

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“ESTUDO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DO PARACETAMOL
UTILIZANDO UM REATOR ELETROQUÍMICO EM FLUXO
COM ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO”**

Alyne Bernardes Veroli

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTORA EM
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-
QUÍMICA

**Orientador: Prof. Dr. Nerilso Bocchi
Co-orientador: Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo**

**São Carlos - SP
2017**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

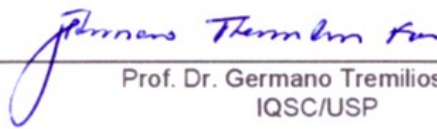
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

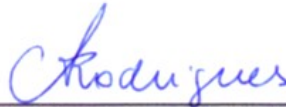
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Alyne Bernardes Veroli, realizada em 29/06/2017:



Prof. Dr. Néilson Bocchi
UFSCar



Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho
IQSC/USP



Profa. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues
UNIFESP



Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade
UFG



Prof. Dr. José Mario de Aquino
UFSCar

“Tudo tem um propósito até as máquinas. Os relógios dizem as horas, os trens levam a lugares... Por isso as máquinas quebradas me deixam triste, não servem aos seus propósitos. Talvez seja assim com as pessoas. Perder o nosso propósito é como estar quebrado...”
(A Invenção de Hugo Cabret, 2011)

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus e a todos os mentores espirituais por terem me guiado ao longo de toda essa jornada e ter colocado em meu caminho algumas pessoas bastante especiais. Agradeço:

Aos meus pais, Neide e Eduardo, minha irmã Thais e todos meus familiares, tios (as), primos (as) e agregados, por sempre apoiarem minhas escolhas, mesmo que a distância.

Ao meu marido, João Paulo, por todo o incentivo no aperfeiçoamento da minha formação, pela paciência, por todas as palavras de carinho e conforto, por compreender todos os sábados, domingos e feriados que precisei ficar ausente e por sempre estar ao meu lado nos bons e nos maus nos momentos.

Aos meus sogros, Fátima e Carlos, e minha cunhada Cristiliane por todo carinho, apoio e por terem me acolhido tão bem na família.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Nerilso Bocchi, que me acolheu no LaPE desde a iniciação científica até o doutorado, por todas as discussões científicas, pela amizade e por todos conselhos acadêmicos, profissionais e/ou pessoais.

Ao Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo, do DEQ/UFSCar, por aceitar ser meu co-orientador, permitir que utilizasse a infraestrutura do LaTeA para realização de toda parte experimental deste trabalho, além de toda sua dedicação nas discussões científicas e por sua amizade.

Aos Profs. Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho e Dra. Sonia Regina Biaggio, do LaPE, pela minha formação acadêmica e científica, por aceitarem minha condição de trabalhar conjuntamente com o doutorado e, também, por todas as discussões e sugestões durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Mario de Aquino por todas as discussões científicas e auxílio, algumas vezes, no trabalho prático para o desenvolvimento deste trabalho e pela amizade.

Ao Prof. Paulo W. Tardioli, do DEQ/UFSCar, por autorizar a utilização do sistema de cromatografia líquida de alta eficiência.

Aos meus amigos do DEQ-UFSCar, Thais, Alexandra, Tiago, por todo incentivo em continuar fazendo meu melhor, e apoio nos momentos mais críticos.

Aos colegas do LaPE e do LaTeA pelos momentos de descontração e pela amizade.

Lista de Abreviaturas

A – Área do eletrodo

ADE – Anodo dimensionalmente estável

A_{bc} – área da banda cromatográfica

C_0 – Concentração inicial do composto orgânico

CEM^{50} – Consumo energético médio para remoção de 50% de COT_{rel}

CEM^{80} – Consumo energético médio para remoção de 80% de COT_{rel}

CLAE – Cromatografia Líquida de alta eficiência

COT – Carbono orgânico total

$[COT]_0$ – Concentração de carbono orgânico total no tempo inicial

COT_{rel} – Concentração de carbono orgânico total relativo

$[COT]_t$ – Concentração de carbono orgânico total em um determinado tempo

D – Coeficiente de difusão

DBO – Demanda biológica de oxigênio

DCCR – Delineamento composto central rotacional

DDB – Diamante dopado com boro

D_h - Diâmetro equivalente

DQO – Demanda química de oxigênio

E_{cel} – Potencial de célula médio

EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio

F – Constante de Faraday

HQ – Hidroquinona

I – Corrente aplicada

i – Densidade de corrente

i_{lim} – Densidade de corrente limite

$k([PCT]_{rel})$ - Constante de velocidade da concentração de paracetamol relativa

$k(COT_{rel})$ – Constante de velocidade de mineralização relativa

k_m – Coeficiente de transporte de massa

n – Número de elétrons envolvidos na reação

p-BQ – p-benzoquinona

PCT – Paracetamol

$[PCT]_{rel}$ – Concentração de paracetamol relativa

PPCPs – *Pharmaceuticals and Personal Care Products*

Pt – Platina

q – Vazão

Q^{80} – Carga necessária para remoção de 80% de COT_{rel}

R^2 – Coeficiente de regressão

RDO – Reação de desprendimento de oxigênio

Re – Número de Reynolds

UV – Ultravioleta

V – Volume da solução eletrolítica

β – Constante de célula

δ – Espessura da camada limite difusa

θ - Temperatura

λ – Comprimento de onda

ν - Viscosidade cinemática do fluido

u - Velocidade média do fluido

Lista de Tabelas

TABELA 1.1 – Algumas propriedades físico-químicas do fármaco paracetamol.	3
TABELA 1.2 - Concentração do fármaco paracetamol (PCT) no meio ambiente aquático em diferentes países.....	5
TABELA 1.3 – Poder de oxidação de diferentes materiais de anodos utilizados no processo de eletrodegradação de compostos orgânicos em meio aquoso ácido (tabela adaptada de KAPALKA et al., 2008).	14
TABELA 3.1 - Níveis e codificações das variáveis para o processo de eletro-oxidação do paracetamol (concentração de carbono orgânico inicial 100 mg L ⁻¹).	30
TABELA 4.1 - Níveis codificados, valores reais das variáveis e respostas obtidas para o estudo da eletro-oxidação do paracetamol com concentração de carbono orgânico inicial de 100 mg L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ de força iônica 0,1 mol L ⁻¹ em um sistema eletroquímico em fluxo (vazão de 8,0 L min ⁻¹), utilizando como anodo o DDB.	41
TABELA 4.2 – Tabela ANOVA e suas respectivas equações (BARROS NETO <i>et al.</i> , 1996).	43
TABELA 4.3 - Tabela ANOVA contendo todas as variáveis para as respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ obtidas durante os experimentos de eletro-oxidação do paracetamol.	46
TABELA 4.4 - Teste p de significância dos coeficientes, em termos das variáveis escalonadas, do modelo quadrático ajustado às respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ obtidas durante os experimentos realizados de eletro-oxidação do paracetamol.....	47
Tabela 4.5 – Tabela ANOVA das variáveis significativas, para as respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ obtidas durante os experimentos de eletro-oxidação do paracetamol.	49
TABELA 4.6 - Coeficientes de regressão significativos, em termos das variáveis originais, além de seus respectivos erros para o modelo quadrático ajustado às respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ obtidas para a eletro-oxidação do paracetamol.....	50

TABELA 4.7 - Tabela ANOVA contendo todas as variáveis para as respostas de CEM ⁵⁰ obtidas durante os experimentos de eletro-oxidação do paracetamol.....	55
TABELA 4.8 - Teste <i>p</i> de significância dos coeficientes, em termos das variáveis escalonadas, do modelo quadrático ajustado às respostas de CEM ⁵⁰ obtidas durante os experimentos realizados na eletro-oxidação do paracetamol.....	56
TABELA 4.9 - Valores obtidos experimental e teoricamente para as respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ e CEM ⁵⁰ nas condições previstas pela função desejabilidade, isto é: $i = 114 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 52 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 7,45$ para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[\text{PCT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), utilizando como anodo o DDB 2500 ppm.	70
TABELA 4.10 – Valores dos números de Reynolds obtidos para experimentos de eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[\text{PCT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo, na ausência do promotor de turbulência anodo de DDB 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} 11$ e variando-se a vazão do eletrólito.	80
TABELA 4.11 – Valores das constantes de velocidade de mineralização, $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ obtidos, em diferentes densidades de corrente, para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[\text{PCT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH livre.....	84
TABELA 4.12 - Valores de constantes de velocidade em relação à $[\text{PCT}]_{\text{rel}}$, obtidos, em diferentes densidades de corrente, para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[\text{PCT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH livre.....	87

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - Exemplos de possíveis formas de contaminação dos corpos d'água por produtos farmacêuticos (Figura adaptada de USGAO, 2011).	3
FIGURA 1.2 - Estrutura molecular do paracetamol ou acetaminofeno (SIGMA-ALDRICH, 2017).	4
FIGURA 1.3 - Principais métodos para remoção de contaminantes orgânicos em efluentes (BRILLAS & MARTÍNEZ-HUITLE , 2015; WANG & WANG, 2016).	9
FIGURA 1.4 - Ilustração esquemática para o processo de remoção eletroquímica de poluentes orgânicos nas formas (a) direta e (b) indireta (Figura adaptada de ANGLADA et al., 2009).	11
FIGURA 1.5 - Promotores de turbulência plásticos de diferentes características geométricas (RALPH et al., 1996).	19
FIGURA 1.6 – Reator eletroquímico comercial com promotor de turbulência FM01-LC (Figura adaptada de RIVERA et al., 2015).	20
FIGURA 3.1 - Diagrama esquemático (a) e fotografias da visão geral (b) e da parte superior (c) do sistema eletroquímico em fluxo para estudo da eletrodegradação do paracetamol.	26
FIGURA 3.2 - Imagem do reator eletroquímico (a) aberto e (b) fechado, contendo os eletrodos embutidos nas placas de acrílico, na placa ao lado esquerdo está embutido o eletrodo de DDB e ao lado direito o eletrodo de aço inoxidável.	27
FIGURA 3.3 – (a) Imagem do reator eletroquímico aberto ilustrando os eletrodos embutidos nas placas de acrílico (DDB placa do lado esquerdo e aço inoxidável do lado direito) e o promotor de turbulência encaixado na placa de borracha vazada. (b) e (c) Imagens ampliadas do promotor de turbulência.	33
FIGURA 3.4 - Diagramas esquemáticos da célula de diafragma empregada para a medida do coeficiente de difusão: (a) visão externa lateral; (b) visão interna (SOUZA, 2012).	35

- FIGURA 4.1 - Curvas de decaimento dos valores de carga orgânica total relativa, COT_{rel} ao longo do tempo para três experimentos de eletro-oxidação do paracetamol com concentração de carbono orgânico inicial de 100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em um sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), utilizando como anodo o DDB.40
- FIGURA 4.2 - Superfícies de resposta obtidas pela equação 26 para $k(COT_{rel})$ em função de: (a) i e θ , (b) θ e pH e (c) i e pH.51
- FIGURA 4.3 - Gráfico de correlação entre os resíduos e os valores de $k(COT_{rel})$ previstos pelo modelo quadrático ajustado às respostas $k(COT_{rel})$ obtidas durante os experimentos realizados no processo de degradação do paracetamol.....52
- FIGURA 4.4 - Gráfico de correlação entre os valores de $k(COT_{rel})$ previstos pelo modelo quadrático, representados pela linha vermelha, e os valores de $k(COT_{rel})$ observados durante os experimentos de eletro-oxidação do fármaco paracetamol..53
- FIGURA 4.5 - Superfícies de resposta obtidas pela equação 27 para CEM^{50} em função de: (a) i e θ , (b) i e pH e (c) θ e pH.58
- FIGURA 4.6 - Gráfico de correlação entre os resíduos e os valores de CEM^{50} previstos pelo modelo quadrático ajustado às respostas CEM^{50} obtidos durante os experimentos realizados no processo de degradação do paracetamol.....59
- FIGURA 4.7 - Gráfico de correlação entre os valores de CEM^{50} previstos pelo modelo quadrático, representados pela linha vermelha, e os valores de CEM^{50} observados durante os experimentos de eletro-oxidação do fármaco paracetamol.60
- FIGURA 4.8 – Perfis dos valores previstos de $k(COT_{rel})$ e CEM^{50} e valores otimizados das variáveis i , θ e pH, para a desejabilidade global calculada do planejamento composto central.62
- FIGURA 4.9 - Superfícies de resposta para desejabilidade em função de: (a) i e θ , (b) θ e pH e (c) i e pH.64

FIGURA 4.10 - Curva de decaimento da carga orgânica total relativa COT_{rel} ao longo do tempo obtida nas condições previstas pela função desejabilidade, isto é: $i = 114 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 52 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 7,45$ para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), utilizando como anodo o DDB.65

FIGURA 4.11 – Testes de repetibilidade obtidos nas condições do experimento 1 do planejamento (Tabela 4.1), utilizando anodo de eletrodo de DDB 4500 ppm.67

FIGURA 4.12 – Curvas de decaimento da carga orgânica total relativa COT_{rel} ao longo do tempo de eletrólise obtidas nas condições experimentais dos experimentos 1 e 12 do planejamento (Tabela 4.1) para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), utilizando dois diferentes eletrodos de DDB: 4500 ppm ($28,0 \text{ cm}^2$) e 2500 ppm ($23,5 \text{ cm}^2$).68

FIGURA 4.13 - Curva de decaimento da carga orgânica total relativa COT_{rel} ao longo do tempo de eletrólise obtida nas condições previstas pela função desejabilidade, isto é: $i = 114 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 52 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 7,45$ para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), utilizando como anodo o DDB 2500 ppm.69

FIGURA 4.14 - Curvas de decaimento da carga orgânica total relativa COT_{rel} obtidas ao longo do tempo para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$, anodo de DDB 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e com controle ou não de pH.73

FIGURA 4.15 – Curvas de decaimento da carga orgânica total relativa COT_{rel} em função do tempo de eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo, na ausência e na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_{inicial} = 11$, variando-se a vazão do eletrólito.....74

FIGURA 4.16 - Valores de velocidade de mineralização, $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ em função da vazão do eletrólito obtidos para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[\text{PCT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo, na ausência e na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_{\text{inicial}} 11$76

FIGURA 4.17 – Valores de (a) consumo energético médio, CEM^{80} e (b) carga elétrica necessária para remoção de 80% de COT_{rel} , Q^{80} , em função da vazão do eletrólito obtidos para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[\text{PCT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo, na ausência e na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_{\text{inicial}} 11$77

FIGURA 4.18 – Curvas da eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função da carga elétrica (Q) utilizada para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[\text{PCT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo, na ausência e na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_{\text{inicial}} 11$, variando-se a vazão do eletrólito.78

FIGURA 4.19 - Curvas de decaimento da carga orgânica total relativa COT_{rel} obtidas, em $\text{pH}_{\text{inicial}} 11$ e pH livre, ao longo do tempo de eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[\text{PCT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), na presença do promotor de turbulência, utilizando como anodo de DDB 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$82

FIGURA 4.20 - Curvas de decaimento da carga orgânica total relativa COT_{rel} obtidas, em diferentes densidades de corrente, ao longo do tempo para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[\text{PCT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH livre.....83

FIGURA 4.21 – Cromatograma típico obtido para uma amostra retirada após 60 min de eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH livre. A banda cromatográfica 1 se refere a hidroquinona (6,7 min), a 2 ao paracetamol (7,3 min) e a 3 a p-benzoquinona (8,1 min).....85

FIGURA 4.22 – Curvas de decaimento da concentração de paracetamol relativa, $[PCT]_{\text{rel}}$ obtidas, em diferentes densidades de corrente, ao longo do tempo para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH livre.86

FIGURA 4.23 – Mecanismo de degradação parcial do paracetamol com a formação dos intermediários hidroquinona e p-benzoquinona (Figura adaptada de ALMEIDA et al., 2011)89

FIGURA 4.24 – Concentrações obtidas para os intermediários (a) p-benzoquinona e (b) hidroquinona gerados, em diferentes densidades de corrente, durante a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH livre.....90

FIGURA 4.25 – Modelo proposto que explique a variação de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ em função da densidade de corrente, quando sob regime de controle por transporte de massa....93

FIGURA A.1: Curvas analíticas utilizadas para o cálculo da concentração de (a) PCT, (b) BQ e (c) HQ por medidas de CLAE. 106

Resumo

ESTUDO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DO PARACETAMOL UTILIZANDO UM REATOR ELETROQUÍMICO EM FLUXO COM ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO. Este estudo foi realizado com o auxílio de um planejamento fatorial, utilizando-se uma solução de paracetamol com concentração de carbono orgânico inicial de 100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a uma vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$. Após o tratamento estatístico, analisando-se como respostas os valores obtidos de constante de velocidade de mineralização, $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ e consumo energético médio para remoção de 50% de COT_{rel} , CEM^{50} , foi possível verificar as variáveis e coeficientes significativos para cada uma dessas respostas. A partir da superfície de resposta gerada para $k(\text{COT}_{\text{rel}})$, as condições experimentais para os maiores valores de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ foram: densidade de corrente no intervalo de 180 a 200 mA cm^{-2} , temperatura no intervalo de 50 a 55°C e pH intermediário (4 a 12). Para a resposta de CEM^{50} , os menores valores na superfície gerada foram obtidos para: densidade de corrente de até 40 mA cm^{-2} , temperatura no intervalo de 15 a 45°C e pH no intervalo de 2 a 10. Como estas duas respostas levaram a intervalos muito amplos de parâmetros experimentais, a função desejabilidade foi usada a fim de se estabelecer um conjunto otimizado de condições experimentais. Com este procedimento, os parâmetros produzidos (densidade de corrente de 114 mA cm^{-2} , temperatura de $51,8^\circ\text{C}$ e pH 7,45) levaram à valores previstos de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ e CEM^{50} de $0,0183 \pm 0,0032 \text{ min}^{-1}$ e $150,5 \pm 24,9 \text{ kW h kg}^{-1}$, respectivamente. Por razões meramente práticas, as seguintes condições experimentais foram adotadas: densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} , temperatura de 50°C e pH 7. Nestas condições, observou-se, para todas as vazões investigadas, uma melhora significativa na cinética de eletro-oxidação do paracetamol, quando um promotor de turbulência foi introduzido no reator eletroquímico. Usando-se uma vazão de 6 L min^{-1} , os valores obtidos de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$, CEM^{80} e carga elétrica para remoção de 80% de COT, Q^{80} foram: $0,0295 \text{ min}^{-1}$, $209,1 \text{ kW h kg}^{-1}$ ($13,9 \text{ kW h m}^{-3}$) e $1,33 \text{ A h L}^{-1}$, respectivamente. Na ausência do promotor de turbulência e usando a mesma vazão, os valores obtidos destas mesmas grandezas foram: $0,0118 \text{ min}^{-1}$, $365,13 \text{ kW h kg}^{-1}$ ($27,2 \text{ kW h m}^{-3}$) e $3,33 \text{ A h L}^{-1}$, respectivamente.

Abstract

STUDY OF THE ELECTROOXIDATION OF PARACETAMOL USING A FLOW ELECTROCHEMICAL REACTOR WITH A BORON-DOPED DIAMOND ELECTRODE. This study was carried out with the aid of an experimental design, using a solution of paracetamol containing 100 mg L^{-1} of initial total organic carbon ($\text{TOC}_{\text{initial}}$) in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ of ionic strength and a flow rate of 8.0 L min^{-1} . After the statistical treatment, analyzing the obtained values of rate constant of mineralization, $k(\text{TOC}_{\text{rel}})$ and average energy consumption for removing 50% TOC_{rel} , AEC^{50} as responses, the significant variables and coefficients were determined for each one of these responses. From the response surface generated for $k(\text{TOC}_{\text{rel}})$, the experimental conditions for the highest values of $k(\text{TOC}_{\text{rel}})$ were: current density in the range of 180 to 200 mA cm^{-2} , temperature in the range of 50 to $55 \text{ }^\circ\text{C}$ and intermediate pHs (4 to 12). For the response of AEC^{50} , their lowest values in the generated surface were obtained for: current density up to 40 mA cm^{-2} , temperature in the range of 15 to $45 \text{ }^\circ\text{C}$ and pH in the range of 2 to 10. As these two different responses led to very wide ranges of experimental parameters, the desirability function was used in order to establish an optimized set of experimental conditions. With this procedure, the yielded parameters (current density of 114 mA cm^{-2} , temperature of $51.8 \text{ }^\circ\text{C}$ and pH of 7.45) led to predicted values of $k(\text{TOC}_{\text{rel}})$ and AEC^{50} of $0.0183 \pm 0.0032 \text{ min}^{-1}$ and $150.5 \pm 24.9 \text{ kW h kg}^{-1}$, respectively. For purely practical reasons, the following experimental conditions were adopted: current density of 100 mA cm^{-2} , temperature of $50 \text{ }^\circ\text{C}$ and pH 7. In these conditions, a significant improvement in the paracetamol electrooxidation kinetics was observed, for all investigated flow rates, when a turbulence promoter was introduced in the electrochemical reactor. Using a flow rate of 6 L min^{-1} , the obtained values of $k(\text{TOC}_{\text{rel}})$, AEC^{80} and electric charge for removing 80% TOC, Q^{80} were: 0.0295 min^{-1} , $209.1 \text{ kW h kg}^{-1}$ (13.9 kW h m^{-3}) and 1.33 A h L^{-1} , respectively. In the absence of the turbulence promoter and using the same flow rate, the obtained values of these same quantities were: 0.0118 min^{-1} , $365.13 \text{ kW h kg}^{-1}$ (27.2 kW h m^{-3}) and 3.33 A h L^{-1} , respectively.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Aspectos gerais.....	1
1.2	O fármaco paracetamol.....	3
1.3	O tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos	6
1.3.1	Principais métodos utilizados para remoção de contaminantes orgânicos	6
1.3.2	Oxidação eletroquímica ou eletro-oxidação.....	9
1.3.2.1	Eletrodo de diamante dopado com boro (DDB).....	12
1.3.2.2	Determinação da densidade de corrente limite (i_{lim}) para mineralização de espécies orgânicas utilizando anodo de DDB	17
1.3.2.3	Promotores de turbulência	18
1.4	Metodologia estatística de planejamento experimental fatorial completo.....	21
2	Objetivos	24
3	Material e métodos	25
3.1	Reagentes químicos utilizados.....	25
3.2	Sistema de eletrodegradação do paracetamol utilizando o eletrodo de DDB.....	25
3.2.1	Elaboração do planejamento experimental para eletrodegradação do paracetamol.....	28
3.2.2	Função desejabilidade (PEREIRA-FILHO, 2015).....	31
3.3	Eletrodegradação do paracetamol utilizando o eletrodo de DDB na presença de um promotor de turbulência	32
3.3.1	Estudo da necessidade de controle do pH durante o processo de eletro-oxidação do paracetamol.....	33
3.3.2	Estudo da influência da densidade de corrente na constante de velocidade de degradação do fármaco e identificação/quantificação de possíveis intermediários reacionais	34
3.4	Caracterização hidrodinâmica do sistema eletroquímico	35
3.4.1	Determinação do coeficiente de difusão do paracetamol	35

3.4.2	Determinação do coeficiente do transporte de massa e espessura da camada limite.....	36
3.4.3	Determinação do número de Reynolds	37
4	Resultados e Discussão.....	39
4.1	Estudo e otimização do processo de eletro-oxidação do paracetamol utilizando o planejamento experimental	39
4.1.1	Constante de velocidade de mineralização, $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ como resposta do planejamento experimental.....	45
4.1.2	Consumo energético médio, CEM^{50} como resposta do planejamento experimental	54
4.1.3	A função desejabilidade para definição da condição otimizada.....	61
4.2	Eletrodegradação do paracetamol na presença de um promotor de turbulência	71
4.2.1	Avaliação da necessidade de correção do pH durante o processo de eletro-oxidação do paracetamol.....	71
4.2.2	Estudo da eletro-oxidação do paracetamol na presença de um promotor de turbulência	74
4.2.3	Número de Reynolds	79
4.2.4	Estudo da influência da densidade de corrente na constante de velocidade de degradação do fármaco na presença do promotor de turbulência	81
4.2.4.1	Determinação do coeficiente do transporte de massa	94
4.2.4.2	Estimativa da densidade de corrente limite	94
4.2.4.3	Determinação do coeficiente de difusão do paracetamol e espessura da camada limite	95
5	Conclusões	98
6	Referências Bibliográficas.....	100
	Apêndice	106

1 Introdução

1.1 Aspectos gerais

Água é a fonte da vida. Quem nunca viu ou ouviu essa expressão em algum lugar? É inquestionável a importância da água para a sobrevivência de todos os seres vivos. Além disso, esse precioso recurso natural, possivelmente o único, está presente em diversos aspectos da civilização humana, desde o desenvolvimento agrícola e industrial até os valores culturais e religiosos presentes nas diversas sociedades, definindo a forma de viver das próximas gerações (BACCI & PATACA, 2008).

A união de dois simples elementos químicos, hidrogênio e oxigênio, na proporção 1:2, tornou possível a existência de vida em nosso planeta. Ao longo dos milhares de anos desde sua origem, a relação do ser humano com a água passou a ser exploratória e não mais como um bem natural. Conseqüentemente, o uso indiscriminado vem gerando problemas quanto à sua quantidade e qualidade (BACCI & PATACA, 2008).

Graves problemas quanto à poluição dos corpos d'água, solos e atmosfera começaram a surgir com o aumento das atividades industriais, principalmente após a segunda metade da Revolução Industrial no século XIX. A partir de então, foram criadas normas para tentar reduzir tais níveis de poluição (MARTÍNEZ-HUITLE & FERRO, 2006). Sendo assim, o tratamento de corpos d'água contaminados, a partir de diversos tipos de efluentes industriais, agrícolas e urbanos, por substâncias nocivas aos ecossistemas aquáticos e terrestres tem sido alvo de diversos estudos nos últimos anos (DAUGHTON, 2016).

Dentre os vários tipos de efluentes, os principais contaminantes encontrados neles incluem vírus, bactérias, além de compostos inorgânicos e orgânicos. Nestes últimos, podem ser encontrados corantes sintéticos, pesticidas, solventes, produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (*PPCPs – Pharmaceuticals and Personal Care Products*), entre outros (ALMEIDA, 2011; BOUND & VOULVOULIS, 2005; FORGACS et al., 2004; NIKOLAOU et al., 2007; FARINOS, 2016).

Os produtos farmacêuticos são uma classe emergente de contaminantes orgânicos, utilizados nas medicinas humana e veterinária, por serem

substâncias projetadas para terem um determinado tipo de atividade biológica e por resistirem, suficientemente, à inativação antes de proporcionarem o efeito medicinal pretendido (DONNACHIE et al., 2016). Dentre esses produtos farmacêuticos, os anti-inflamatórios e os antibióticos, por exemplo, são importantes grupos na medicina para o tratamento de diversas inflamações e infecções, respectivamente. Todavia, a crescente utilização destas substâncias tem ocasionado um aumento da concentração desses medicamentos no ambiente aquático ao redor do mundo. Como consequência, suspeita-se que a presença de resíduos de antibióticos, por exemplo, nas diferentes biotas, possa induzir a resistência bacteriana frente a essas substâncias, o que seria uma ameaça à saúde pública com mais infecções que não poderiam ser tratadas com esses medicamentos já existentes (JEWELL et al., 2016).

Além disso, o uso contínuo e, muitas vezes indiscriminado, dessa classe de produtos vem sendo facilmente detectado no meio ambiente devido ao constante descarte de águas residuais contaminadas através dos sistemas de esgoto, principalmente (JEWELL et al., 2016). A Figura 1.1 (USGAO, 2011) ilustra algumas formas pelas quais os fármacos podem contaminar os recursos hídricos que suprem o sistema de abastecimento de água potável. Segundo alguns pesquisadores de uma agência governamental americana de geologia (*USGS – U. S. Geological Survey*), o efluente gerado no ambiente doméstico, industrial e comercial são os principais responsáveis pela contaminação do meio ambiente pelos produtos farmacêuticos. Entretanto, como ilustrado na Figura 1.1, outras possíveis fontes geradoras também podem ser consideradas como contaminantes do meio ambiente, tais como: o lodo originado nas estações de tratamento que podem ser utilizados como fertilizantes e, conseqüentemente, contaminar o solo; as fossas sépticas que podem contaminar o lençol freático e; o uso de fármacos humanos em grandes produtores agropecuários para tratamento animal (USGAO, 2011).

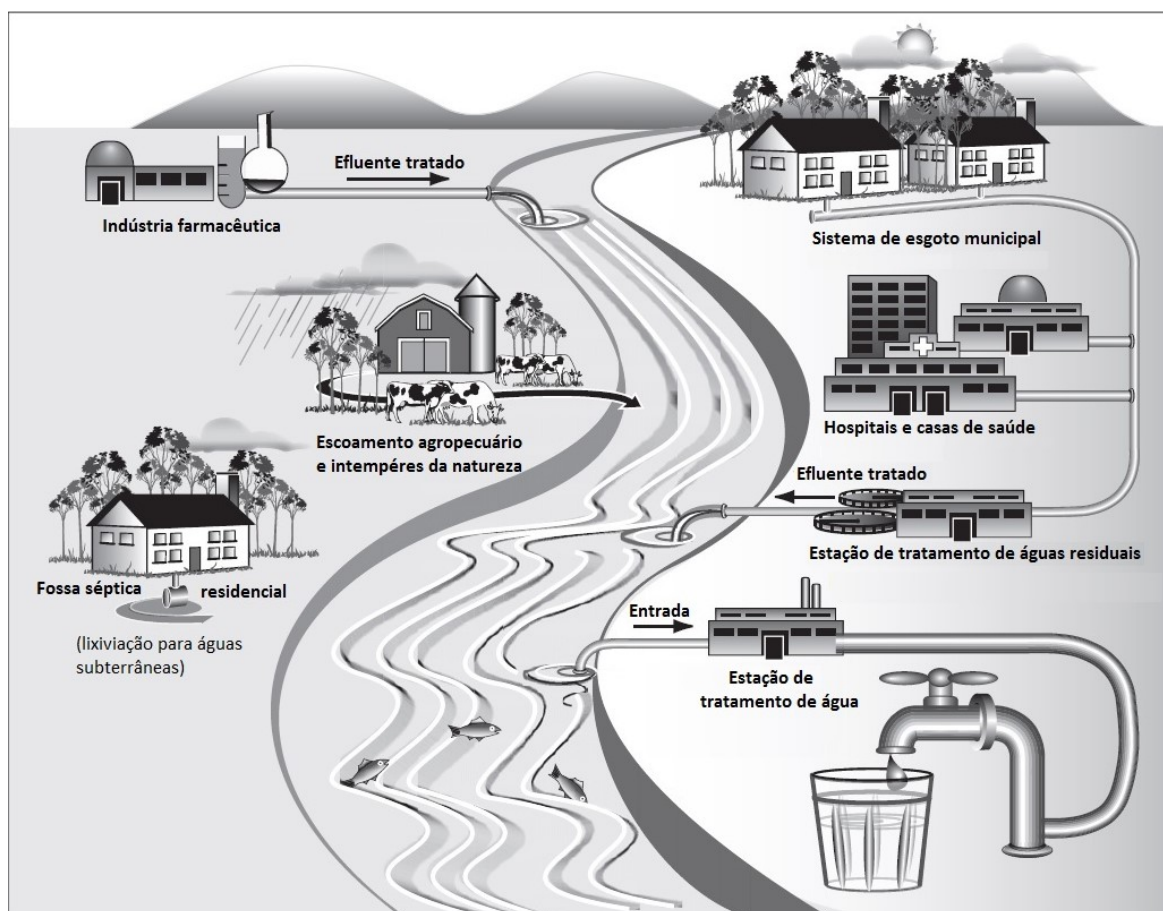


FIGURA 1.1 - Exemplos de possíveis formas de contaminação dos corpos d'água por produtos farmacêuticos (Figura adaptada de USGAO, 2011).

1.2 O fármaco paracetamol

O fármaco paracetamol (PCT) ou acetaminofeno, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 1.2, é um analgésico e anti-inflamatório comum amplamente utilizado mundialmente sem a necessidade de prescrição médica. Além disso, é um medicamento que pode ser indicado para seres humanos ou animais (DURÁN et al., 2011). A Tabela 1.1 contém algumas propriedades físico-químicas gerais do paracetamol.

TABELA 1.1 – Algumas propriedades físico-químicas do fármaco paracetamol.

Fórmula molecular (SIGMA-ALDRICH, 2017)	$C_8H_9NO_2$
Massa molar (SIGMA-ALDRICH, 2017)	$151,16 \text{ g mol}^{-1}$
pK_a (GRAHAM et al., 2013)	9,7
Solubilidade em água a 20°C (GRANBERG & RASMUSON, 1999)	$12,78 \text{ mg mL}^{-1}$

O paracetamol é geralmente utilizado para o tratamento da dor como, por exemplo, dores de cabeça e enxaqueca, dores musculares, cólicas menstruais, bem como de febres, entre outros (YANG et al., 2009). Após a associação do uso da aspirina com a síndrome de Reye em crianças, durante os anos 80, houve um aumento da utilização do paracetamol como analgésico e antipirético padrão para todas as faixas etárias (GRAHAM et al., 2013). Além disso, quando comparado com a aspirina não causa irritação gástrica e está presente em muitos medicamentos conjuntamente, porém, o uso abusivo ou quando ingerido com álcool pode causar falha no fígado e até mesmo a morte (MOCTEZUMA et al., 2012). De encontro a isso, nos últimos anos, vários pesquisadores vêm relatando a necessidade de se saber quais são os efeitos crônicos à saúde associado à bioacumulação de longo prazo de traços de fármacos presentes na água potável (BU et al., 2013; DURÁN et al., 2011; YANG et al., 2017).

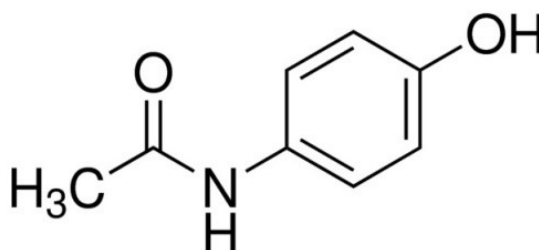


FIGURA 1.2 - Estrutura molecular do paracetamol ou acetaminofeno (SIGMA-ALDRICH, 2017).

Diversos trabalhos em vários países ao redor do mundo destacam o paracetamol, dentre outros fármacos, como contaminantes recorrentes nos corpos d'água. A Tabela 1.2 mostra alguns destes trabalhos encontrados na literatura e desenvolvidos em diferentes países, nos quais foi detectada a presença do fármaco paracetamol (PCT) em recursos hídricos, bem como suas faixas de concentração.

TABELA 1.2 - Concentração do fármaco paracetamol (PCT) no meio ambiente aquático em diferentes países.

Autores	Localidade	Concentração de PCT
CAMPANHA et al., 2015	Rio Monjolinho, São Carlos, Brasil	3720 ng L ⁻¹
SODRÉ et al., 2007	Rio Atibaia, Campinas, Brasil	840 ng L ⁻¹
MONTAGNER & JARDIM, 2011	Rio Atibaia, Campinas, Brasil	13440 ng L ⁻¹
KASPRZYK-HORDERN et al., 2008	Rio Taff e Rio Ely, South Wales, Reino Unido	1,5 – 2382 ng L ⁻¹ (Rio Taff) 1,5 – 1379 ng L ⁻¹ (Rio Ely)
BEHERA et al., 2011	Estações de tratamento de águas residuais, Ulsan, Coréia do Sul	7460 ± 3200 ng L ⁻¹
SILVA et al., 2011	Rio Ebro, Espanha	<LQ* – 872 ng L ⁻¹
FRAM & BELITZ, 2011	Califórnia, Estados Unidos	1890 ng L ⁻¹

*LQ = limite de quantificação.

A partir da Tabela 1.2 é possível ter um panorama geral do nível de contaminação pelo PCT de algumas localidades ao redor do mundo e da preocupação, nos últimos anos, de haver um monitoramento quanto à localização e à concentração desse contaminante. Além disso, é possível observar que houve um aumento significativo, de aproximadamente 16 vezes, na concentração de paracetamol no Rio Atibaia (Campinas, Brasil) em um curto período de tempo (2007 a 2011) e que a ordem de grandeza dos valores de concentração é de alguns microgramas por litro.

No Brasil ainda não existem leis ambientais que regulamentem os níveis de concentração permitidos para descarte em corpos d'água para contaminantes farmacêuticos, como o paracetamol. Sendo assim, esses estudos relacionados à ocorrência e concentração (Tabela 1.2) poderão no futuro contribuir para a proposição de políticas públicas da qualidade da água no Brasil, atrelado aos diversos métodos para tratamento de águas residuais contendo tais contaminantes (CAMPANHA et al., 2015).

1.3 O tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos

O tratamento de águas residuais e/ou recursos hídricos contaminados com substâncias orgânicas, nocivas ou não aos seres vivos, pode ser realizado por meio de diversos métodos, os quais podem ser divididos em: biológico, físico-químico e/ou químico. Dessa forma, é necessário levar em consideração que a utilização de um desses métodos, ou mesmo a associação deles, depende de alguns fatores, como confiabilidade, controle, economia e eficiência (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2004; WANG & WANG, 2016).

1.3.1 Principais métodos utilizados para remoção de contaminantes orgânicos

Para remoção de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs) através do método físico-químico, o processo de adsorção é o mais utilizado já que é capaz de remover traços de contaminantes orgânicos. Os principais materiais adsorventes usados são derivados de carbono, tais como: carvão ativado, grafeno e nanotubos de carbono. Este método é bastante eficaz para a remoção de poluentes, porém possui alguns problemas como deterioração do material adsorvente, alto custo de produção de alguns adsorventes, a necessidade do material adsorvente contendo o(s) contaminante(s) ser descartado, entre outros (WANG & WANG, 2016).

LLADÓ et al. (2015) investigaram a adsorção da atrazina e do paracetamol, ambos contaminantes de corpos d'água, em três diferentes carbonos ativados (Filtrisorb-400, Norit PK 1-3 e carvão ativado a base de lodo - preparado a partir do subproduto retirado de estação de tratamento de águas residuais). Estes autores verificaram que o caráter hidrofóbico dos compostos não afeta a capacidade de sorção dos carbonos testados, mas influencia a taxa de adsorção. Além disso, todos os carbonos ativados estudados adsorveram paracetamol mais eficazmente que a atrazina, possivelmente devido ao fato de que a sorção ocorre por meio de ligações de hidrogênio. O carvão ativado Filtrisorb-400 foi o adsorvente com a melhor capacidade de adsorção e teve melhor afinidade com os dois compostos orgânicos. A partir dos dados apresentados, utilizando o carvão ativado Filtrisorb-

400 (50 mg) seriam necessários, aproximadamente, 1500 min (25 h) para remover cerca de 90 % da concentração inicial de paracetamol de 250 mL de uma solução sua contendo 40 mg L⁻¹.

Já a degradação microbiana (um tipo de método biológico) pode ser considerada como a metodologia de remoção de PPCPs do meio ambiente mais importante; é de baixo custo e exige condições moderadas de operação. Porém, não é um método eficiente, pois depende das condições do meio (WANG & WANG, 2016).

FAGHIHI-ZARANDI et al. (2012) estudaram a estabilidade e a diversidade de comunidades microbiológicas em lodo ativado de um sistema de tratamento de esgoto para a degradação do paracetamol. A investigação foi realizada em três fases, sendo que cada fase incluiu três condições diferentes de tempo de retenção de sólidos e concentração de paracetamol no interior do reator de teste; os resultados foram comparados com um reator de controle recebendo a mesma água sintética sem paracetamol. Os resultados indicaram que as melhores condições quanto ao grau de degradação ocorreram na fase 1, onde aproximadamente 99 % de paracetamol foram removidos em todas concentrações estudadas (10, 20 e 40 mg L⁻¹), após diferentes tempos de retenção de sólidos (18, 14,6 e 11,6 dias, respectivamente).

Alguns métodos químicos também podem ser destacados por suprirem algumas deficiências dos métodos apresentados anteriormente. Os processos químicos apresentam importantes características, tais como: versatilidade, compatibilidade ambiental e capacidade de completa mineralização de diferentes materiais orgânicos não biodegradáveis (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2004 e ANGLADA et al., 2009). Devido a isso, nos últimos anos, diversos trabalhos relatados na literatura utilizaram métodos químicos para a degradação do fármaco paracetamol em ambiente aquático. Alguns destes trabalhos e técnicas incluem: degradação com adição de agente oxidante (SINGH et al., 2009a; SINGH et al., 2009b; ROSAL et al., 2010), degradação por fotólise (VOGNA et al., 2002; ANDREOZZI et al., 2003), degradação fotocatalítica (YANG et al., 2008; YANG et al., 2009; MOCTEZUMA et al., 2012), degradação eletrocatalítica e fotoeletrocatalítica (VALDEZ et al., 2012), degradação via reação de Fenton, foto-Fenton ou fotoeletro-Fenton (LUNA et al., 2012; ALMEIDA et al., 2011; TROVÓ et al., 2012) e degradação eletroquímica (BRILLAS et al., 2005; WATERSTON et al., 2006; GARCÍA-MONTOYA et al., 2015).

ALMEIDA et al. (2011) utilizaram o método fotoeletro-Fenton com radiação solar para a degradação de uma solução de paracetamol 157 mg L^{-1} em sulfato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. O sistema consistiu em uma planta solar em fluxo com uma célula eletroquímica de um compartimento do tipo filtro-prensa (anodo de Pt e catodo de difusão de ar de carbono-PTFE) e um coletor parabólico composto (CPC), operando sob modo de recirculação com fluxo de 180 L h^{-1} e uma intensidade média de irradiação UV de 32 W m^{-2} . As condições ótimas utilizando esse sistema foram: corrente de 5 A, concentração de Fe^{2+} de $0,40 \text{ mmol L}^{-1}$ e pH 3,0. Em 120 min de eletrólise, nestas condições operacionais, o carbono orgânico total (COT) foi reduzido em 75% com um custo energético de $93 \text{ kW h kg}^{-1} \text{ COT}$ ($7,0 \text{ kW h m}^{-3}$). Verificou-se que para a condição otimizada a concentração de paracetamol decai com uma cinética de pseudo-primeira ordem. Além disso, estes autores propuseram uma possível rota de degradação da molécula de paracetamol, analisando a solução oxidada por cromatografia líquida de alta eficiência, a qual permitiu a detecção de vários intermediários da reação de degradação do fármaco pelo método fotoeletro-Fenton com radiação solar. Observaram também que inicialmente o nitrogênio da molécula de paracetamol era parcialmente convertido em íon amônio (NH_4^+).

A Figura 1.3 ilustra, de forma esquemática, os principais métodos para o tratamento de efluentes aquosos contaminados com compostos orgânicos.

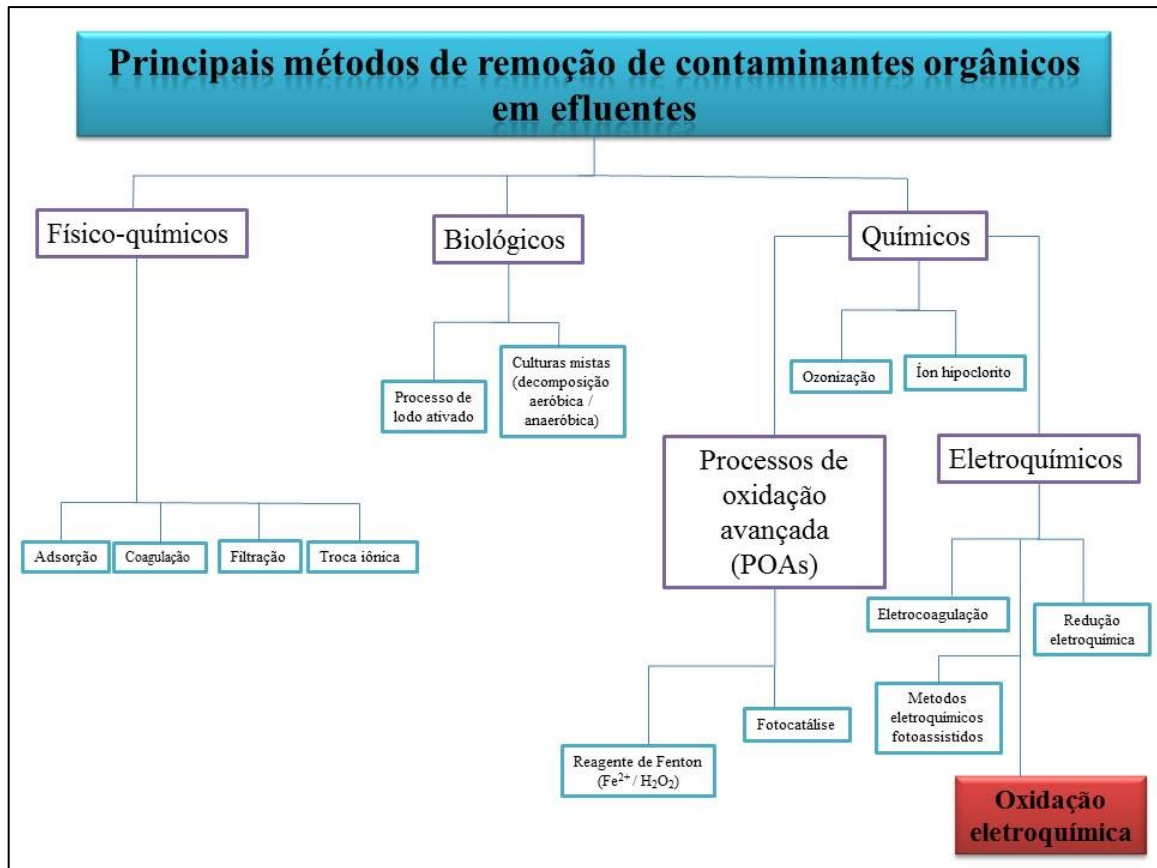


FIGURA 1.3 - Principais métodos para remoção de contaminantes orgânicos em efluentes (BRILLAS & MARTÍNEZ-HUITLE , 2015; WANG & WANG, 2016).

1.3.2 Oxidação eletroquímica ou eletro-oxidação

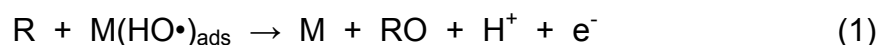
O avanço das tecnologias de eletro-oxidação de compostos orgânicos tóxicos e/ou biorefratários vem aumentando consideravelmente nas últimas décadas. Sendo assim, diversos trabalhos vêm sendo publicados utilizando técnicas eletroquímicas com a proposta de reduzir a concentração ou mesmo descontaminar corpos d'água contendo vários tipos de contaminantes (orgânicos ou não). Em comparação aos métodos convencionais de tratamento de efluentes (processos físico-químicos de precipitação/coagulação e processos biológicos), as técnicas eletroquímicas são mais atrativas, principalmente, devido à sua compatibilidade ambiental. Isto porque eliminam o problema de acúmulo do lodo e apresentam maior versatilidade, melhor eficiência de corrente, maior facilidade de automação, boa relação custo-benefício, além de permitirem o controle efetivo da taxa de transferência de elétrons, operação em condições experimentais brandas de temperatura e pressão, geralmente não requerem outros compostos químicos

auxiliares e também por possibilitarem trabalhar em faixas de baixa concentração do agente poluidor (PANIZZA, 2010; FENG et al., 2016; RADJENOVIC & SEDLAK, 2015; WANG & WANG, 2016).

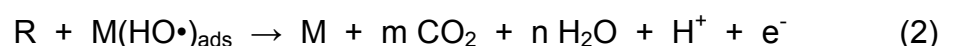
A oxidação eletroquímica é uma das técnicas de tratamento de águas residuais capaz de mineralizar completamente a matéria orgânica não biodegradável, além de destruir compostos nitrogenados presentes, ou seja, transformar os compostos orgânicos em gás carbônico, sais e água (ANGLADA et al., 2009). Porém, o que vem retardando a introdução dessa técnica, aliada ou não às convencionais, é pelo custo de alguns eletrodos ser relativamente elevada e, também, pela preocupação na geração de intermediários tóxicos ao meio ambiente na água recém-tratada (RADJENOVIC & SEDLAK, 2015). O processo de eletro-oxidação de contaminantes orgânicos pode ser conduzido de forma direta ou indireta. Resumidamente, a oxidação direta ocorre com a destruição dos poluentes na superfície do eletrodo, enquanto que a oxidação indireta ocorre através de um agente oxidante que é eletrogerado na superfície do eletrodo de forma a oxidar a matéria orgânica presente (ANGLADA et al., 2009).

O processo de eletro-oxidação direta de compostos orgânicos ocorre em duas etapas: difusão das espécies do interior da solução para o eletrodo e, então, a oxidação destas espécies na superfície do eletrodo. Sendo assim, a relação entre as transferências de espécies e elétrons na superfície do eletrodo determinam a eficiência do processo de eletro-oxidação direta de poluentes orgânicos (ANGLADA et al., 2009). Além disso, segundo ANGLADA et al. (2009) e DROGUI et al. (2007), a eletro-oxidação direta de compostos orgânicos pode seguir por dois caminhos distintos:

1. **Conversão eletroquímica:** no qual as espécies orgânicas (R) não oxidam completamente, produzindo uma espécie oxidada (RO) através de radicais hidroxila adsorvidos na superfície do anodo (M), de acordo com a equação:



2. **Combustão eletroquímica:** no qual as espécies orgânicas (R) oxidam completamente, produzindo dióxido de carbono e água, principalmente, segundo a equação:



Entretanto, para que a matéria orgânica seja oxidada diretamente é necessário que ela seja adsorvida na superfície do eletrodo, que pode ocorrer em valores baixos de potencial, podendo ainda haver desprendimento de O_2 , prioritariamente. A eficiência dessa forma de remoção de contaminantes orgânicos pode ser afetada por limitações na difusão do composto orgânico, por uma lenta cinética de reação de oxidação e também por uma menor atividade catalítica do eletrodo, caso sofra envenenamento (RADJENOVIC & SEDLAK, 2015).

Como mencionado, o processo de oxidação indireta, de forma geral, ocorre a partir da eletrogeração de fortes agentes oxidantes na superfície do eletrodo e posterior destruição dos compostos orgânicos no interior da solução ou próxima à superfície do eletrodo. Vale ressaltar que as características dessas espécies geradas eletroquimicamente estão diretamente correlacionadas com o material de eletrodo de trabalho. Dentre estes fortes agentes oxidantes destacam-se os radicais hidroxila, cloro (em diferentes formas, de acordo com o pH do meio), peróxido de hidrogênio, íons persulfato, dentre outros mediadores metálicos como, por exemplo, Fe^{3+} , Ag^{2+} , Co^{3+} (ANGLADA et al., 2009; RADJENOVIC & SEDLAK, 2015).

A Figura 1.4 mostra uma ilustração esquemática de ambas as formas, direta e indireta, para o processo de remoção eletroquímica de poluentes orgânicos.

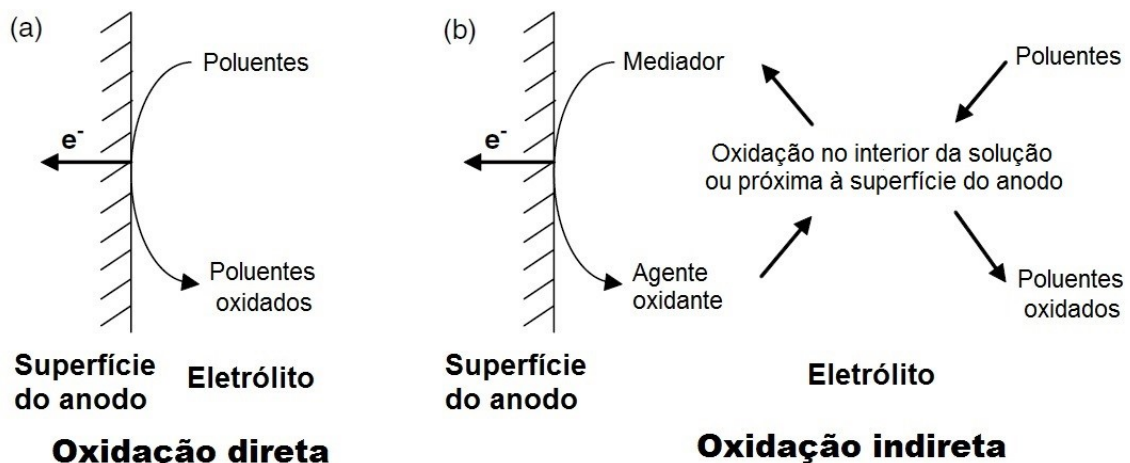


FIGURA 1.4 - Ilustração esquemática para o processo de remoção eletroquímica de poluentes orgânicos nas formas (a) direta e (b) indireta (Figura adaptada de ANGLADA et al., 2009).

Ambos os processos de remoção eletroquímica podem levar à mineralização dos poluentes orgânicos tóxicos e/ou biorefratários, produzindo gás

carbônico, água e íons inorgânicos (VENTURA et al., 2002). Segundo ANGLADA et al. (2009), a seletividade, a eficiência e o sucesso do processo de eletro-oxidação de moléculas orgânicas dependem dos seguintes fatores: material de eletrodo, configuração da célula eletroquímica e condições de operação do processo como, por exemplo, densidade de corrente, concentração do contaminante orgânico, pH e temperatura.

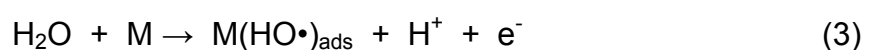
1.3.2.1 Eletrodo de diamante dopado com boro (DDB)

A escolha do material de eletrodo pode ser considerada um dos fatores mais importantes do processo de eletrodegradação de espécies orgânicas por determinar a seletividade e a eficiência do mesmo. Devido a isso é desejável que o material de eletrodo tenha algumas características (ANGLADA et al., 2009):

- Boa estabilidade física (erosão) e química (corrosão e passivação);
- Boa condutividade elétrica;
- Seletivo e com atividade catalítica;
- Baixo custo e durável.

Dessa forma, diversos trabalhos encontrados na literatura estudaram a eficiência do processo degradativo de diferentes grupos de espécies orgânicas, utilizando diferentes materiais de eletrodos (anodos), tais como: diamante dopado com boro – DDB - (WATERSTON et al., 2006; BRILLAS et al., 2005; WÄCHTER et al., 2015; GARCÍA-MONTOYA, 2015), anodo dimensionalmente estável – ADE - (BEATI et al., 2009; WATERSTON et al., 2006; WÄCHTER et al., 2015), dióxido de chumbo (WÄCHTER et al., 2015; FARINOS, 2016) entre outros.

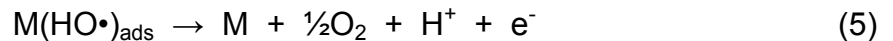
A seletividade do anodo de trabalho se deve à competição entre a reação de oxidação dos contaminantes orgânicos e a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), ou seja, reação de oxidação da água que ocorre a partir de 1,23 V (vs. EPH), (ANGLADA et al., 2009). De forma genérica, segundo KAPALKA et al. (2008), as moléculas de água aproximam-se primeiramente dos sítios ativos (M) do anodo e são descarregadas, deixando radicais hidroxilas adsorvidos na superfície do eletrodo, de acordo com a equação:



São esses radicais hidroxilas produzidos eletroquimicamente que participarão do processo de mineralização dos compostos orgânicos (R) presentes nos efluentes aquosos, como demonstrado na equação a seguir, onde a e b são os coeficientes estequiométricos.



É essa reação, representada pela equação 4, que compete com a reação paralela de desprendimento de gás oxigênio pela equação:

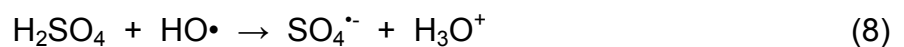
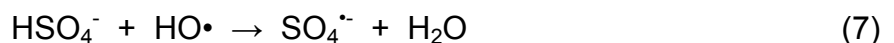


A atividade desses radicais hidroxila eletrogerados (velocidade das reações 4 e 5) está, segundo KAPALKA et al. (2008), fortemente relacionada com a superfície do material do anodo. Dessa forma, como via de regra, quanto mais fraca essa interação entre os radicais hidroxila eletrogerados e a superfície do anodo, menor a velocidade da reação de desprendimento de gás oxigênio (RDO, equação 5) e maior a velocidade da reação de mineralização do composto orgânico. De acordo com isso, a Tabela 1.3 ilustra alguns diferentes anodos classificados conforme seu poder de oxidação em meio ácido. Nesta tabela, o intervalo de valores de potencial de oxidação do anodo (correspondente ao potencial de início da RDO) está diretamente relacionado ao sobrepotencial para a RDO e à entalpia de adsorção dos radicais hidroxilas na superfície do eletrodo. Conclusivamente, para remoção de contaminantes orgânicos de ambientes aquáticos é desejável que o material de anodo tenha um elevado valor de sobrepotencial para a RDO e, conseqüentemente, um elevado poder de oxidação.

TABELA 1.3 – Poder de oxidação de diferentes materiais de anodos utilizados no processo de eletrodegradação de compostos orgânicos em meio aquoso ácido (tabela adaptada de KAPALKA et al., 2008).

Eletrodo	Potencial de oxidação / V	Sobrepotencial para a RDO / V	Tipo de adsorção para a espécie M(HO•)	Poder de oxidação do anodo
RuO ₂ -TiO ₂ (ADE-Cl ₂)	1,4 – 1,7	0,18	Quimissorção	
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (ADE-O ₂)	1,5 – 1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7 – 1,9	0,3		
Ti/PbO ₂	1,8 – 2,0	0,5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9 – 2,2	0,7		
p-Si/DDB	2,2 – 2,6	1,3	Fisissorção	

De acordo com as informações da Tabela 1.3, é possível verificar que o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) possui um elevado poder de oxidação em espécies orgânicas, devido à fraca interação dos radicais hidroxilas com os sítios ativos da superfície (KAPALKA et al., 2008). Além disso, os eletrodos de DDB são capazes de gerar ozônio e peróxido de hidrogênio, como também a formação de persulfatos através da oxidação de íons sulfatos a radicais sulfatos (SO₄^{•-}) e da recombinação de dois deles, conforme demonstrado pelas equações a seguir (FARHAT et al., 2015).



Os radicais sulfatos podem ser gerados por processos de oxidação avançados quando ativados por uma fonte de calor, luz ultravioleta (UV), em meio alcalino ou ainda na presença de um catalisador metálico. Levando-se em consideração que os radicais sulfatos [$E^{\circ}(\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,5 - 3,1 \text{ V}$] e hidroxilas em meio ácido [$E^{\circ}(\text{HO}\cdot/\text{H}_2\text{O}) = 2,7 \text{ V}$] são fortes oxidantes, ambos possuem taxas de reações de oxidação comparáveis, sendo que os radicais sulfatos reagem via transferência de elétrons e os radicais hidroxilas mais provavelmente via adição às ligações insaturadas e à captação de hidrogênio. Entretanto, na ausência de um ativador para geração desses radicais sulfatos, a cinética de oxidação dos compostos orgânicos, pela ação de persulfatos, fica comprometida e contribui minimamente (FARHAT et al., 2015; SERRANO et al., 2002; MICHAUD et al., 2000).

Nesse contexto, FARHAT et al. (2015) estudaram a ação do sulfato, geralmente empregado como eletrólito suporte inerte, na eletro-oxidação de sete contaminantes orgânicos comparando-se as constantes de velocidade de eletro-oxidação destas espécies em eletrólitos suportes de Na_2SO_4 e NaNO_3 , utilizando anodo de DDB. A partir dos resultados obtidos, estes pesquisadores observaram que as constantes de velocidade de eletro-oxidação das espécies orgânicas em Na_2SO_4 foram de 10 a 15 vezes maiores em comparação com as constantes de velocidade de eletro-oxidação das espécies orgânicas em NaNO_3 . Essa melhora na degradação das espécies orgânicas foi atribuída, possivelmente, à eletrogeração de radicais sulfato que são continuamente regenerados na superfície do anodo, pois após reagir com as espécies orgânicas, os radicais sulfato são reduzidos à íons sulfato, os quais são atraídos pelo anodo (carregado positivamente) sendo oxidados à radicais sulfato novamente.

BRILLAS e et al. (2005) eletro-oxidaram o paracetamol, utilizando como material de eletrodo platina (Pt) e diamante dopado com boro (DDB) para efeito de comparação. A reação foi realizada em uma célula eletroquímica termostaticada com agitação magnética contendo 0,10 L de solução de paracetamol (157 mg L^{-1}) e sulfato de sódio (força iônica $0,15 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito de suporte. Estes pesquisadores verificaram que a mineralização total da solução foi alcançada quando o eletrodo de DDB foi utilizado, devido à elevada concentração de radicais hidroxilas formados na sua superfície, o que não ocorreu com a utilização do eletrodo de Pt. Houve uma redução maior que 98% de carbono orgânico total (COT) após 6 h de eletrólise, utilizando o eletrodo de DDB (área de 3 cm^2) nas seguintes

condições experimentais : densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} , temperatura de 35°C e pH 3,0.

WATERSTON et al. (2006) realizaram a oxidação do paracetamol utilizando como material de eletrodo o DDB e o ADE de óxido de estanho sobre titânio (Ti/SnO_2) em um reator eletroquímico com compartimentos separados por uma membrana de troca catiônica (Nafion 424). O reator foi operado em fluxo com as soluções eletrolíticas separadas (0,050 L) passando através do anodo e catodo com vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; solução de sulfato de sódio foi usada como eletrólito de suporte. A solução do analito era constituída por uma concentração inicial de paracetamol de 157 mg L^{-1} em solução de Na_2SO_4 com força iônica de $0,075 \text{ mol L}^{-1}$ e a solução do catolito por somente Na_2SO_4 com força iônica de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Para estes eletrodos verificou-se que a degradação do fármaco ocorre por oxidação indireta devido à formação de radicais hidroxilas. Entretanto, o anodo de DDB se mostrou mais eficiente em relação ao anodo de Ti/SnO_2 no processo de oxidação do paracetamol, sendo que a taxa de eletrólise foi, a uma concentração constante, linearmente dependente da corrente e, em corrente constante, linearmente dependente da concentração. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o eletrodo de DDB (área de $7,5 \text{ cm}^2$) numa densidade de corrente de aproximadamente 67 mA cm^{-2} . Nestas condições, após 3,5 h de eletrólise, houve uma redução de 83% de COT e a constante de velocidade ($k_{\text{paracetamol}}$) obtida foi de $0,0218 \pm 0,0013 \text{ min}^{-1}$.

GARCÍA-MONTOYA et al. (2015) investigaram a degradação do fármaco paracetamol via eletro-oxidação em um reator eletroquímico em fluxo utilizando como anodo o DDB (área de 64 cm^2). O eletrólito (4 L) era constituído por uma concentração inicial de paracetamol de 100 mg L^{-1} em solução de Na_2SO_4 com força iônica de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3,0, a uma vazão de 2 L min^{-1} e temperatura de 35°C . Utilizando uma densidade de corrente de $6,25 \text{ mA cm}^{-2}$, houve uma redução de 51% do COT e consumo energético médio de $630 \text{ kW h kg COT}^{-1}$ ($15,84 \text{ kW h m}^{-3}$), após 3 h de oxidação eletroquímica. Assim como relatado por ALMEIDA et al. (2011), esses pesquisadores também observaram a formação de íons NH_4^+ e também conseguiram identificar a presença do intermediário p-benzoquinona.

1.3.2.2 Determinação da densidade de corrente limite (i_{lim}) para mineralização de espécies orgânicas utilizando anodo de DDB

KAPALKA et al. (2008) desenvolveram um modelo que permite calcular a densidade de corrente limite de mineralização da matéria orgânica em meio aquoso, via oxidação eletroquímica utilizando eletrodo de DDB. Para isso, utilizaram as reações representadas pelas equações 3, 4 e 5 descritas anteriormente, nas quais são propostas a formação de radicais hidroxilas e, então, a mineralização da matéria orgânica. Vale ressaltar que nestas reações mencionadas, M representa o anodo de DDB e R as espécies orgânicas presentes em meio aquoso. Sendo assim, foi necessário fazer algumas suposições no modelo cinético devido à complexidade das reações envolvidas:

- a) não se considera a adsorção de quaisquer espécies orgânicas na superfície do eletrodo;
- b) todas as espécies orgânicas possuem o mesmo coeficiente de difusão (D);
- c) a velocidade da reação de mineralização das espécies orgânicas é uma reação rápida e é controlada pelo transporte de massa dessas espécies até a superfície do eletrodo.

Esta última suposição (c) significa que a velocidade da reação de mineralização da matéria orgânica é independente da natureza das espécies orgânicas presentes no meio aquoso. Dessa forma, sob essas condições, a densidade de corrente limite para a mineralização da(s) espécie(s) orgânica(s) pode ser escrita pela equação:

$$i_{lim} = n F k_m C_0 \quad (10)$$

onde i_{lim} é a densidade de corrente limite para a mineralização da(s) espécie(s) orgânica(s) ($A\ cm^{-2}$), n o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação da(s) espécie(s) orgânica(s), F a constante de Faraday ($C\ mol^{-1}$), k_m o coeficiente de transporte de massa ($m\ s^{-1}$) e C_0 a concentração inicial da(s) espécie(s) orgânica(s) ($mol\ cm^{-3}$).

Sendo assim, a partir da equação 10, é possível constatar dois diferentes regimes de operação para eletro-oxidações de compostos orgânicos, quando realizadas sob condições galvanostáticas (corrente constante):

- a) $i < i_{lim}$ para processos controlados por transferência de carga e;
- b) $i > i_{lim}$ para processos controlados por transporte de massa.

1.3.2.3 Promotores de turbulência

Nos processos de eletro-oxidação de poluentes orgânicos em meio aquoso, devido às baixas concentrações encontradas, principalmente, é desejável manter elevadas taxas de transporte de massa, pois as reações que ocorrem no processo de eletro-oxidação das espécies orgânicas, geralmente, ocorrem na ou próxima a superfície do eletrodo. De forma a melhorar o transporte das espécies do interior da solução até a superfície do eletrodo, algumas técnicas podem ser empregadas na configuração da célula e/ou reator eletroquímico, dentre as quais podem ser citadas: borbulhamento de gás, alta velocidade de escoamento do eletrólito, utilização de defletores ou introdução de um promotor de turbulência (ANGLADA et al., 2009).

Segundo relatado por BROWN et al. (1992), geralmente, o emprego de promotores de turbulência é realizado para aumentar o fornecimento de espécies à superfície do eletrodo e, também, para uniformizar as condições de transporte de massa no interior da célula/reator eletroquímico, já que a distribuição de corrente no anodo é desigual na direção do fluxo do eletrólito.

Os promotores de turbulência podem ser de diferentes materiais como malhas poliméricas, estruturas metálicas ou semicondutoras expandidas (eletrodos tridimensionais) e, ainda, alguns tipos de tecidos como, por exemplo, fibra de carbono. De forma geral, a efetiva melhoria no fornecimento de espécies à superfície do eletrodo se deve ao formato e à orientação da malha em relação ao fluxo do eletrólito (RAGNINI, 2001). Como reportado por RALPH e colaboradores (1996), na Figura 1.5 são apresentados oito tipos de promotores de turbulência poliméricos de diferentes características geométricas, tanto quanto à dimensão quanto ao formato. Conforme ilustrado nesta figura, os promotores podem ser caracterizados geometricamente de acordo com alguns parâmetros: comprimento da diagonal longa

(A_L), comprimento da diagonal curta (A_C), distância entre dois centros vazios vizinhos na direção A_L (LD) e distância entre dois centros vazios vizinhos na direção A_C (CD).

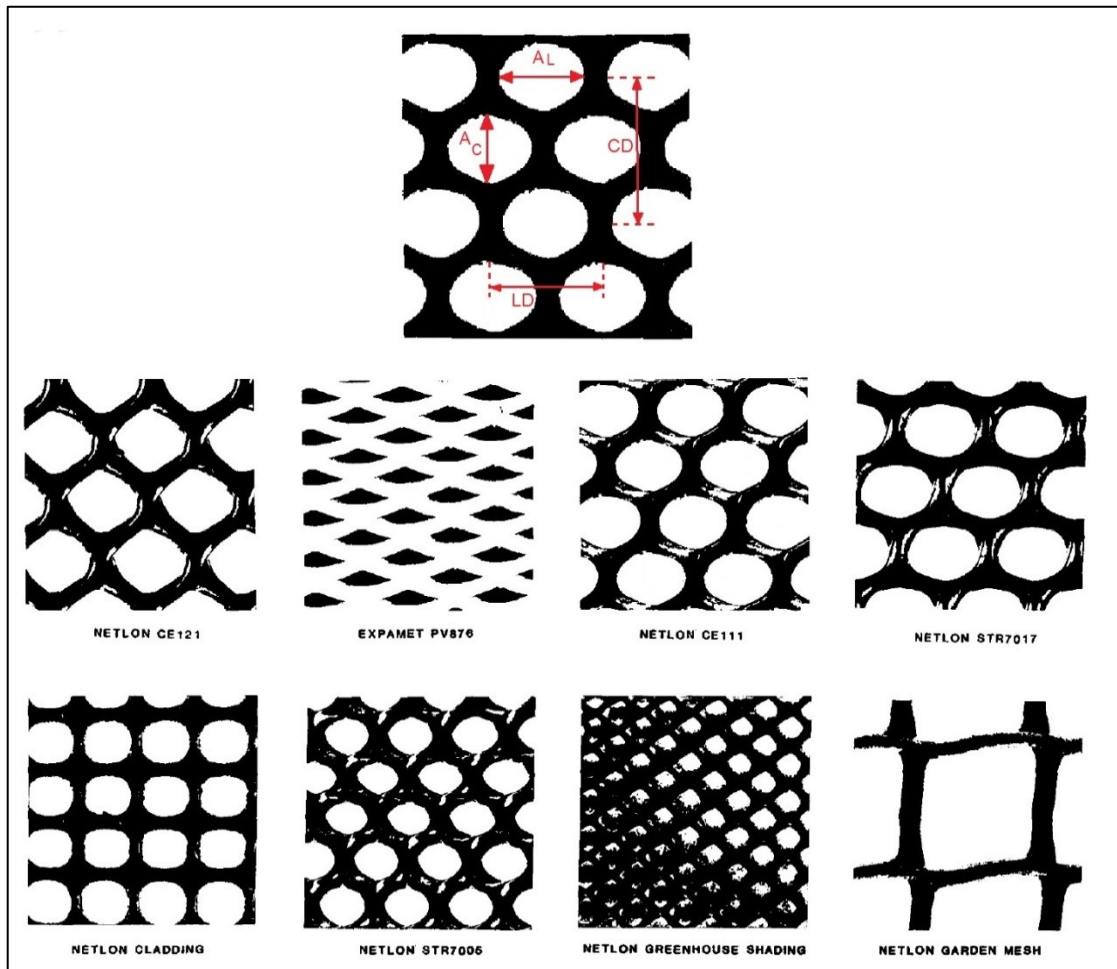


FIGURA 1.5 - Promotores de turbulência plásticos de diferentes características geométricas (RALPH et al., 1996).

Na literatura, existem poucos trabalhos que utilizam reatores eletroquímicos em fluxo com promotores de turbulência nas proximidades do anodo (BUTRÓN et al., 2007; NAVA et al., 2007; NAVA et al., 2008; MASCIA et al., 2011, CORIA et al., 2014) e, geralmente, quando utilizam são reatores disponíveis comercialmente, dentre os quais citam-se: *ElectroCell*, *Dished electrode membrane*, *DEM cell* and *FM01-LC electrolyser*, este último ilustrado na Figura 1.6 (RIVERA et al., 2015).

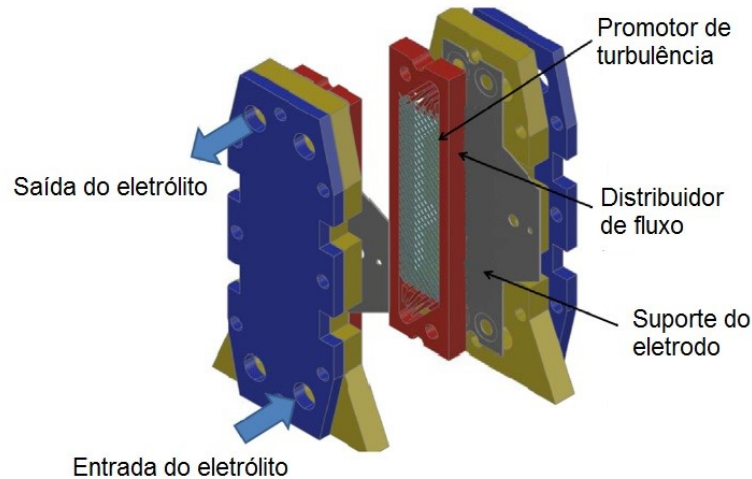


FIGURA 1.6 – Reator eletroquímico comercial com promotor de turbulência FM01-LC (Figura adaptada de RIVERA et al., 2015).

BUTRÓN et al. (2007) investigaram a oxidação eletroquímica do corante têxtil índigo numa concentração de 1 mmol L^{-1} (536 mg L^{-1} de DQO) em solução aquosa de $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Para tal, empregaram um reator FM01-LC (com promotor de turbulência) com anodo de DDB e as seguintes condições experimentais: volume da solução de 1 L , vazão do eletrólito de 18 L min^{-1} e valores de densidade de corrente de $5,3$ e 15 mA cm^{-2} . Estes autores sugeriram que a oxidação do corante ocorreu, predominantemente, através dos radicais hidroxilas eletrogerados na superfície do eletrodo de DDB e não através das espécies de cloro ativo eletrogeradas como ocorreria com um eletrodo de ADE. Os experimentos foram 100% eficientes na remoção da cor e na mineralização da matéria orgânica, além disso, atingiu eficiência de corrente próximas a 100% . A partir dos dados experimentais, também, concluíram que as condições hidrodinâmicas de estudo ($1600 < \text{Re} < 18300$) não influenciam a velocidade de oxidação do corante, provavelmente, devido à complexidade do processo de degradação do corante índigo.

CORIA e colaboradores (2014) utilizaram o mesmo reator FM01-LC com anodo de diamante dopado com boro (DDB) na presença de um promotor de turbulência para estudar a eletro-oxidação do anti-inflamatório diclofenaco, contaminante comumente encontrado em recursos hídricos. Os experimentos de degradação do fármaco foram realizados em um sistema em fluxo, com velocidade de escoamento entre $14,6$ e $58,4 \text{ cm s}^{-1}$, concentração da solução de diclofenaco de

150 mg L⁻¹ (320 mg L⁻¹ DQO) em 0,5 mol L⁻¹ de solução NaClO₄ em pH 6,5, densidade de corrente entre 10 e 20 mA cm⁻² e temperatura de 25°C. Esses pesquisadores concluíram que a degradação do diclofenaco ocorreu através dos radicais hidroxilas gerados eletroquimicamente na superfície do eletrodo de DDB. A mineralização completa foi alcançada em velocidades de escoamento de 29,2 cm s⁻¹, com 78 % de eficiência energética e consumo energético de 2,54 kW h m⁻³.

1.4 Metodologia estatística de planejamento experimental fatorial completo

Dado o grande número de variáveis presentes nos processos de eletrodegradação (densidade de corrente, concentração inicial da espécie orgânica, temperatura de operação, pH, vazão do eletrólito quando utilizado sistema em fluxo, entre outras), o planejamento experimental, baseado em conceitos estatísticos, é uma excelente estratégia para se tentar obter as condições otimizadas de um processo ou mesmo avaliar efeitos e/ou impactos que os parâmetros estudados tem sobre as respostas desejadas (RODRIGUES & IEMMA, 2005). De acordo com o propósito dos experimentos, tal objetivo maior pode ser subdividido em outros, tais como: a) determinar as variáveis mais influentes nos resultados; b) atribuir valores às variáveis influentes de modo a otimizar os resultados; c) atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a variabilidade dos resultados e; d) atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a influência de variáveis incontroláveis (BUTTON, 2005). Estes objetivos decorrem da necessidade crescente da otimização de processos, visando à minimização de custos e tempo de operação, além da maximização de rendimentos, produtividade, qualidade de produtos, dentre outros, o que tem feito com que profissionais de diversas formações procurem por técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos (RODRIGUES & IEMMA, 2005).

Sendo assim, planejar experimentos é, então, definir uma sucessão de aquisição de dados experimentais, a fim de atingir determinados objetivos pré-estabelecidos. O planejamento fatorial é um dos métodos mais utilizados quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis, de forma que todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas (BARROS NETO

et al., 1996), ou seja, este método, quando comparado aos processos univariantes, permite avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um pequeno número de experimentos (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2005).

RODRIGUES & IEMMA (2005) e ALMEIDA (2008) enfatizaram algumas características positivas importantes na utilização do planejamento experimental, destacando-se:

- I. Redução do número de experimentos ou repetições e melhoria na qualidade da informação obtida através dos resultados. Ou seja, redução do trabalho, do tempo e do custo final;
- II. Conhecimento exato do número de experimentos necessários para atingir as informações de interesse (resposta);
- III. Análise simultânea das variáveis permitindo observar e quantificar possíveis efeitos sinérgicos e antagônicos inerentes aos fatores;
- IV. Obtenção do erro experimental, o qual permite estimar a reprodutibilidade do resultado desejado;
- V. Realização de um mapeamento mais efetivo do experimento dentro dos limites das variáveis investigadas e;
- VI. Desenvolvimento de um modelo empírico que permite a previsão de qualquer experimento não realizado dentro da faixa estudada.

Quando o planejamento é realizado com dois níveis supõe-se uma linearidade nos efeitos dos fatores, porém se os termos de interação entre os fatores são inseridos, é possível que haja alguma torção no plano. Sendo assim, dependendo da curvatura desse plano, um modelo quadrático deve ser proposto (CALADO & MONTGOMERY, 2003). O modelo quadrático é formado inserindo-se mais pontos de interação ao modelo linear. Esses pontos correspondem a pontos centrais por não afetarem as estimativas dos efeitos, além de pontos axiais que são importantes para o modelo de segunda ordem por fornecerem previsões, da região de interesse, que tenham uma variância razoavelmente consistente e estável nos pontos de interesse das variáveis independentes, utilizando-se para isso o parâmetro chamado de rotabilidade, $\pm\alpha$ (CALADO & MONTGOMERY, 2003). Este

parâmetro é dado pela equação $\alpha = (2^k)^{1/4}$, sendo k o número de variáveis independentes (RODRIGUES & IEMMA, 2005).

Dessa forma, um planejamento ou delineamento composto central que tem pontos axiais é dito delineamento composto central rotacional (DCCR). De modo geral, num DCCR com 2 níveis originais, tem-se 2^k pontos fatoriais mais $2k$ pontos axiais mais um número arbitrário de pontos centrais (RODRIGUES & IEMMA, 2005).

Poucos trabalhos da literatura utilizam a ferramenta estatística de planejamento fatorial para a otimização dos processos de degradação de contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos (ALMEIDA et al., 2011; DURÁN et al., 2011; AQUINO et al., 2013; FARINOS, 2016). ALMEIDA et al. (2011) utilizaram a ferramenta estatística de planejamento fatorial composto central com a metodologia de superfície de resposta para a otimização das variáveis do processo de degradação de uma solução de paracetamol, via processo fotoeletro-Fenton com radiação solar, como apresentado anteriormente no item 1.3.1.

DURÁN et al. (2011) estudaram o processo de mineralização do paracetamol em um efluente de águas residuais sintético em uma planta piloto UV-A/C via processo de oxidação foto-Fenton com contínua adição de H_2O_2 ao sistema. Utilizou-se o planejamento experimental para investigar a influência de cada uma das variáveis do processo de degradação do fármaco (vazão de H_2O_2 , concentração inicial de Fe^{2+} , pH e temperatura), bem como utilizar tais informações para encontrar as condições ótimas do processo. Sendo assim, empregando-se as condições otimizadas (vazão do H_2O_2 de 50 mL h^{-1} , concentração inicial de Fe^{2+} de 2 mg L^{-1} , pH 2,5 e temperatura de 40°C) houve uma remoção de 83% da DQO, 71% do COT e 94% de DBO-5 em 120 min de eletrólise.

2 Objetivos

Com base nas informações descritas nos sub-itens anteriores, os objetivos do presente trabalho foram:

- ✓ otimizar o processo de eletro-oxidação do fármaco paracetamol em uma célula eletroquímica do tipo filtro-prensa com eletrólito em fluxo, empregando-se planejamentos fatoriais e a metodologia de superfície de resposta, a fim de se verificar a influência dos distintos parâmetros operacionais do processo (densidade de corrente, temperatura, pH do eletrólito);
- ✓ investigar, nas condições otimizadas, o desempenho do processo de eletro-oxidação do paracetamol no reator eletroquímico em fluxo, na ausência e na presença de um promotor de turbulência e;
- ✓ estudar a influência da densidade de corrente na constante de velocidade de degradação do paracetamol e identificar/quantificar alguns possíveis intermediários reativos.

3 Material e métodos

3.1 Reagentes químicos utilizados

As soluções para os ensaios que serão descritos a seguir foram preparadas a partir dos seguintes reagentes analíticos e seus respectivos graus de pureza: Na_2SO_4 (P.A., Qhemis e Synth), H_2SO_4 (97%, Qhemis), paracetamol ($\geq 99,0\%$, Sigma-Aldrich), NaOH ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), H_3PO_4 (85%, Panreac), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), acetato de amônio (98,5%, Mallinckrodt), ácido acético glacial (P.A., Synth), acetonitrila (UHPLC-Supergradient, Panreac), hidroquinona (99%, Acros) e p-benzoquinona (99%, Acros). Os reagentes foram utilizados como recebidos, sem qualquer necessidade de realizar tratamento prévio de secagem e/ou purificação. Além disso, todas as soluções foram preparadas com água destilada e desmineralizada tipo 1, fornecido por um sistema Milli-Q[®] (18,2 M Ω cm - Millipore).

3.2 Sistema de eletrodegradação do paracetamol utilizando o eletrodo de DDB

O estudo do processo de eletrodegradação da solução aquosa de paracetamol foi realizado em um sistema eletroquímico em fluxo (Figura 3.1), contendo uma fonte de corrente, um pHmetro com termopar, um reservatório para a solução do fármaco em eletrólito de suporte, um medidor de vazão, uma bomba centrífuga com impulsor magnético e um reator eletroquímico.

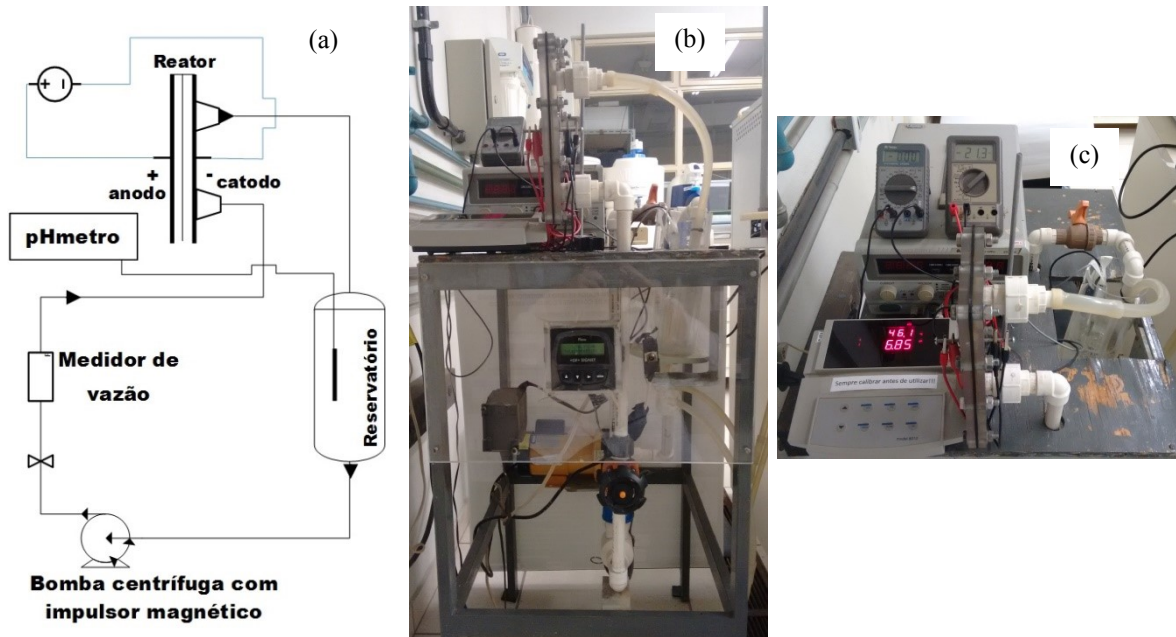


FIGURA 3.1 - Diagrama esquemático (a) e fotografias da visão geral (b) e da parte superior (c) do sistema eletroquímico em fluxo para estudo da eletrodegradação do paracetamol.

Conforme ilustrado na Figura 3.2, a célula eletroquímica do tipo filtro-prensa foi confeccionada em acrílico, sendo constituída de duas placas, onde em uma delas foi embutido o contra eletrodo de aço inoxidável (catodo) e na outra o eletrodo de DDB (anodo), ambas separadas por uma placa de borracha vazada na sua parte central, formando um canal por onde escoa a solução eletrolítica com dimensão de 4 cm x 18 cm. A montagem do reator era realizada justapondo-se todas essas peças e as prendendo com porcas e parafusos. A solução eletrolítica é introduzida na parte inferior do reator e sai pela sua parte superior acima do catodo de aço inoxidável e, então, retorna ao reservatório num circuito fechado.

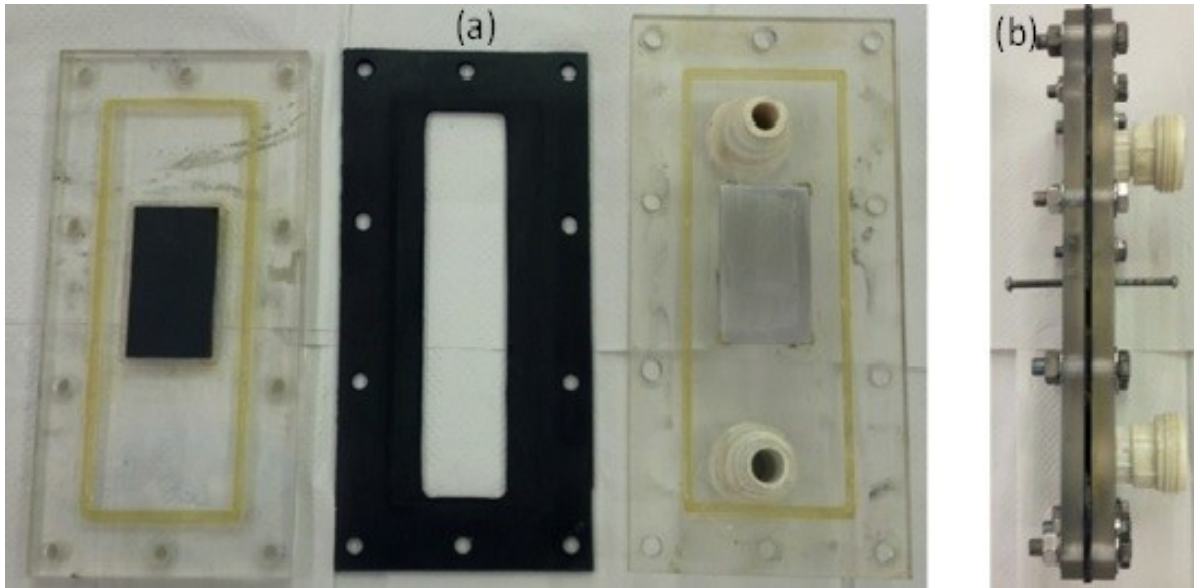


FIGURA 3.2 - Imagem do reator eletroquímico (a) aberto e (b) fechado, contendo os eletrodos embutidos nas placas de acrílico, na placa ao lado esquerdo está embutido o eletrodo de DDB e ao lado direito o eletrodo de aço inoxidável.

Antes de iniciar os experimentos de degradação do composto orgânico foi realizado um pré-tratamento anódico do eletrodo de DDB em solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ou Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} por 10 min (SOUZA, 2012; PEREIRA et al., 2015). Após o pré-tratamento, o reator foi lavado abundantemente com água destilada a fim de remover resíduos de ácido que poderiam interferir no valor de pH da solução eletrolítica.

Para o funcionamento do sistema eletroquímico em fluxo, a solução eletrolítica contendo paracetamol com uma concentração inicial 157 mg L^{-1} foi circulada, por meio de uma bomba magnética, pelo sistema (incluindo o reator) até que a temperatura desejada fosse atingida. O volume de solução eletrolítica contendo o fármaco foi sempre de 1,9 L e a vazão foi fixada em $8,0 \text{ L min}^{-1}$ (velocidade de escoamento igual a $1,10 \text{ m s}^{-1}$). Utilizou-se como eletrólito de suporte Na_2SO_4 com força iônica de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, anodo de diamante dopado com boro (DDB) nas dimensões de $4 \times 7 \text{ cm}$ (28 cm^2), fornecido pela EUT GmbH (Einlenburg, Alemanha) com dopagem de boro de 4500 ppm e uma resistência ôhmica de $20 \text{ m}\Omega \text{ cm}$. O filme de diamante condutor foi depositado sobre um substrato de nióbio de 2,0 mm de espessura. A espessura do filme é de $5 \mu\text{m}$, com homogeneidade de, aproximadamente, 10%. Após o início das eletrólises com a aplicação de uma dada densidade de corrente, alíquotas da solução eletrolisada foram recolhidas com

auxílio de micropipetas de volume variável, da marca Eppendorf, em intervalos de tempos pré-selecionados para análise de carbono orgânico total (COT). Essas análises foram realizadas em um analisador Sievers InnovOx Laboratory GE Power integrado a um autoinjeter (GE Autosampler), no qual oxida a matéria orgânica por intermédio do persulfato em condições supercríticas da água (alta pressão e temperatura).

3.2.1 Elaboração do planejamento experimental para eletrodegradação do paracetamol

Algumas das principais variáveis do processo de eletro-oxidação do paracetamol foram avaliadas a partir de planejamento experimental, mais especificamente, planejamento fatorial composto central completo. O planejamento experimental tem como objetivo descrever o processo estudado, ou seja, verificar como a resposta escolhida varia em função das variáveis. Nesse tipo de planejamento realiza-se o mínimo de experimentos possíveis e combinam-se os níveis escolhidos de cada uma das variáveis. Sendo assim, podem ser obtidas as condições ótimas do processo em estudo na superfície definida pelos parâmetros e as possíveis interações entre os mesmos.

No presente trabalho, uma das respostas avaliadas foi a constante de velocidade de mineralização, $k(COT_{rel})$ dos compostos orgânicos (paracetamol e intermediários gerados ao longo do processo de eletro-oxidação). Essa constante de velocidade foi calculada para uma reação de pseudo-primeira ordem, conforme a equação (adaptado de MUAZU et al., 2015):

$$[COT_{rel}] = \frac{[COT]_t}{[COT]_0} = \exp[-k(COT_{rel}) \times t] \text{ ou } \ln COT_{rel} = -k(COT_{rel}) \times t \quad (11)$$

onde $[COT_{rel}]$ é a concentração de carbono orgânico total relativo, $[COT]_t$ a concentração de carbono orgânico total em um determinado tempo, $[COT]_0$ a concentração de carbono orgânico total no tempo inicial, $k(COT_{rel})$ a constante de velocidade de mineralização e t o tempo de eletrólise.

Além disso, avaliou-se como resposta no planejamento experimental o consumo energético médio para remoção de 50 % de COT_{rel} (CEM^{50} / kW h kg^{-1}), conforme equação (adaptado de SOUZA & RUOTOLO, 2013):

$$CEM^{50} = \frac{E_{cel} \times i \times A}{(COT)_0 \times V \times \frac{\int_0^{t_{50}} \left(\frac{dCOT_{rel}}{dt_{50}} \right) dt_{50}}{\int_0^{t_{50}} dt_{50}}} \quad (12)$$

onde, E_{cel} é o potencial de célula médio (V), i a densidade de corrente ($mA\ cm^{-2}$), A a área geométrica do anodo (cm^2), $(COT)_0$ a concentração de carbono orgânico total no tempo inicial ($mg\ L^{-1}$), V o volume da solução eletrolítica (L), COT_{rel} é a concentração de carbono orgânico total relativo e t_{50} o tempo de eletrólise necessário para reduzir o COT_{rel} em 50% (h).

A partir dos valores calculados de $k(COT_{rel})$ e CEM^{50} empregou-se a metodologia de superfície de resposta, a qual permite a construção de modelos matemáticos empíricos. Estes, geralmente, são funções polinomiais lineares ou quadráticas que descrevem o sistema proposto dentro dos intervalos estipulados para as variáveis estudadas.

O planejamento fatorial completo investiga as influências das variáveis experimentais escolhidas e as combinações possíveis dos níveis destas variáveis (TEÓFILO & FERREIRA, 2006). Geralmente, segundo estes mesmos autores, os níveis dos fatores mensurados quantitativos devem ser denominados pelos sinais – (menos) e + (mais) para o nível mais baixo e para o nível mais alto, respectivamente, porém o mais importante é que seja mantida a relação entre o sinal escolhido e o efeito obtido. Neste tipo de planejamento é necessário obter uma boa estimativa de erro. Para isto um experimento é normalmente incluído no centro do planejamento, em que o valor médio dos níveis de todas as variáveis é empregado. Assim, é possível avaliar a significância dos efeitos ou coeficientes nas metodologias de superfície de resposta (TEÓFILO & FERREIRA, 2006). Desta forma, neste trabalho foram realizadas 2 repetições no ponto central. Além disso, foi utilizado o planejamento composto central para verificar se há termos quadráticos na equação que descreve o sistema. A representação geral de uma modelagem quadrática é dada pela equação (CALADO *et al.*, 2003):

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^m b_i x_i + \sum_{i=1}^m b_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum_j b_{ij} x_i x_j + e \quad (13)$$

sendo Y correspondente à resposta a ser avaliada, b_0 ao valor populacional da média de todas as respostas obtidas, x_i e x_j aos níveis codificados para as variáveis escolhidas, m ao número de variáveis, e ao erro aleatório associado ao modelo e b_i , b_{ii} e b_{ij} aos coeficientes relacionados aos efeitos linear, quadrático e de interação, respectivamente. Neste trabalho, a obtenção das constantes de velocidade e o tratamento estatístico foram realizados com o auxílio do programa computacional STATISTICA StatSoft v8.

Dessa forma, o estudo da eletro-oxidação do paracetamol com concentração de carbono orgânico inicial de 100 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ de força iônica 0,1 mol L⁻¹ e vazão de 8,0 L min⁻¹ foi realizado, utilizando como anodo o DDB e através de um planejamento fatorial composto central contendo 3 variáveis em dois níveis (2³), sendo estas:

- Densidade de corrente, i / mA cm⁻²;
- Temperatura, θ / °C e;
- Potencial químico hidrogeniônico, pH .

A Tabela 3.1 mostra os níveis utilizados para cada variável no ponto central, parte cúbica e parte axial (rotação de 45° da parte cúbica), assim como as codificações dos níveis.

TABELA 3.1 - Níveis e codificações das variáveis para o processo de eletro-oxidação do paracetamol (concentração de carbono orgânico inicial 100 mg L⁻¹).

	Ponto Central	Parte Cúbica		Parte Axial	
	0	-1	1	-1,68	1,68
i / mA cm ⁻²	100	50	150	16	184
θ / °C	35	25	45	18,2	51,8
pH	7,0	3,0	11,0	0,3	13,7

As condições de cada um dos experimentos, bem como os valores de suas respectivas respostas, $k(COT_{rel})$ e CEM^{50} e a avaliação das mesmas serão apresentadas no item 4.2. Vale ressaltar que em todos os experimentos, a temperatura foi mantida constante com auxílio de um banho termostatizado e o pH da solução foi monitorado constantemente com auxílio de um pHmetro e ajustado quando necessário com soluções de H_2SO_4 ou $NaOH$.

3.2.2 Função desejabilidade (PEREIRA-FILHO, 2015)

Neste trabalho serão propostos modelos matemáticos que descrevem o sistema de degradação do fármaco paracetamol para duas diferentes respostas: constante de velocidade de mineralização, $k(COT_{rel})$ e consumo energético médio para remoção de 50% de COT_{rel} , CEM^{50} . Para estas situações pode-se empregar a função desejabilidade, uma ferramenta proposta por Derringer & Suich, na década de 80, que nada mais é do que um procedimento matemático capaz de identificar uma condição favorável dentre diversas respostas avaliadas em um planejamento fatorial.

O procedimento consiste em converter cada resposta (y_i) em uma função desejabilidade individual (d_i) que varia em uma faixa de $0 \leq d_i \leq 1$, onde 0 representa as respostas indesejáveis e 1 as desejáveis. No caso da constante de velocidade de mineralização, $k(COT_{rel})$ é importante identificar as condições experimentais onde as respostas são elevadas, sendo assim a d_i deve ser calculada como demonstrado na equação:

$$d_i = \begin{cases} 0 & \text{se } k(COT_{rel}) < L \\ \left(\frac{k(COT_{rel})-L}{T-L}\right)^s & \text{se } L \leq k(COT_{rel}) \leq T \\ 1 & \text{se } k(COT_{rel}) > T \end{cases} \quad (14)$$

onde L e T são a menor resposta aceitável e a resposta alvo, respectivamente e, além disso, o expoente s é um peso para a resposta.

No caso do consumo energético médio para remoção de 50% de COT_{rel} , CEM^{50} quer-se identificar as condições experimentais para os menores

valores dessa resposta, dessa forma, a equação a seguir mostra o cálculo da desejabilidade individual, d_i para esta situação.

$$d_i = \begin{cases} 1 & \text{se } T < CEM \\ \left(\frac{U - CEM}{U - T}\right)^t & \text{se } T \leq CEM \leq U \\ 0 & \text{se } CEM > U \end{cases} \quad (15)$$

onde U e T são a maior resposta aceitável e a resposta alvo, respectivamente; o expoente t é um peso para a resposta.

Após calcular os valores de desejabilidade individual, d_i de cada uma das respostas a serem avaliadas, essas são agrupadas através de uma média geométrica, levando a um valor de desejabilidade global (D), conforme demonstrado na equação:

$$D = \sqrt[m]{d_1 \times d_2 \dots d_m} \quad (16)$$

onde m correspondem às respostas a serem avaliadas.

Sendo assim, é possível a obtenção de uma condição ótima teórica, levando-se em consideração ambas as respostas que descrevem o sistema de eletrodegradação do paracetamol.

3.3 Eletrodegradação do paracetamol utilizando o eletrodo de DDB na presença de um promotor de turbulência

A partir da otimização das condições experimentais para o processo de degradação eletroquímica do paracetamol foi avaliada a influência da introdução de um promotor de turbulência no interior do reator eletroquímico na eficiência de degradação do fármaco. O promotor de turbulência foi encaixado na parte central do reator, ou seja, na placa de borracha vazada por onde escoar a solução eletrolítica, conforme ilustrado na Figura 3.3. Como anodo utilizou-se um eletrodo de DDB, sobre substrato de nióbio, com dopagem de boro de 2500 ppm da Neo Coat AS (Suíça) de 3,93 cm x 5,98 cm (23,5 cm²). O motivo da troca do eletrodo de DDB será explicado na seção 4.1.3.

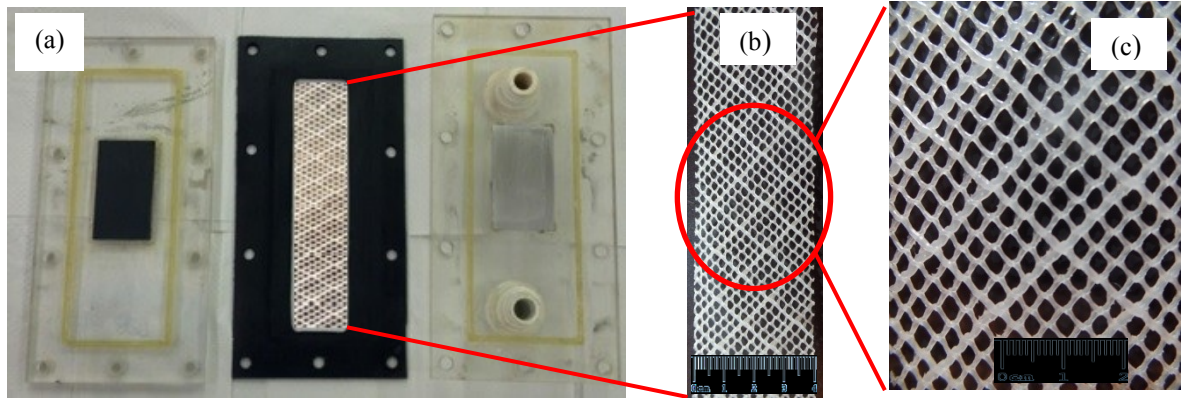


FIGURA 3.3 – (a) Imagem do reator eletroquímico aberto ilustrando os eletrodos embutidos nas placas de acrílico (DDB placa do lado esquerdo e aço inoxidável do lado direito) e o promotor de turbulência encaixado na placa de borracha vazada. (b) e (c) Imagens ampliadas do promotor de turbulência.

O promotor de turbulência utilizado é de *nylon* e possui as seguintes características geométricas (definidas anteriormente na Figura 1.5): A_L de 2,83 mm, A_C de 2,62 mm, LD de 4,30 mm e CD de 4,91 mm. Essas medidas foram realizadas através de um paquímetro digital. De forma a preencher todo o canal por onde escoava a solução eletrolítica e evitar a formação de canais preferenciais de escoamento foram utilizadas 2 unidades do promotor de tamanho 4 x 18 cm encaixadas na placa de borracha (espessura de aproximadamente 3 mm).

Sendo assim, o estudo da influência do promotor de turbulência foi realizado nas condições otimizadas (i , θ , pH) e variando-se a vazão (2, 4, 6 e 8 L min^{-1}) na ausência e na presença do promotor de turbulência. Para isso foram avaliadas as seguintes respostas: constante de velocidade de mineralização, $k(\text{COT}_{\text{rel}})$, consumo energético médio para remoção de 80% de COT_{rel} , CEM^{80} e carga necessária para remoção de 80% de COT_{rel} , Q^{80} .

3.3.1 Estudo da necessidade de controle do pH durante o processo de eletro-oxidação do paracetamol

Devido à dificuldade experimental de se trabalhar com um valor constante de pH durante o processo de eletrodegradação do paracetamol, seja por ser trabalhoso manter este valor de pH ao longo de todo o processo de eletrólise ou

pela introdução constante de produtos químicos ao sistema, decidiu-se estudar a influência do valor de pH da solução de três formas: ajustando-se este parâmetro antes de iniciar a eletrólise, ao longo de toda a eletrólise e sem nenhum controle. Dessa forma, o estudo foi realizado nas condições otimizadas (i , θ) e variando-se os valores de pH (3, 7 e 11) nas formas citadas anteriormente.

3.3.2 Estudo da influência da densidade de corrente na constante de velocidade de degradação do fármaco e identificação/quantificação de possíveis intermediários reacionais

Esse estudo teve como intuito verificar a influência da densidade de corrente no processo de eletrodegradação do paracetamol sobre DDB na presença do promotor de turbulência. Foram empregados os seguintes valores de densidade de corrente: 10, 25, 50 e 100 mA cm⁻². Para isso, monitorou-se o COT (nos tempos de 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 min) e a concentração do paracetamol e de dois possíveis intermediários reacionais (hidroquinona e p-benzoquinona) via cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), retirando-se 150 µL de amostra do reservatório do sistema a cada 10 minutos. Para tanto, primeiramente, foi realizada uma curva analítica utilizando um padrão analítico do paracetamol, da hidroquinona e da p-benzoquinona (tais curvas estão apresentadas na Figura A.1 do Apêndice).

Utilizou-se um sistema Shimadzu composto por uma bomba LC 10-ADvp, uma válvula seletora de solvente FCV-10ALvp, um degaseificador DGU-14A, um auto injetor SIL 10-ADvp, um forno CTO-10Svp e um detector UV SPD-10Avp. Os módulos são acoplados em uma controladora SCL-10Avp e interfaciado a um computador com o *software LC-solution*. Para a análise cromatográfica foi utilizada uma coluna SunFire C18 5 µm (4,6 x 150 mm) Waters numa temperatura de 25 °C. Como fase móvel foram utilizadas 10 mmol L⁻¹ de acetato de amônio/ácido acético pH 6 (solvente A) e acetonitrila (solvente B) numa vazão de 1 mL min⁻¹. O modo de eluição do tipo gradiente foi utilizado da seguinte forma: de 0 a 9,0 min, 97 a 48% de A; de 9,0 a 10,0 min, retorna a condição original (97% de A); 10,0 a 15,0 min equilíbrio da coluna. O volume de injeção de amostra foi de 40 µL e o comprimento de onda monitorado no detector foi de 242 nm. Esse método de análise apresentado foi adaptado de SANTOS et al. (2013).

3.4 Caracterização hidrodinâmica do sistema eletroquímico

3.4.1 Determinação do coeficiente de difusão do paracetamol

SOUZA (2012) utilizou uma célula de diafragma, ilustrada na Figura 3.4, para medida do coeficiente de difusão do fenol. Sendo assim, esta mesma célula foi utilizada para obtenção do coeficiente de difusão do fármaco paracetamol. Esta é constituída por dois compartimentos (V_1 e V_2) de mesmo volume (50 mL) separados por uma membrana de acetato de celulose (M), com $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro de poro, fixada entre flanges. Cada compartimento contém, na parte interna, um ímã recoberto de teflon. Já, na parte externa, há um ímã (I) em forma de "U" ligado por um semieixo a uma polia.

As polias (P) são unidas com outras duas polias das extremidades do eixo paralelo à célula. Uma delas é movimentada por um motor de corrente contínua e tensão máxima de 12 V. A esse motor está conectada uma fonte de tensão variável, sendo possível variar e seleccionar a velocidade de agitação.

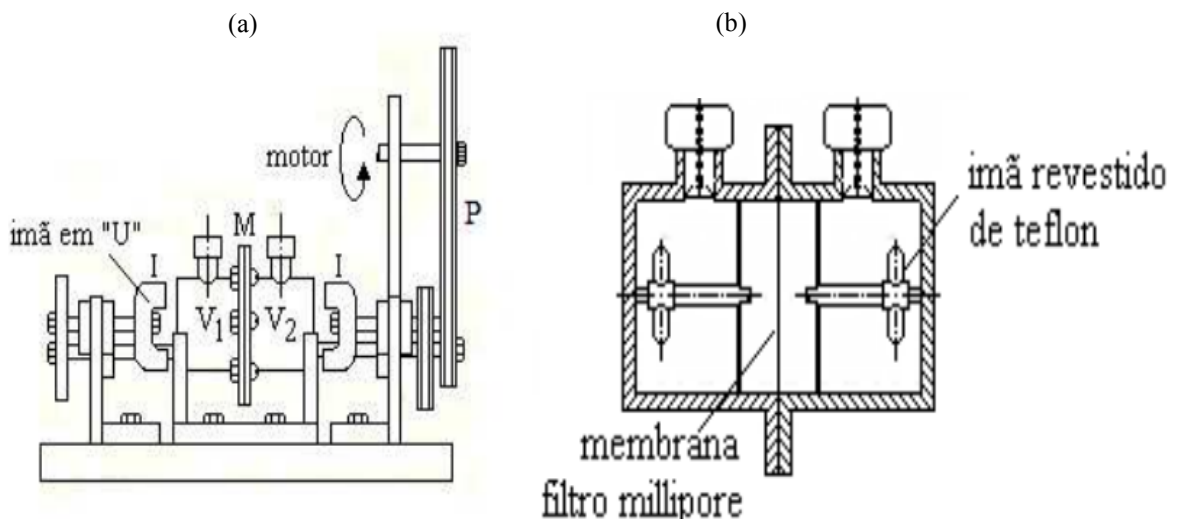


FIGURA 3.4 - Diagramas esquemáticos da célula de diafragma empregada para a medida do coeficiente de difusão: (a) visão externa lateral; (b) visão interna (SOUZA, 2012).

O procedimento experimental foi realizado seguindo as seguintes etapas: (1) preenchimento simultâneo dos compartimentos com soluções contendo paracetamol em diferentes concentrações (2 e 5 mmol L⁻¹); (2) programação da velocidade de agitação das soluções por meio da fonte de tensão variável; (3) manutenção das soluções sob agitação durante um determinado intervalo de tempo (15 min); (4) coleta de amostras em ambos compartimentos para análise das concentrações (medidas espectrofotométricas em um comprimento de onda de 245 nm, usando um espectrofotômetro Ultrospec 2100 pro amersham pharmacia biotech).

Sendo assim, para determinação do coeficiente de difusão do paracetamol foi utilizada a equação (GUBULIN et al., 1982):

$$\ln \left[\frac{c_f^1 - c_f^2}{c_0^1 - c_0^2} \right] = -\beta D t \quad (17)$$

onde C_f e C_0 são as concentrações (ou absorbâncias) finais e iniciais da espécie que se deseja medir o coeficiente de difusão (D), β a constante de célula e t o tempo do experimento (15 min). Os números sobrescritos são referentes aos compartimentos da Figura 3.4. Vale ressaltar que a constante de célula β , que é uma propriedade geométrica da célula de difusão, foi obtida através de soluções de cloreto de potássio (KCl) de concentrações 0,2 e 0,5 mol L⁻¹, pois a constante de difusão para o KCl já está bem estabelecida na literatura, sendo igual a $1,994 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 2005).

3.4.2 Determinação do coeficiente do transporte de massa e espessura da camada limite

A partir do monitoramento da concentração de paracetamol ao longo do tempo durante o processo de sua eletrodegradação sobre DDB com a utilização do promotor de turbulência, foi possível a determinação da constante do transporte de massa ($k_{m,PCT}$), de acordo com a equação (TISSOT et al., 2012):

$$\frac{[PCT]_t}{[PCT]_0} = \exp \left[\left(-\frac{k_m A}{V} \right) \times t \right] \quad (18)$$

onde $[PCT]_t$ é a concentração do paracetamol em um determinado tempo t , $[PCT]_0$ a concentração inicial do paracetamol, A a área do eletrodo de DDB, V o volume de solução eletrolítica e t é o tempo de eletrólise.

A partir dos valores de $k_{m,PCT}$ e D_{PCT} pôde-se obter a espessura da camada limite do sistema de eletro-oxidação da matéria orgânica através da equação:

$$\delta = \frac{D}{k_m} \quad (19)$$

Também foi possível a obtenção, em condições hidrodinâmicas, da densidade de corrente limite (i_{lim}) para a eletrodegradação do fármaco paracetamol, através da equação 10.

3.4.3 Determinação do número de Reynolds

Utilizado em mecânica de fluidos, o número de Reynolds (Re) é um valor adimensional que permite avaliar o tipo de regime do escoamento do fluido (laminar ou turbulento) sobre uma determinada superfície. O nome tem origem de um físico e engenheiro hidráulico irlandês, Osborne Reynolds, que popularizou o seu uso em 1883, porém, o conceito foi desenvolvido por George Gabriel Stokes em 1851 (ROTT, 1990).

De forma geral, o número de Reynolds pode ser definido como o quociente entre as forças de inércia e de viscosidade e é obtido pela equação:

$$Re = \frac{v D_h}{\nu} \quad (20)$$

onde v é a velocidade média do fluido (vazão/área da secção transversal), D_h o diâmetro equivalente e ν a viscosidade cinemática do fluido. Deve-se levar em consideração que a área da secção transversal é a área perpendicular ao sentido de escoamento do fluido e D_h é a razão de duas vezes a área da secção transversal

pela soma da metade do perímetro do canal perpendicular ao sentido de escoamento do fluido.

Sendo assim, quando o valor de Re é menor que 2000 o fluido está em regime laminar, quando está entre 2000 e 4000 está em regime transitório e acima de 4000 está em regime turbulento.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na otimização do processo de eletro-oxidação do fármaco paracetamol em um sistema em fluxo utilizando como anodo o eletrodo de diamante dopado com boro. Além disso, serão discutidos os resultados obtidos com a utilização de um promotor de turbulência inserido no interior do reator eletroquímico.

4.1 Estudo e otimização do processo de eletro-oxidação do paracetamol utilizando o planejamento experimental

O estudo da eletro-oxidação do paracetamol com concentração de carbono orgânico inicial de 100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi realizado, com auxílio de planejamento fatorial composto central, em um sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), utilizando como anodo o DDB. Neste planejamento, foram investigadas três variáveis em 2 níveis, sendo, então, realizados 8 experimentos na parte cúbica. Quando submetido a uma rotação de 45° foi necessária a realização de mais 6 outros experimentos na parte axial, como também de 2 experimentos no ponto central, totalizando 16 experimentos. As três variáveis selecionadas foram:

- 1) Densidade de corrente, $i / \text{mA cm}^{-2}$;
- 2) Temperatura, $\theta / ^\circ\text{C}$;
- 3) Potencial químico hidrogeniônico, pH.

Na Tabela 4.1 estão apresentados os 16 experimentos realizados com os níveis codificados e os valores reais das variáveis selecionadas para o processo de eletro-oxidação do fármaco paracetamol. Nesta mesma tabela encontram-se também as respostas obtidas para a constante de velocidade de mineralização,

$k(\text{COT}_{\text{rel}})$ e consumo energético médio para remoção de 50% de COT_{rel} , CEM^{50} em cada um dos experimentos realizados.

Na Figura 4.1 é possível observar o decaimento da carga orgânica total, através de COT_{rel} , durante o processo de eletro-oxidação de três distintos experimentos realizados e descritos na Tabela 4.1. Observa-se um decaimento exponencial, indicando uma cinética de pseudo-primeira ordem (equação 11) que foi confirmada pelas retas geradas nos gráficos de $-\ln(\text{COT}_{\text{rel}})$ vs. t e, conseqüentemente, permitindo a obtenção dos valores de constante de velocidade de mineralização, em relação à COT_{rel} , $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ para cada um desses experimentos realizados.

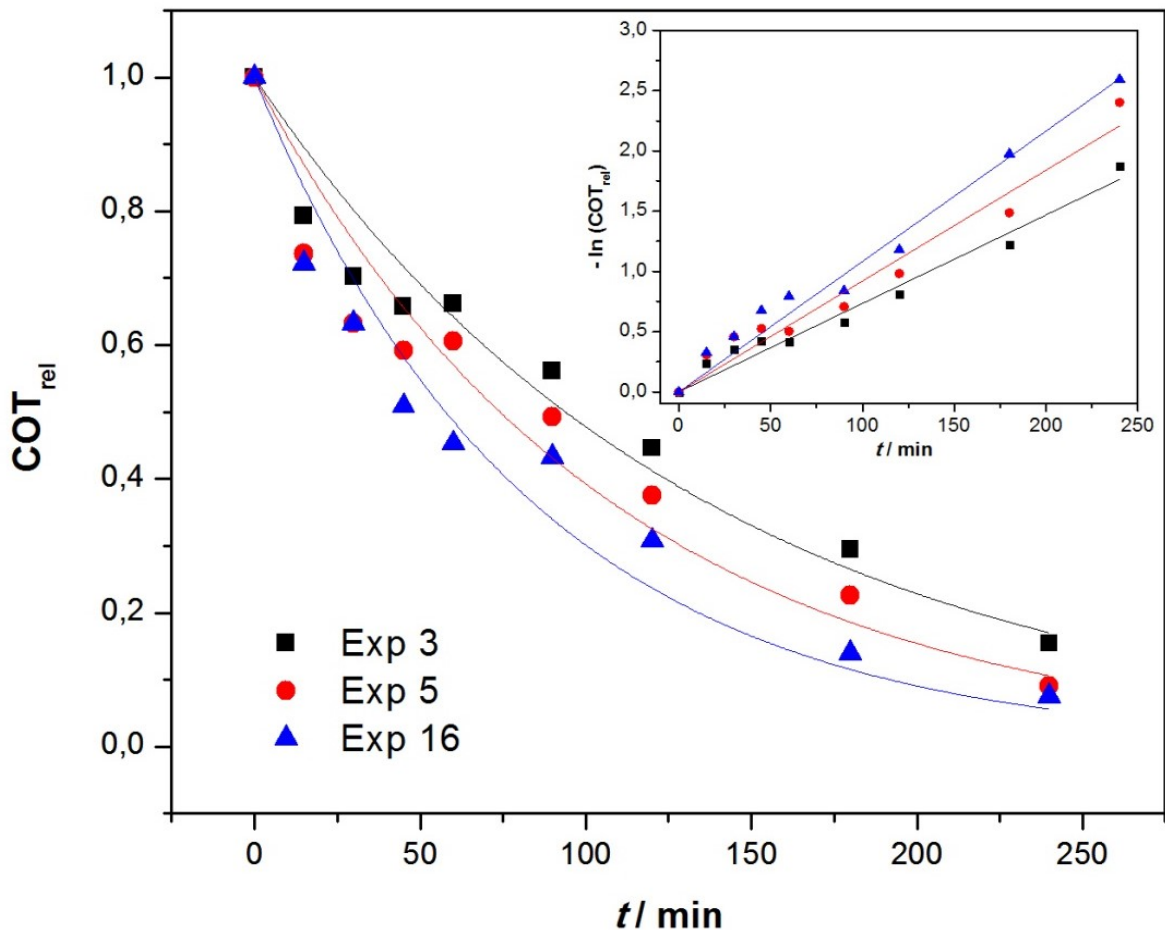


FIGURA 4.1 - Curvas de decaimento dos valores de carga orgânica total relativa, COT_{rel} ao longo do tempo para três experimentos de eletro-oxidação do paracetamol com concentração de carbono orgânico inicial de 100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em um sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), utilizando como anodo o DDB.

TABELA 4.1 - Níveis codificados, valores reais das variáveis e respostas obtidas para o estudo da eletro-oxidação do paracetamol com concentração de carbono orgânico inicial de 100 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ de força iônica 0,1 mol L⁻¹ em um sistema eletroquímico em fluxo (vazão de 8,0 L min⁻¹), utilizando como anodo o DDB.

Exps.	Níveis codificados (Valores Reais)			Respostas	
	x_1^*	x_2^*	x_3^*	$k(\text{COT}_{\text{rel}}) / \text{min}^{-1}$	$\text{CEM}^{50} / \text{kWh kg}^{-1}$
1	-1 (50)	-1 (25)	-1 (3,0)	$7,05 \cdot 10^{-3}$	159,98
2	-1 (50)	-1 (25)	1 (11,0)	$5,22 \cdot 10^{-3}$	235,76
3	-1 (50)	1(45)	-1 (3,0)	$7,39 \cdot 10^{-3}$	153,18
4	-1 (50)	1 (45)	1 (11,0)	$1,08 \cdot 10^{-2}$	101,51
5	1 (150)	-1 (25)	-1 (3,0)	$9,36 \cdot 10^{-3}$	654,10
6	1 (150)	-1 (25)	1 (11,0)	$9,70 \cdot 10^{-3}$	647,57
7	1 (150)	1(45)	-1 (3,0)	$1,54 \cdot 10^{-2}$	316,65
8	1 (150)	1 (45)	1 (11,0)	$1,82 \cdot 10^{-2}$	258,10
9	-1,68 (16)	0 (35)	0 (7,0)	$4,73 \cdot 10^{-3}$	52,98
10	1,68 (184)	0 (35)	0 (7,0)	$1,55 \cdot 10^{-2}$	497,30
11	0 (100)	-1,68 (18,2)	0 (7,0)	$7,60 \cdot 10^{-3}$	445,80
12	0 (100)	1,68 (51,8)	0 (7,0)	$1,56 \cdot 10^{-2}$	165,63
13	0 (100)	0 (35)	-1,68 (0,3)	$6,75 \cdot 10^{-3}$	192,64
14	0 (100)	0 (35)	1,68 (13,7)	$2,61 \cdot 10^{-3}$	483,97
15	0 (100)	0 (35)	0 (7,0)	$1,16 \cdot 10^{-2}$	262,02
16	0 (100)	0 (35)	0 (7,0)	$1,20 \cdot 10^{-2}$	258,56

* x_1 = densidade de corrente (mA cm⁻²); x_2 = temperatura (°C); x_3 = pH.

Os valores das respostas obtidas para $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ e CEM^{50} para os experimentos realizados no processo de eletro-oxidação do fármaco foram, então, submetidos aos tratamentos estatísticos, empregando-se tanto um modelo linear quanto um modelo quadrático através do programa computacional STATISTICA 8.0 StatSoft. Para as respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ o modelo linear não apresentou um ajuste adequado no sistema estudado, pois o coeficiente de regressão (R^2) encontrado foi de 0,73. O valor máximo de R^2 é 1, ou seja, quanto mais próximo o valor estiver de 1, melhor será o ajuste do modelo às respostas observadas. Já para as respostas de CEM^{50} , o modelo linear se ajustou melhor ao sistema, pois o R^2 encontrado foi de 0,92. Entretanto, optou-se pelo modelo quadrático, já que este apresentou um melhor ajuste para ambas as respostas obtidas para o sistema investigado, como será visto posteriormente.

Neste trabalho, utilizou-se a análise da variância (ANOVA) para a realização da validação numérica da qualidade de ajuste dos modelos para cada uma das respostas. Essa análise permite verificar quais efeitos foram estatisticamente significativos, além de avaliar a significância estatística da regressão e a qualidade de ajuste do modelo, no nível de confiança adotado. Para todas as análises estatísticas adotou-se um nível de confiança de 95%. A Tabela 4.2 a seguir, mostra as equações necessárias para a obtenção da tabela ANOVA, segundo BARROS NETO *et al.* (1996).

TABELA 4.2 – Tabela ANOVA e suas respectivas equações (BARROS NETO *et al.*, 1996).

TABELA ANOVA COMPLETA			
Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQ)
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p-1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$n-p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p}$
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m-p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m-p}$
Erro Puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n-m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n-m}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n-1$	

n_i = número de repetições no nível i ; m = número de níveis distintos da variável independente; n = número total de observações; p = número de parâmetros do modelo e y_i = respostas observadas ($k(\text{COT}_{\text{rel}})$ e CEM^{50}).

O valor médio das respostas observadas (\bar{y}) é obtido pela equação:

$$\bar{y} = \sum_i \frac{y_i}{n} \quad (21)$$

A avaliação da qualidade de ajuste de modelos pode ser verificada através do coeficiente de regressão calculado pela equação 22 a seguir, como

também pela análise do gráfico de resíduos, no qual uma distribuição aleatória dos resíduos ao redor da média fornece uma indicação de um modelo adequado. Entretanto, é recomendada a realização de testes estatísticos mais rigorosos para tal interpretação (ALMEIDA, 2008).

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (22)$$

A realização do teste de significância do modelo ajustado no nível de confiança escolhido, ou seja, se a porção de variabilidade explicada é muito maior que a não explicada, consiste na avaliação do modelo pelo teste F (distribuição de Fisher), que pode ser calculado pela razão da média quadrática da regressão pela média quadrática dos resíduos (equação 23). Se o valor de F calculado for maior que o valor de F_{v_R, v_r} tabelado, o modelo é considerado estatisticamente significativo; v_R e v_r são os graus de liberdade de MQ_R e MQ_r , respectivamente. É importante ressaltar que, segundo BARROS NETO *et al.* (1996), este teste só é válido se houver uma distribuição normal dos resíduos, ou seja, ausência de erros sistemáticos.

$$F = \frac{MQ_R}{MQ_r} \quad (23)$$

O teste F também permite verificar o quão bem os modelos se ajustam ou não. Para isso, é realizada a razão entre as médias quadráticas da falta de ajuste (MQ_{faj}) e do erro puro (MQ_{ep}), usando a equação 24. Se F calculado for menor que $F_{v_{faj}, v_{ep}}$ tabelado, não há evidência de falta de ajuste do modelo no nível de confiança determinado, sendo v_{faj} e v_{ep} os números de graus de liberdade de MQ_{faj} e MQ_{ep} , respectivamente (ALMEIDA, 2008).

$$F \approx \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} \quad (24)$$

A análise individual de significância de cada parâmetro do modelo foi realizada através do teste de probabilidade (teste p). Neste teste, o coeficiente será considerado estatisticamente significativo quando p calculado for menor que a significância escolhida. Por exemplo, para um nível de confiança de 95%, os coeficientes estatisticamente significativos serão aqueles para os quais p forem menores que 0,05.

O tratamento estatístico de um planejamento 2^3 permite a obtenção de uma equação que descreve a correlação entre as respostas e as três variáveis independentes, usando um modelo quadrático (método dos mínimos quadrados), conforme descrito por BARROS NETO *et al.*, 1996.

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_{1^2}x_1^2 + b_2x_2 + b_{2^2}x_2^2 + b_3x_3 + b_{3^2}x_3^2 + b_{12}x_{12} + b_{13}x_{13} + b_{23}x_{23} \quad (25)$$

onde Y correspondente à resposta de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ ou CEM^{50} , x_1 , x_2 e x_3 aos níveis codificados das variáveis estudadas, b_0 ao valor populacional da média de todas as respostas obtidas, b_1 , b_2 e b_3 aos coeficientes relacionados com as variáveis x_1 , x_2 e x_3 e b_{12} ao coeficiente para a interação x_1x_2 e assim sucessivamente.

Para cada uma das respostas obtidas, $k(\text{COT}_{\text{rel}})$, e CEM^{50} foi elaborado um planejamento experimental próprio, sendo, então, possível obter duas diferentes equações matemáticas (equações 26 e 27) que descrevem o processo de eletro-oxidação do paracetamol nas condições experimentais investigadas.

4.1.1 Constante de velocidade de mineralização, $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ como resposta do planejamento experimental

Utilizando as respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$, a validação numérica da qualidade de ajuste do modelo foi realizada utilizando-se a análise de variância (ANOVA). Dessa forma, a avaliação da modelagem quadrática do processo de eletro-oxidação do paracetamol está representada na tabela ANOVA (Tabela 4.3), obtida com o programa computacional STATISTICA StatSoft v8. Sendo assim, com o auxílio desta análise, é possível verificar quais efeitos foram estatisticamente significativos, além de se avaliar a significância estatística da regressão e a qualidade de ajuste do modelo obtido para as respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ no nível de confiança 95%.

O valor para o teste F da significância estatística da regressão foi de 4,39, obtido pela equação 23. Se comparado ao valor tabelado ($F_{9,6} = 4,10$ no nível de confiança de 95 %), indica que a regressão não foi significativa, pois, segundo

recomendação feita por BARROS NETO *et al* (2007), o valor de F calculado deve ser pelo menos 10 vezes superior ao tabelado. A falta de ajuste do modelo também pode ser verificada pelo teste F , utilizando-se a equação 24. O valor calculado foi de 46,87, enquanto que o tabelado ($F_{5,1}$) é de 230,16 no nível de confiança de 95%. Como o valor tabelado é superior ao calculado, isto indica que não há falta de ajuste no modelo quadrático. Portanto, o valor da média quadrática dos resíduos (MQ_r) pode ser usado como a variância, ou seja, o valor de $6,66 \cdot 10^{-6}$ (Tabela 4.3). Deve-se salientar que todos os valores tabelados para o teste F , aqui apresentados, foram encontrados pelo programa computacional Microsoft Excel 2010.

TABELA 4.3 - Tabela ANOVA contendo todas as variáveis para as respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ obtidas durante os experimentos de eletro-oxidação do paracetamol.

TABELA ANOVA COMPLETA				Teste F	
Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQ)	F_{cal}	F_{tab} (95%)
Regressão	$2,63 \cdot 10^{-4}$	9	$2,92 \cdot 10^{-5}$	4,39	4,10
Resíduos	$3,99 \cdot 10^{-5}$	6	$6,66 \cdot 10^{-6}$		
Falta de Ajuste	$2,27 \cdot 10^{-5}$	5	$4,55 \cdot 10^{-6}$	46,87	230,16
Erro Puro	$9,70 \cdot 10^{-8}$	1	$9,70 \cdot 10^{-8}$		
Total	$3,03 \cdot 10^{-4}$	15			
R^2	0,92				

Levando-se também em consideração o valor do coeficiente de regressão quadrático (R^2) de 0,92 (Tabela 4.3) é possível afirmar que o modelo matemático proposto para as respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ descreve razoavelmente bem a velocidade de mineralização do composto orgânico paracetamol nas condições experimentais investigadas.

Para o teste de significância dos coeficientes de regressão da modelagem quadrática realizou-se o teste p de cada parâmetro do modelo individualmente. Todos os coeficientes, em termos das variáveis escalonadas, bem como seus respectivos erros são mostrados na Tabela 4.4. Os termos b_0 , b_1 , b_2 , b_{3^2} , b_{12} e b_{23} foram estatisticamente significativos para o nível de confiança de 95%, pois possuem valores de p inferiores a 0,05, conforme indicado pela cor vermelha na Tabela 4.4. Assim, é possível afirmar que todas as variáveis estudadas foram importantes na velocidade do processo de mineralização do paracetamol, tanto nos termos lineares quanto nos quadráticos, bem como nos de interação entre elas. Vale ressaltar que o coeficiente de interação b_{12} e b_{23} foram considerados significativos, pois o valor de p foi muito próximo a 0,05, não comprometendo a continuação do tratamento estatístico com somente os coeficientes significativos.

TABELA 4.4 - Teste p de significância dos coeficientes, em termos das variáveis escalonadas, do modelo quadrático ajustado às respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ obtidas durante os experimentos realizados de eletro-oxidação do paracetamol.

Coeficientes	variáveis escalonadas	Erro	p	Significância
b_0	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	0,01	Sim
b_1	$2,95 \cdot 10^{-3}$	$8,40 \cdot 10^{-5}$	0,02	Sim
b_{1^2}	$-1,88 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	0,32	Não
b_2	$2,49 \cdot 10^{-3}$	$8,40 \cdot 10^{-5}$	0,02	Sim
b_{2^2}	$3,52 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	0,18	Não
b_3	$-1,57 \cdot 10^{-4}$	$8,40 \cdot 10^{-5}$	0,31	Não
b_{3^2}	$-2,10 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	0,03	Sim
b_{12}	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,07	Sim
b_{13}	$2,02 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,32	Não
b_{23}	$9,76 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,07	Sim

Após a realização do teste p de significância dos coeficientes do modelo quadrático, a tabela ANOVA (Tabela 4.3) foi refeita somente para os coeficientes que foram estatisticamente significativos, a fim de se fazer uma avaliação da variação do novo ajuste e significância do modelo. A Tabela 4.5 contém os resultados obtidos dos cálculos da tabela ANOVA, levando-se em consideração somente os parâmetros e as interações que foram significativas.

O teste F para a significância estatística da regressão dos coeficientes estatisticamente significativos (calculado pela equação 23) passou a ser mais significativo, já que o valor de F calculado (21,39) é, aproximadamente, 7 vezes superior ao tabelado ($F_{5,10} = 3,32$ no nível de confiança de 95 %). A verificação da falta de ajuste do modelo pelo teste F (calculado pela equação 24) para os coeficientes significativos mostrou que o modelo não possui falta de ajuste, pois o valor calculado foi de 29,56, enquanto que o tabelado ($F_{9,1}$) é de 240,54 para o nível de confiança de 95 %, ou seja, o valor calculado foi inferior ao tabelado. Dessa forma, o valor da média quadrática dos resíduos (MQ_r) pode ser usado como a variância, ou seja, o valor de $2,59 \cdot 10^{-6}$ (Tabela 4.5). Também é possível observar na Tabela 4.5 uma pequena diminuição do coeficiente de regressão (R^2) de 0,92 (Tabela 4.3) para 0,91, porém essa diferença não interferiu na significância da modelagem quadrática proposta.

Tabela 4.5 – Tabela ANOVA das variáveis significativas, para as respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ obtidas durante os experimentos de eletro-oxidação do paracetamol.

TABELA ANOVA COMPLETA				Teste F	
Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQ)	F_{cal}	$F_{\text{tab}} (95\%)$
Regressão	$2,77.10^{-4}$	5	$5,54.10^{-5}$	21,39	3,32
Resíduos	$2,59.10^{-5}$	10	$2,59.10^{-6}$		
Falta de Ajuste	$2,58.10^{-5}$	9	$2,87.10^{-6}$	29,56	240,54
Erro Puro	$9,70.10^{-8}$	1	$9,70.10^{-8}$		
Total	$3,03.10^{-4}$	15			
R^2	0,91				

A Tabela 4.6 mostra os coeficientes de regressão que foram significativos, em termos das variáveis originais, e seus respectivos erros para o modelo quadrático ajustado às respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$. Esses resultados foram obtidos durante os experimentos realizados no processo de eletro-oxidação do paracetamol com concentração de carbono orgânico inicial de 100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em um sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), utilizando como anodo o DDB. Estes coeficientes significativos (Tabela 4.6) foram utilizados para a construção das superfícies de resposta obtidas para $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ em função das variáveis significativas, de acordo com a equação 26.

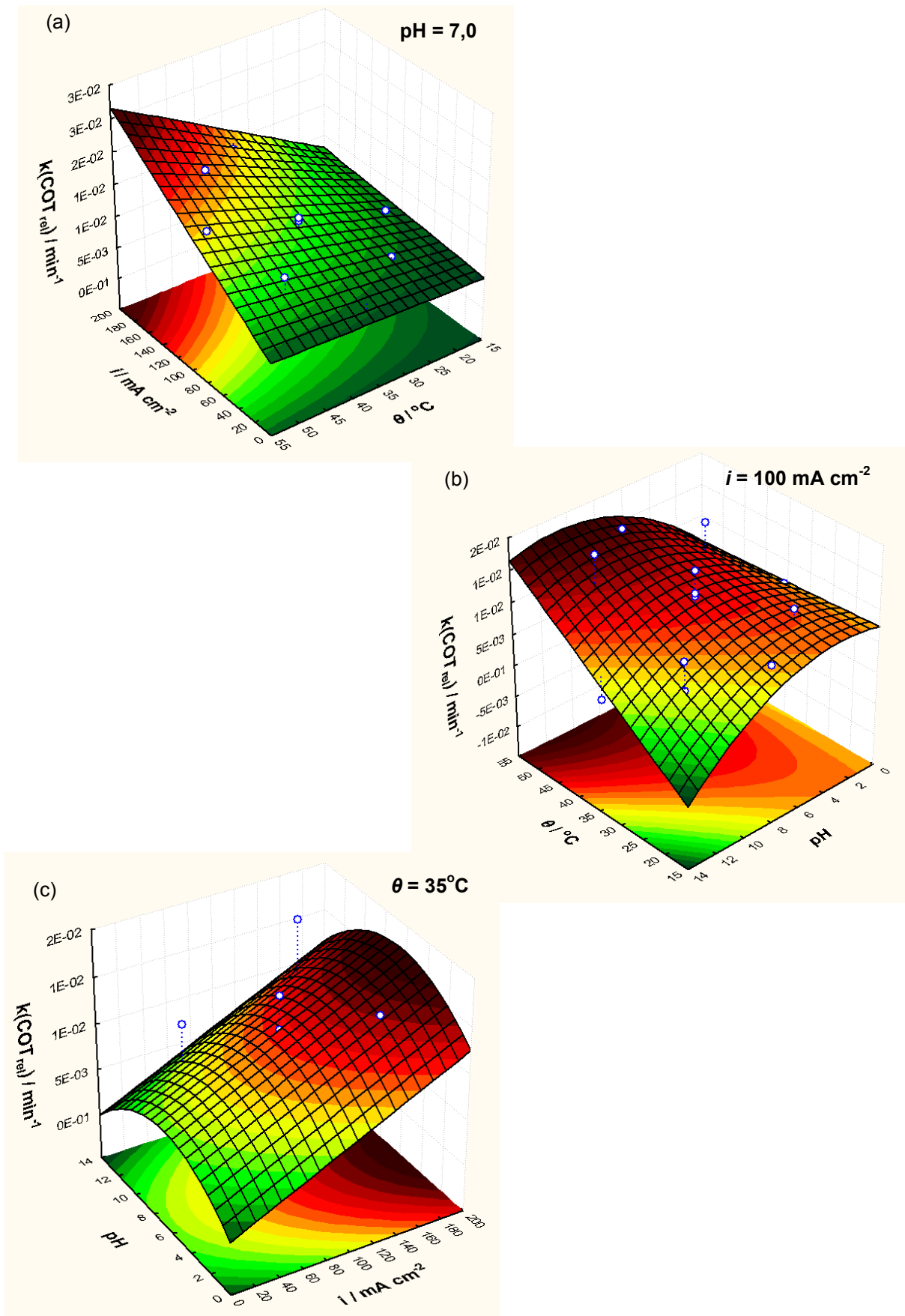
$$k(\text{COT}_{\text{rel}}) = 9,61.10^{-3} - 1,63.10^{-5}.i - 2,53.10^{-4}.\theta - 1,07.10^{-4}.\text{pH}^2 + 2,15.10^{-6}.i.\theta + 4,10.10^{-5}.\theta.\text{pH} \quad (26)$$

TABELA 4.6 - Coeficientes de regressão significativos, em termos das variáveis originais, além de seus respectivos erros para o modelo quadrático ajustado às respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ obtidas para a eletro-oxidação do paracetamol.

Coeficientes variáveis originais		Erro
b_0	$9,61.10^{-3}$	$8,89.10^{-4}$
b_1	$-1,63.10^{-5}$	$7,89.10^{-6}$
b_2	$-2,53.10^{-4}$	$2,66.10^{-5}$
b_3^2	$-1,07.10^{-4}$	$4,36.10^{-6}$
b_{12}	$2,15.10^{-6}$	$2,20.10^{-7}$
b_{23}	$4,10.10^{-5}$	$1,76.10^{-6}$

A Figura 4.2 ilustra as superfícies de resposta para $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ obtidas a partir do modelo quadrático proposto na equação 26, em função das variáveis que foram significativas. Vale ressaltar que em cada uma das Figuras 4.2 (a, b e c) a variável não representada foi fixada no ponto central e está destacada no canto superior direito da superfície de resposta. Além disso, é importante destacar que os pontos de cor branca sob ou sobre as superfícies indicam os valores das respostas obtidas nos experimentos que foram realizados (Tabela 4.1).

Nas superfícies de resposta para $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ mostradas na Figura 4.2 é possível observar as condições mais favoráveis para o aumento dos valores de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ para o processo de mineralização do paracetamol com concentração de carbono orgânico inicial de 100 mg L^{-1} , utilizando como anodo o DDB e que levam à obtenção de soluções finais com baixas concentrações ou, até mesmo, à mineralização da matéria orgânica após um determinado tempo de eletrólise. Sendo assim, analisando-se as superfícies de resposta as condições experimentais que levaram aos melhores resultados, em relação aos valores de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ foram: de valores de densidade corrente no intervalo de 180 a 200 mA cm^{-2} , valores de temperatura no intervalo de 50 a 55°C e valores de intermediários de pH (4,0 a 12,0), considerando-se o intervalo de investigação para cada uma das variáveis (Tabela 4.1).



Além disso, é possível observar na superfície de resposta da Figura 4.2b que em meio alcalino (pH 10 – 14), temperaturas elevadas (acima de 45°C) e densidade de corrente de 100 mA cm⁻², obtêm-se valores mais elevados de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$. Este comportamento já era esperado para temperaturas mais elevadas, uma vez que o aumento da temperatura favorece a velocidade da reação de mineralização. Em meio alcalino (pH maior que 9,7) as moléculas de paracetamol encontram-se desprotonadas ($pK_a = 9,7$) e, então, podem possivelmente ser mais facilmente oxidadas pelos radicais hidroxila eletrogerados na superfície do eletrodo de DDB quando comparada à sua forma neutra. Situação bastante semelhante foi relatada por MURUGANANTHAN et al. (2008) quando estudaram a influência do pH na eletrodegradação do bisfenol A ($pK_a = 9,8$). Estes pesquisadores verificaram que o aumento do pH elevou a velocidade de remoção do bisfenol A, como também a taxa de mineralização devido a maior facilidade dos radicais hidroxila em oxidarem as espécies desprotonadas em relação às espécies neutras.

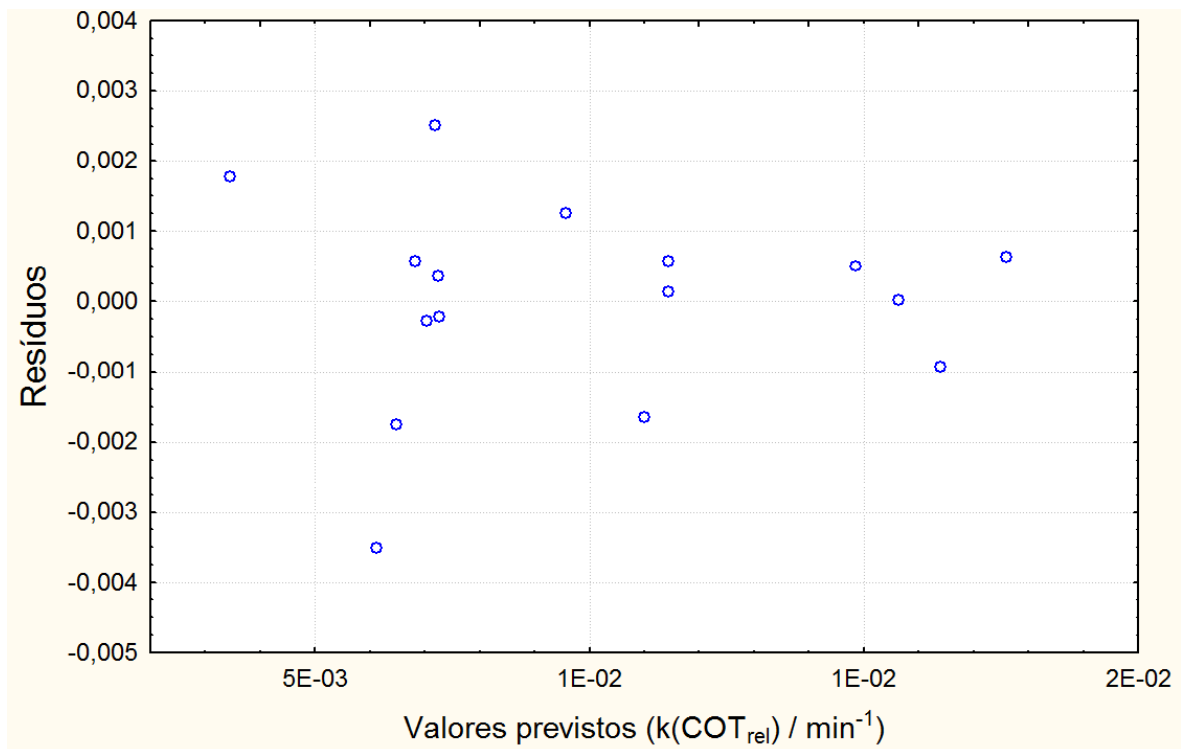


FIGURA 4.3 - Gráfico de correlação entre os resíduos e os valores de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ previstos pelo modelo quadrático ajustado às respostas $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ obtidas durante os experimentos realizados no processo de degradação do paracetamol.

A Figura 4.3 ilustra o gráfico de correlação entre os resíduos e os valores de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ previstos pelo modelo quadrático ajustado às respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ obtidas durante os experimentos realizados no processo de eletro-oxidação do paracetamol. É possível observar que os resíduos deixados pelo modelo quadrático estão distribuídos aleatoriamente em torno do valor zero e não seguem nenhuma tendência.

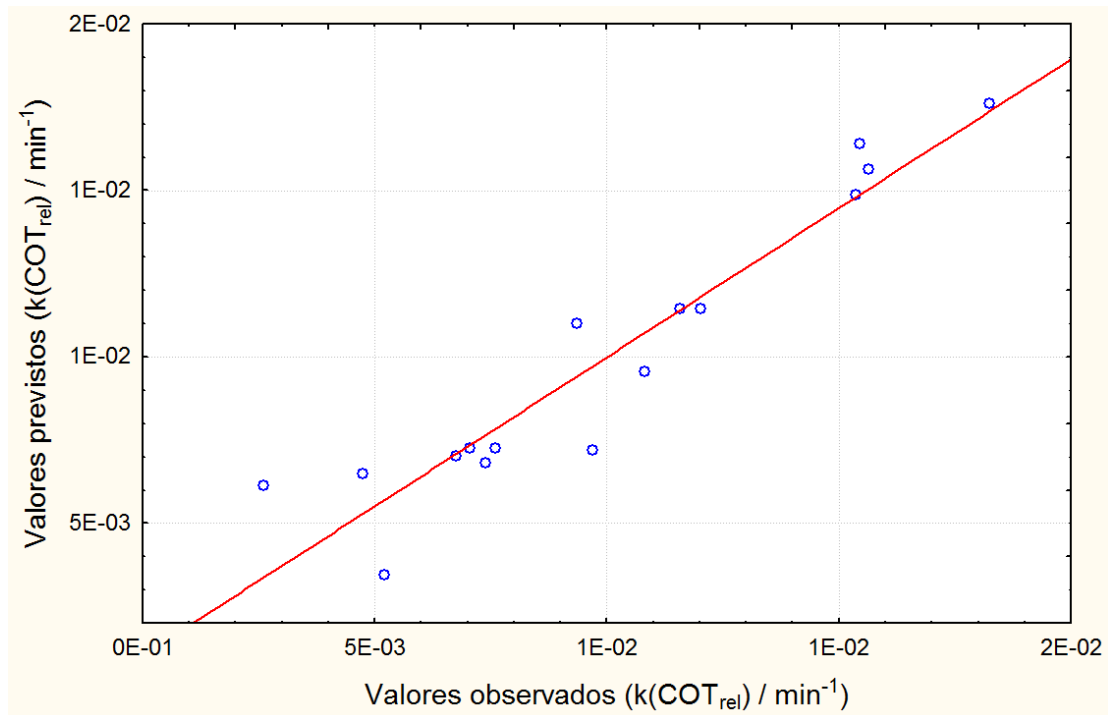


FIGURA 4.4 - Gráfico de correlação entre os valores de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ previstos pelo modelo quadrático, representados pela linha vermelha, e os valores de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ observados durante os experimentos de eletro-oxidação do fármaco paracetamol.

A Figura 4.4 ilustra o gráfico de correlação entre os valores de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ previstos pelo modelo quadrático, representados pela linha vermelha, e os valores de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ observados, representados pelos pontos brancos, durante os experimentos de eletro-oxidação do fármaco paracetamol. Neste gráfico é possível verificar que a maioria dos pontos experimentais estão próximos à linha vermelha, ou seja, dos valores previstos pelo modelo, caracterizando que há uma boa correlação entre os valores previstos pelo modelo e os valores observados experimentalmente. Tal observação também foi verificada pelo teste F , concluindo-se, portanto, que o modelo não possui falta de ajuste.

4.1.2 Consumo energético médio, CEM^{50} como resposta do planejamento experimental

Assim como para as respostas de $k(COT_{rel})$, o planejamento experimental também foi avaliado através dos valores das respostas obtidas para consumo energético médio, CEM^{50} calculado a partir da equação 12. Também utilizou-se a análise de variância (ANOVA) para a validação numérica da qualidade de ajuste do modelo para as respostas de CEM^{50} .

A partir da tabela ANOVA (Tabela 4.7) foi possível avaliar a modelagem quadrática do consumo energético médio do processo de eletro-oxidação do paracetamol. Com o auxílio desta análise, verificou-se quais efeitos foram estatisticamente significativos, além de se avaliar a significância estatística da regressão e a qualidade de ajuste do modelo obtido para as respostas de CEM^{50} no nível de confiança 95%.

O valor calculado, pela equação 23, para o teste F de significância estatística da regressão foi de 10,91. A comparação deste valor com o tabelado ($F_{9,6} = 4,10$ no nível de confiança de 95 %), permite afirmar que a regressão foi pouco significativa, uma vez que, como citado anteriormente, o valor de F calculado não resultou ser pelo menos 10 vezes superior ao valor de F tabelado (BARROS NETO *et al*, 2007). Para o teste F para a falta de ajuste, que permite verificar o ajuste dos dados experimentais ao modelo proposto (equação 24), o valor calculado foi de 1076,66, enquanto que o tabelado ($F_{5,1}$) é de 230,16 no nível de confiança de 95 %. Como o valor tabelado é inferior ao calculado há falta de ajuste no modelo quadrático. Portanto, o valor da média quadrática da falta de ajuste (MQ_{faj}) deve ser usado como a variância, ou seja, o valor de $6,46 \cdot 10^3$ (Tabela 4.7).

TABELA 4.7 - Tabela ANOVA contendo todas as variáveis para as respostas de CEM⁵⁰ obtidas durante os experimentos de eletro-oxidação do paracetamol.

TABELA ANOVA COMPLETA				Teste F	
Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQ)	F_{cal}	F_{tab} (95%)
Regressão	4,90.10 ⁵	9	5,45.10 ⁴	10,91	4,10
Resíduos	3,00.10 ⁴	6	4,99.10 ³		
Falta de Ajuste	3,23.10 ⁴	5	6,46.10 ³	1076,66	230,16
Erro Puro	6,00	1	6,00		
Total	5,20.10 ⁵	15			
R^2	0,94				

Levando-se também em consideração o valor do coeficiente de regressão quadrático (R^2) de 0,94 (Tabela 7), é possível verificar que o modelo matemático proposto para as respostas de CEM⁵⁰ descreve razoavelmente bem o consumo energético médio envolvido no processo de mineralização do paracetamol.

Para o teste de significância dos coeficientes de regressão da modelagem quadrática realizou-se o teste p . A Tabela 4.8 mostra todos os coeficientes, em termos das variáveis escalonadas, bem como seus respectivos erros. Todos os termos foram estatisticamente significativos para o nível de confiança de 95 %, pois possuem valores de p inferiores a 0,05 (Tabela 4.8). Assim, foi possível verificar que todas as variáveis estudadas foram importantes para o consumo energético médio envolvido no processo de mineralização das espécies orgânicas, tanto nos termos lineares quanto nos quadráticos, bem como nos de interação entre elas. Vale ressaltar que o coeficiente de interação b_{1^2} foi considerado significativo, pois o valor de p foi muito próximo a 0,05, não

comprometendo a continuação do tratamento estatístico com somente os coeficientes significativos.

TABELA 4.8 - Teste p de significância dos coeficientes, em termos das variáveis escalonadas, do modelo quadrático ajustado às respostas de CEM⁵⁰ obtidas durante os experimentos realizados na eletro-oxidação do paracetamol.

Coeficientes		Erro	p	Significância	Coeficientes		Erro
variáveis escalonadas		variáveis escalonadas			variáveis originais	variáveis originais	
b_0	259,64	1,73	0,0042	Sim	-100,51	14,62	
b_1	144,49	0,66	0,0029	Sim	7,86	0,09	
b_{1^2}	6,81	0,81	0,075	Sim	0,003	0,0003	
b_2	-98,06	0,66	0,0043	Sim	-3,56	0,61	
b_{2^2}	17,61	0,81	0,029	Sim	0,18	0,01	
b_3	32,87	0,66	0,013	Sim	7,93	1,13	
b_{3^2}	29,14	0,81	0,017	Sim	1,82	0,05	
b_{12}	-73,23	0,87	0,0075	Sim	-0,15	0,002	
b_{13}	-11,15	0,87	0,049	Sim	-0,056	0,004	
b_{23}	-22,43	0,87	0,025	Sim	-0,56	0,02	

Além disso, a Tabela 4.8 mostra os coeficientes de regressão significativos, em termos das variáveis originais, e seus respectivos erros para o modelo quadrático ajustado às respostas de CEM⁵⁰ obtidas durante os experimentos realizados no processo de eletro-oxidação do paracetamol. Estes coeficientes significativos (Tabela 4.8) foram utilizados para a construção das superfícies de

resposta obtidas para CEM^{50} em função das variáveis significativas, de acordo com a equação 27.

$$CEM^{50} = -100,51 + 7,86.i + 0,003.i^2 - 3,56.\theta + 0,18.\theta^2 + 7,93.pH + 1,82.pH^2 - 0,15.i.\theta - 0,056.i.pH - 0,56.\theta.pH \quad (27)$$

A Figura 4.5 ilustra as superfícies de resposta obtidas para CEM^{50} durante os experimentos realizados no processo de eletro-oxidação do paracetamol em função das variáveis significativas (equação 27). Vale ressaltar que em cada uma das Figuras 4.5 (a, b e c) a variável não representada foi fixada no ponto central e está destacada no canto superior direito da superfície de resposta. Além disso, os pontos de cor branca sob ou sobre as superfícies indicam os valores obtidos para as respostas durante os experimentos que foram realizados (Tabela 4.1).

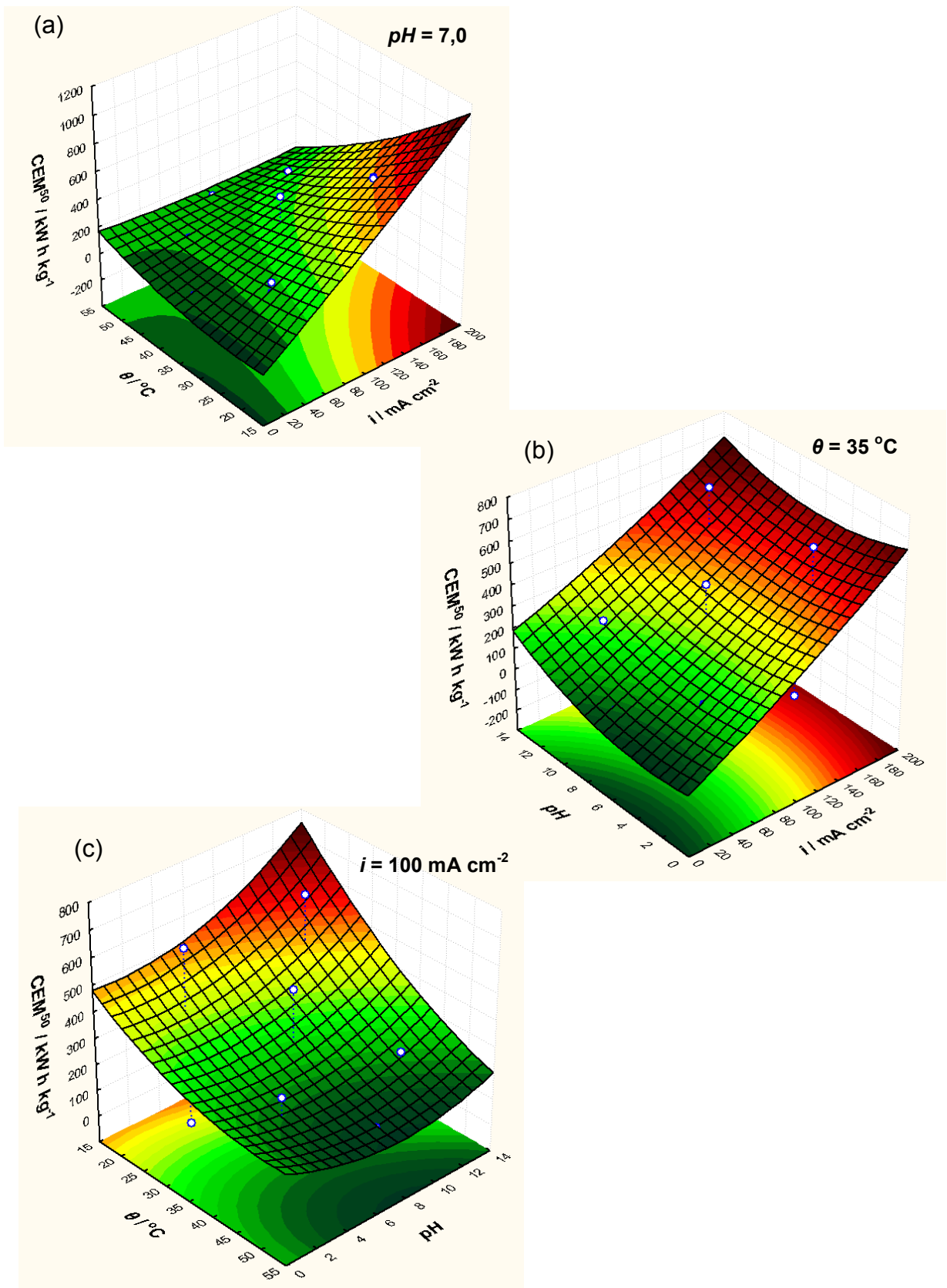


FIGURA 4.5 - Superfícies de resposta obtidas pela equação 27 para CEM^{50} em função de: (a) i e θ , (b) i e pH e (c) θ e pH .

Nas superfícies de resposta, mostradas na Figura 4.5, foram observadas as condições mais favoráveis para um menor consumo energético médio no processo de mineralização das espécies orgânicas. Sendo assim, as condições experimentais que geraram os melhores resultados, em relação ao consumo energético médio para remoção de 50% de carbono orgânico relativo foram: densidade de corrente até 40 mA cm^{-2} , temperatura no intervalo de 15 a 45°C e valores de pH em quase toda faixa estudada (2,0 a 10,0), considerando o intervalo de investigação para cada uma das variáveis (Tabela 4.1).

A Figura 4.6 ilustra o gráfico de correlação entre os resíduos e os valores de CEM^{50} previstos pelo modelo quadrático obtido pela equação 27, sendo que os resíduos deixados pelo modelo quadrático estão distribuídos aleatoriamente em torno do valor zero e não seguem nenhuma tendência.

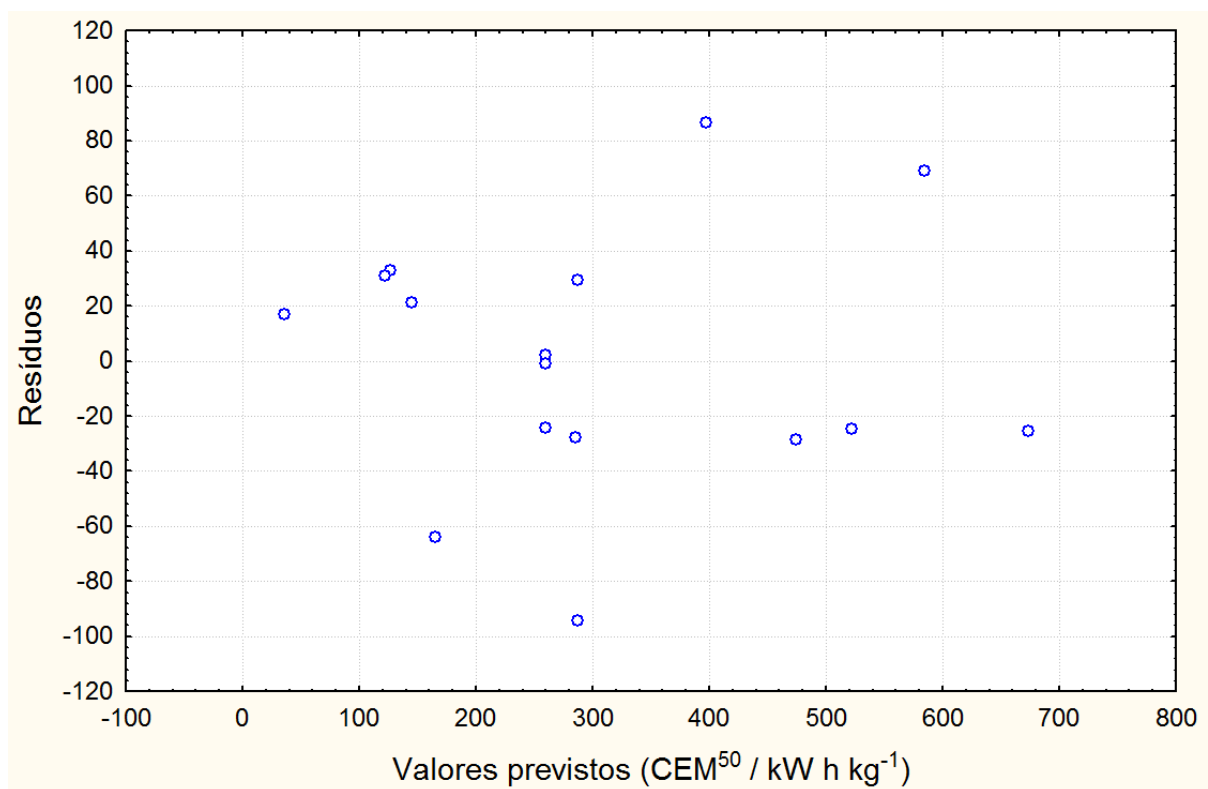


FIGURA 4.6 - Gráfico de correlação entre os resíduos e os valores de CEM^{50} previstos pelo modelo quadrático ajustado às respostas CEM^{50} obtidos durante os experimentos realizados no processo de degradação do paracetamol.

A falta de ajuste do modelo também pode ser observada na Figura 4.7, que ilustra a correlação entre os valores de CEM^{50} previstos pelo modelo quadrático, representados pela linha vermelha, e os valores de CEM^{50} observados, representados pelos pontos brancos, durante os experimentos de eletro-oxidação do fármaco paracetamol. Neste gráfico, é possível verificar que a maioria dos pontos experimentais não está muito próxima da linha vermelha, ou seja, dos valores previstos pelo modelo, caracterizando que o sistema tem elevados valores de desvio padrão.

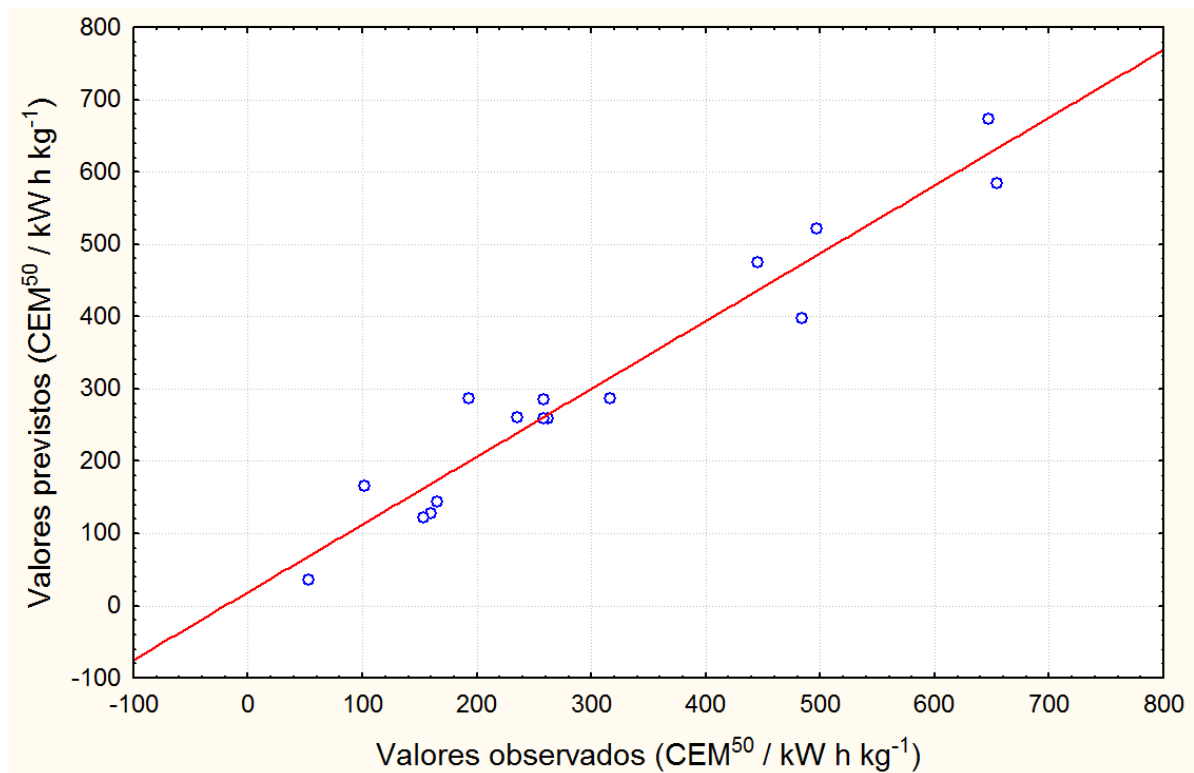


FIGURA 4.7 - Gráfico de correlação entre os valores de CEM^{50} previstos pelo modelo quadrático, representados pela linha vermelha, e os valores de CEM^{50} observados durante os experimentos de eletro-oxidação do fármaco paracetamol.

Analisando-se as condições experimentais que levaram aos melhores resultados em relação às respostas de $k(COT_{rel})$ e CEM^{50} , chega-se a um impasse, já que cada uma dessas respostas leva à diferentes condições otimizadas. As condições experimentais que levaram aos melhores resultados, em relação aos valores de $k(COT_{rel})$ foram: de valores de densidade corrente no intervalo de 180 a 200 $mA cm^{-2}$, valores de temperatura no intervalo de 50 a 55°C e valores de

intermediários de pH (4,0 a 12,0). Já em relação ao consumo energético médio para remoção de 50% de carbono orgânico relativo, as condições experimentais que geraram os melhores resultados foram: densidade de corrente até 40 mA cm^{-2} , temperatura no intervalo de 15 a 45°C e valores de pH em quase toda faixa estudada (2,0 a 10,0), considerando o intervalo de investigação para cada uma das variáveis (Tabela 4.1). Com a finalidade de solucionar esse problema, empregou-se a função estatística de desejabilidade, que será definida e discutida na próxima seção.

4.1.3 A função desejabilidade para definição da condição otimizada

Conforme mencionado anteriormente (item 2.3.2), genericamente, a função desejabilidade é um procedimento matemático capaz de identificar uma condição favorável dentre diversas respostas avaliadas em um planejamento fatorial. Neste trabalho foram propostos dois modelos matemáticos que descrevem o sistema de degradação do fármaco paracetamol para duas diferentes respostas, $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ e CEM^{50} . Porém, já que cada uma das respostas leva uma condição otimizada diferente, devido à natureza da definição de cada uma delas, não foi possível analisá-las conjuntamente de forma a encontrar uma condição ótima do sistema que satisfizesse ambas as respostas somente através das superfícies de respostas. Deste modo, a função desejabilidade foi empregada para tentar solucionar essa questão.

Utilizando o programa computacional STATISTICA StatSoft v8, fez-se tais cálculos apresentados nas equações 14, 15 e 16 os quais geraram automaticamente os gráficos apresentados na Figura 4.8. Através destes gráficos foi possível observar uma condição ótima teórica, para uma desejabilidade global de 0,82, como sendo: uma densidade de corrente (i) de $114,02 \text{ mA cm}^{-2}$, temperatura (θ) no valor máximo do intervalo estudado ($51,8^\circ\text{C}$) e potencial hidrogeniônico (pH) de 7,45. Tal desejabilidade global leva a uma constante de velocidade de mineralização prevista de $1,83 \cdot 10^{-2} \pm 3,17 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e consumo energético médio previsto de $150,54 \pm 24,91 \text{ kW h kg}^{-1}$. Na Figura 4.8, observa-se que os três

primeiros perfis são relativos à variação da $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ com cada uma das variáveis estudadas e que os perfis 5º, 6º e 7º referem-se à variação do CEM^{50} com cada uma das variáveis. Além disso, no eixo y ao lado esquerdo, os valores mostrados entre as linhas horizontais em azul são referentes aos valores médios obtidos entre os experimentos apresentados na Tabela 4.1 para as respostas $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ e CEM^{50} . O quarto e o oitavo perfil mostram a desejabilidade de ambas as respostas, ou seja, as faixas das respostas aceitáveis entre os valores máximos, médios e mínimos obtidos no planejamento experimental. Os três últimos perfis mostram a desejabilidade individual para cada uma das variáveis e a desejabilidade global igual a 0,82. Já as linhas verticais em vermelho presentes nos gráficos referem-se à condição ótima teórica para i e pH e para θ sugere-se utilizar o valor máximo estudado.

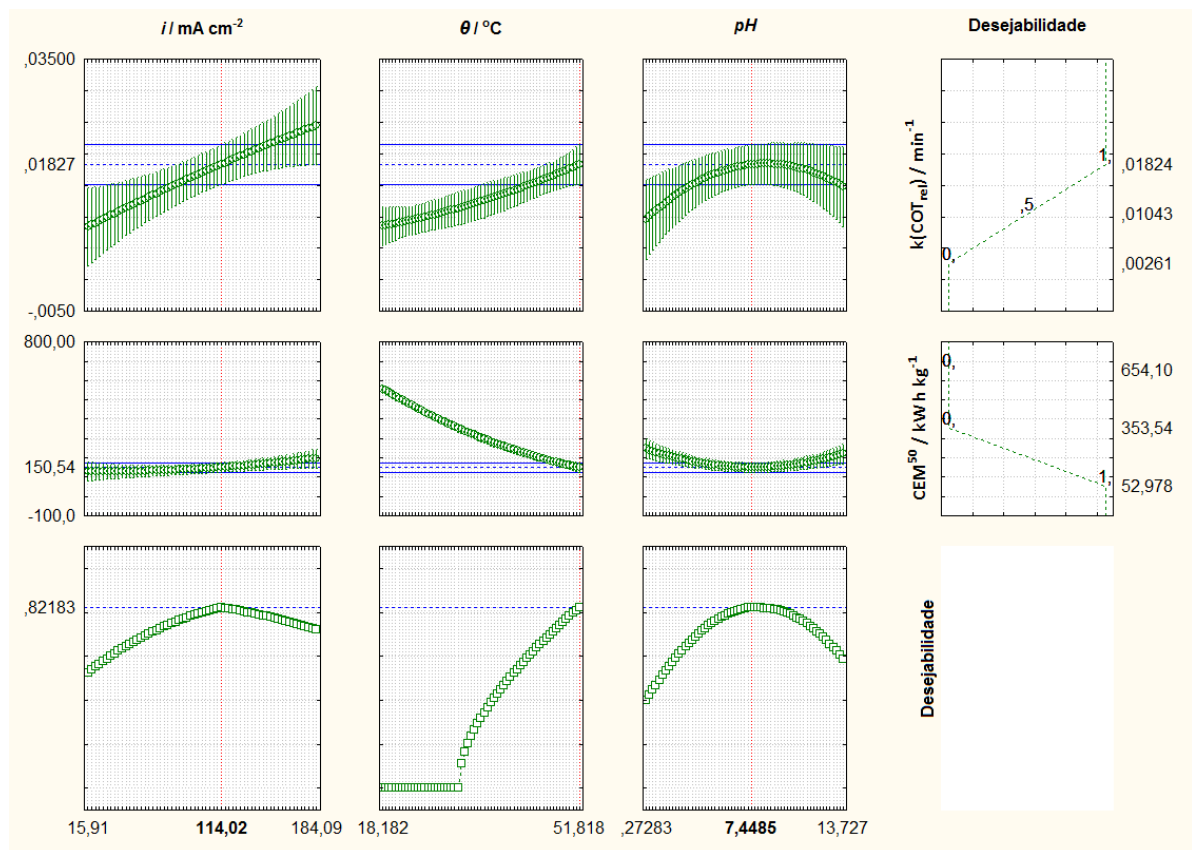


FIGURA 4.8 – Perfis dos valores previstos de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ e CEM^{50} e valores otimizados das variáveis i , θ e pH, para a desejabilidade global calculada do planejamento composto central.

O programa computacional utilizado também disponibiliza as superfícies de resposta para a desejabilidade global (Figura 4.9), calculada a partir

da equação 16, analisando as variáveis estudadas 2 a 2, mantendo-se a terceira fixada no ponto ótimo calculado. Analisando essas superfícies de respostas é interessante visualizar a variação da desejabilidade para ambas as respostas estudadas [$k(\text{COT}_{\text{rel}})$ e CEM^{50}] em relação às variáveis analisadas (i , θ e pH). Observando a Figura 4.9 (a), a variável densidade de corrente, por exemplo, considerada significativa para as respostas analisadas, altera consideravelmente o valor da desejabilidade em toda a faixa de valores estudada, como também ilustrado na Figura 4.9 (c). Sendo assim, observa-se que os maiores valores de desejabilidade são obtidos para: i no intervalo entre 100 e 120 mA cm⁻²; θ mais elevados (pelo menos 50 °C) e pH de 6 a 8. Tais observações referentes às superfícies de resposta (Figura 4.9) corroboram com a condição ótima teórica observada na Figura 4.8.

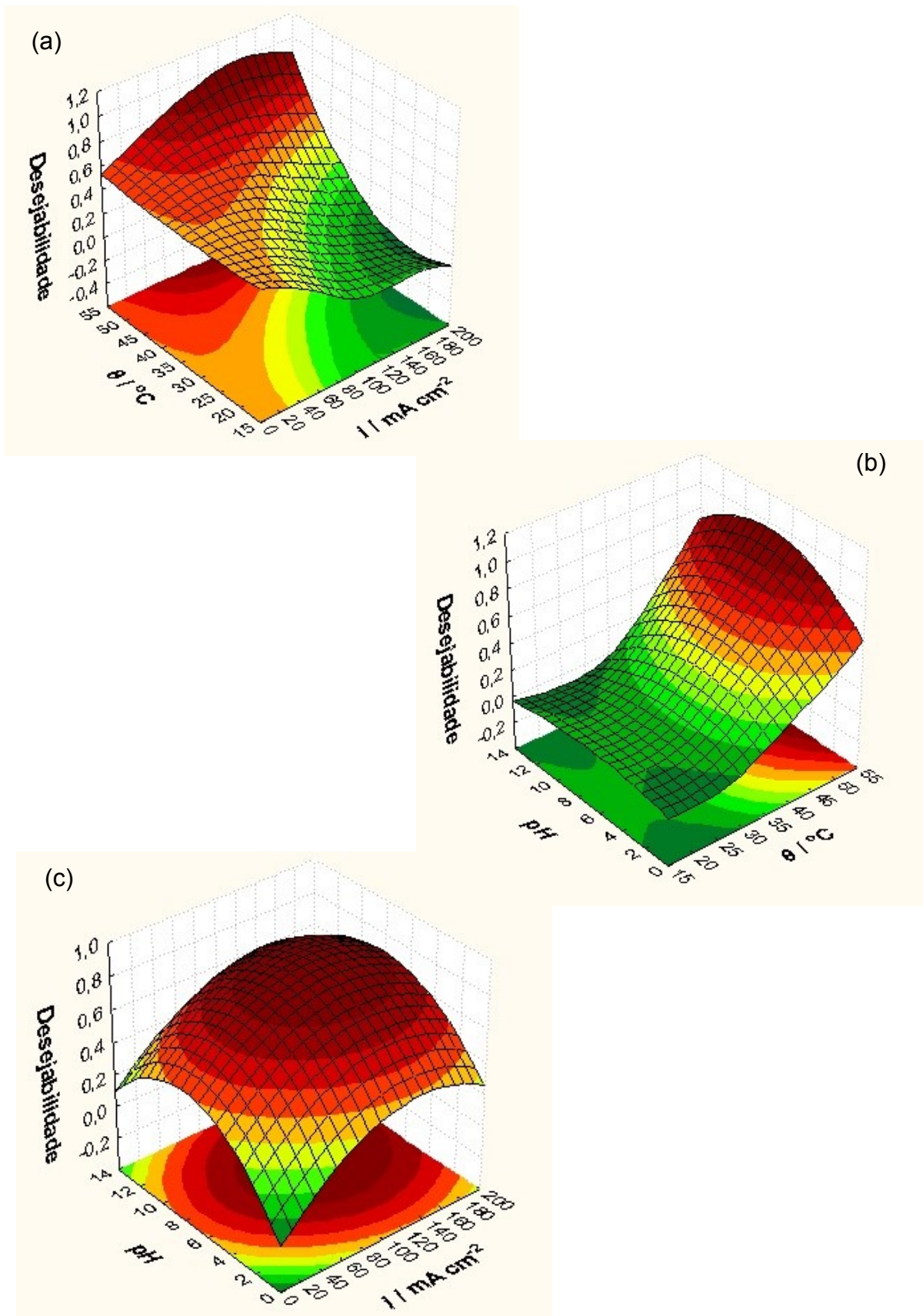


FIGURA 4.9 - Superfícies de resposta para desejabilidade em função de: (a) i e θ , (b) θ e pH e (c) i e pH.

De forma a comprovar experimentalmente a condição ótima prevista teoricamente através da função desejabilidade para as respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ e CEM^{50} , realizou-se um experimento preliminar em tais condições (i de 114 mA cm^{-2} , θ de $52 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH de $7,45$) para obtenção dos valores experimentais daquelas respostas para a eletro-oxidação do paracetamol, conforme ilustrado na Figura 4.10.

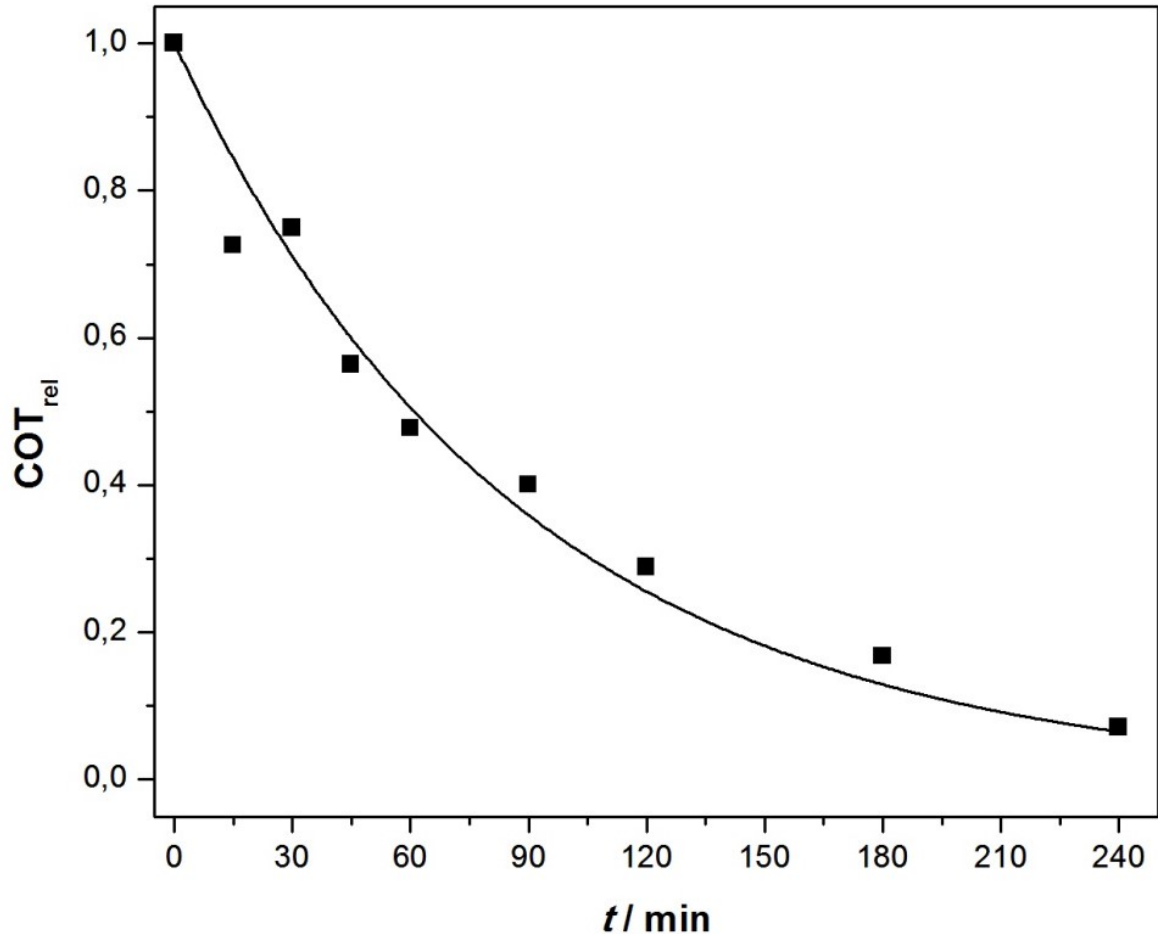


FIGURA 4.10 - Curva de decaimento da carga orgânica total relativa COT_{rel} ao longo do tempo obtida nas condições previstas pela função desejabilidade, isto é: $i = 114 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 52 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 7,45$ para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[\text{PCT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), utilizando como anodo o DDB.

A partir da curva de decaimento exponencial da carga orgânica total relativa ao COT_{rel} apresentada na Figura 4.10 foi calculado o valor da constante de velocidade de mineralização, $k(\text{COT}_{\text{rel}})$, sendo igual a $1,14 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para a eletro-

oxidação do paracetamol nas condições experimentais descritas nesta figura. Além disso, o valor calculado para o consumo energético médio para remoção de 50% da carga orgânica relativa, CEM^{50} foi de $305,45 \text{ kW h kg}^{-1}$. Comparando-se os valores dessas respostas obtidas experimentalmente com as aquelas previstas teoricamente [$k(COT_{rel})_{teórica}$ de $1,83 \cdot 10^{-2} \pm 3,17 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $CEM^{50}_{teórica}$ de $150,54 \pm 24,91 \text{ kW h kg}^{-1}$], verificou-se que os valores obtidos experimentalmente para tais respostas não atingiram àqueles previstos pela função desejabilidade no intervalo de confiança utilizado. Em função disto, optou-se em realizar testes de repetibilidade empregando-se as condições experimentais do experimento 1 do planejamento fatorial da Tabela 4.1. Os resultados destes testes de repetibilidade estão ilustrados na Figura 4.11, na qual se observa que os valores de COT_{rel} não reproduziram aquele do experimento original nem foram próximos entre si ao longo da eletrólise; somente após 180 min, os valores de COT_{rel} foram praticamente idênticos entre as repetições. Esta falta de repetibilidade foi atribuída à possíveis problemas no eletrodo de DDB, dado que já havia sido utilizado em um número elevado de experimentos, inclusive de outros projetos de pesquisa. Decidiu-se, então, utilizar um novo eletrodo de DDB, mas deparou-se com outro problema: a indisponibilidade de um eletrodo de DDB com as mesmas características que aquelas empregadas até aqui, a saber: anodo de DDB de $4,00 \times 7,00 \text{ cm}$ ($28,0 \text{ cm}^2$) da EUT GmbH (Alemanha) com dopagem de boro de 4500 ppm. Dentre os eletrodos de DDB disponíveis, escolheu-se utilizar um com dopagem de boro o mais próximo do eletrodo já utilizado. Assim, o eletrodo disponível foi um anodo de DDB com dopagem de boro de 2500 ppm da Neo Coat AS (Suíça) de $3,93 \text{ cm} \times 5,98 \text{ cm}$ ($23,5 \text{ cm}^2$). Com este novo eletrodo de DDB, primeiramente realizou-se experimentos nas mesmas condições experimentais dos experimentos 1 e 12 do planejamento fatorial da Tabela 4.1, a fim de verificar se o eletrodo novo produzia os mesmos resultados obtidos com o eletrodo de DDB usado anteriormente. É importante ressaltar que a relação área do eletrodo/volume da solução eletrolítica foi mantida praticamente constante nestes experimentos. Para isto, o volume de solução de paracetamol em Na_2SO_4 foi diminuído de 1,9 L para 1,6 L em virtude das distintas áreas dos eletrodos de DDB utilizados.

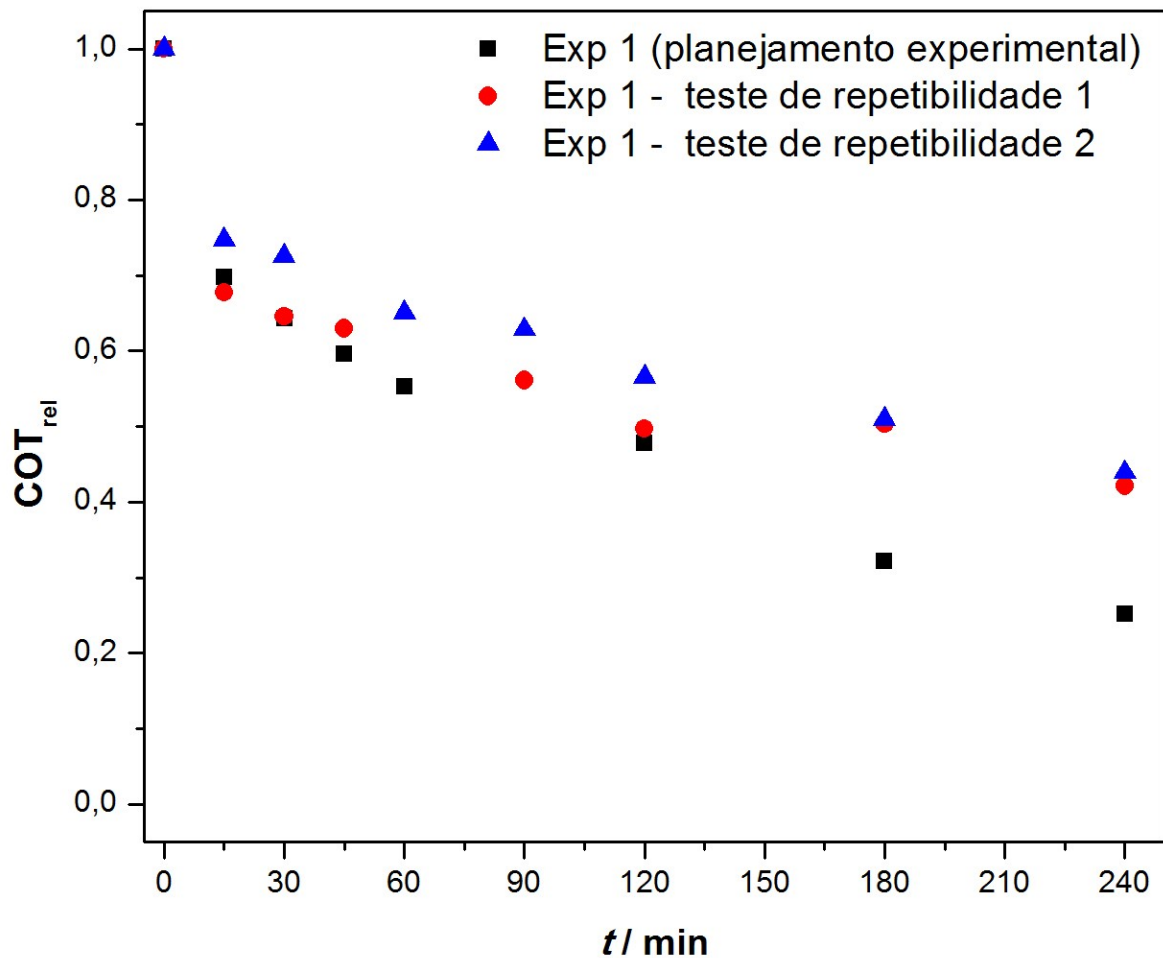


FIGURA 4.11 – Testes de repetibilidade obtidos nas condições do experimento 1 do planejamento (Tabela 4.1), utilizando anodo de eletrodo de DDB 4500 ppm.

Na Figura 4.12 estão apresentadas as curvas de decaimento da carga orgânica total relativa COT_{rel} ao longo do tempo de eletrólise obtidas nas condições experimentais dos experimentos 1 e 12 do planejamento (Tabela 4.1) para a eletro-oxidação do paracetamol, utilizando os dois diferentes eletrodos de DDB [4500 ppm ($28,0\text{ cm}^2$) e 2500 ppm ($23,5\text{ cm}^2$)]. Apesar das pequenas diferenças nos valores de COT_{rel} em ambos os testes, os perfis cinéticos de degradação da matéria orgânica foram bastante parecidos, sendo bastante aceitável a troca do eletrodo de trabalho (anodo). Portanto, a partir daqui o eletrodo de DDB com dopagem de boro de 2500 ppm foi utilizado como anodo nos demais experimentos.

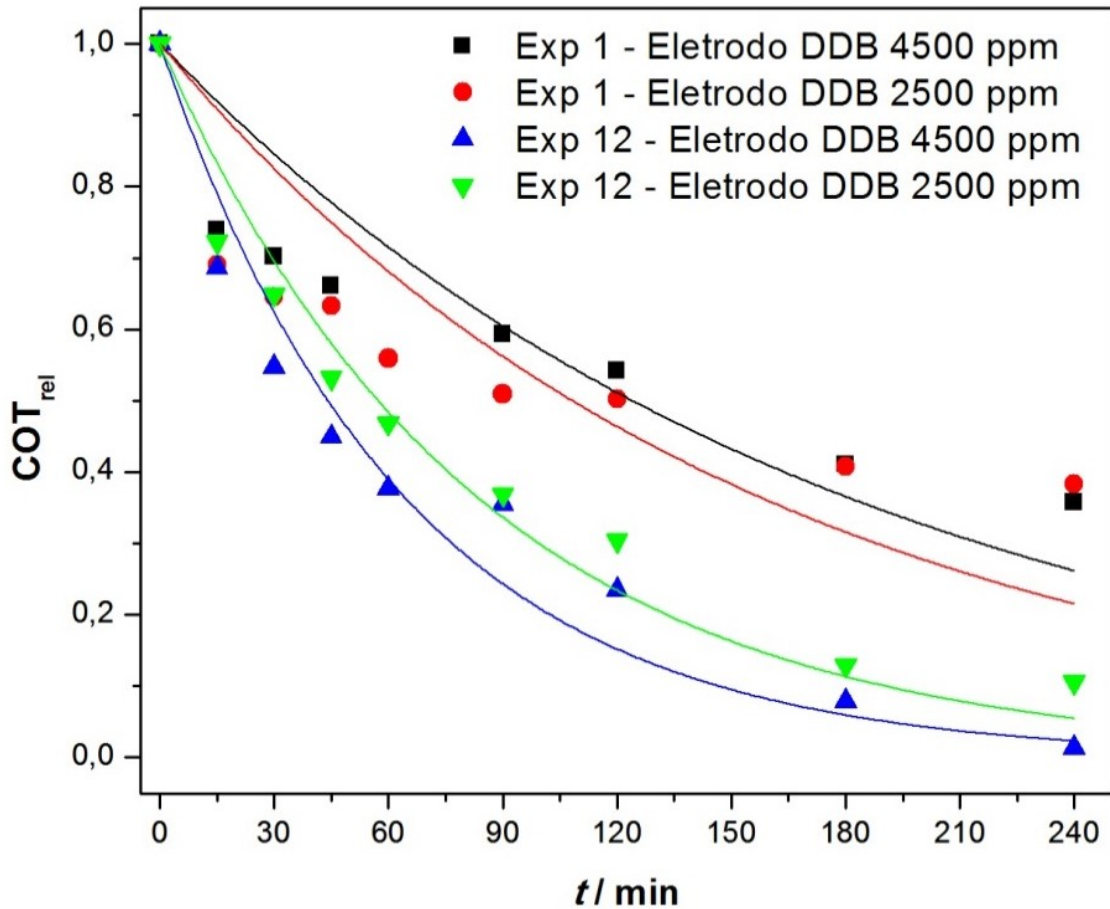


FIGURA 4.12 – Curvas de decaimento da carga orgânica total relativa COT_{rel} ao longo do tempo de eletrólise obtidas nas condições experimentais dos experimentos 1 e 12 do planejamento (Tabela 4.1) para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), utilizando dois diferentes eletrodos de DDB: 4500 ppm ($28,0 \text{ cm}^2$) e 2500 ppm ($23,5 \text{ cm}^2$).

Comprovada a possibilidade de troca do eletrodo de DDB, realizou-se, novamente, o experimento nas condições previstas através da função desejabilidade para as respostas de $k(COT_{rel})$ e CEM^{50} ($j = 114 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 52 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 7,45$), a fim de se verificar a determinação experimental destas grandezas físicas para a eletro-oxidação do paracetamol com concentração inicial de carbono orgânico total de 100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em um sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), utilizando como anodo o DDB 2500 ppm. A Figura 4.13 ilustra a curva de decaimento exponencial da carga orgânica total relativa

COT_{rel} em função do tempo de eletrólise desse experimento, a partir da qual foi calculado o valor da constante de velocidade de mineralização, $k(COT_{rel})$, sendo igual a $1,54 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Já o valor do consumo energético médio para remoção de 50% da carga orgânica relativa, CEM^{50} foi de $284,14 \text{ kW h kg}^{-1}$.

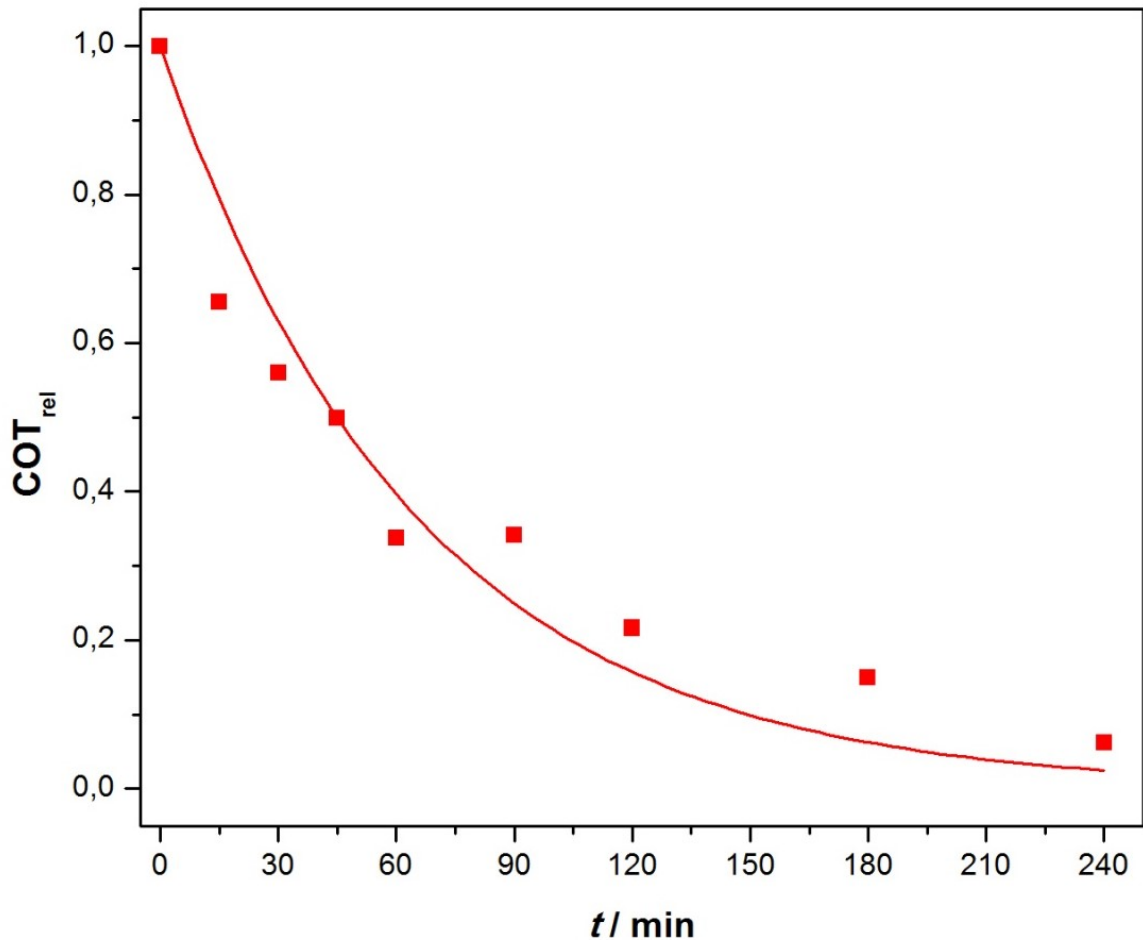


FIGURA 4.13 - Curva de decaimento da carga orgânica total relativa COT_{rel} ao longo do tempo de eletrólise obtida nas condições previstas pela função desejabilidade, isto é: $i = 114 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 52 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 7,45$ para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), utilizando como anodo o DDB 2500 ppm.

A Tabela 4.9 contém os valores obtidos experimental e teoricamente para as respostas de $k(COT_{rel})$ e CEM^{50} nas condições previstas pela função desejabilidade para a eletro-oxidação do paracetamol, utilizando como anodo o DDB de 2500 ppm. É possível observar que o valor da resposta de $k(COT_{rel})$ obtido

experimentalmente encontra-se no intervalo de valores previstos teoricamente pela função desejabilidade. Já o valor da resposta de CEM^{50} obtido experimentalmente está acima do intervalo de valores previstos teoricamente. Isto pode ter ocorrido possivelmente pela falta de ajuste do modelo proposto para a resposta de CEM^{50} , bem como pela troca do eletrodo de DDB. É bem conhecido que uma menor dopagem do eletrodo de DDB ocasiona um menor valor de sua condutividade (PLESKOV, 2002) e, conseqüentemente, a um aumento do potencial de célula nas eletrólises. Dado que isto foi observado experimentalmente (aumento médio de 6,61 V para 9,58 V e de 7,56 V para 8,83 V para os experimentos 1 e 12, respectivamente) e que o valor de CEM^{50} está diretamente relacionado ao valor do potencial de célula, é possível que o uso de um eletrodo de DDB de menor dopagem tenha sido a causa principal para a divergência entre os valores obtidos experimental e teoricamente para a resposta de CEM^{50} . Portanto, pode-se concluir que a função desejabilidade foi capaz de fornecer uma condição que satisfizesse, parcialmente, as respostas obtidas nos experimentos de eletro-oxidação do paracetamol. É interessante observar que tanto as condições experimentais do experimento 12 do planejamento (Tabela 4.1) quanto os valores de suas respostas se assemelham bastante a condição otimizada e aos valores das respostas previstas pela função desejabilidade. Assim, por razões meramente práticas, adotou-se como condição otimizada uma densidade corrente de 100 mA cm^{-2} , uma temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e um pH de 7,0.

TABELA 4.9 - Valores obtidos experimental e teoricamente para as respostas de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ e CEM^{50} nas condições previstas pela função desejabilidade, isto é: $i = 114 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 52 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 7,45$ para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[\text{PCT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), utilizando como anodo o DDB 2500 ppm.

	$k(\text{COT}_{\text{rel}}) / \text{min}^{-1}$	$CEM^{50} / \text{kW h kg}^{-1}$
Teórico	$1,83 \cdot 10^{-2}$ $(1,51 \cdot 10^{-2} \leq k(\text{COT}_{\text{rel}}) \leq 2,15 \cdot 10^{-2})$	150,54 $(125,63 \leq CEM^{50} \leq 175,45)$
Experimental	$1,54 \cdot 10^{-2}$	284,14

4.2 Eletrodegradação do paracetamol na presença de um promotor de turbulência

Após a adoção de uma condição muito próxima da otimizada para o processo de eletro-oxidação do fármaco paracetamol, investigou-se a influência da utilização de um promotor de turbulência no interior do reator eletroquímico na cinética de remoção da matéria orgânica. Entretanto, antes deste estudo, decidiu-se avaliar a necessidade em se manter o pH constante ao longo das eletrólises, dado que isto se mostrou extremamente trabalhoso em todos os experimentos realizados anteriormente, no planejamento fatorial da Tabela 4.1, uma vez que a variação de pH ao longo da eletrólise é intensa. O resultado desta avaliação prévia está descrito a seguir.

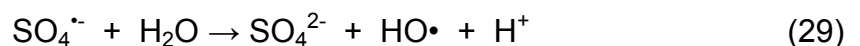
4.2.1 Avaliação da necessidade de correção do pH durante o processo de eletro-oxidação do paracetamol

Para esta avaliação, foram realizados experimentos de eletro-oxidação do paracetamol nas mesmas condições experimentais empregadas até aqui, porém utilizando-se soluções eletrolíticas: i) com ajuste de pH (3, 7 e 11) ao longo de todo o tempo de eletrólise, ii) com ajuste de pH (3, 7 e 11) somente no início da eletrólise e iii) sem nenhum ajuste de pH (pH livre).

A Figura 4.14 ilustra as curvas de decaimento da carga orgânica total relativa COT_{rel} obtidas ao longo do tempo para a eletro-oxidação do paracetamol em um sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), utilizando anodo de DDB de 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e com controle ou não de pH. Observa-se nesta figura que não houve uma variação significativa entre os perfis obtidos de remoção de COT_{rel} ao longo de todo o tempo de eletrólise tanto para os diferentes valores de pH investigados quanto para as distintas formas de se controlar o pH. Após 240 min, a remoção do COT_{rel} ficou entre 90 e 95% para todos os experimentos realizados. Estes resultados indicam que o pH da solução eletrolítica não influencia significativamente na completa mineralização dos compostos orgânicos nas condições utilizadas. Apesar disto, é interessante observar que os

experimentos realizados em pH 11 (com e sem controle de pH) tiveram um desempenho um pouco melhor em relação aos demais ao longo de todo tempo de eletrólise, tendo levado a maiores valores de remoção de COT_{rel} (95%) após 240 min. Como já mencionado anteriormente, MURUGANANTHAN et al. (2008) também observaram uma maior velocidade de mineralização de bisfenol A em meio alcalino, utilizando Na_2SO_4 como eletrólito de suporte. Esses pesquisadores atribuíram essa melhora à maior facilidade de se oxidar a espécie desprotonada pelos radicais hidroxilas eletrogerados na superfície do eletrodo de DDB quando comparada à sua forma neutra. As moléculas de paracetamol ($pK_a = 9,7$) encontram-se, em pH 11, desprotonadas e, então, estão mais suscetíveis a serem oxidadas.

Além disso, a pequena melhora de desempenho em meio alcalino pode ser atribuída ao fato do eletrodo de DDB ser capaz de gerar íons persulfato, através da oxidação de íons sulfatos a radicais sulfatos ($SO_4^{\cdot-}$) e da recombinação de dois radicais sulfatos. Nos experimentos da Figura 4.14 há dois fatores que favorecem a formação de radicais sulfato, a fonte de calor (solução eletrolítica a 50 °C) e o meio alcalino (pH 11), como reportado anteriormente por FARHAT et al. (2015). Além disso, segundo MATZEK et al. (2016), em meio alcalino os íons hidroxila catalisam a hidrólise de uma molécula de persulfato, formando o intermediário de hidroperóxido (HO_2^-), o qual reage com outra molécula disponível de persulfato e por transferência de elétron gera um radical sulfato (equação 28). Na equação 29, observa-se a formação de radicais hidroxilas através da reação entre os radicais sulfato e a água, em qualquer pH. Entretanto, em condições altamente alcalinas as espécies primárias são as moléculas de sulfato e os radicais hidroxila, conforme ilustrado na equação 30.



Sendo assim, a possível presença desse forte agente oxidante (íons persulfato) na interface eletrodo/solução explicaria aquela melhora de desempenho observada em pH 11 quando comparado com aqueles verificados nos demais valores de pH, já que a presença do mesmo também contribui para a geração de radicais hidroxila. Em função deste resultado, decidiu-se utilizar uma solução

eletrolítica de pH 11 com ajuste somente no início das eletrólises para o estudo da eletro-oxidação do paracetamol na presença de um promotor de turbulência.

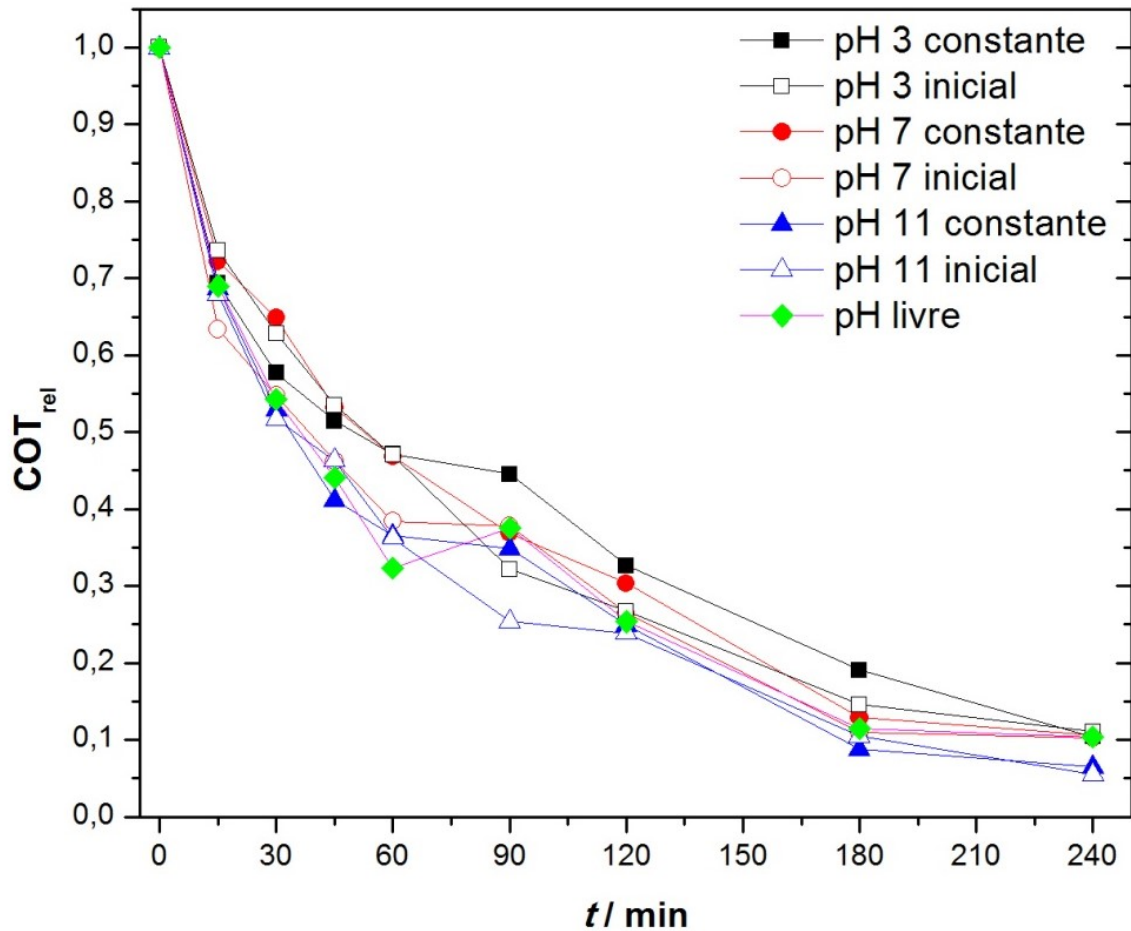


FIGURA 4.14 - Curvas de decaimento da carga orgânica total relativa COT_{rel} obtidas ao longo do tempo para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$, anodo de DDB 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e com controle ou não de pH.

4.2.2 Estudo da eletro-oxidação do paracetamol na presença de um promotor de turbulência

O estudo da influência de um promotor de turbulência inserido no interior do reator eletroquímico (vide descrição no item 2.4) na cinética de eletro-oxidação do paracetamol foi realizado no mesmo sistema eletroquímico em fluxo, na ausência e na presença do promotor de turbulência, utilizando anodo de DDB de 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} 11$ e, variando-se a vazão do eletrólito (2, 4, 6 e 8 L min^{-1}), conforme ilustrado na Figura 4.15.

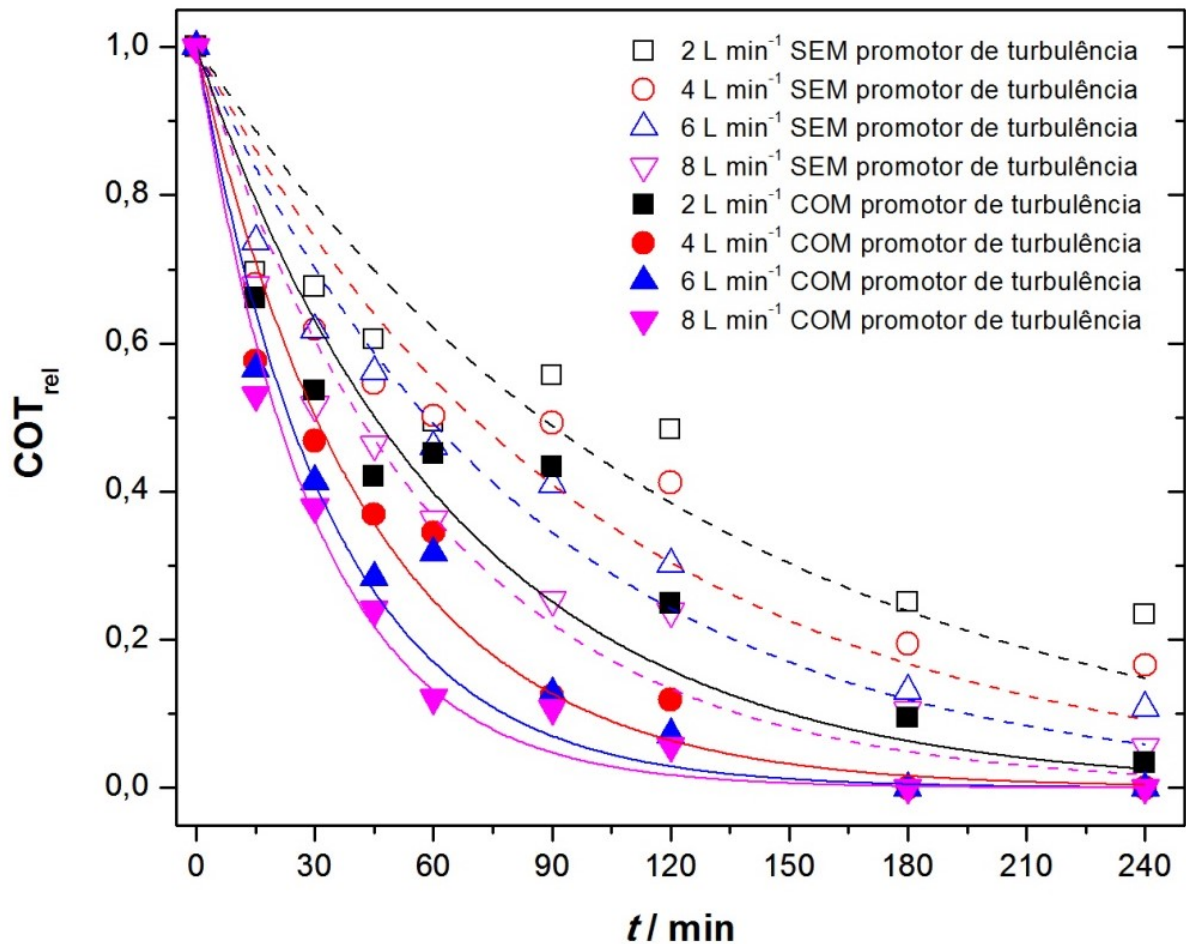


FIGURA 4.15 – Curvas de decaimento da carga orgânica total relativa COT_{rel} em função do tempo de eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[\text{PCT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo, na ausência e na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_{\text{inicial}} 11$, variando-se a vazão do eletrólito.

A partir dos resultados mostrados na Figura 4.15, é notório que a utilização do promotor de turbulência no interior do reator eletroquímico foi bastante favorável ao processo de eletrodegradação do paracetamol, uma vez que houve uma melhora significativa na cinética de sua degradação em todas as vazões estudadas. Por exemplo, em 120 min de eletrólise e na presença do promotor de turbulência no interior do reator eletroquímico, houve uma remoção de 75%, 88%, 93% e 94% de COT_{rel} , utilizando-se vazões de 2, 4, 6 e 8 L min^{-1} , enquanto que na ausência do promotor, houve uma redução de 52%, 59%, 70% e 76% de COT_{rel} nas mesmas vazões, respectivamente. Para uma vazão de 8 L min^{-1} e na ausência do promotor de turbulência, ocorreu uma remoção de 95% de COT_{rel} após 240 min de eletrólise, enquanto que na presença do promotor de turbulência o tempo necessário para remover praticamente a mesma porcentagem de COT_{rel} (94%) foi de somente metade daquele tempo (120 min). Essa melhora significativa na cinética de degradação da matéria orgânica em todas as vazões estudadas se deve ao aumento da taxa de fornecimento de reagente à superfície do eletrodo e também à melhor uniformidade das condições de transporte de massa no interior do reator eletroquímico, ou seja, ao aumento do coeficiente de transporte de massa.

As curvas de decaimento da carga orgânica relativa, COT_{rel} da Figura 4.15 apresentam um comportamento exponencial característico de uma cinética de pseudo-primeira ordem (equação 11). Conseqüentemente, foi possível calcular os valores de constante de velocidade de mineralização [$k(COT_{rel})$], consumo energético médio para remoção de 80% de COT_{rel} (CEM^{80}) e carga necessária para remoção de 80% de COT_{rel} (Q^{80}) para cada um dos experimentos realizados na ausência e presença do promotor de turbulência e nas distintas vazões estudadas. Os valores de Q^{80} foram calculados pela equação:

$$Q^{80} = \frac{I \times t}{V} \quad (31)$$

onde I é a corrente aplicada (A), t é o tempo necessário para remoção de 80% de COT_{rel} (h) e V é o volume do eletrólito (L).

A Figura 4.16 ilustra os valores obtidos de constante de velocidade de mineralização, $k(COT_{rel})$ nas diferentes condições estudadas. Observa-se um aumento nos valores de $k(COT_{rel})$ com o aumento da vazão do eletrólito tanto na

ausência quanto na presença do promotor de turbulência. Porém, este aumento é mais expressivo na presença do promotor de turbulência.

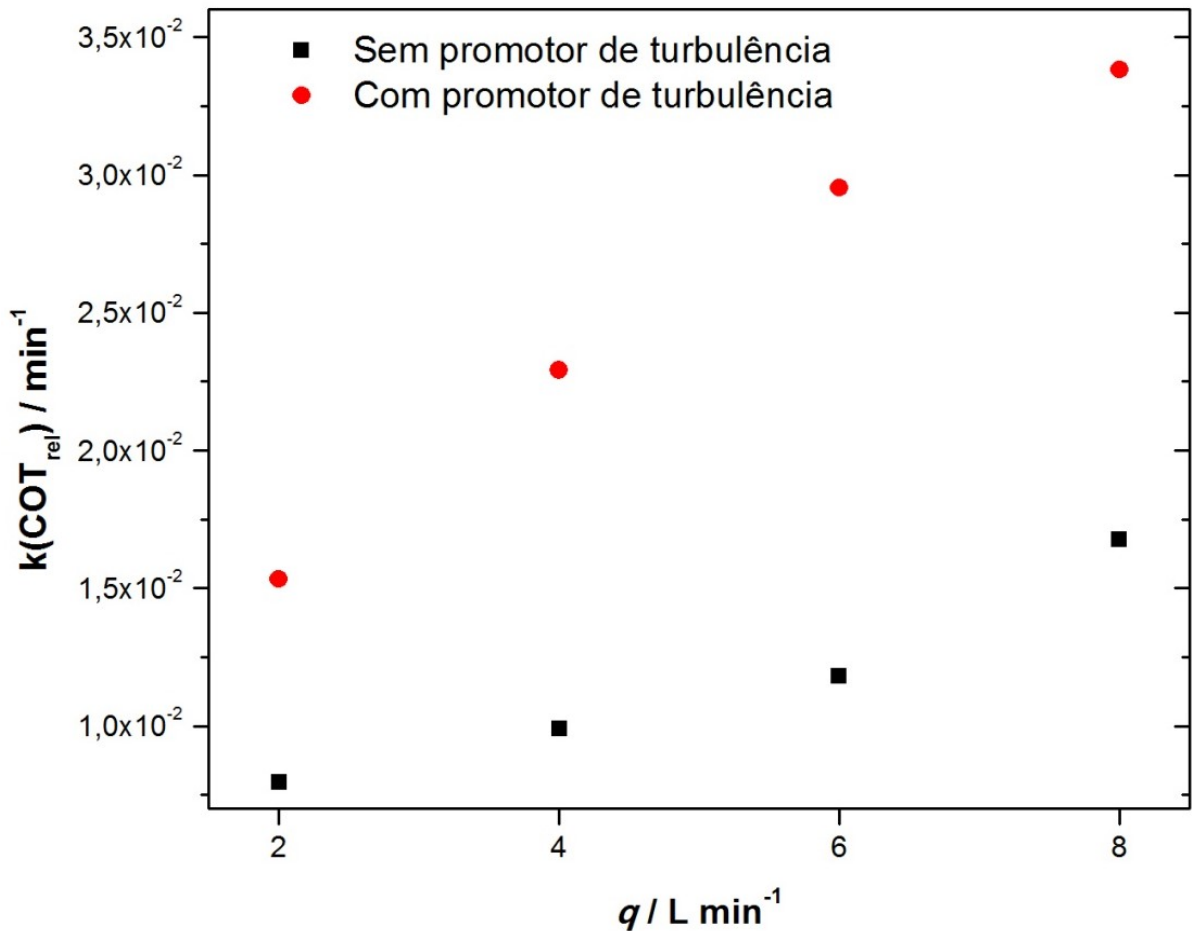


FIGURA 4.16 - Valores de velocidade de mineralização, $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ em função da vazão do eletrólito obtidos para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[\text{PCT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo, na ausência e na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_{\text{inicial}} 11$.

O aumento dos valores $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ também impactou diretamente na diminuição do tempo necessário para remoção do COT_{rel} e, conseqüentemente, nos valores obtidos de CEM^{80} e Q^{80} , principalmente na presença do promotor de turbulência no interior do reator eletroquímico, conforme ilustrado na Figura 4.17. Por exemplo, para uma vazão de 6 L min^{-1} , os valores de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$, CEM^{80} e Q^{80} para remoção de 80% do carbono orgânico total em eletrólises realizadas na presença do promotor de turbulência foram: $2,95 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $209,1 \text{ kW h kg}^{-1}$ ($13,9 \text{ kW h m}^{-3}$) e $1,33 \text{ A h L}^{-1}$, respectivamente. Para a mesma vazão, os valores destas mesmas

grandezas físicas para remoção de 70% do carbono orgânico total em eletrólises realizadas na ausência do promotor de turbulência foram de $1,18 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 365,13 kW h kg^{-1} ($27,2 \text{ kW h m}^{-3}$) e $3,33 \text{ A h L}^{-1}$, respectivamente.

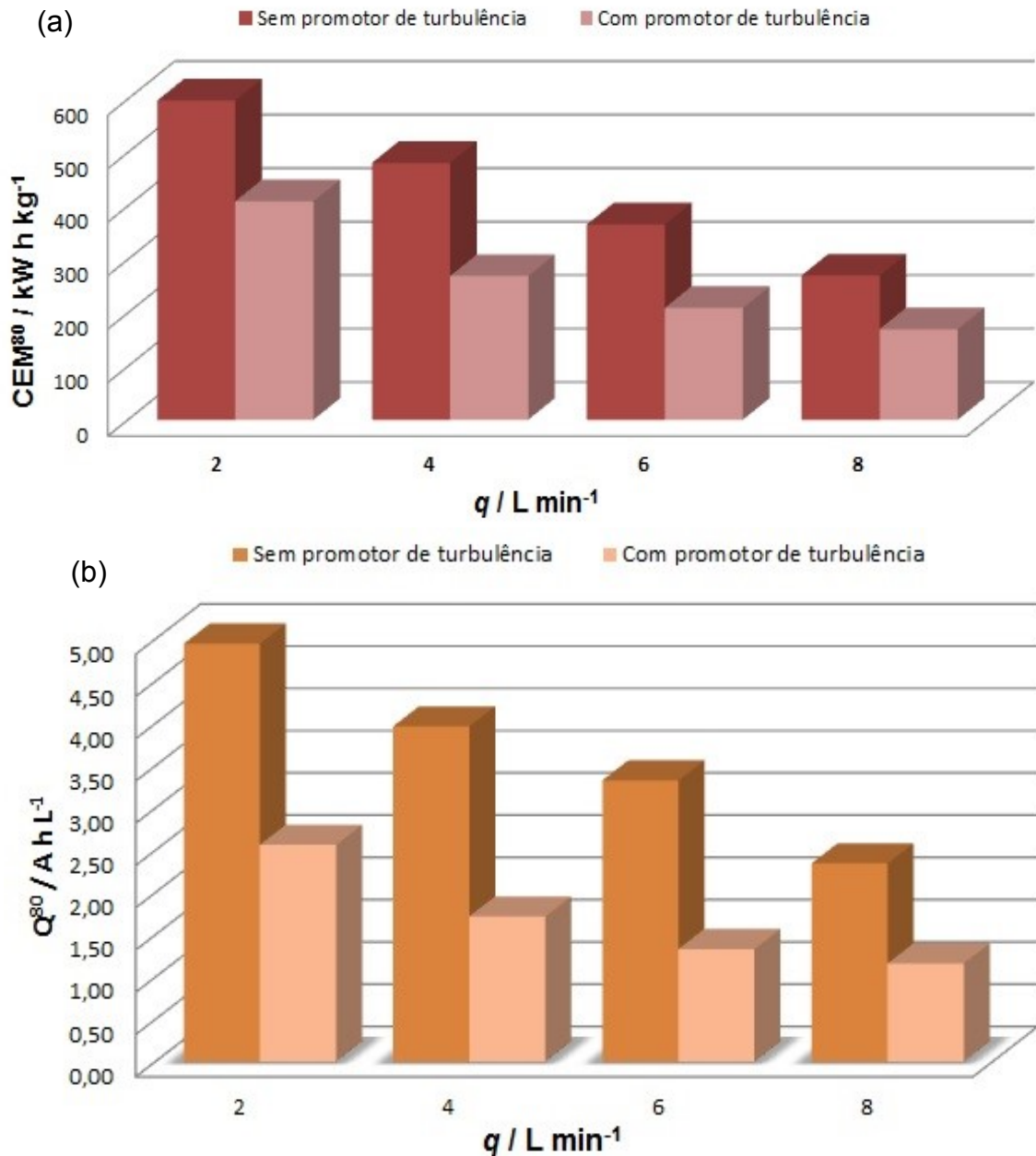


FIGURA 4.17 – Valores de (a) consumo energético médio, CEM^{80} e (b) carga elétrica necessária para remoção de 80% de COT_{rel} , Q^{80} , em função da vazão do eletrólito obtidos para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[\text{PCT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo, na ausência e na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_{\text{inicial}} 11$.

Além disso, foi possível estimar a eficiência de corrente de mineralização (ECM) para os diferentes valores de vazão estudados (2, 4, 6 e 8 L min⁻¹), na ausência e na presença do promotor de turbulência. Os valores de ECM foram calculados pela equação (BRILLAS & MARTÍNEZ-HUITLE, 2015):

$$ECM (\%) = \frac{n F V (\Delta COT)}{4,32 \times 10^7 m I t} \times 100 \quad (32)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos no processo de mineralização (34 elétrons, equação 35), F é a constante de Faraday (96487 C mol⁻¹), V o volume do eletrólito (L), ΔCOT a variação da [COT] em um determinado tempo t em relação à [COT] inicial (mg L⁻¹), $4,32 \times 10^7$ um fator de conversão de unidades (3600 s h⁻¹ x 12000 mg mol⁻¹), m o número de átomos de carbono presentes no paracetamol (igual a 8), I a corrente aplicada (A) e t é o tempo de eletrólise (h).

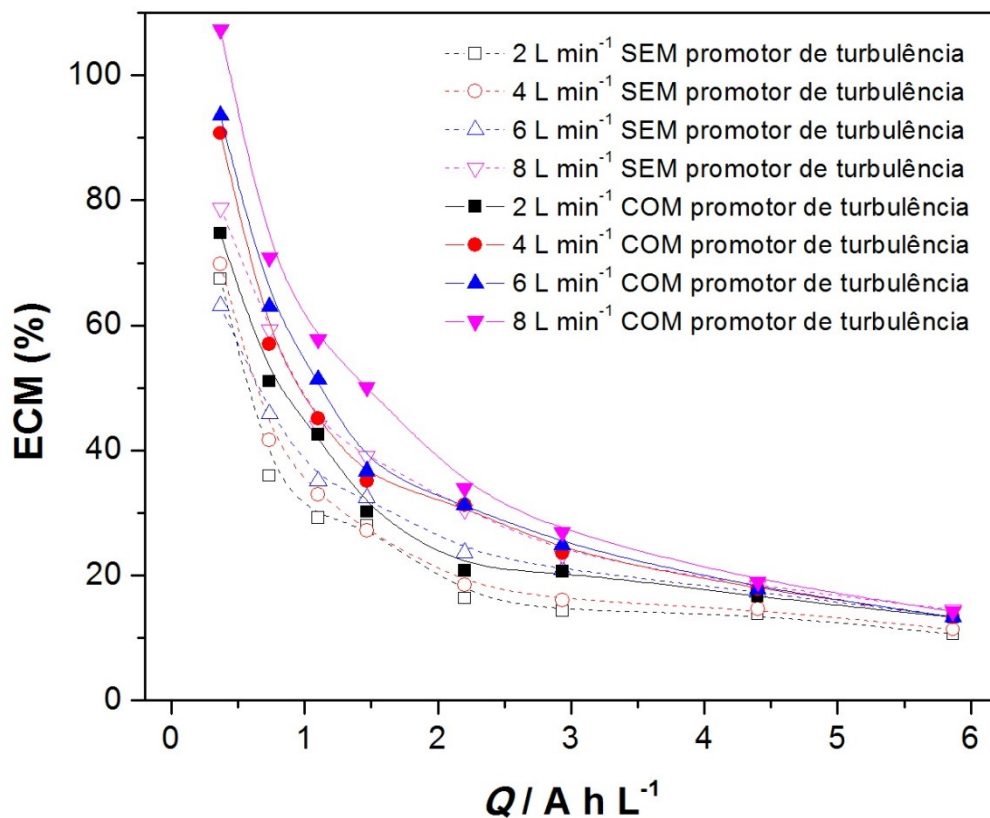


FIGURA 4.18 – Curvas da eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função da carga elétrica (Q) utilizada para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo, na ausência e na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_{\text{inicial}} 11$, variando-se a vazão do eletrólito.

A Figura 4.18 ilustra as curvas de eficiência de corrente do processo de mineralização do paracetamol em função da carga elétrica aplicada para as diferentes vazões estudadas, na ausência ou na presença do promotor de turbulência. Analisando, separadamente, cada uma das situações (na presença ou não do promotor de turbulência) observa-se que em ambas as situações a eficiência de corrente aumenta em maiores vazões e que diminui com o aumento da carga aplicada. Isto ocorre, pois o aumento da vazão favorece o fornecimento de reagente à superfície do eletrodo, porém ao longo da eletrólise a concentração de espécies orgânicas no eletrólito diminui e, então, a corrente aplicada não é totalmente utilizada para mineralização do fármaco. Nas condições experimentais em que o promotor de turbulência estava presente, observa-se que as eficiências de corrente de mineralização foram melhores, quando comparadas aos experimentos realizados na ausência do mesmo, já que promove uma maior taxa de fornecimento das espécies orgânicas à superfície do anodo e, conseqüentemente, melhores eficiências de corrente de mineralização. Após 1h de eletrólise ($Q = 1,47 \text{ A h L}^{-1}$), por exemplo, a ECM é de, aproximadamente, 39,2 % na ausência do promotor de turbulência e 50,1% na presença do promotor de turbulência, em uma vazão de 8 L min^{-1} .

4.2.3 Número de Reynolds

O número de Reynolds, Re foi determinado para o reator, na ausência do promotor de turbulência, com o intuito de avaliar o tipo de regime de escoamento do eletrólito no interior do reator eletroquímico, ou seja, caracterizar o regime hidrodinâmico no qual os experimentos de eletro-oxidação do paracetamol foram realizados. Para tal, empregou-se o mesmo sistema eletroquímico em fluxo, na ausência do promotor de turbulência, utilizando como anodo o DDB de 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}_{\text{inicial}} = 11$ e variando-se a vazão do eletrólito (2, 4, 6 e 8 L min^{-1}). A Tabela 4.10 contém os valores obtidos para o número de Reynolds com auxílio da equação 20.

TABELA 4.10 – Valores dos números de Reynolds obtidos para experimentos de eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo, na ausência do promotor de turbulência anodo de DDB 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} 11$ e variando-se a vazão do eletrólito.

$q / \text{L min}^{-1}$	$*u / \text{m s}^{-1}$	D_h / m	Re	Tipo de regime hidrodinâmico
2,0	0,28	$5,62 \cdot 10^{-3}$	1550	Laminar
4,0	0,55	$5,62 \cdot 10^{-3}$	3099	Transitório
6,0	0,83	$5,62 \cdot 10^{-3}$	4649	Turbulento
8,0	1,10	$5,62 \cdot 10^{-3}$	6199	Turbulento

*determinada para uma área da seção transversal do reator igual a $1,21 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.

A caracterização do regime hidrodinâmico do eletrólito no interior do reator eletroquímico na ausência do promotor de turbulência (Tabela 4.10) foi feita como descrito no item 2.5.3, ou seja, quando o valor de Re é menor que 2000 o fluido está em regime laminar, quando o valor de Re está entre 2000 e 4000 o fluido está regime em transitório e quando o valor de Re é maior que 4000 o fluido está em regime turbulento. Sendo assim, é importante ressaltar que todos os experimentos realizados para o planejamento (Tabela 4.1) foram conduzidos em um regime hidrodinâmico do tipo turbulento, já que a vazão foi mantida constante em $8,0 \text{ L min}^{-1}$. Garantir este tipo de regime com um movimento desordenado do eletrólito é de extrema importância nos processos de eletro-oxidação de poluentes orgânicos em meio aquoso devido às suas baixas concentrações, uma vez que há uma melhoria na transferência de massa da espécie que se deseja oxidar para a superfície do eletrodo, onde ocorre a reação de interesse, melhorando, portanto, a cinética de degradação, como ilustrado na Figura 4.16.

4.2.4 Estudo da influência da densidade de corrente na constante de velocidade de degradação do fármaco na presença do promotor de turbulência

Esse estudo teve como finalidade verificar a influência da densidade de corrente (10, 25, 50 e 100 mA cm⁻²) no processo de eletro-oxidação do paracetamol na presença do promotor de turbulência. Para isso, os experimentos foram conduzidos, monitorando-se as concentrações de carbono orgânico total, paracetamol, [PCT], hidroquinona, [HQ], e p-benzoquinona, [p-BQ], (principais intermediários reacionais) ao longo de toda a eletrólise (240 min); essas concentrações foram determinadas, a cada 10 min, via CLAE. Esses experimentos foram realizados no mesmo sistema eletroquímico em fluxo (vazão de 8 L min⁻¹), na presença do promotor de turbulência, utilizando como anodo o DDB de 2500 ppm, $\theta = 50$ °C e pH livre por maior praticidade.

Como já abordado no item 4.2.1, os perfis de remoção de COT_{rel} variaram pouco ao longo dos 240 min de eletrólise para os diferentes valores investigados do pH da solução eletrolítica. Entretanto, como os experimentos descritos naquele item foram conduzidos na ausência do promotor de turbulência no interior do reator eletroquímico, os experimentos realizados em $pH_{inicial}$ e pH livre foram agora refeitos, na presença do promotor de turbulência, empregando-se as mesmas condições experimentais. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.19, onde se observa que, independente da condição operacional usada, toda matéria orgânica é mineralizada ao final da eletrólise, quando o promotor está presente no interior do reator eletroquímico. Em meio alcalino o valor obtido de $k(COT_{rel})$ é um pouco maior ($3,38 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) que aquele obtido em pH livre ($2,25 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). Apesar disto, após 180 min de eletrólise, o percentual de mineralização é quase 100% para as duas condições de pH do eletrólito. Sendo assim, os experimentos para avaliar a influência da densidade de corrente no processo de eletro-oxidação do paracetamol na presença do promotor de turbulência foram realizados sem nenhum ajuste de pH (pH livre).

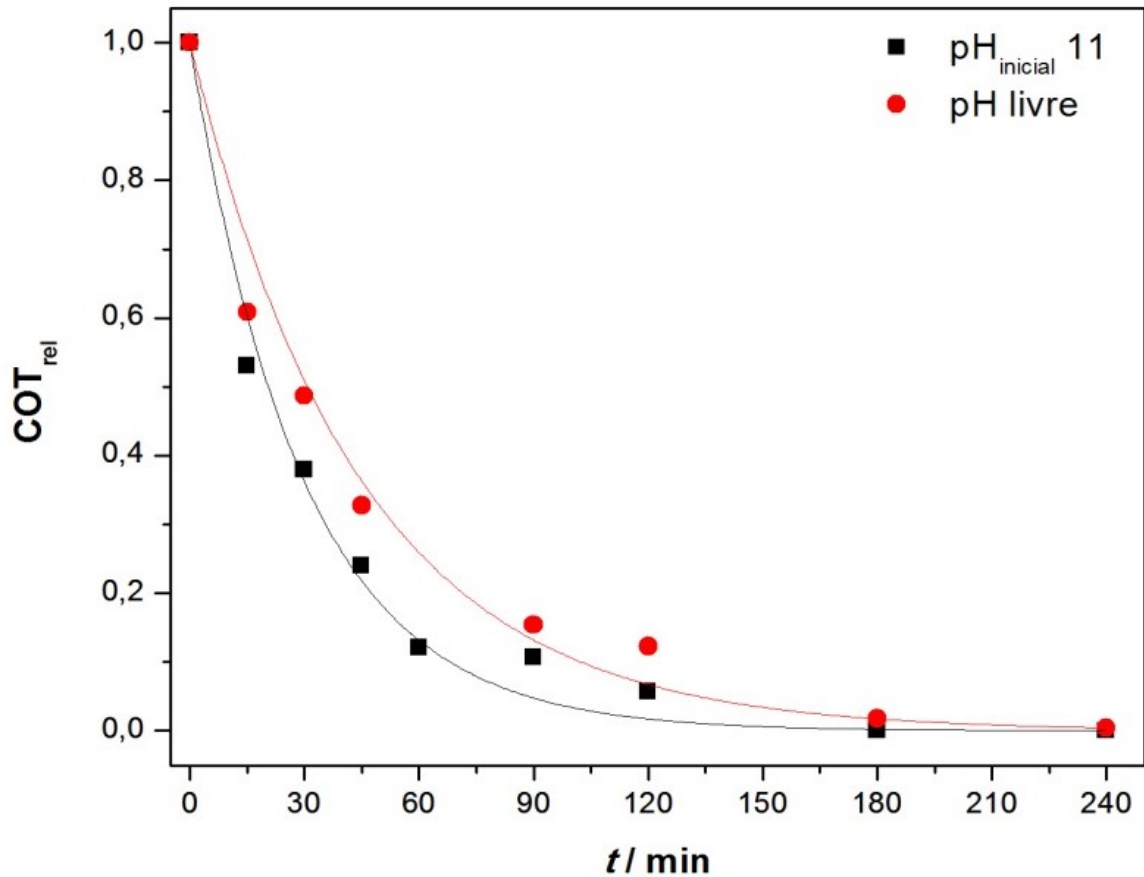


FIGURA 4.19 - Curvas de decaimento da carga orgânica total relativa COT_{rel} obtidas, em $pH_{inicial}$ 11 e pH livre, ao longo do tempo de eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), na presença do promotor de turbulência, utilizando como anodo de DDB 2500 ppm, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 4.20 ilustra as curvas de decaimento de COT_{rel} obtidas para os experimentos de eletro-oxidação do paracetamol realizados, na presença do promotor de turbulência, em diferentes densidades de corrente. Tais curvas foram ajustadas a uma equação exponencial de pseudo-primeira ordem (equação 11), porém não foi possível realizar esse ajuste para os dados obtidos na densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} . Provavelmente, nesta condição, a densidade de corrente aplicada deve ser menor ou muito próxima à densidade de corrente limite e, então, o processo de degradação do composto orgânico deve estar sob controle misto ou pela corrente aplicada. Mais adiante, será apresentado o cálculo estimado da densidade de corrente limite.

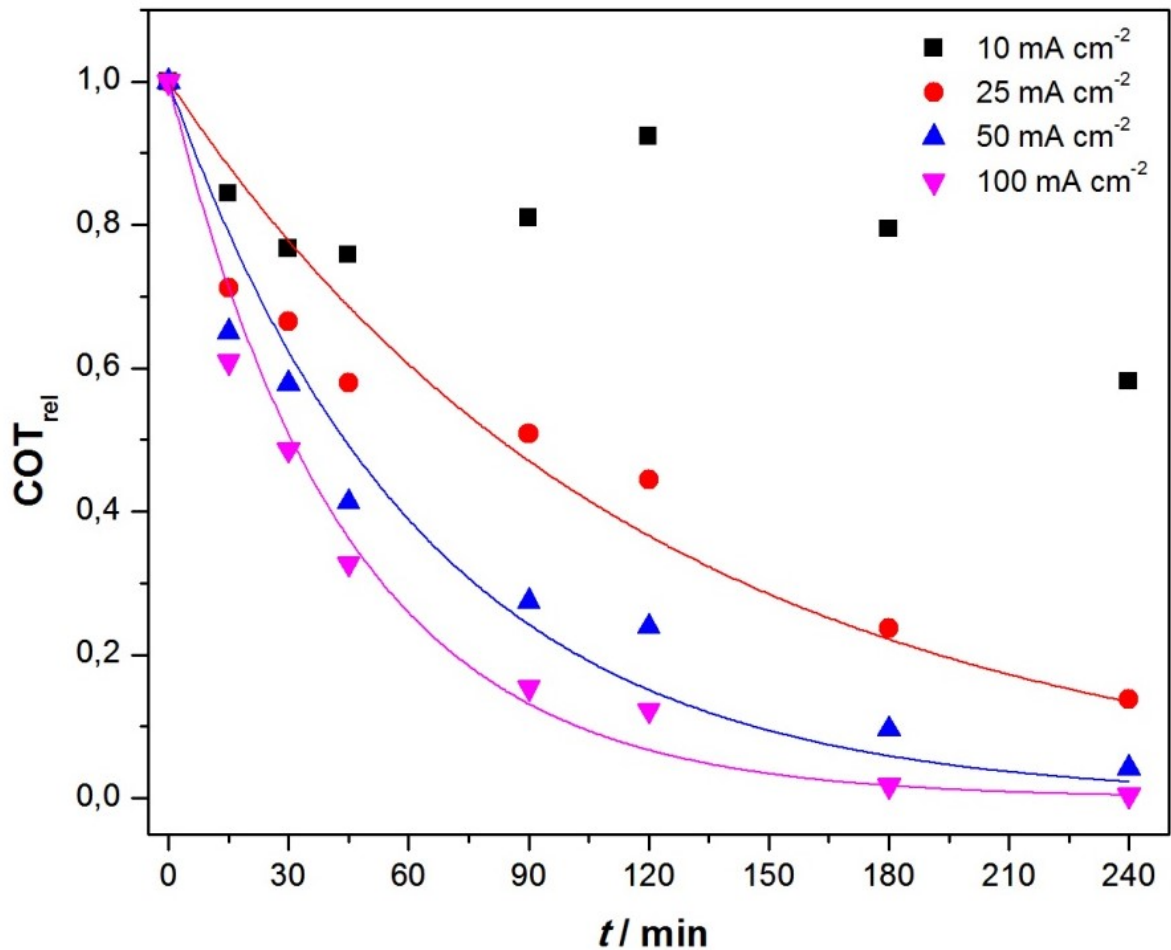


FIGURA 4.20 - Curvas de decaimento da carga orgânica total relativa COT_{rel} obtidas, em diferentes densidades de corrente, ao longo do tempo para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH

Os valores das constantes de velocidade de mineralização, $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ obtidos para as densidades de corrente de 25, 50 e 100 mA cm^{-2} são apresentados na Tabela 4.11. Nota-se nesta tabela que os valores de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ aumentam com o aumento dos valores de densidade de corrente. Tal fato também pode ser observado na Tabela 4.1, que contém as condições experimentais e respostas do planejamento fatorial para o processo de eletro-oxidação do paracetamol na ausência do promotor de turbulência. No item 4.2.3, verificou-se que, para uma vazão de 8 L min^{-1} ($1,10 \text{ m s}^{-1}$) e na ausência do promotor de turbulência, o sistema eletroquímico está sob regime hidrodinâmico do tipo turbulento. Conseqüentemente, na presença do promotor de turbulência e nesta mesma vazão, o sistema também deve estar sob o mesmo regime.

TABELA 4.11 – Valores das constantes de velocidade de mineralização, $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ obtidos, em diferentes densidades de corrente, para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[\text{PCT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH livre.

$i / \text{mA cm}^{-2}$	$k(\text{COT}_{\text{rel}}) / \text{min}^{-1}$
25	$8,37 \cdot 10^{-3}$
50	$1,57 \cdot 10^{-2}$
100	$2,25 \cdot 10^{-2}$

Considerando o acima exposto, é razoável considerar que, para os valores de densidade de corrente da Tabela 4.11, o sistema eletroquímico em fluxo para a eletro-oxidação do paracetamol esteja sob controle de algum outro tipo de regime e não controlado por transporte de massa, como era esperado. Posto isto, surge o seguinte questionamento: por que então os valores de constante de velocidade de mineralização, $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ variam com a densidade de corrente aplicada? Para tentar elucidar essa pergunta monitorou-se (a cada 10 min), via CLAE, as concentrações de paracetamol, $[\text{PCT}]$, hidroquinona, $[\text{HQ}]$, e p-benzoquinona, $[\text{p-BQ}]$, (intermediários reacionais) ao longo de eletrólises (240 min)

realizadas em diferentes densidades de corrente. A Figura 4.21 ilustra um cromatograma típico obtido após 60 min de eletro-oxidação do paracetamol realizada a uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} e na presença do promotor de turbulência no interior do reator eletroquímico. As bandas cromatográficas denominadas como 1, 2 e 3 referem-se à hidroquinona, paracetamol e p-benzoquinona e apresentaram tempos de retenção (t_r) de 6,7 min, 7,3 min e 8,1 min, respectivamente. A identificação dessas espécies químicas, e o cálculo de suas respectivas concentrações, foram realizados através da injeção de amostras padrões, conhecendo-se a curva de calibração de cada um desses analitos separadamente (Figura A.1 do Apêndice).

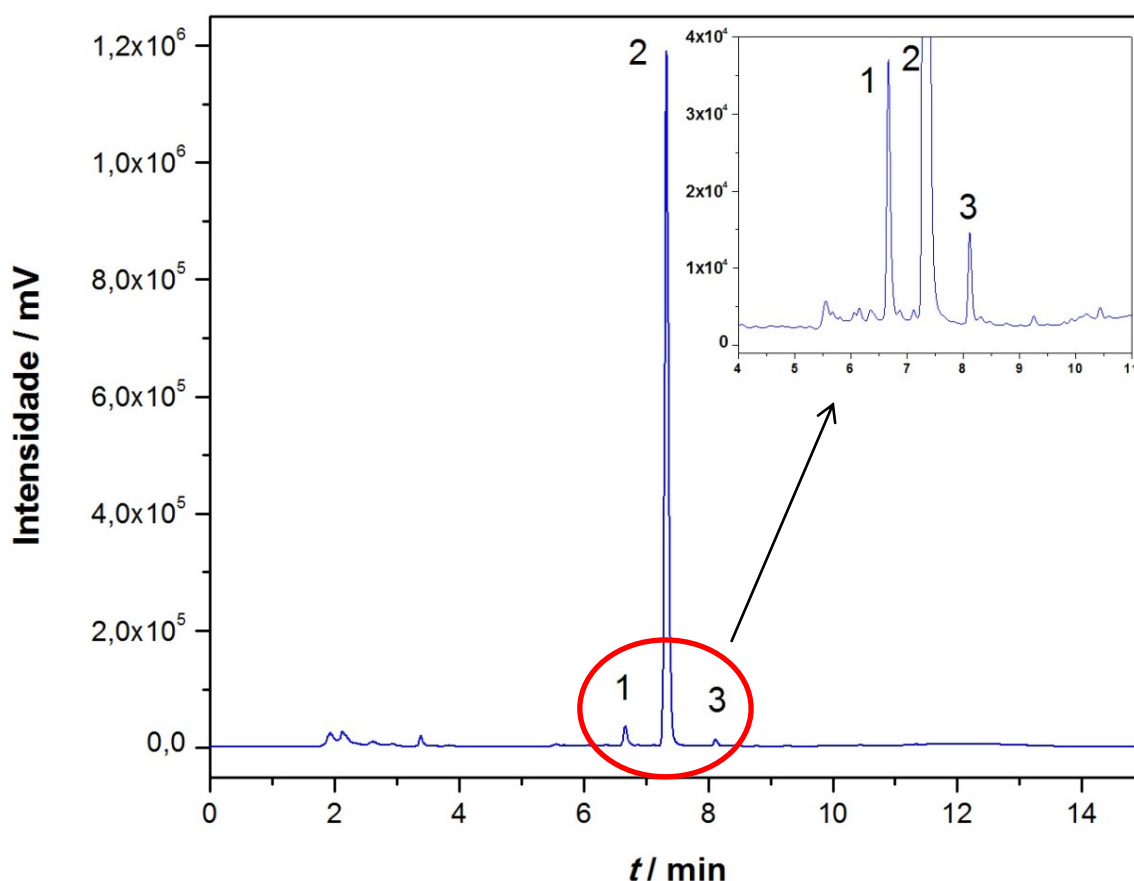


FIGURA 4.21 – Cromatograma típico obtido para uma amostra retirada após 60 min de eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[\text{PCT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH livre. A banda cromatográfica 1 se refere a hidroquinona (6,7 min), a 2 ao paracetamol (7,3 min) e a 3 a p-benzoquinona (8,1 min).

A Figura 4.22 ilustra as curvas de decaimento da concentração relativa de paracetamol, $[PCT]_{rel}$, obtidas em diferentes densidades de corrente ao longo do tempo de eletro-oxidação do paracetamol realizada, na presença do promotor de turbulência no interior do reator eletroquímico. A concentração relativa de paracetamol, $[PCT]_{rel}$ é definida como a razão entre a concentração de paracetamol em um determinado tempo, $[PCT]_t$ e a concentração inicial de paracetamol, $[PCT]_0$, como demonstrado pela equação:

$$[PCT]_{rel} = \frac{[PCT]_t}{[PCT]_0} \quad (33)$$

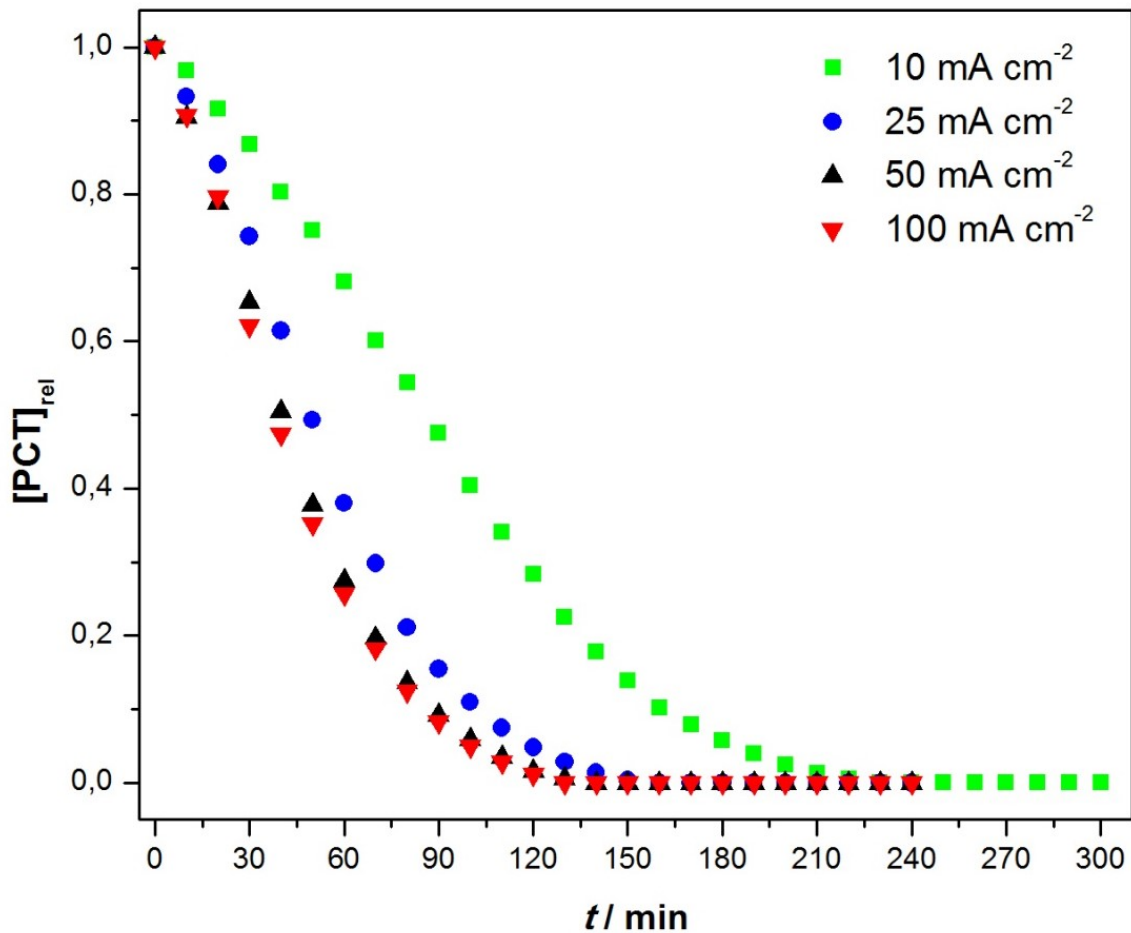


FIGURA 4.22 – Curvas de decaimento da concentração de paracetamol relativa, $[PCT]_{rel}$ obtidas, em diferentes densidades de corrente, ao longo do tempo para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH livre.

Assim como para as curvas de decaimento de COT_{rel} , as curvas da Figura 4.22 também foram ajustadas à uma equação exponencial de pseudo-primeira ordem dada pela equação:

$$[PCT]_{rel} = \exp[-k([PCT]_{rel}) \times t] \quad (34)$$

Entretanto, diferentemente das curvas de decaimento de COT_{rel} e dos valores de constante de velocidade de mineralização, $k(COT_{rel})$ da Tabela 4.11, as curvas de $[PCT]_{rel}$ foram praticamente iguais para as densidade de corrente de 25, 50 e 100 $mA\ cm^{-2}$, indicando que essas correntes já estavam acima da corrente limite. Já para a densidade de corrente de 10 $mA\ cm^{-2}$, foi necessário um tempo maior (aproximadamente 220 min) para o desaparecimento total do fármaco quando comparado ao tempo requerido nas demais densidades de corrente (150 min). Ou seja, a velocidade de remoção do paracetamol foi mais lenta na menor densidade de corrente, indicando então que o controle cinético da reação era ativado ou misto e que a densidade de corrente utilizada estava abaixo ou próxima à corrente limite. A Tabela 4.12 contém os valores obtidos de constante de velocidade em relação à $[PCT]_{rel}$, $k([PCT]_{rel})$ para as diferentes densidades de correntes estudadas.

TABELA 4.12 - Valores de constantes de velocidade em relação à $[PCT]_{rel}$, obtidos, em diferentes densidades de corrente, para a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100\ mg\ L^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1\ mol\ L^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0\ L\ min^{-1}$), na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $\theta = 50\ ^\circ C$ e pH livre.

$i / mA\ cm^{-2}$	$k([PCT]_{rel}) / 10^{-2}\ min^{-1}$
10	1,0
25	1,7
50	2,1
100	2,1

Analisando-se os valores de $k([\text{PCT}]_{\text{rel}})$ da Tabela 4.12, pode-se inferir que quando o processo de eletro-oxidação do paracetamol é controlado por transporte de massa (densidades de corrente de 25, 50 e 100 mA cm⁻²), os valores de $k([\text{PCT}]_{\text{rel}})$ não variam ou sofrem apenas uma pequena variação, para uma mesma velocidade de escoamento (mesma taxa de fornecimento de moléculas de paracetamol à superfície do eletrodo de DDB). Isto indica que, apesar da aplicação de uma corrente maior levar a uma maior disponibilidade de radicais hidroxila sobre a superfície do eletrodo, a reação é limitada pela transferência de massa. Entretanto, quando o processo de eletro-oxidação do paracetamol está sob controle misto ou pela corrente aplicada (10 mA cm⁻²), o valor de $k([\text{PCT}]_{\text{rel}})$ cai pela metade, quando comparado com os demais valores, já que o processo depende da disponibilidade de radicais hidroxila sobre a superfície do eletrodo e/ou da oxidação direta do paracetamol sobre a superfície do eletrodo. Sendo assim, considerando-se os resultados apresentados na Figura 4.22 e na Tabela 4.12, pode-se presumir que a densidade de corrente limite do sistema eletroquímico estudado está próxima de 10 mA cm⁻². Mais adiante será apresentada uma estimativa dessa densidade de corrente limite.

O questionamento feito anteriormente ainda continua, porém sob uma nova perspectiva. A que se deve então a inesperada variação dos valores de constante de velocidade de mineralização, $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ em função da densidade de corrente aplicada no processo de eletro-oxidação do paracetamol, uma vez que a reação é controlada por transporte de massa, quando a densidade de corrente é acima da densidade de corrente limite? Ainda com o intuito de tentar elucidar essa questão, monitorou-se, via CLAE, as concentrações de dois intermediários gerados durante o processo de eletro-oxidação do paracetamol. Estes compostos foram relatados, identificados e/ou quantificados por diversos autores na literatura como intermediários gerados no processo de eletro-oxidação do paracetamol, conforme mostrado na Figura 4.23 (WATERSTON et al., 2006; ALMEIDA et al., 2011; GARCÍA-MONTOYA et al., 2015).

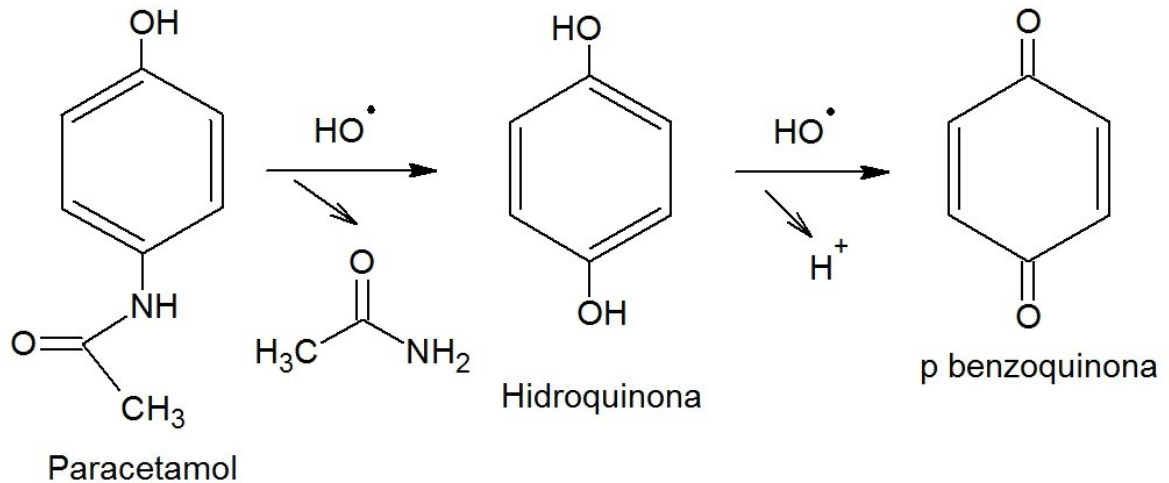


FIGURA 4.23 – Mecanismo de degradação parcial do paracetamol com a formação dos intermediários hidroquinona e p-benzoquinona (Figura adaptada de ALMEIDA et al., 2011)

As Figuras 4.24 a e b ilustram a formação e consumo dos intermediários p-benzoquinona e hidroquinona por meio do monitoramento de suas concentrações ao longo dos processos de eletro-oxidação do paracetamol realizados em diferentes densidades de corrente, respectivamente. Em ambas as figuras é possível observar um comportamento diferente para as eletrólises realizadas na densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} . No caso da p-benzoquinona (Figura 4.24 a), houve, para esta densidade de corrente, uma elevada formação deste intermediário nos primeiros 60 min de eletrólise ($\sim 26 \text{ mg L}^{-1}$) e, em seguida, foram necessários mais 130 min de eletrólise para degradar toda p-benzoquinona restante. Para as densidades de corrente de 25, 50 e 100 mA cm^{-2} , as concentrações máximas detectadas de p-BQ foram: $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ (em 30 min), $0,37 \text{ mg L}^{-1}$ (em 20 min) e $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ (em 20 min) e, em seguida, foram necessários mais 100, 70 e 30 min para degradar toda p-benzoquinona restante, respectivamente. Ou seja, nas densidades de corrente de 25, 50 e 100 mA cm^{-2} houve uma menor formação/acumulação do intermediário p-BQ durante o processo de eletro-oxidação do paracetamol. Ademais, as baixas concentrações contribuíram para uma maior rapidez na sua degradação.

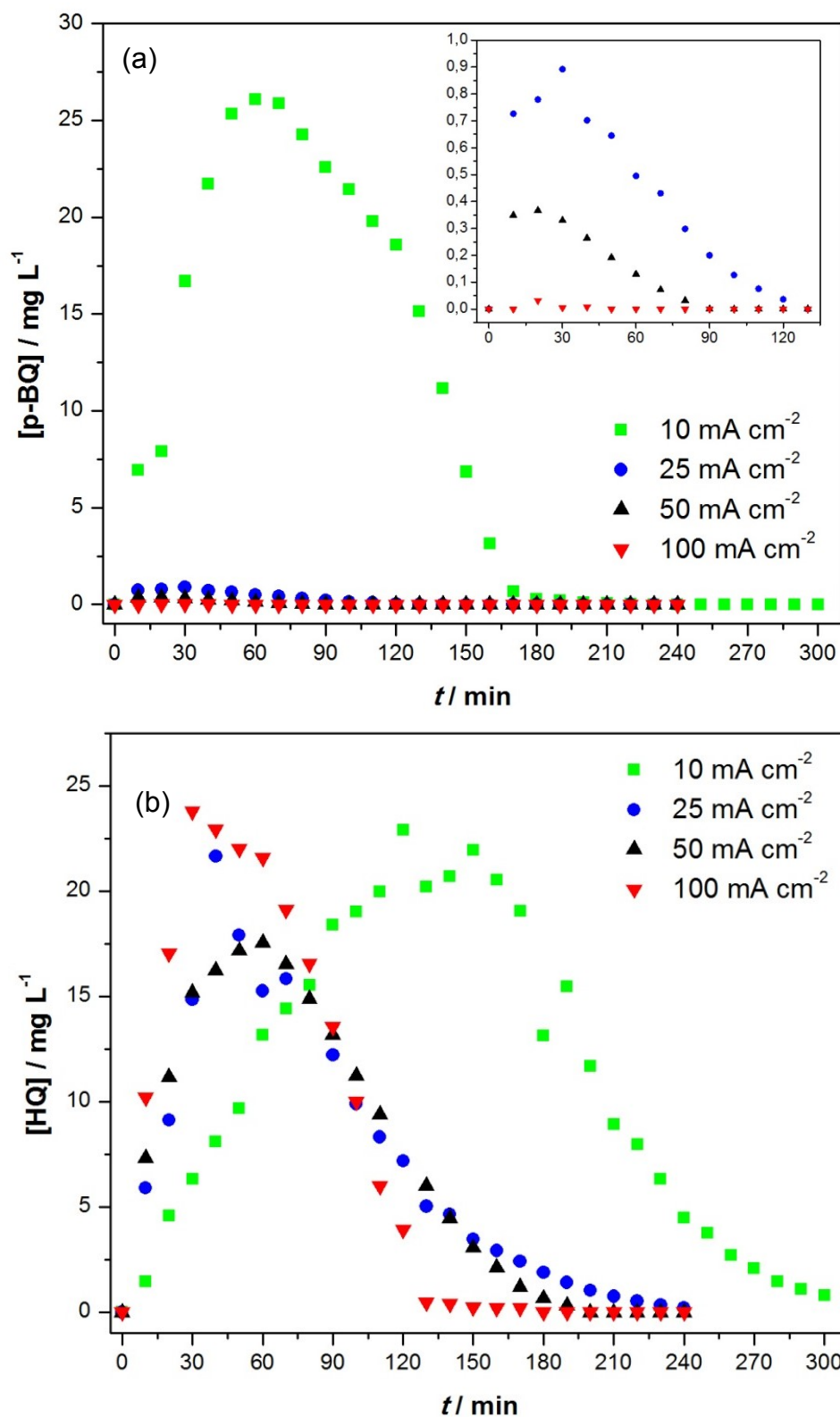


FIGURA 4.24 – Concentrações obtidas para os intermediários (a) p-benzoquinona e (b) hidroquinona gerados, em diferentes densidades de corrente, durante a eletro-oxidação do paracetamol. Condições experimentais: $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), na presença do promotor de turbulência, anodo de DDB 2500 ppm, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH livre.

Para o caso da hidroquinona (Figura 4.24 b), em todas densidades de corrente estudadas (10, 25, 50 e 100 mA cm⁻²), as concentrações máximas de HQ obtidas foram entre 17 e 23 mg L⁻¹, ou seja, não foi possível correlacionar a concentração de HQ gerada com a densidade de corrente aplicada no processo de eletro-oxidação do paracetamol. Porém, o tempo de formação e consumo desse intermediário (tempo de residência) foi o fator que pode ser relacionado com a densidade de corrente e o tipo de controle da reação daquele processo. O tempo de formação de hidroquinona na sua concentração máxima foi em torno de 50 min para as densidades de corrente de 25, 50 e 100 mA cm⁻², enquanto que para a densidade de corrente de 10 mA cm⁻² foi de 120 min. Nas densidades de corrente de 25, 50 e 100 mA cm⁻², os tempos de formação e consumo da HQ foram de 240, 200 e 180 min, respectivamente. Já para a densidade de corrente de 10 mA cm⁻², a presença da HQ foi detectada ao longo de todo o tempo de eletrólise; após 300 min ainda havia vestígios deste intermediário na concentração de 0,8 mg L⁻¹. Dessa forma, apesar da formação/acumulação do intermediário HQ ter sido igualmente detectada em todas as densidades de corrente, o tempo de residência na eletrólise realizada a 10 mA cm⁻² para cada uma delas foi evidência, uma vez mais, de que a reação está, nesta densidade de corrente, sob controle misto ou ativado e que a densidade de corrente limite é próxima a este valor.

A Figura 4.25 ilustra um modelo proposto para explicar a variação dos valores de constante de velocidade de mineralização, $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ em função da densidade de corrente aplicada no processo de eletro-oxidação do paracetamol com o sistema sendo controlado por transporte de massa. Como pode ser observada na figura, a molécula do fármaco paracetamol chega até a superfície do eletrodo de DDB e é oxidada através de um radical hidroxila disponível na sua superfície (conforme reação ilustrada na Figura 4.23), gerando uma molécula de hidroquinona, um dos intermediários reacionais identificado e quantificado nos experimentos conduzidos em diferentes densidades de corrente. A molécula de hidroquinona, por sua vez, pode percorrer dois caminhos diferentes: ser conduzida até o interior da solução por contra-difusão, devido ao gradiente de concentração ou ser oxidada reagindo com outro radical hidroxila disponível na superfície do DDB, gerando uma molécula de p-benzoquinona (vide Figura 4.23), outro intermediário reacional também identificado e quantificado. Da mesma forma que para a molécula de hidroquinona, a molécula de p-benzoquinona também pode ser conduzida até o

interior da solução por contra-difusão devido ao gradiente de concentração ou ser oxidada por outro radical hidroxila disponível na superfície do DDB, gerando outro intermediário e, assim, por diante até que a matéria orgânica seja totalmente mineralizada. Conforme mostrado nas Figuras 4.24 a e b esses intermediários foram gerados e consumidos, com taxas distintas, ao longo das eletrólises em cada uma das densidades de corrente estudadas. A molécula de hidroquinona foi mais rapidamente gerada e consumida nas maiores densidades de corrente aplicadas devido à maior disponibilidade de radicais hidroxila na superfície do eletrodo. Para a molécula de p-benzoquinona observou-se menores valores de concentração máxima e menores tempos de geração e consumo nas maiores densidades de corrente aplicadas no processo de degradação do fármaco, possivelmente, também, devido à maior quantidade de radicais hidroxilas disponíveis. A geração de intermediários causa gradientes de concentração na interface eletrodo/solução e, conseqüentemente, sofrem um processo de contra-difusão, ou seja, se difundem da superfície do eletrodo para o interior da solução, onde as concentrações são menores.

Tendo em vista o acima exposto, é possível que os processos de transporte de massa (por contra-difusão devido à gradientes de concentração) dos diversos intermediários gerados na interface eletrodo/solução expliquem a variação dos valores de constante de velocidade de mineralização, $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ com a densidade de corrente aplicada no processo de eletro-oxidação do paracetamol com o sistema sendo controlado por transporte de massa, já que a concentração de COT engloba todas as moléculas orgânicas presentes na solução.

FLOX et al.(2012) relataram que a taxa de desprendimento de gás oxigênio próximo à superfície do eletrodo ocasiona um efeito no transporte de massa devido ao aumento do coeficiente de transporte com a liberação das bolhas geradas. Porém, no presente trabalho, acredita-se que a contribuição relacionada ao desprendimento de oxigênio gerado na superfície do eletrodo de DDB (equação 5) tenha sido minimizada com a introdução do promotor de turbulência pela diminuição da espessura da camada limite quando comparada àquela relatada por SOUZA, 2012 no mesmo reator eletroquímico, na ausência do promotor de turbulência, para eletrodegradação do fenol (aproximadamente, $2,75 \times 10^{-5}$ m para uma velocidade de escoamento de $1,1 \text{ m s}^{-1}$). A espessura da camada limite foi estimada e sua determinação será abordada adiante no item 4.2.4.3.

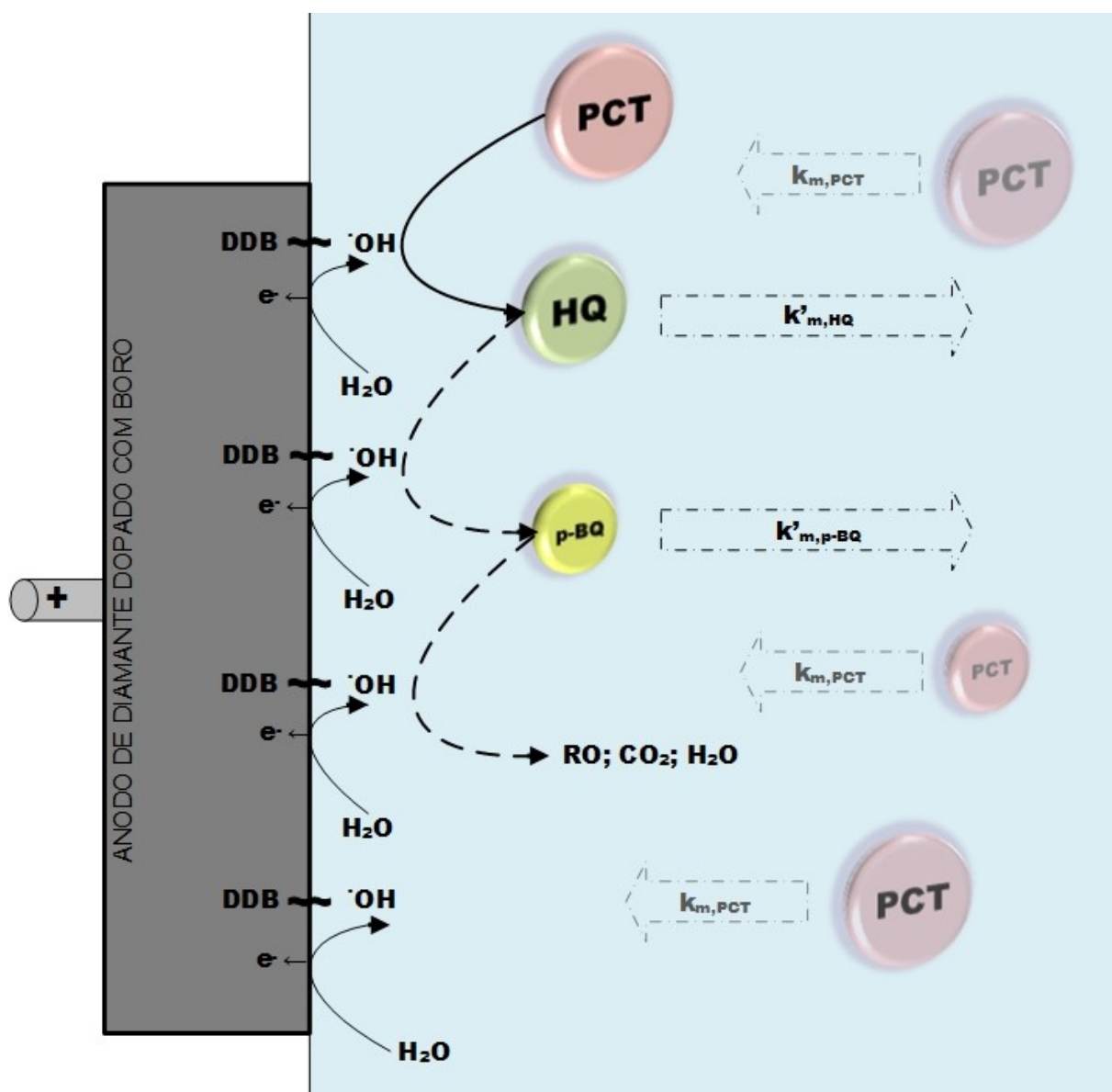


FIGURA 4.25 – Modelo proposto que explique a variação de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ em função da densidade de corrente, quando sob regime de controle por transporte de massa.

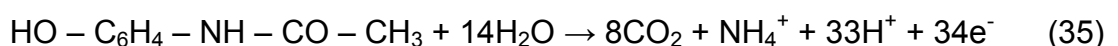
4.2.4.1 Determinação do coeficiente do transporte de massa

A partir do valor de constante de velocidade em relação à $[PCT]_{rel}$ obtido para a densidade de corrente 100 mA cm^{-2} (Tabela 4.12), foi possível a determinação do coeficiente de transporte de massa $k_m([PCT]_{rel})$ de acordo com a equação 18. Considerando a relação área do eletrodo/volume de eletrólito do sistema como sendo igual a $1,47 \text{ m}^{-1}$, o valor de $k_m([PCT]_{rel})$ foi de $2,41 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$.

4.2.4.2 Estimativa da densidade de corrente limite

A determinação mesmo que estimada da densidade de corrente limite é importante, pois permite constatar em qual dos diferentes mecanismos de controle cinético encontra-se a eletro-oxidação dos compostos orgânicos realizada sob condições galvanostáticas no sistema eletroquímico empregado: controlado pela corrente aplicada ($i < i_{lim}$) ou controlado por transporte de massa ($i > i_{lim}$).

A equação 10 permite fazer uma estimativa desse valor, porém para isso é necessário determinar o número de elétrons envolvidos na reação de mineralização do composto orgânico. BRILLAS et al. (2005) descreveram a reação de mineralização do paracetamol com a formação de dióxido de carbono e íons amônio (NH_4^+), de acordo com a equação:



Considerando os valores de número de elétrons envolvidos na reação de mineralização do paracetamol (34 elétrons), concentração inicial de paracetamol determinada via CLAE (184 mg L^{-1}), coeficiente do transporte de massa, $k_m([PCT]_{rel})$ ($2,41 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$) e constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) o valor estimado de i_{lim} inicial foi igual a $9,6 \text{ mA cm}^{-2}$. Este valor é bastante coerente com as discussões feitas anteriormente e reforça as conclusões obtidas em relação às análises dos resultados apresentados nas Figuras 4.22 e 4.24.

4.2.4.3 Determinação do coeficiente de difusão do paracetamol e espessura da camada limite

Inicialmente, determinou-se experimentalmente a constante de célula (β), usando-se uma solução aquosa de KCl de uma dada concentração, cujo coeficiente de difusão já é conhecido ($D_{\text{KCl}} = 1,994 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, de acordo com CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 2005). A velocidade de rotação empregada na célula de diafragma foi de aproximadamente 465 rpm para tentar minimizar o efeito da camada limite hidrodinâmica, tornando-a desprezível quando comparada à espessura da membrana porosa. As concentrações das soluções de KCl utilizadas foram $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. Medindo-se os valores de condutividade inicial e final de ambas as soluções foi possível obter, utilizando a equação 17, uma constante de célula (β) igual a $1,775 \times 10^5 \text{ m}^{-2}$.

Conhecida a constante de célula, o valor do coeficiente de difusão do paracetamol foi então calculado, usando-se a mesma equação 17. As concentrações das soluções aquosas de paracetamol utilizadas foram de 2 mmol L^{-1} e 5 mmol L^{-1} . Após medida dos valores de absorvância inicial e final de ambas as soluções, o valor do coeficiente de difusão do paracetamol foi determinado, resultando em $1,45 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. RIBEIRO et al. (2012) determinaram o coeficiente de difusão do paracetamol em meio aquoso, utilizando o método de dispersão de Taylor para medidas de difusão e encontraram um valor de $6,64 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à diluição infinita. A técnica empregada por estes autores consiste na introdução de uma pequena porção de soluto em um fluido transcorrendo em fluxo laminar por uma tubulação longa e fina. Após um determinado tempo da inserção do soluto, através de vários processos em conjunto (difusão molecular devido ao gradiente de concentração e ao perfil parabólico de velocidades do eluente) o perfil axial de concentração do soluto assume uma forma gaussiana no interior do tubo e, então, é registrado em um detector (LOH, 1997). Dessa forma, a partir de alguns parâmetros desta curva o coeficiente de difusão de uma solução aquosa do paracetamol foi obtido por RIBEIRO et al. (2012).

Sendo assim, através da relação apresentada na equação 19 estimou-se a espessura da camada limite (δ), na presença do promotor de turbulência no interior do reator eletroquímico. É importante lembrar que o coeficiente de difusão é

um parâmetro dependente da temperatura e que seu valor para o paracetamol foi determinado à temperatura ambiente. Dado que o experimento de eletro-oxidação do paracetamol foi realizado a 50 °C, utilizou-se a equação de Wilke e Chang a seguir (BIRD et al., 2004) para fazer uma correção do valor do coeficiente de difusão do paracetamol em solução aquosa para a temperatura de 50 °C.

$$D_{PCT,H_2O} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\phi_{H_2O} M_{H_2O})^{0,5} T}{V_{PCT}^{0,6} \mu} \quad (36)$$

sendo ϕ o “parâmetro de associação” do solvente (2,6 para a água), M a massa molar do solvente (em g mol^{-1}), V o volume molar do paracetamol no estado líquido (em $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{mol}^{-1}$), T a temperatura (em K) e μ a viscosidade da solução (em cP).

Considerando-se que o “parâmetro de associação” da água (ϕ), a massa molar da água (M) e o volume molar do paracetamol (V) são os mesmos para duas soluções aquosas contendo paracetamol e que essas grandezas independem da temperatura, a equação 36 foi rearranjada conforme demonstrado na equação 37.

$$D_{PCT,H_2O} \frac{\mu}{T} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\phi_{H_2O} M_{H_2O})^{0,5}}{V_{PCT}^{0,6}} = \text{constante} \quad (37)$$

A partir desta equação, é possível corrigir o valor do coeficiente de difusão do paracetamol em solução aquosa para a temperatura de 50 °C, conhecendo-se seu valor numa outra temperatura e, também, os valores de viscosidade da solução nas duas temperaturas, conforme demonstra a equação:

$$D_{PCT,H_2O}^1 \frac{\mu_1}{T_1} = D_{PCT,H_2O}^2 \frac{\mu_2}{T_2} \quad (38)$$

Tendo em conta que os valores de viscosidade da água são 0,891 cP a 298 K e 0,547 cP a 323 K e que o valor do coeficiente de difusão do paracetamol determinado à 298 K (25 °C) é $1,45 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, o valor do coeficiente de difusão do

paracetamol corrigido para temperatura de 323 K (50 °C) foi calculado como sendo igual a $2,56 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Finalmente, a partir da equação 19, obteve-se o valor estimado da espessura da camada limite do reator eletroquímico na presença do promotor de turbulência no interior com sendo igual a $1,06 \times 10^{-5} \text{ m}$, para uma velocidade de escoamento de $1,1 \text{ m s}^{-1}$. Como já mencionado, este valor é menor que aquele ($2,75 \times 10^{-5} \text{ m}$) relatado por SOUZA, 2012, para o mesmo reator eletroquímico e para a mesma velocidade de escoamento, porém, na ausência do promotor de turbulência.

5 Conclusões

Tendo em conta os resultados obtidos, apresentados e discutidos neste trabalho, a seguir são descritas as conclusões formuladas para os estudos de otimização do processo de eletro-oxidação do fármaco paracetamol com auxílio da ferramenta estatística de planejamento fatorial e na ausência e na presença de um promotor de turbulência no interior do reator eletroquímico em fluxo no desempenho deste mesmo processo.

A partir do planejamento fatorial e da metodologia de superfície de resposta, bem como da utilização da função desejabilidade, foi possível a obtenção de uma condição ótima que satisfizesse ambas as respostas calculadas: $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ e CEM^{50} . Sendo assim, foi possível maximizar a velocidade da reação de mineralização do paracetamol e minimizar o consumo energético médio do processo de eletro-oxidação do fármaco paracetamol.

Nas condições otimizadas de densidade de corrente, temperatura e pH verificou-se que a utilização do promotor de turbulência no interior do reator eletroquímico proporcionou uma melhora significativa na cinética de degradação do paracetamol nas diferentes vazões estudadas. Dessa forma, o aumento dos valores de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$, na presença do promotor de turbulência, também impactou diretamente na diminuição do tempo necessário para remoção da carga orgânica e, conseqüentemente, nos valores obtidos de consumo energético médio e carga elétrica, bem como no aumento na eficiência de corrente de mineralização.

Através das curvas de decaimento da concentração relativa de paracetamol para diferentes densidades de corrente, na presença do promotor de turbulência, foram obtidos valores de $k([\text{PCT}]_{\text{rel}})$. A partir destas constantes de velocidade concluiu-se que o processo de eletro-oxidação do paracetamol:

- é controlado por transporte de massa para valores de densidade de corrente de 25, 50 ou 100 mA cm⁻² e
- está sob controle misto ou pela corrente aplicada para uma densidade de corrente aplicada de 10 mA cm⁻²,

sendo que as condições experimentais utilizadas foram $[PCT]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sistema eletroquímico em fluxo (vazão de $8,0 \text{ L min}^{-1}$), anodo de DDB 2500 ppm, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH livre.

Além disso, a identificação/quantificação do PCT, p-BQ e HQ, via CLAE, auxiliaram na proposição de um modelo para explicar a variação dos valores de $k(\text{COT}_{\text{rel}})$ com a densidade de corrente aplicada no processo de eletro-oxidação do paracetamol com o sistema eletroquímico sendo controlado por transporte de massa.

6 Referências Bibliográficas

- ALMEIDA, L. C. Otimização do processo de mineralização de compostos orgânicos utilizando sistemas eletro-fenton e fotoeletro-fenton por irradiação UV artificial e solar. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2011. Tese de doutorado, 144 f.
- ALMEIDA, L. C. Utilização de Planejamento Fatorial no Estudo da Remoção Eletroquímica de Íons Pb(II) de Efluentes Simulados. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2008. Dissertação de mestrado, 99 f.
- ALMEIDA, L. C.; GARCIA-SEGURA, S.; BOCCHI, N.; BRILLAS, E. “Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt / air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology”. *Appl. Catal., B*, 103(1-2), p. 21-30, 2011.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; VOGNA, D. “Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system”. *Water Res.*, 37(5), p. 993-1004, 2003.
- ANGLADA, A.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. “Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications”. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 84(12), p. 1747-1755, 2009.
- AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; RODRIGO, M. A.; SÁEZ C.; CAÑIZARES, P. "Electrochemical degradation of the Reactive Red 141 dye using a boron-doped diamond anode". *Water Air Soil Pollut.*, 224, 1397, 2013.
- BACCI, D. DE LA C. & PATACA, E. M. “Educação para a água”. *Estud. Av.* , 22(63), p. 211-226, 2008.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. “Planejamento e otimização de experimentos”. 2ed. Campinas, Editora da UNICAMP, 1996.
- BEHERA, S. K.; KIM, H. W.; OH, J.E.; PARK, H. S. “Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea”. *Sci. Total Environ.*, 409(20), p. 4351-4360, 2011.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. “Fenômenos de transporte”. 2 ed. LTC Editora, 2004. p. 505.
- BOUND, J. P. & VOULVOULIS, N. “Household disposal of pharmaceuticals as a pathway for aquatic contamination in the United Kingdom”. *Environ. Health Perspect.*, 113(12), p. 1705-1711, 2005.
- BRILLAS, E. & MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. “Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review”. *Appl. Catal., B*, 166-167, p. 603-643, 2015.
- BRILLAS, E.; SIRES, I.; ARIAS, C.; CABOT, P.L.; CENTELLAS, F.; RODRIGUEZ, R.M.; GARRIDO, J.A. “Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode”. *Chemosphere*, 58(4), p. 399-406, 2005.
- BROWN, C. J.; PLETCHER, D.; WALSH, F. C.; HAMMOND, J. K.; ROBINSON, D. “Local mass transport effects in the FM01 laboratory electrolyser”. *J. Appl. Electrochem.*, 22(7), p. 613-619, 1992.

- BU, Q.; WANG, B.; HUANG, J.; DENG, S.; YU, G. "Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review". *J. Hazard. Mater.*, **262**, p. 189-211, 2013.
- BUTRÓN, E.; JUÁREZ, M. E.; SOLIS, M.; TEUTLI, M.; GONZÁLEZ, I.; NAVA, J. L. "Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes". *Electrochim. Acta*, **52(24)**, p. 6888-6894, 2007.
- BUTTON, S. T. "Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados". Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/im317.html>>. Acesso em 07 de abril de 2017.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C. "Planejamento de Experimentos Usando o Statistica". Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais, 2003. p. 43, 104, 121.
- CAMPANHA, M.B.; AWAN, A.T.; DE SOUSA, D.N.R.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. "A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil". *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **22(10)**, p. 7936–7947, 2015.
- CORIA, G.; NAVA, J. L.; CARREÑO, G. "Electrooxidation of diclofenac in synthetic pharmaceutical wastewater using an electrochemical reactor equipped with a boron doped diamond electrode". *J. Mex. Chem. Soc.*, **58(3)**, p. 303-308, 2014.
- CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 86^o Edição. Editado por David R. Lide (National Institute of Standards and Technology). CRC Press: Boca Raton, FL. 2005. 2544 pp.
- DAUGHTON, C. G. "Pharmaceuticals and the Environment (PiE): Evolution and impact of the published literature revealed by bibliometric analysis". *Sci. Total Environ.*, **562**, p. 391-426, 2016.
- DONNACHIE, R. L.; JOHNSON, A. C.; SUMPTER, J. P. "A rational approach to selecting and ranking some pharmaceuticals of concern for the aquatic environment and their relative importance compared with other chemicals". *Environ. Toxicol. Chem.*, **35(4)**, p. 1021–1027, 2016.
- DROGUI, P.; BLAIS, J. F.; MERCIER, G. "Review of electrochemical technologies for environmental applications". *Recent Pat. Biomed. Eng.*, **1**, p. 257-272, 2007.
- DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J.M.; CARNICER, A.; RUIZ-MURILLO, M. "Photo-Fenton mineralization of synthetic municipal wastewater effluent containing acetaminophen in a pilot plant". *Desalination*, **270(1–3)**, p. 124-129, 2011.
- FAGHIHI-ZARANDI, A.; AKHGAR, M. R.; AGHASI, M. "Eubacterial Diversity Inside an Activated Sludge Wastewater Treatment System Designed to Investigate Degradation of Paracetamol". *J. Pure Appl. Microbio.*, **6(1)**, p. 161-169, 2012.
- FARHAT, A.; KELLER, J.; TAIT, S.; RADJENOVIC, J. "Removal of Persistent Organic Contaminants by Electrochemically Activated Sulfate". *Environ. Sci. Technol.*, **49(24)**, p. 14326-14333, 2015.
- FARINOS, R. M. Preparação, caracterização e aplicação de eletrodos tridimensionais de carbono vítreo reticulado recobertos com filmes de PbO₂ para a degradação do corante reativo AR 19 e glifosato. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSCar, 2016. Tese de doutorado, 154 p.

- FENG, Y.; YANG, L.; LIU, J.; LOGAN, B. E. "Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation". *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, **2**, p. 800-831, 2016.
- FLOX, C.; BRILLAS, E.; SAVALL, A.; GROENEN-SERRANO, K. "Kinetic study of the electrochemical mineralization of m-cresol on a boron-doped diamond anode". *Curr. Org. Chem.*, **16**(17), p. 1960-1966, 2012.
- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review". *Environ. Int.*, **30**(7), p. 953-71, 2004.
- GARCÍA-MONTOYA, M. F.; GUTIÉRREZ-GRANADOS, S.; ALATORRE-ORDAZ, A.; GALINDO, R.; ORNELAS, R.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. "Application of electrochemical/BDD process for the treatment wastewater effluents containing pharmaceutical compounds". *J. Ind. Eng. Chem.*, **31**, p. 238–243, 2015.
- GRAHAM, G.G.; DAVIES, M.J.; DAY, R.O.; MOHAMUDALLY, A.; SCOTT K.F. "The modern pharmacology of paracetamol: therapeutic actions, mechanism of action, metabolism, toxicity and recent pharmacological findings". *Inflammopharmacology*, **21**(3), p. 201-232, 2013.
- GRANBERG, R. A. & RASMUSON, A. C. "Solubility of Paracetamol in Pure Solvents". *J. Chem. Eng. Data*, **44**(6), p. 1391–1395, 1999.
- GUBULIN, J. C.; FREIRE, J. T. & TOBINAGA, S. "Célula a diafragma poroso para a determinação do coeficiente de difusão". *Rev. Ensino Eng.*, **2**, p. 35-42, 1982.
- JEWELL, K. S.; CASTRONOVO, S.; WICK, A.; FALÁS, P.; JOSS, A.; TERNES, T. A. "New insights into the transformation of trimethoprim during biological wastewater treatment". *Water Res.*, **88**, p. 550-557, 2016.
- KAPALKA, A; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. "Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment". *J. Appl. Electrochem.*, **38**(1), p. 7–16, 2008.
- LLADÓ, J.; LAO-LUQUE, C.; RUIZ, B.; FUENTE, E.; SOLÉ-SARDANS, M.; DORADO, A. D. "Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics". *Process Saf. Environ. Prot.*, **95**, p. 51-59, 2015.
- LOH, W. "A técnica de dispersão de Taylor para estudos de difusão em líquidos e suas aplicações". *Quím. Nova*, **20**(5), p.541-545, 1997.
- 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". *J. Hazard. Mater.*, **217–218**, p. 200-207, 2012.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. & FERRO, S. "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes". *Chem. Soc. Rev.*, **35**, p. 1324-1340, 2006.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C.; QUIROZ, M.; COMNINELLIS, C.; FERRO, S.; BATTISTI, "A. Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO and Si/BDD electrodes". *Electrochim. Acta*, **50**(4), p. 949-956, 2004.
- MASCIA, M.; VACCA, A.; POLCARO, A. M.; PALMAS, S.; POZZO, A. "Electrochemical treatment of simulated ground water containing MTBE and BTEX with BDD anodes". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **86**, p. 128–137, 2011.
- MATZEK, L. W. & CARTER, K. E. "Activated persulfate for organic chemical degradation: A review". *Chemosphere*, **151**, p. 178–188, 2016.

- MICHAUD, P. A.; MAHÉ, E.; HAENNI, W.; PERRET, A.; COMNINELLIS, C. "Preparation of Peroxodisulfuric Acid Using Boron-Doped Diamond Thin Film Electrodes". *Electrochem. Solid State*, 3 (2), p. 77-79, 2000.
- MOCTEZUMA, E.; LEYVA, E.; AGUILAR, C. A.; LUNA, R. A.; MONTALVO, C. "Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism". *J. Hazard. Mater.*, 243, p. 130-138, 2012.
- MONTAGNER, C. C. & JARDIM, W. F. "Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil)". *J. Braz. Chem. Soc.*, 22(8), p. 1452-1462, 2011.
- MUAZU, N. D.; JARRAH, N.; BUKHARI, A. "Kinetic modeling of electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond anode in the presence of some inorganic species". *Desalination Water Treat.*, 56 (11), p. 3005-3012, 2015.
- NAVA, J. L.; BUTRÓN, E.; GONZÁLEZ, I. "Importance of hydrodynamic conditions on the electrochemical incineration of cresols, indigo textile dye and vinasses present in industrial wastewater using a filter-press-type FM01-LC reactor with BDD electrodes". *J. Environ. Eng. Manage.*, 18(3), p. 221-230, 2008.
- NAVA, J. L.; NÚÑEZ, F.; GONZÁLEZ, I. "Electrochemical incineration of p-cresol and o-cresol in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes in sulfate media at pH 0". *Electrochim. Acta*, 52(9), p. 3229-3235, 2007.
- NIKOLAOU, A.; MERIC, S.; FATTA, D. "Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments". *Anal. Bioanal. Chem.*, 387(4), p. 1225-34, 2007.
- PANIZZA, M. "Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants". Em: COMNINELLIS, C. & CHEN, G. *Electrochemistry for the environment*. Springer, 2010. p. 25-54.
- PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. "Por que otimização multivariada?". *Eng. Sanit. Ambient.*, 10 (2), p. 106-110, 2005.
- PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of the herbicide picloram using a filter-press flow reactor with a boron-doped diamond or β -PbO₂ anode". *Electrochim. Acta*, 179, p. 588-598, 2015.
- PEREIRA-FILHO, E. R. "Planejamento fatorial em Química". São Carlos, EdUFSCar, 2015. p. 71-82.
- PLESKOV, Y. V. "Electrochemistry of Diamond: A Review". *Russ. J. Electrochem.*, 38(12), p. 1275-1291, 2002.
- RADJENOVIC, J & SEDLAK, D. L. "Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water". *Environ.Sci. Technol.*, 49(19), p. 11292-11302, 2015.
- RAGNINI, C. A. R. Desenvolvimento e otimização de reatores com eletrodos tridimensionais para eletrogeração de H₂O₂. Campinas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – UNICAMP, 2001. Tese de doutorado, 130 f.
- RALPH, T. R.; HITCHMAN, M. L.; MILLINGTON, J. P.; WALSH, F. C. "Mass transport in an electrochemical laboratory filterpress reactor and its enhancement by turbulence promoters". *Electrochim. Acta*, 41(4), p. 591-603, 1996.
- RIBEIRO, A. C. F.; BARROS, M. C. F.; VERÍSSIMO, L. M. P.; SANTOS, C. I. A. V.; CABRAL, A. M. T. D. P. V.; GASPAR, G. D.; ESTESO, M. A. "Diffusion coefficients of paracetamol in aqueous solutions". *J. Chem. Thermodyn.*, 54, p. 97-99, 2012.

RIVERA, F. F.; PONCE DE LEÓN, C.; NAVA, J. L.; WALSH, F. C. "The filter-press FM01-LC laboratory flow reactor and its applications". *Electrochim. Acta*, 163, p. 338-354, 2015.

RODRIGUES, M.I. & IEMMA, A.F. "Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos". Campinas, Casa do Pão Editora, 2005. p. 1-5, 116-117.

ROSAL, R.; RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; PETRE, A.; GARCÍA-CALVO, E.; GÓMEZ, M. J.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. "Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation". *Water Res.*, 44, p. 578-588, 2010.

ROTT, N. "Note on the History of the Reynolds Number". *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 22(1), p. 1-12, 1990.

SANTOS, L. H. M. L. M.; PAÍGA, P.; ARAÚJO, A.N.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. "Development of a simple analytical method for the simultaneous determination of paracetamol, paracetamol-glucuronide and p-aminophenol in river water". *J. Chromatogr. B*, 930, p. 75-81, 2013.

SERRANO, K; MICHAUD, P. A.; COMNINELLIS, C.; SAVALL, A. "Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes". *Electrochim. Acta*, 48(4), p. 431-436, 2002.

SIGMA-ALDRICH. "Paracetamol" (CAS Number 103-90-2). Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com>>. Acesso em: 30 de março de 2017.

SINGH, A.K.; NEGI, R.; JAIN, B.; KATRE, Y.; SINGH, S.P.; SHARMA, V.K. "Kinetics and mechanism of Ru(III)-catalyzed oxidation of paracetamol by chloramine-T in aqueous acidic medium". *Catal. Lett.*, 132(1-2), p. 285-291, 2009b.

SINGH, A.K.; NEGI, R.; KATRE, Y.; SINGH, S.P. "Mechanistic study of novel oxidation of paracetamol by chloramine-T using micro-amount of chloro-complex of Ir(III) as a homogeneous catalyst in acidic medium". *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 302(1-2), p. 36-42, 2009a.

SOUZA, R. B. A. DE & RUOTOLO, L. A. M "Phenol electrooxidation in different supporting electrolytes using boron-doped diamond anodes". *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8(1), p. 643-657, 2013.

SOUZA, R. B. A. DE Degradação eletroquímica de compostos fenólicos usando o eletrodo de diamante dopado de boro. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSCar, 2012. Dissertação de mestrado, 84 p.

TEÓFILO, R.F. & FERREIRA, M.M.C. "Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial". *Química Nova*, 29(2), p. 338-350, 2006.

TISSOT, G. B.; ANGLADA, A.; DIMITRIOU-CHRISTIDIS, P.; ROSSI, L.; AREY, J. S.; COMNINELLIS, CH. "Kinetic experiments of electrochemical oxidation of iohexol on BDD electrodes for wastewater treatment". *Electrochem. Commun.*, 23, p. 48-51, 2012.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; MALATO, S. "Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species". *Water Res.*, 46(16), p. 5374-5380, 2012.

USGAO, 2011. "Environmental health: action needed to sustain agencies' collaboration on pharmaceuticals in drinking water". U.S. Government Accountability Office (USGAO), Washington, DC, p. 4-5 GAO-11-346. (Disponível em: <http://www.gao.gov/products/gao-11-346>. (acessado em 28 de Março de 2017)).

VALDEZ, H. C. A.; JIMÉNEZ, G. G.; GRANADOS, S. G.; PONCE DE LEÓN, C. "Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO_2 and $\text{CuO/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ". *Chemosphere*, 89, p. 1195–1201, 2012.

VENTURA, A.; JACQUET, G.; BERMOND, A.; CAMEL, V. "Electrochemical generation of the Fenton ' s reagent : application to atrazine degradation". *Water Res.*, 36, p. 3517-3522, 2002.

VOGNA, D.; MAROTTA, R.; NAPOLITANO, A.; D'ISCHIA, M. "Advanced oxidation chemistry of paracetamol. UV/ H_2O_2 -induced hydroxylation/degradation pathways and N-15-aided inventory of nitrogenous breakdown products". *J. Org. Chem.*, 67(17), p. 6143-6151, 2002.

WÄCHTER, N; PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. "Comparative electrochemical degradation of the Acid Yellow 49 dye using boron-doped diamond, $\beta\text{-PbO}_2$, and DSA® anodes in a flow reactor". *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10**, p. 1361-1371, 2015.

WANG, J. & WANG, S. "Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review". *J. Environ. Manage.*, 182, 620-640, 2016.

WATERSTON, K.; WANG, J. W.; BEJAN, D.; BUNCE, N. J. "Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen". *J. Appl. Electrochem.*, 36(2), p. 227-232, 2006.

YANG, L.; YU, L. E.; RAY, M. B. "Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO_2 photocatalysis". *Water Res.*, 42(13), p. 3480-3488, 2008.

YANG, L.; YU, L. E.; RAY, M. B. "Photocatalytic oxidation of paracetamol: dominant reactants, intermediates, and reaction mechanisms". *Environ. Sci. Technol.*, 43(2), p. 460-465, 2009.

YANG, Y.; OK, Y. S.; KIM, KI-H.; KWON, E. E.; TSANG, Y. F. "Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review". *Sci. Total Environ.*, 596-597, p. 303-320, 2017.

Apêndice

A. Curvas analíticas

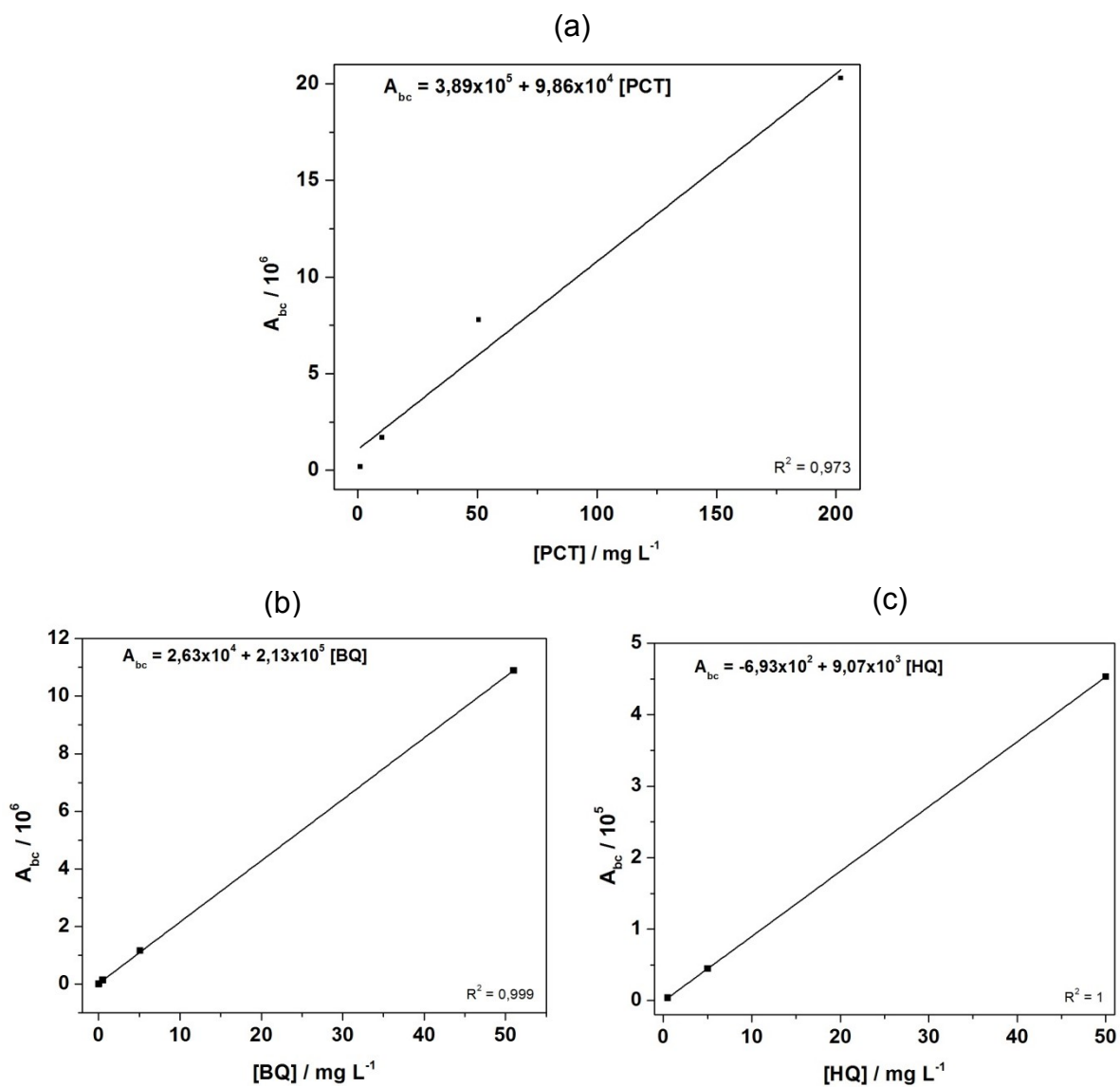


FIGURA A.1: Curvas analíticas utilizadas para o cálculo da concentração de (a) PCT, (b) BQ e (c) HQ por medidas de CLAE.