVI, L.; VLAIC, G. BROSSARD D. PROVOST K. **EXAFS characterization of oxaliplatin anticancer drug and its degradation in chloride media.** Journal of Synchrotron Radiation v.13, p. 477–483, 2006.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais.** São Paulo, CETESB, 1979.

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

BUENO, G. V. **Formulação e otimização de uma mistura de inibidores de corrosão para aço carbono em meio de água de resfriamento industrial usando planejamento estatístico.** [Dissertação], USP, 2008.

CÁCERES, L.; VARGAS, T.; HERRERA, L. **Influence of pitting and iron oxide formation during corrosion of carbon steel in unduffered NaCl solution.** Corrosion Science, v. 51, p. 971-978, 2009.

CARTA, R.; DESOGUS, F. **The enhancing effect of low power microwaves on phenol oxidation by the Fenton process.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 1, p. 1292-1300, 2013.

CARTAXO, M. A. M.; ABLAD, K.; DOUCH, J. BERGHOUTE, Y.; HAMDANI, M.; MENDONÇA, M. H.; NOGUEIRA, J. M. F.; PEREIRA, M. I. S. **Phenol electrooxidation o Fe-Co₃O₄ thin film electrodes in alkaline medium.** Chemosphere, v. 86, p. 341-347, 2012.

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluente têxteis.** [Dissertação], UERJ, 2006.

CHATURVEDI, S.; DAVE, P. N. **Removal of iron for safe drinking water.** Desalination, v. 303, p. 1-11, 2012.

CHAU, I.; WEBB, A.; CUNNINGHAM, D.; HILL, M.; WATERS, J.S.; NORMAN, A.; MASSEY, A. **Oxaliplatin and protracted venous infusion of 5-fluorouracil in patients with advanced or relapsed 5-fluorouracil pretreated colorectal cancer.** British Journal of Cancer, v. 85 n. 9, p. 1258–1264, 2001.

CHEN, M.; TANG, R.; FU, G.; XU, B.; ZHU, P.; QIAO, S.; CHEN, X.; XU, B.; QIN, Y.; LU, C.; HANG, B.; XIA, Y.; WANG, X. **Association of exposure to phenols and idiopathic male infertility.** Journal of Hazardous Materials, v. 250-251, p. 115-121, 2013.

CHEN, Q.; JIA, Q.; YUAN, Z.; HUANG, L. **Environmental risk source management system for the petrochemical industry.** Process Safety and Environment Protection: Accepted Manuscript, 2013.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos.** Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais-ABM, 7° ed., p. 22, 2002.

DE LUNA, M. D. G.; VECIANA, M. L.; SU, C.C.; LU, M. C. **Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell.** Journal of Hazardous Materials, v. 217-218, p. 200-207, 2012.

DIYA'UDDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A. R. A. **Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review.** Process Safety And Environmental Protection, v. 89, p. 95-105, 2011.

DOPAR, M.; KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N. **Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using desing of experiments (DOE).** Chemical Engineering Journal, v. 173, p. 267-279, 2011.

EHRSSON, H.; WALLIN, I.; YACHNIN, J. **Pharmacokinetics of Oxaliplatin in Humans.** Medical Oncology, v. 19, n. 4, p. 261–265, 2002.

ERIGUCHI, M.; NONAKA, Y.; YANAGIE, H.; YOSHIZAKI, I.; TAKEDA, Y.; SEKIGUCHI, M. **A molecular biological study of anti-tumor mechanisms of an anti-cancer agent oxaliplatin against established human gastric cancer cell lines.** Biomedicine & Pharmacotherapy. v. 57, p.412–415, 2003.

FABIO, S. D.; MALAMIS, S.; KATSOU, E.; VECCHIATO, G.; CECCHI, F.; FATONE, F. **Are centralized MBRs coping with the current transition of large petrochemical areas? A pilot study in Porto-Marghera (Venice).** Chemical Engineering Journal, v. 214, p. 68-77, 2013.

FENTON, H. J. H. **Oxidation of tartaric acid in presence of iron.** University Chemical Laboratory Cambridge, p. 899-910, 1894.

FISCHEL, J. L.; FORMENTO, P.; CICCOLINI, J.; ROSTAGNO, P.; ETIENNE, M. C.; CATALIN, J.; MILANO, G. **Impact of the oxaliplatin-5 fluorouracil-folinic acid combination on respective intracellular determinants of drug activity.** British Journal of Cancer, v. 86, p.1162-1168, 2002.

FOCO, M. L. R.; TERÁN, F. J. C. **Avaliação do efeito da condutividade na eletro-coagulação-flotação aplicada ao tratamento físico-químico de águas residuárias.** Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, v. 28, n. 2, p. 99-106, 2007.

FOLTINOVÁ, V.; SVIHÁLKOVÁ, S. L.; HORVÁTH, V.; SOVA, P.; HOFMANOVÁ, J.; JANISCH, R.; KOZUBÍK, A. **Mechanisms of effects of platinum (II) and (IV) complexes.**

Comparison of cisplatin and oxaliplatin with satraplatin and LA-12, new Pt(IV)-based drugs. A Minireview. Scripta Medica (BRNO), v. 81, n. 2, p. 105–116, 2008.

FRANZEN, U.; NGUYEN, T. T. T. N.; VERMEHREN, C.; GAMMELGAARD, B.; ØSTERGAARD, J. **Characterization of a liposome-based formulation of oxaliplatin using capillary electrophoresis: Encapsulation and leakage.** Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, v. 55, p. 16-22, 2011.

FRIMAN, H.; SCHECHTER, A.; NITZAN, Y.; CAHAN, R. **Phenol degradation in bio-electrochemical cells.** International Biodeterioration & Biodegradation, v. 84, p. 155-160, 2013.

FU, F.; DIONYSIOU, D. D.; LIU, H. **The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review.** Journal of Hazardous Materials, v. 267, p. 194-205, 2014.

FUJIE, Y.; YAMAMOTO, H.; NGAN, C. Y.; TAKAGI, A.; HAYASHI, T.; SUZUKI, R.; EZUMI, K.; TAKEMASA, I.; IKEDA, M.; SEKIMOTO, M.; MATSUURA, N.; MONDEN, M. **Oxaliplatin, a potent inhibitor of survivin, enhances paclitaxel-induced apoptosis and mitotic catastrophe in colon cancer cells.** Japanese Journal of Clinical Oncology, v. 35, n. 8, p.453-463, 2005.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K.; MORA, M. L. **Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions – A review.** Applied Clay Science, v. 47, p. 182-192, 2010.

GRAHAM, M. A.; LOCKWOOD, G. F.; GREENSLADE, D.; BRIENZA, S.; BAYSSAS, M.; GAMELIN, E. **Clinical pharmacokinetics of oxaliplatin: A critical review.** Clinical Cancer Research, v. 6, p. 1205–1218, 2000.

GRANGEIRO, R. V. T. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação de biodiesel.** [Dissertação.], UFP, 2009.

HANN, S.; STEFÁNKA, ZS.; LENZ, K.; STINGEDER, G. **Novel separation method for highly sensitive speciation of cancerostatic platinum compounds by HPLC–ICP–MS.** Anal Bioanal Chem. v.381, p.405–412, 2005.

HASAN, B. O.; SADEK, S. A. **The effect of temperature and hydrodynamics on carbon steel corrosion and its inhibition in oxygenated acid-salt solution.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 20, p. 297-307, 2014.

HESPANHOL, I.; MIERZWA, J. C.; RODRIGUES, L. D. B.; SILVA, M. C. C. **Manual de conservação e reuso da água na indústria.** Rio de Janeiro, DIM, 2006.

IURASCU, B.; SIMINICEANU, I.; VIONE, D.; VICENTE, M. A.; GIL, A. **Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite.** Water Research, v. 43, p. 1313-1322, 2009.

JERREMALM, E.; HEDELAND, M.; WALLIN, I.; BONDESSON, U.; EHRSSON, H. **Oxaliplatin degradation in the presence of chloride: Identification and cytotoxicity of the monochloro monooxalato complex.** Pharmaceutical Research, v. 21, n. 5, p.891-894, 2004.

JERREMALM, E.; VIDEHULT, P.; ALVELIUS, G.; GRIFFITHS, W. J.; BERGMAN, T.; EKSBERG, S.; EHRSSON, H. **Alkaline hydrolysis of oxaliplatin-Isolation and**

identification of the oxalato monodentate intermediate. Journal Pharmaceutical Sciences, v. 91, n. 10, p. 2116-2121, 2002.

JERREMALM, E.; WALLIN, I.; YACHNIN, J.; EHRSSON, H. **Oxaliplatin degradation in the presence of important biological sulphur-containing compounds and plasma ultrafiltrate.** European Journal of Pharmaceutical Sciences. v. 28, p. 278–283, 2006.

KERN, W.; BRAESS, J.; BOTTGER, B.; KAUFMANN, C. C.; HIDDEMANN, W.; SCHLEYER, E. **Oxaliplatin pharmacokinetics during a four-hour infusion.** Clinical Cancer Research v. 5, p. 761–765, 1999.

KIM, J. K. **System analysis of total water systems for water minimization.** Chemical Engineering Journal, v. 193-194, p. 304-317, 2012.

KLEMES, J. J.; FODOR, Z. **Waste as alternative fuel-Minimising emissions and effluents by advanced design.** Process Safety and Environmental Protection, v. 90, p. 263-284, 2012.

KOBAYASHI, T.; HIROSE, J.; SANO, K.; HIRO, N.; IJIRI, Y.; TAKIUCHI, H.; TAMAI, H.; TAKENAKA, H.; TANAKA, K.; NAKANO, T. **Evaluation of an electrolysis apparatus for inactivating antineoplastics in clinical wastewater.** Chemosphere, v. 72, p. 659-665, 2008.

KONE, T.; HANNA, K.; ABDELMOULA, M.; RUBY, C.; CARTERET, C. **Reductive transformation nad mineralization of an azo dye by hydroxysulphate green rust preceding oxidation using H₂O₂ at neutral pH.** Chemosphere, v. 75, p. 212-219, 2009.

KUŠIĆ, H.; KOPRIVANAC, N.; BOŽIĆ, A. L.; SELANEC, I. **Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study.** Journal of Hazardous Materials B, v. 136, p. 632-644, 2006.

KWEEKEL, D. M.; GELDERBLOM, H.; GUCHELAAR, H. J. **Pharmacology of oxaliplatin and the use of pharmacogenomics to individualize therapy.** Cancer Treatment Reviews, v.31, p. 90–105, 2005.

LENZ, K.; KOELLENSPERGER, G.; HANN, S.; WEISSENBACHER, N.; MAHNIK, S. N.; FUERHACKER, M. **Fate of cancerostatic platinum compounds in biological wastewater treatment of hospital effluents.** Chemosphere, v. 69, p. 1765-1774, 2007.

LU, Y.; LIU, Y.; XIA, B.; ZUO, W. **Phenol oxidation by combined cavitation water jet and hydrogen peroxide.** Chenese Journal of Chemical Engineering, v. 20, n.4, p. 760-767, 2012.

LUCAS, M. F. A.; PAVELKA, M.; ALBERTO M. E.; RUSSO N. **Neutral and acidic hydrolysis reactions of the third generation anticancer drug oxaliplatin.** Journal Physical Chemistry B, v. 113, n. 3, p. 831–838, 2009.

MARSHALL, S. J. **Hidrology.** Earth Systems and Environmental Sciences, p. 1-4, 2013.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. **Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 87, p. 105-145, 2009.

MARTINS, R. C.; ROSSI, A. F.; QUINTA-FERREIRA, R. M. **Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement.** Journal of Hazardous Materials, v. 180, p. 716-721, 2010.

MASELLI, B. S.; LUNA, L. A. V.; PALMEIRA, J. O.; BARBOSA, S.; BEIJO, L. A.; UMBUZEIRO, G. A.; KUMMROW, F. **Ecotoxicidade de efluentes brutos e tratados gerados por uma fábrica de medicamentos veterinários.** Ambiente & Água: An Interdisciplinary Journal of Applied Science, v. 8, n. 2, p. 168-179, 2013.

MASOMBOON, N.; RATANATAMSKUL, C.; LU, M. C. **Chemical oxidation of 2,6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent.** Journal of Hazardous Materials, v. 176, p. 92-98, 2010.

MATIOLO, E.; RUBIO, J. **Flotação avançada para o tratamento e reaproveitamento de águas poluídas.** XIX Prêmio Jovem Cientista, Água Fonte da Vida, 2003.

McMURRY, J. **Química Orgânica**, Trad. técnica: Nogueira, A. F. e Bagatin, I. A., São Paulo, Ed. Cengage Learning, 6ª ed., v. 1, p. 610-614, 2008.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.** Journal of Hazardous Materials B, v. 98, p. 33-50, 2003.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. **Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview.** Desalination, v. 299, p. 1-15, 2012.B

NOUBACTEP, C.; SCHÖNER, A. **Metallic iron for environmental remediation: Learning from electrocoagulation.** Journal of Hazardous Materials, v. 175, p. 1075-1080, 2010.

PIGATTO, G.; LODI, A.; FINOCCHIO, E.; PALMA, M. S. A.; CONVERTI, A. **Chitin as biosorbent for phenol removal from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies.** Chemical Engineering and Processing, v. 70, p. 131-139, 2013.

PROVOST, K.; BOUVET-MULLER, D.; CRAUSTE-MANCIET, S.; MOSCOVICI, J.; OLIVI, L.; VLAIC, G.; MICHALOWICZ, A. **EXAFS structural study of platinum-based anticancer drugs degradation in presence of sulfur nucleophilic species.** Biochimie, v.91, p.1301–1306, 2009.

RAVANCHI, M. T.; KAGHAZCHI, T.; KARGARI, A. **Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review.** Desalination, v. 235, p. 199-244, 2009.
ROCHA, G. A. **O grande manancial do Cone Sul.** Estudos Avançados, v. 11, n. 30, p. 191-212, 1997.

ROCHA, J. H. B.; GOMES, M. M. S.; FERNANDES, N. S.; SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. **Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by brazilian petrochemical industry.** Fuel Processing Technology, v. 96, p. 80-87, 2012.

ROMEIRO, S. B. B. **Química na siderurgia: Série química e tecnologia.** Área de Educação Química do Instituto de Química da UFRGS, p. 6-14, 1997.

STIPANIČEV, M.; ROSAS, O.; BASSEGUY, R.; TURCU, F. **Electrochemical and fractographic analysis of microbiologically assisted stress corrosion cracking of carbon steel.** Corrosion Science, v. 80, p. 60-70, 2014.

TAN, R. R.; COL-LOG, K. J.; FOO, D. C. Y.; HUL, S.; NG, D. K. S. **A methodology for the design of efficient resource conservation networks using adaptive swarm intelligence.** Journal of Cleaner Production, v. 16, p. 822-832, 2008.

TANNERU, C. T.; CHELLAM, S. **Mechanisms of virus control during iron electrocoagulation-Microfiltration of surface water.** Water Research, v. 46, p. 2111-2120, 2012.

TEIXEIRA, L. S. G.; BRASILEIRO, J. F.; BORGES JR., M. M.; CORDEIRO, P. W. L. **Determinação espectrofotométrica simultânea de cobre e ferro em álcool etílico combustível com reagentes derivados de ferroína.** Química Nova, v. 29, n. 4, p. 741-745, 2006.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e aplicações.** São Paulo, Ed. USP, 2ª ed., 2ª reimpr., p. 12-13, 143-146 e 160-163, 2013.

UMAR, M.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S. **Review: Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate.** Waste Management, v. 30, p. 2113-2121, 2010.

VIDEHULT, P.; YACHNIN, J.; JERREMALM, E.; LEWENSOHN, R.; EHRSSON, H. **Synthesis and cytotoxicity of the dihydrated complex of oxaliplatin.** Cancer Letters v. 180 p. 191–194, 2002.

VIVEKANANDAN, K.; SWAMY, M.G.; PRASAD, S.; MAIKAP, G.C.; MUKHERJEE, R.; BURMAN, A. C. **Identification of degradation products from aqueous carboplatin injection samples by electrospray mass spectrometry.** International Journal of Pharmaceutics. v. 313 p.214–221, 2006.

WESCOAT Jr, J. L. **Water resources.** International Encyclopedia of the Social & Behavioral Sciences, p. 16382-16387, 2001.

XINMIN, W.; RUILI, Z.; ZHIHUA, L.; YUANHONG, W.; TINGFU, J. **Determination of glucosamine and lactose in milk-based formulae by high-performance liquid chromatography.** Journal of Food Composition and Analysis, v. 21, p. 255-258, 2008.

YANG, J.; ZHOU, M.; ZHAO, Y.; ZHANG, C.; HU, Y. **Electrosorption driven by microbial fuel cells to remove phenol without external power supply.** Bioresource Technology, v. 150, p. 271-277, 2013.

YETILMEZSOY, K.; ILHAN, F.; SAPCI-ZENGİN, Z.; SAKAR, S.; GONILLU, M. T. **Decolorization and COD reduction of UASB pretreated poultry manure wastewater by electrocoagulation process: A post-treatment study.** Journal of Hazardous Materials, v. 162, p. 120-132, 2009.

YU, H.; WANG, X.; SHI, W.; WU, J.; HAO, Y.; HU, G.; LIU, H.; HAN, X. **Reproductive toxicity of organic extracts from petrochemical plant effluents discharged to the Yangtze River, China.** Journal of Environmental Sciences, v. 22, n.2, p. 297-303, 2010.

YUE, Y.; CHEN, X.; QIN, J.; YAO, X. **Spectroscopic investigation on the binding of antineoplastic drug oxaliplatin to human serum albumin and molecular modeling.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 69, p. 51–57, 2009.

ZBONTAR, L.; GLAVIC, P. **Total site: wastewater minimization wastewater reuse and regeneration reuse.** Resource, Conservation and Recycling, v. 30, p. 261-275, 2000.

ZHANG, P. P.; SHI, Z. G.; FENG, Y. Q. **Determination of phenols in environmental water samples by two-step liquid-phase microextraction coupled with performance liquid chromatography.** Talanta, v. 85, p. 2581-2586, 2011.

ZHAO, H.; WANG, Y.; WANG, Y.; CAO, T.; ZHAO, G. **Electro-Fenton oxidation of pesticides with a novel $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Fe}_3\text{O}_3$ /activated carbon aerogel cathode: High activity, wide pH range and catalytic mechanism.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 125, p. 120-127, 2012.