

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA EMPREGANDO ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO PARA A DEGRADAÇÃO DE MULTICONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

Anne Caroline Silva Freire – e-mail: anne.freire@hotmail.com

Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

Endereço: Av. Bento Gonçalves, 9500 – Setor IV

CEP: 91509900 – Cidade: Porto Alegre – Estado: Rio Grande do Sul

Alan Nelson Arenhart Heberle – e-mail: alanheberle@hotmail.com

Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

Endereço: Av. Bento Gonçalves, 9500 – Setor IV

CEP: 91509900 – Cidade: Porto Alegre – Estado: Rio Grande do Sul

Andréa Moura Bernardes – e-mail: amb@ufrgs.br

Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

Endereço: Av. Bento Gonçalves, 9500 – Setor IV

CEP: 91509900 – Cidade: Porto Alegre – Estado: Rio Grande do Sul

Resumo: Os contaminantes de preocupação emergente (CPE), representam muitos nichos químicos, dentre esses destacam-se os produtos farmacêuticos. Fármacos como atenolol (ATN), prednisona (PRED) e sulfametoxazol (SMX) já foram detectados em diversos ecossistemas. Os métodos convencionais de tratamentos de água e efluentes não são eficazes na degradação completa desses compostos. Nesse contexto, tratamentos promissores como a oxidação eletroquímica avançada (OEA) surge como opção viável para tratar CPE. O presente trabalho teve como objetivo investigar o processo de OEA aplicado na oxidação de multicontaminantes (ATN, PRED e SMX) presentes em uma única solução. Neste estudo, foi empregado o processo de OEA com ânodo de diamante dopado com boro (DDB), cátodo de óxido de titânio/rutênio (Ti/Ti_{70%}Ru_{30%}O₂) e como eletrólito suporte o sulfato de sódio (Na₂SO₄) 3 g L⁻¹. Inicialmente, a solução multicontaminantes teve o pH ajustado e, posteriormente, as amostras foram coletadas antes, durante e após o processo (0, 5, 15, 30, 60, 120 e 150 min), caracterizadas por HPLC e carbono orgânico total (COT). Foram avaliadas variáveis operacionais como: a densidade de corrente aplicada (*j*) (5, 15 e 30 mA cm⁻²) e a vazão (25, 50 e 100 L h⁻¹). Os melhores resultados para degradação de ATN (61% de degradação) foram obtidos na condição de 50 L h⁻¹ e 15 mA cm⁻², já para SMX foi alcançada uma degradação de 100%, em 100 L h⁻¹ e 15 mA cm⁻². Com aumento da *j* para 30 mA cm⁻² a PRED atingiu 100% de degradação. Os resultados demonstraram que o SMX sofreu degradação preferencial.

Palavras-chave: Contaminantes de preocupação emergente. Oxidação eletroquímica avançada. Sulfametoxazol. Prednisona. Atenolol.



ADVANCED ELECTROCHEMICAL OXIDATION EMPLOYING BORON-DOPED DIAMOND ELECTRODE FOR THE DEGRADATION OF MULTI-CONTAMINANTS OF EMERGING CONCERN

Abstract: Contaminants of emerging concern (CPE) represent many chemical niches, among which pharmaceutical products stand out. Pharmaceuticals such as atenolol (ATN), prednisone (PRED) and sulfamethoxazole (SMX) have already been detected in various ecosystems. Conventional water and effluent treatment methods are not effective in completely degrading these compounds. In this context, promising treatments such as advanced electrochemical oxidation (AEO) have emerged as a viable option for treating CPE. The aim of this study was to investigate the AEO process applied to the oxidation of multi-contaminants (ATN, PRED and SMX) present in a single solution. In this study, the OEA process was used with a boron-doped diamond (DDB) anode, a titanium/ruthenium oxide cathode (Ti/ Ti_{70%}Ru_{30%}O₂) and sodium sulfate (Na₂SO₄) 3 g L⁻¹ as the supporting electrolyte. Initially, the pH of the multi-pollutant solution was adjusted and then samples were taken before, during and after the process (0, 5, 15, 30, 60, 120 and 150 min), characterized by HPLC and total organic carbon (TOC). Operational variables such as applied current density (*j*) (5, 15 e 30 mA cm⁻²) and flow rate (25, 50 and 100 L h⁻¹) were evaluated. The best results for ATN degradation (61% degradation) were obtained under conditions of 50 L h⁻¹ and 15 mA cm⁻², while for SMX a degradation of 100% was achieved at 100 L h⁻¹ and 15 mA cm⁻². With an increase in *j* to 30 mA cm⁻² PRED reached 100% degradation. It the results demonstrated also that SMX suffered preferential degradation.

Keywords: Contaminants of emerging concern. Advanced electrochemical oxidation. Sulfamethoxazole. Prednisone. Atenolol.

1. INTRODUÇÃO

Os contaminantes de preocupação emergente (CPE) são produtos utilizados nas mais diversas atividades, incluindo produtos estéticos, medicamentos para saúde humana e animal, aditivos industriais, pesticidas e muitos outros (PEÑA-ÁLVAREZ; CASTILLO-ALANÍS, 2015).

Dentre os CPE, os fármacos se destacam pelo alto consumo e uso generalizado tanto por seres humanos como por animais (ESPLUGAS et al., 2007; LIMA et al., 2017; LIU et al., 2011). Essas substâncias resistem aos métodos convencionais de tratamento de água e esgoto, levando à necessidade de abordagens mais avançadas para o tratamento de efluentes (IVANTSOVA et al., 2023). A preocupação com a contaminação por fármacos é particularmente relevante em um contexto global, onde a presença desses compostos no ambiente pode impactar a saúde pública e a ecologia dos sistemas aquáticos (FONTENELE et al., 2010; JANET GIL et al., 2012).

A entrada de antibióticos (ANTB) no meio ambiente, apesar desses se apresentarem em baixas concentrações, levanta preocupações sobre exposições crônicas e a potencial criação de bactérias resistentes (APARECIDA VAZ DE ARAUJO et al., 2015). Nos últimos anos, o sulfametoxazol (SMX) tem emergido como um dos principais contribuintes para a poluição ambiental devido ao uso abusivo e descarga inadequada. Além disso, estudos indicam que o SMX pode induzir a resistência bacteriana, o que apresenta um desafio adicional ao tratamento de infecções no futuro (AMINA et al., 2022).

Os glicocorticoides (GC), por sua vez, podem causar hermafroditismo em espécies aquáticas e aumentar o risco de câncer em seres humanos. Os GC, incluindo a prednisona (PRED), podem desencadear impactos adversos no meio ambiente caso sejam liberados sem o devido tratamento em sistemas aquáticos (LIU et al., 2011).

Os betabloqueadores também desempenham um papel preocupante. Esses compostos são frequentemente detectados em águas superficiais, afluentes de águas residuais municipais, efluentes e lodo. A presença de betabloqueadores pode comprometer a função cardíaca de peixes devido ao acúmulo dessas substâncias no meio ambiente (IVANTSOVA et al., 2023). Um dos principais betabloqueadores



encontrados em águas superficiais é o atenolol (ATN). Embora os efeitos do ATN na vida selvagem e na saúde humana ainda não tenham sido completamente elucidados, estudos indicam que concentrações elevadas (na ordem de ppb) desse composto podem acarretar consequências prejudiciais (DE AQUINO et al., 2021; YI et al., 2020).

O ciclo de contaminação inicia-se quando são consumidos medicamentos e descartados inadequadamente. Uma parte significativa desses compostos são excretados, geralmente alcançando os sistemas de esgoto. Contudo, as estações de tratamento de esgoto frequentemente não estão equipadas para uma remoção completa dessas substâncias, o que resulta na sua entrada em cursos d'água e solos (SU et al., 2020; WANG et al., 2021). Além do mais, esses compostos muitas vezes são tóxicos, o que torna inviável o tratamento biológico. Surge, portanto, a necessidade de explorar abordagens eficazes não apenas para remoção, mas também para degradação e mineralização dessas substâncias.

Os processos oxidativos avançados (POA) representam um conjunto de tecnologias de tratamento, que envolvem a geração de espécies reativas de oxigênio, como ozônio, peróxido de hidrogênio e radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), para degradar e transformar contaminantes recalcitrantes em produtos menos prejudiciais, como ácidos orgânicos (GOGATE; PANDIT, 2004). É importante destacar que esses métodos enfrentam limitações como: consumo de reagentes químicos, produção de subprodutos indesejados, necessidade de ajuste fino das variáveis e alto consumo de energia.

Dentre os POA, a OEA destaca-se como uma ferramenta valiosa na busca pela oxidação de poluentes orgânicos, já que possui menor dependência de reagentes químicos, controle mais preciso do processo e, em alguns casos, menor formação de subprodutos (BATISTA; OLIVEIRA; FERREIRA; et al., 1517).

Nesse método, a aplicação controlada de energia elétrica pode conduzir à mineralização completa dos poluentes em ânodos de alto potencial de oxidação (KAPALKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2008). O ânodo com maior potencial de oxidação e, portanto, mais indicado para esse processo é o de diamante dopado com boro (DDB). O DDB se sobressai por suas características altamente atrativas, incluindo uma ampla faixa eletroquímica, notável estabilidade, capacidade de resistir a ambientes agressivos e a habilidade de eletrogerar radicais $\text{HO}^\bullet$ (BATISTA; OLIVEIRA; FERREIRA; et al., 1517).

O radical $\text{HO}^\bullet$ é extremamente poderoso em termos de potencial de oxidação, o que o torna capaz de reagir com uma ampla gama de compostos orgânicos recalcitrantes. Essa capacidade de reação do $\text{HO}^\bullet$ permite a mineralização desses compostos, ou seja, sua conversão em íons inorgânicos, água e CO_2 , tornando a OEA crucial na remoção eficaz de poluentes persistentes em água e efluentes industriais (MOREIRA et al., 2015).

A seleção criteriosa do material de suporte do ânodo desempenha um papel importante na eficiência dos processos eletroquímicos de tratamento de águas e efluentes. Materiais como tântalo, titânio, carbono e nióbio oferecem características únicas de condutividade e estabilidade química. A escolha do material apropriado não apenas impacta a eficiência de remoção dos poluentes, mas também influencia a durabilidade e sustentabilidade do processo como um todo (SIRÉS et al., 2014). O eletrodo de DDB, suportado em nióbio (Nb/DDB), combina a estabilidade mecânica e capacidade de oxidação do DDB, tornando-o ideal para aplicações eletroquímicas que demandam eficiência e resistência química (CAROLINA ESPINOZA et al., 2021).

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo investigar o processo de OEA, utilizando como ânodo o Nb/DDB na oxidação de multicontaminantes (ATN+PRED+SMX), presentes em uma única solução. Diferentes condições operacionais, tais como a densidade de corrente aplicada (j) (5, 15 e 30 mA cm^{-2}), vazão (25, 50 e 100 L h^{-1}) e tempo de coleta (0, 5, 15, 30, 60, 120, 150 min), foram avaliados a fim de otimizar o processo de OEA.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Com a finalidade de atingir os objetivos deste estudo, esta seção fornece informações detalhadas sobre os reagentes, equipamentos, técnicas e protocolos utilizados para conduzir os experimentos e coletar dados.

Realização

ABES-RS

PUCRS

UFRGS
UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO SUL



abes-rs@abes-rs.org.br

(51) 999330700

www.abes-rs.org.br



Todos os produtos químicos utilizados têm pelo menos grau analítico. Os princípios ativos com 99% de pureza utilizados foram: Atenolol, Prednisona e Sulfametoxazol. Sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , 99%, Êxodo Científica) foi utilizado como eletrólito suporte. Água deionizada com condutividade de $2 \mu\text{S cm}^{-1}$ e pH 6,5 em 25°C foi utilizada no preparo de todas as soluções de trabalho.

O ânodo empregado nos ensaios de OEA foi composto de nióbio revestido com um filme de diamante dopado com boro com concentração de boro de 2500 ppm (Nb/DDB₂₅₀₀), adquirido na NeoCoat AS, com formato de quadrado plano e dimensões 100 x 100 mm. Como cátodo foi empregado um eletrodo de Ti /Ti_{70%}Ru_{30%}O₂, com formato de quadrado plano e dimensões 100 x 100 mm.

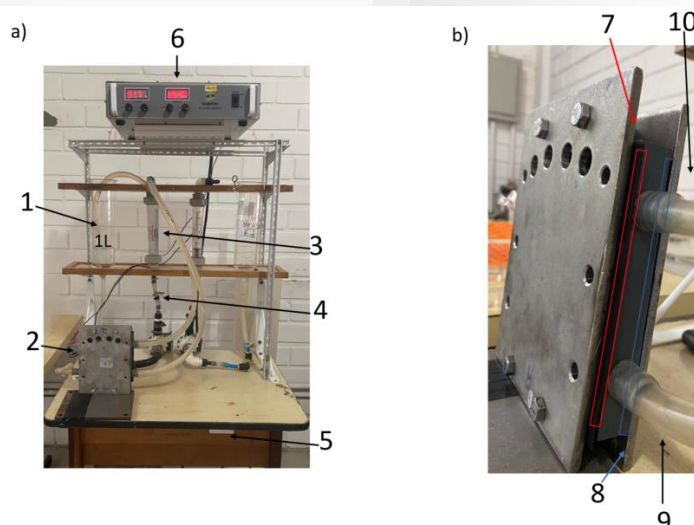
A solução de trabalho foi uma solução multicontaminantes contendo os três CPE dissolvidos (50 mg L⁻¹ de cada CPE foram adicionados à uma única solução). A PRED é pouco solúvel em água, em pH próximo a neutro. O SMX e o ATN por sua vez são solúveis em pH próximo a 7,4 (NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE). Desta forma, primeiramente o pH da água deionizada foi ajustado para valores próximos a 3,0 com o uso de uma solução padrão de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹. Então 100 mg do fármaco PRED foi pesado em balança analítica e ficou em agitação por 24 h. No outro dia então foi adicionado um pouco mais de água deionizada, sem ultrapassar 2 L. Após isso, à solução ainda em agitação, foi adicionado 100 mg do SMX aos poucos e logo após também adicionado o ATN. Após a dissolução dos CPE, a solução multicontaminantes de fármacos, foi então passada para um balão de 2 L e adicionado água até o menisco, atingindo a concentração final de 50 mg L⁻¹ para cada CPE e pH final de aproximadamente 7,0.

Em cada ensaio foi utilizado 1 L da solução multicontaminantes. Antes de ser feito os ensaios de oxidação foram pesados 3 g de Na_2SO_4 , e adicionados em 1 L da solução multicontaminantes, para aumentar a condutividade e permitir que seja alcançada a densidade de corrente desejada.

O reator utilizado nos ensaios de OEA é do tipo filtro-prensa, com dimensões (100 x 100 x 30 mm) resultando em um volume útil de 0,3 L (Figura 1b). A célula foi equipada com o ânodo de Nb/DDB₂₅₀₀ (2500 ppm de boro no diamante) e o cátodo de óxido de titânio rutênio Ti /Ti_{70%}Ru_{30%}O₂. 1 L da solução de trabalho foi colocado em um recipiente, que abastece a célula em fluxo ascendente, em regime de batelada com recirculação, a uma determinada vazão (Figura 1a). Todos os ensaios de OEA foram realizados em modo galvanostático, e foi utilizado para isso uma fonte de corrente da marca *Supplier* que tem uma capacidade de corrente de 0 a 5 A.

Figura 1. a) Sistema OEA: 1-Recipiente para solução de trabalho, 2- Reator, 3- Rotâmetro, 4- Controle de vazão, 5- botão para ligar bomba (bomba atrás da mesa) e 6- Fonte para controle de corrente. b) Reator utilizado nos ensaios OEA: 7- Cátodo, 8-Ânodo, 9- Entrada da solução e 10- Saída da solução/ Recirculação.





A fim de obter as melhores condições experimentais, em termos de degradação e mineralização, as densidades de corrente e a vazão foram variadas. Nesse sentido, todos os ensaios foram realizados em triplicata de modo a minimizar o erro durante a análise experimental, as condições estão na Tabela 1. As densidades de corrente, a concentração do eletrólito de suporte e tempos de coleta de amostras foram escolhidos com base na literatura (BRILLAS, 2021; DA SILVA et al., 2019a; MOREIRA et al., 2017).

Tabela 1. Condições operacionais na OEA.

Variáveis	Valores
Densidade de corrente (mA cm^{-2})	5, 15 e 30
Vazão (L h^{-1})	25, 50 e 100
Tempo de coleta (min)	0, 5, 15, 30, 60, 90, 120 e 150

Durante os diferentes tempos de coleta, foram coletadas alíquotas de 30 mL de solução as quais foram submetidas a diferentes métodos analíticos: carbono orgânico total (COT) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), para averiguar, respectivamente, a mineralização e a degradação.

O COT foi determinado em um analisador *Shimadzu* modelo TOC-LCPH equipado com um amostrador automático. A amostra a ser analisada passa por uma oxidação catalítica a 680°C (catalisada por esferas de alumina revestidas por platina) em atmosfera de oxigênio a um fluxo constante. O método do carbono orgânico não purgável (NPOC, do inglês Non Purgable Organic Carbon) foi aplicado na determinação do COT, e o valor final representa a média de três medidas, com erro inferior a 2%. Todos os procedimentos foram executados de acordo com o manual do fabricante.

A determinação da concentração de ATN, PRED e SMX foi realizada por meio de equipamento (HPLC). *Shimadzu LC20A*, utilizando um detector UV-VIS de arranjo de diodos (Diode Array Detector, DAD) SPD-20AV e amostrador automático SIL-20^a, com uma coluna Shim-pack XR-ODS C18 (3,0 mmID $\times$ 50 mm, Shimadzu). Como fase móvel A foi utilizado tampão fosfato 0,025 M (pH 2,5; 2,5 g de $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Merck P.A; 0,65 mL de H_3PO_4 Synth P.A. 85%) e como fase móvel B foi utilizada acetonitrila (Merck grau HPLC). As análises foram realizadas no modo isocrático (55% fase móvel A e 45% fase móvel B) com vazão de 1 mL min^{-1} , volume de injeção 20 μL , detecção no DAD em $\lambda = 227, 246 \text{ e } 269 \text{ nm}$, temperatura de 20°C e tempo de retenção



de 3,085 min, 4,683 min e 5,129 min. As concentrações de ATN, PRED e SMX foram determinadas por meio da curva de calibração com padrões (Sigma-Aldrich $\geq 98\%$) de 1 – 50 mg/L da solução multicontaminantes.

As análises de decaimento, bem como os gráficos, foram todos plotados no programa ORIGIN 8.0. A regressão linear e exponencial dos dados foi feita pelo referido programa com ajuste regressivo mínimo $R^2 \geq 0,80$; sendo k_1 (cinética de 1ª ordem) e k_2 (cinética de 2ª ordem) calculados. As equações geradas pelos gráficos com os ajustes foram:

$$\ln[C_t] = \ln[C_0] - k_1 t \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{1}{C_t} = k_2 + \frac{1}{C_0} \dots\dots\dots (2)$$

Onde: C_t é a concentração obtida no tempo t , C_0 é a concentração inicial, k_1 e k_2 as constantes cinéticas de degradação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, serão apresentados os resultados referentes à degradação e mineralização dos três CPE (ATN, PRED e SMX) sob diferentes densidades de corrente (5, 15, 30 mA cm⁻²) e vazões da solução (25, 50, 100 L h⁻¹), ao longo do tempo (0, 5, 15, 30, 60, 90, 120 e 150 min).

3.1. Influência da densidade de corrente na degradação

A degradação dos CPE contidos na solução dos multicontaminantes foi acompanhada pelo decréscimo de suas concentrações iniciais ao longo de todo o processo.

A Figura 3 ilustra o decréscimo da concentração dos fármacos no decorrer do tempo, empregando diferentes j (a) 5, (b) 15 e (c) 30 mA cm⁻², com uma vazão de 25 L h⁻¹.

Para o ATN (Fig. 3), observa-se um decréscimo linear para j de 5 e 15 mA cm⁻², enquanto para 30 mA cm⁻², o decréscimo assume uma tendência exponencial. Sob j de 5, 15 e 30 mA cm⁻², foram alcançadas remoções de 25,6; 51,0 e 47,9%, respectivamente.

É importante citar que a oxidação dos compostos pode estar ocorrendo por diferentes mecanismos. Quando Na₂SO₄ é utilizado como eletrólito suporte, algumas espécies ativas de sulfato (por exemplo, radical sulfato e íon persulfato: SO₄^{•-} e S₂O₈²⁻, respectivamente), também podem ser geradas, o que contribui para uma melhor degradação.

Dessa forma, em baixas correntes (5 e 15 mA cm⁻²) a oxidação pode estar ocorrendo preferencialmente por oxidação direta com HO[•] na superfície do ânodo e não por S₂O₈²⁻ e SO₄⁻. Em uma corrente mais alta (30 mA cm⁻²) há maior geração de radicais e oxidantes. Portanto, a oxidação pode ser mediada por S₂O₈²⁻ e SO₄⁻, que têm uma vida útil maior em relação ao HO[•] e, podem atuar em solução, diminuindo a limitação pela transferência de massa e aumentando o decaimento dos CPE (DA SILVA et al., 2019b).

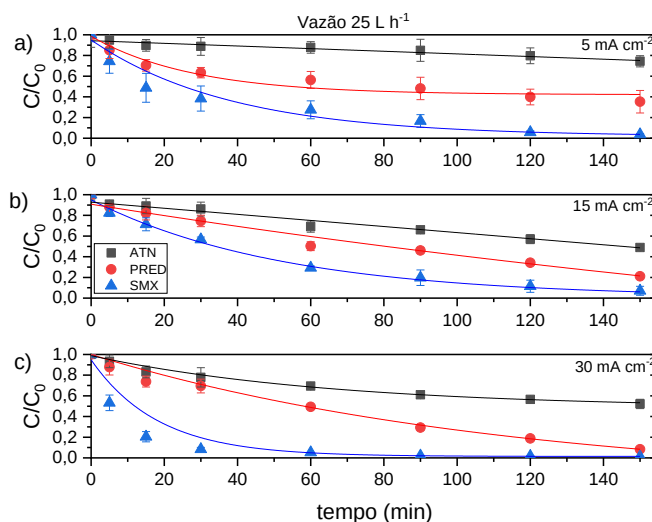
No caso da PRED (Fig. 3), por outro lado, foi identificado um ajuste exponencial em todas as j . As remoções sob 5, 15 e 30 mA cm⁻² foram de 64,7; 79,0 e 91,6%, respectivamente. O aumento da j aplicada em OEA é capaz de melhorar a taxa de oxidação em função da maior geração de HO[•] e outros agentes oxidantes como espécies ativas de sulfato.

Quanto ao SMX (Fig. 3), observou-se também um ajuste exponencial em todas as j . A degradação do SMX foi significativa em todas as situações, alcançando remoções de 96,4; 93,0 e 98,8%



para j de 5, 15 e 30 mA cm⁻², respectivamente. Além disso, parece que o incremento na j não influencia tanto nas reações de degradação do SMX, o que permite a sua degradação preferencial, fato que será discutido posteriormente no trabalho.

Figura 3. Influência da j de (a) 5 mA cm⁻², (b) 15 mA cm⁻² e (c) 30 mA cm⁻², com vazão 25 L h⁻¹ na degradação de ATN, PRED e SMX.



3.2. Ação da vazão no processo de degradação

Uma das variáveis experimentais que teve um efeito direto nos resultados foi a vazão. A análise dessa variável torna-se essencial para compreender e interpretar de maneira mais precisa o desempenho e as conclusões do experimento.

Desse modo, a Figura 4 apresenta a evolução da degradação dos multicontaminantes no decorrer do tempo, variando as j (a) 5, (b) 15 e (c) 30 mA cm⁻², porém, com uma vazão de 50 L h⁻¹.

No caso do ATN (Fig. 4), um comportamento linear foi observado nas j de 5 e 15 mA cm⁻², enquanto para 30 mA cm⁻² foi identificado um ajuste exponencial. A mudança na vazão para 50 L h⁻¹ não teve uma influência significativa, pois a degradação (24%) não aumentou na j de 5 mA cm⁻² (em comparação com a vazão anterior). No entanto ao aumentar para 15 mA cm⁻² a degradação foi de 61,0%, e com incremento novamente para 30 mA cm⁻² a remoção foi praticamente a mesma (60%), isto significa que há uma baixa reatividade do ATN, mesmo com aumento da corrente e vazão, e também uma limitação do transporte de massa destas espécies para superfície do eletrodo.

Para a PRED (Fig. 4), a uma vazão de 50 L h⁻¹, observou-se um ajuste linear para j de 5 e 15 mA cm⁻², respectivamente, e um ajuste exponencial para 30 mA cm⁻². A taxa de eliminação da PRED foi melhorada devido ao incremento da vazão para 50 L h⁻¹, atingindo remoções de 34,0; 80,0 e 94,3% para 5, 15 e 30 mA cm⁻², respectivamente. Esse comportamento pode ser explicado, porque, nessas condições, o reator pode estar operando acima da densidade de corrente limite (j_{lim}) e o processo pode estar sendo limitado pelo transporte de massa. A j_{lim} é o valor máximo de j que pode ser aplicado em um processo eletroquímico sem que ocorram limitações de transporte de massa. Uma maior vazão, promove uma melhor uniformidade da concentração do poluente na camada mais próxima à superfície

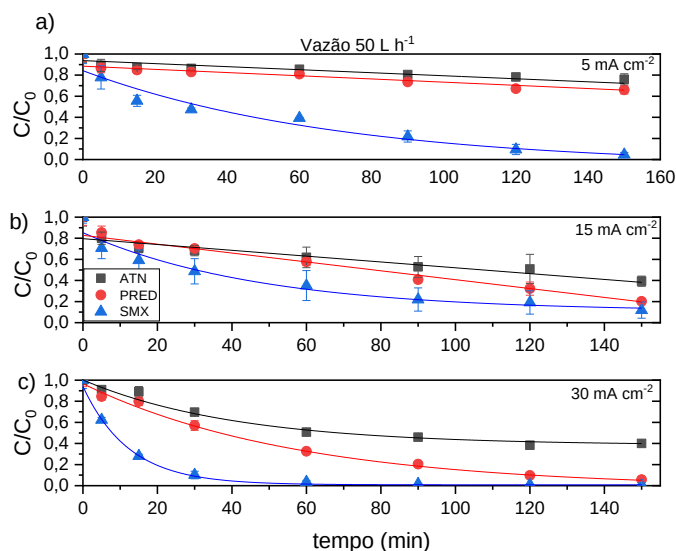


do eletrodo, e como resultado melhores eficiências de processo são atingidas (KAPALKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2008).

Para o SMX (Fig.4), a uma vazão de 50 L h^{-1} , foi novamente observado um ajuste exponencial em todas as j . A j de 30 mA cm^{-2} foi mais eficaz na remoção do SMX. Ao aumentar a j de 5 para 15 mA cm^{-2} , e depois para 30 mA cm^{-2} , a degradação foi de 95,5; 89,0 e 99,2%, respectivamente. Isto sugere que a degradação de SMX é mais rápida na maior corrente (30 mA cm^{-2}) operando acima da j_{lim} .

Portanto, ao comparar os dados das Figuras 3 e 4, percebe-se que, uma modificação para 50 L h^{-1} inicialmente não demonstrou um impacto significativo, no desempenho do ATN. Todavia, a degradação foi mais acentuada na j de 15 mA cm^{-2} , otimizando em 10%. Em relação à PRED houve uma piora na degradação na j 5 mA cm^{-2} , e nas j 15 e 30 mA cm^{-2} foi praticamente a mesma. Quanto ao composto SMX, o aumento da vazão não causou diferença na j mais elevada, pois o reator pode estar operando acima da j_{lim} .

Figura 4. Influência da j de (a) 5 mA cm^{-2} , (b) 15 mA cm^{-2} e (c) 30 mA cm^{-2} , e vazão 50 L h^{-1} na degradação de ATN, PRED e SMX.



A Figura 5 apresenta a evolução da degradação dos multicontaminantes durante o tempo, variando as j (a) 5 mA cm^{-2} , (b) 15 mA cm^{-2} e (c) 30 mA cm^{-2} , com um novo aumento na vazão de 50 para 100 L h^{-1} .

No ATN (Fig.5), observa-se um decréscimo linear na concentração quando j foi de 5 e 15 mA cm^{-2} , enquanto para 30 mA cm^{-2} , o decréscimo assume uma tendência exponencial. Sob j de 5, 15 e 30 mA cm^{-2} , foram alcançadas remoções de 43,0; 59,0 e 57,0%, respectivamente.

A PRED (Fig. 5), a uma j de 5 e 15 mA cm^{-2} , apresentou um decréscimo linear na concentração, enquanto que para 30 mA cm^{-2} , o decréscimo assumiu uma tendência exponencial. Sob 5, 15 e 30 mA cm^{-2} , foram alcançadas remoções de 55,0; 76,0 e 100,0%, respectivamente.

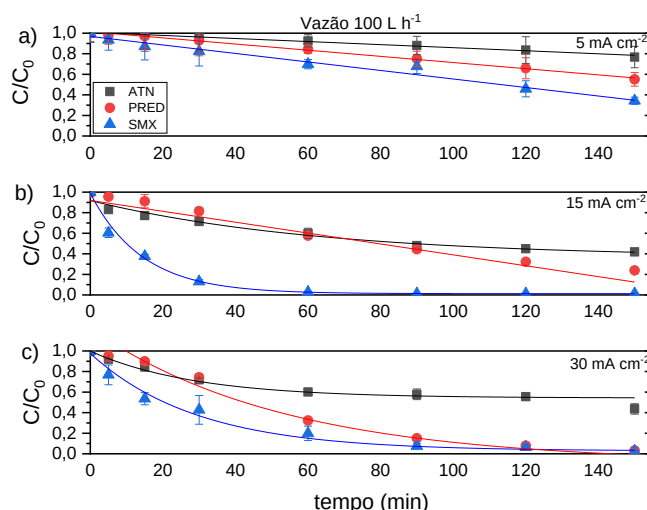
Quanto ao SMX (Fig.5), foi observada uma tendência exponencial de decaimento da concentração, em todas as j , sendo o CPE que se degrada mais rapidamente. O SMX apresentou 67% de remoção em 5 mA cm^{-2} e atingiu 100% de degradação em 15 e 30 mA cm^{-2} .



Conforme evidenciado nas Figuras 4 e 5, o aumento na vazão teve um efeito notável sobre a degradação do ATN, especialmente na j de 5 mA cm^{-2} , assim houve uma otimização significativa de desempenho, vazão de 50 L h^{-1} (24%) e 100 L h^{-1} (43%), atingindo um aumento de 19%, visto que houve um aumento no transporte de massa. Além disso, no composto PRED houve degradação completa com o aumento da vazão, atingindo 100% a uma j de 30 mA cm^{-2} , enquanto para o composto SMX, esse resultado foi alcançado a 15 mA cm^{-2} .

Uma vazão mais elevada favorece a circulação e a liberação dos oxidantes absorvidos nas superfícies do ânodo e do cátodo, permitindo que eles reajam com as espécies de CPE em solução. Além das reações as espécies ativas de sulfato, o processo é facilitado quando um fluxo mais turbulento direciona os CPE ao encontro dos oxidantes gerados na superfície do eletrodo DDB, onde reagem, especialmente com $\text{HO}^\bullet$ (AQUINO et al., 2017; ZHENG et al., 2023).

Figura 5. Influência da j , (a) 5 mA cm^{-2} , (b) 15 mA cm^{-2} e (c) 30 mA cm^{-2} , e vazão 100 L h^{-1} na degradação de ATN, PRED e SMX.



3.3. Influência das características moleculares e eletrólito suporte

O pH da solução final utilizado foi próximo ao pH 7,0, medido no início do ensaio, pois após ser adicionado água a solução ficou neutra. De modo geral, a influência da condição de pH empregada está atribuída principalmente ao valor de pK_a dos contaminantes.

Sendo assim, o valor de pK_a para ATN é 9,4. Isso significa que em pH 7, ele existe como cátion com carga única, devido a protonação do grupo funcional amina (MARTÍNEZ et al., 2000).

Desse modo, o ATN é uma molécula catiônica, ou seja, possui uma carga positiva em pH neutro. Por isso, devido à sua carga catiônica, o ATN tende a ser repelido pelo ânodo, carregado positivamente, dificultando sua oxidação na superfície do eletrodo devido à repulsão eletrostática entre o ATN catiônico e o ânodo. Por outro lado, o aumento na vazão pode fazer com que a repulsão eletrostática seja mitigada pelo fluxo turbulento.

A PRED é uma molécula neutra em pH próximo a 7,0; e um ácido fraco (pK_a : 12,58) (ILYAS; MASIH; VAN HULLEBUSCH, 2021; TOEHWÉ; PRADO; ROCHA, 2017; ZANETTE et al., 2018).



Em síntese, a PRED não apresenta preferência por cargas opostas, tornando-a menos influenciada pelas condições de pH em relação à atração ou repulsão. Logo, devido a PRED não ser carregada, tende a não ser repelida pelo ânodo, facilitando sua oxidação. Entretanto, o aumento da vazão pode fazer com que a PRED se concentre na camada mais próxima à superfície do eletrodo e assim atinja uma melhor degradação.

Por outro lado, em valores de pH inferiores a 1,8 ou superiores a 5,6, o SMX existe principalmente na sua forma ionizada, sendo catiônica em pH mais baixo e aniônica em pH mais elevado (ALI et al., 2023; MURILLO-SIERRA et al., 2018).

A literatura reportam que a taxa de degradação para o SMX tende a ser mais eficiente em pH neutro, devido a sua forma aniônica nesta faixa de pH, pois assim é eficaz o transporte do SMX para o ânodo, onde ocorrem as reações de oxidação (ALI et al., 2023; HAI et al., 2020; LIU et al., 2023).

Apesar do pH ser uma condição experimental relevante, o eletrólito suporte escolhido também colabora juntamente com a estrutura química para uma melhoria na degradação da solução de multicontaminantes. Como Na_2SO_4 foi adicionada à solução para atuar como eletrólito suporte, algumas espécies ativas de sulfato também podem ser geradas.

As referidas espécies ativas influenciam na degradação, especialmente devido aos mecanismos de interação com os CPE em estudo. Os $\text{SO}_4^{\bullet-}$ tendem a reagir mais por meio de abstrações de elétrons, fato que atacaria preferencialmente as moléculas de SMX, visto que elas apresentam maior densidade eletrônica devido às duplas ligações entre o enxofre e o oxigênio (WEI et al., 2022). Além do mais, os $\text{SO}_4^{\bullet-}$ apresentam um tempo de meia vida maior em relação aos $\text{HO}^{\bullet}$, característica que facilitaria ainda mais a atuação daqueles em relação a estes (GHANBARI; MORADI, 2017; HOW et al., 2023).

Outras espécies ativas de sulfato, como o íon $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, podem atuar no seio da solução, pois são precursores do $\text{SO}_4^{\bullet-}$, e podem ser ativados pelo calor, peróxido de hidrogênio e por metais. As reações químicas por meio de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ são complexas, podendo ocorrer a partir da transferência direta de elétrons ou por radicais livres. A transferência de elétrons costuma ser lenta e seletiva no $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, enquanto que nos radicais livres por exemplo ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{HO}^{\bullet}$), quando ativados, geram uma reatividade rápida não específica que permite a degradação de contaminantes orgânicos. Portanto, o persulfato pode promover um tempo de contato mais favorável na interação com o contaminante (DUAN et al., 2022).

3.4. Decaimento cinético de CPE da solução multicontaminantes

Com base nas informações anteriores, é evidente que, a partir da solução multicontaminante, o CPE que mais se degrada é o SMX, seguido da PRED e, por fim, o ATN, o que foi comprovado pelas constantes cinéticas obtidas para cada CPE.

Na vazão de 25 L h^{-1} , um k_1 de 0,0022; 0,0067 e $0,0206 \text{ min}^{-1}$ foi determinado na j de 5 mA cm^{-2} , respectivamente, para ATN, PRED e SMX, indicando uma cinética de primeira ordem. Isso significa que, quanto maior o k_1 , mais rápida é a reação de degradação. Nesta mesma vazão de 25 L h^{-1} e j de 15 mA cm^{-2} , os valores foram: 0,004; 0,0094 e $0,0174 \text{ min}^{-1}$, respectivamente para ATN, PRED e SMX. Para j de 30 mA cm^{-2} os valores foram: 0,052; $0,0161 \text{ min}^{-1}$ e um k_2 para o SMX de 0,5504. Assim os valores de k_1 para ATN e PRED sugerem uma degradação lenta, mas constante. Já para o SMX, nessa condição, reações de segunda ordem mais rápidas, especialmente em concentrações mais altas. No entanto ao diminuir a concentração dos contaminantes, a reação de primeira ordem (associada a k_1) pode se tornar dominante. Logo, com base nas constantes, R^2 e taxa de degradação, nesta vazão de 25 L h^{-1} , a melhor j para o ATN foi de 15 mA cm^{-2} , PRED 30 mA cm^{-2} e SMX 30 mA cm^{-2} .



Em termos de melhor remoção da concentração dos multicontaminantes, constantes cinéticas e R^2 , na vazão de 50 L h⁻¹, um k_1 de 0,0066 min⁻¹ para j de 30 mA cm⁻² foi encontrado, indicando uma cinética de primeira ordem para o ATN (60%). Para a PRED, um k_1 de 0,019 min⁻¹ foi alcançado para j 30 mA cm⁻², na melhor condição (94,3%), o que sugere uma velocidade superior em relação a vazão de 25 L h⁻¹. Já o SMX (99,2%), um k_1 de 0,0319 min⁻¹ na j de 30 mA cm⁻², corrobora com a alta velocidade de degradação deste contaminante em condições de vazão mais elevada. Logo, nesta vazão de 50 L h⁻¹, a melhor j para o ATN foi de 30 mA cm⁻², PRED 30 mA cm⁻² e SMX 30 mA cm⁻² em termos de velocidade e degradação final.

Por fim, na vazão de 100 L h⁻¹, um k_1 de 0,0062 min⁻¹ foi encontrado na j de 15 mA cm⁻², indicando uma cinética de primeira ordem para o ATN em sua melhor degradação (59%). Para a PRED, um k_1 de 0,0236 min⁻¹ de primeira ordem na j de 30 mA cm⁻² foi alcançado na melhor condição de degradação (100,0%). Para o SMX (100,0%), um k_1 de 0,0243 min⁻¹ na j de 30 mA cm⁻², destacando-se como CPE mais suscetível à degradação em todas as condições de vazão avaliada, devido à alta velocidade de suas constantes cinéticas. Assim, com base nas constantes, R^2 e taxa de degradação, nesta vazão de 100 L h⁻¹, a melhor j para o ATN foi de 15 mA cm⁻², PRED 30 mA cm⁻² e SMX 30 mA cm⁻².

Portanto, essas constantes cinéticas refletem a taxa de reação de degradação de cada CPE em condições específicas, fornecendo uma visão mais detalhada da eficiência do processo para a remoção de multicontaminantes. O SMX, com suas constantes mais elevadas, mostra uma maior taxa de degradação em comparação com o ATN e a PRED, corroborando a tendência observada nos resultados experimentais anteriores.

3.5. Comportamento da mineralização

A avaliação da mineralização dos multicontaminantes pode ser conduzida através da análise da remoção do COT, um parâmetro essencial em estudos de água e efluentes. A redução do COT representa a mineralização dos CPE, indicando a fração que foi oxidada a CO₂, água e íons inorgânicos. No entanto, ocasionalmente, os POA podem alcançar a mineralização completa.

Os valores de COT presentes na Figura 6a evidenciam que, o aumento da j , resulta em um maior decréscimo de COT. A remoção de COT foi mais intensa nos primeiros 60 min, na j de 5 mA cm⁻², tendendo a estabilizar no decorrer do tempo, porém, ao final de 150 min a mineralização alcançada foi de 33,0%. Já para a j de 15 e 30 mA cm⁻² (Fig. 6a), a conversão dos CPE em CO₂, água e íons inorgânicos, apresenta um maior decaimento nos 150 min totais de tratamento, entretanto no processo obteve-se um percentual de mineralização de 49,3% e 62,0%, respectivamente para 15 e 30 mA cm⁻².

Embora a eficiência de remoção de COT tenha aumentado ao longo do tempo, foi menor do que a degradação observada para o SMX e PRED. Essa constatação sugere que a maior parte dos CPE foi degradada em diferentes subprodutos e, apenas uma parte dos CPE foi convertido em CO₂, água e íons inorgânicos (NAWAZ et al., 2023).

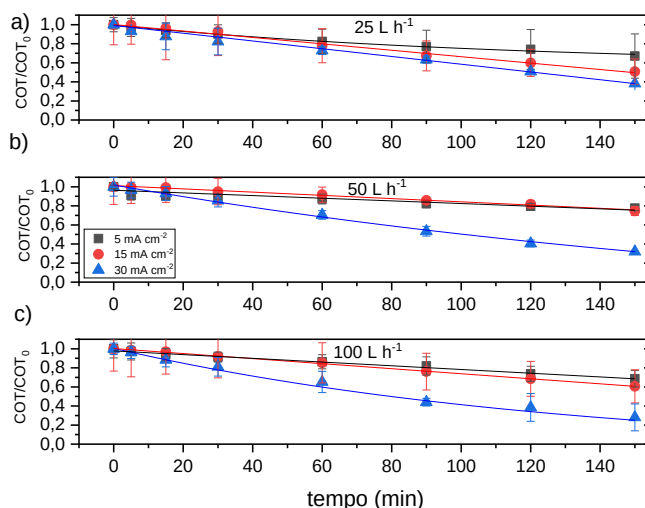
Os valores de COT para a vazão de 50 L h⁻¹ (Fig. 6b) foram de 25,0; 26,0 e 68,0%, respectivamente, para j de 5, 15 e 30 mA cm⁻². A mineralização na j 5 e 15 mA cm⁻² foi mais acentuada nos primeiros 90 min, e em comparação com a vazão anterior foi mais lenta. Pode-se observar que o aumento de j para 15 mA cm⁻², causou pouca diferença, pois nesses casos a limitação do processo está ocorrendo devido ao transporte dos CPE e não mais pela j . Já para a j 30 mA cm⁻² no decorrer de 150 min observou-se uma mineralização mais rápida. O aumento da vazão de 25 para 50 L h⁻¹, causou uma mineralização superior apenas na maior j . Vale ainda salientar que a mineralização dos



intermediários (provavelmente refratários) gerados durante a reação, com o aumento da vazão, não é favorecida, o que justificaria a remoção de COT não superior à 50% no início.

Por fim, a mineralização alcançada dos CPE com aumento da vazão para 100 L h⁻¹ (Fig. 6c) foi de 32,0; 40,0 e 71,0%, respectivamente, nas correntes de 5, 15 e 30 mA cm⁻². A conversão dos CPE para água, CO₂ e íons inorgânicos foi mais acentuada até o tempo de 90 min, para *j* de 5 e 15 mA cm⁻², respectivamente. Na *j* de 30 mA cm⁻² observa-se que o COT decresce rapidamente ao longo do tempo de 150 min. Além disso, houve uma melhora significativa no percentual de mineralização. A remoção de COT se apresentou de forma exponencial, na vazão e *j* mais elevada, indicando que a mineralização desses compostos está ocorrendo de maneira eficiente e rápida devido à maior disponibilidade de agentes oxidantes.

Figura 6. Valores de remoção de COT (*j*), (a) Vazão 25 L h⁻¹, (b) Vazão 50 L h⁻¹ e (c) Vazão 100 L h⁻¹.



4. CONCLUSÕES

Os melhores resultados, em termos de degradação e mineralização, foram alcançados em 150 min, 100 L h⁻¹ e 30 mA cm⁻², no qual ATN foi degradado 57,0%, PRED 100,0%, SMX 100,0% e obtido uma remoção de COT de 71,0%.

Os resultados destacam a influência do pH na degradação dos multicontaminantes devido ao tipo molecular específico. O SMX é atraído para o ânodo, devido à sua forma aniônica em pH neutro. Já a PRED, sendo neutra, é menos influenciada pela carga do ânodo, enquanto o ATN, devido à sua carga catiônica, enfrenta uma repulsão do ânodo, o que torna sua oxidação menos eficaz e afetada pelo aumento na vazão.

Com eletrodo de DDB a oxidação dos CPE pode ocorrer por via direta e/ou indireta pelos radicais HO•, SO₄•⁻ e íon S₂O₈•⁻, já que o eletrólito suporte utilizado (Na₂SO₄) gera espécies reativas (SO₄•⁻, S₂O₈•⁻), as quais podem melhorar a degradação do SMX principalmente, por atacarem moléculas com maior densidade eletrônica, além de possuir um tempo de meia vida maior em relação ao HO•.



As condições experimentais avaliadas apresentaram bom coeficiente de correlação (R^2) próximos a 0,99 para regressão da degradação e constantes cinéticas em relação ao tempo de tratamento, permitindo concluir que as reações de degradação em certas condições são de primeira ordem (regressão linear), e apenas uma condição de segunda ordem (regressão exponencial), no caso do SMX.

Por fim, na vazão de 25 L h^{-1} , foram obtidas remoções de COT que atingiram quase metade (49,3%) de conversão em água, CO_2 e íons inorgânicos na j 15 mA cm^{-2} . Na j mais elevada (30 mA cm^{-2}), atingiu-se 62,0%. Já para a vazão de 50 L h^{-1} foi obtida uma mineralização maior que 50,0% somente na j de 30 mA cm^{-2} (68,0%). Com o incremento da vazão para 100 L h^{-1} ocorreu também uma mineralização maior que 50,0% apenas na j mais elevada (68,0%). Em síntese o acréscimo da vazão causou aumento do transporte de massa e, por conseguinte, maior degradação, porém mais intermediários foram formados, dificultando a conversão dos subprodutos a água, CO_2 e íons inorgânicos na OEA.

5. AUTORIZAÇÕES/RECONHECIMENTO

Os autores ao enviarem seus trabalhos cedem os direitos autorais à Organização do Simpósio para a publicação. A responsabilidade pelo uso de material de terceiros é exclusiva do autor do trabalho.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido da CAPES, CNPq, FAPERGS e FINEP para o desenvolvimento deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS E CITAÇÕES

ALI, I. et al. Anodic oxidation of sulfamethoxazole paired to cathodic hydrogen peroxide production. **Chemosphere**, v. 319, 1 abr. 2023.

AMINA et al. In-situ oxidative degradation of sulfamethoxazole by calcium peroxide/persulfate dual oxidant system in water and soil. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 164, p. 696–705, 1 ago. 2022.

APARECIDA VAZ DE ARAUJO, C. et al. **Uso de Biomassa Fúngica para Remoção de Fármacos**. V Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia. **Anais...**Londrina: Centro de Ciências Exatas - Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, 5 ago. 2015. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/biochemistryproceedings/vsimbbtec/22083.pdf>>. Acesso em: 26 out. 2023

AQUINO, J. M. et al. Treatment of actual effluents produced in the manufacturing of atrazine by a photo-electrolytic process. **Chemosphere**, v. 172, p. 185–192, 2017.

BATISTA, E. C. et al. Degradação Eletroquímica Da Vinhaça Usando Eletrodo De Diamante Dopado Com Boro. **Quim. Nova**, v. 34, n. 9, 14 jun. 2011.

BRILLAS, E. Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. A review on its application to wastewater treatment and soil remediation. **Journal of Cleaner Production**, v. 290, p. 125841, 2021.

CAROLINA ESPINOZA, L. et al. Influence of the chemical nature of Boron-Doped diamond anodes on wastewater treatments. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 25, n. 6, 1 dez. 2021.



DA SILVA, S. W. et al. Using p-Si/BDD anode for the electrochemical oxidation of norfloxacin. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 832, n. August 2018, p. 112–120, 2019a.

DA SILVA, S. W. et al. Electrochemical advanced oxidation of Atenolol at Nb/BDD thin film anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 844, p. 27–33, 1 jul. 2019b.

DE AQUINO, S. F. et al. Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in Brazilian water and the risks they may represent to human health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 22, 1 nov. 2021.

DUAN, X. et al. **Comparison of sulfate radical with other reactive species. Current Opinion in Chemical Engineering** Elsevier Ltd, , 1 dez. 2022.

ESPLUGAS, S. et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 631–642, 19 nov. 2007.

FONTENELE, E. G. P. et al. Contaminantes ambientais e os interferentes endócrinos. **Arq Bras Endocrinol Metab**, v. 54, n. 1, 22 nov. 2010.

GHANBARI, F.; MORADI, M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 41–62, 15 fev. 2017.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004.

HAI, H. et al. Electrochemical oxidation of sulfamethoxazole in BDD anode system: Degradation kinetics, mechanisms and toxicity evaluation. **Science of the Total Environment**, v. 738, 10 out. 2020.

HOW, Z. T. et al. Ozone-activated peroxymonosulfate (O₃/PMS) process for the removal of model naphthenic acids compounds: Kinetics, reactivity, and contribution of oxidative species. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, 1 jun. 2023.

ILYAS, H.; MASIH, I.; VAN HULLEBUSCH, E. D. Prediction of the removal efficiency of emerging organic contaminants in constructed wetlands based on their physicochemical properties. **Journal of Environmental Management**, v. 294, 15 set. 2021.

IVANTSOVA, E. et al. Lipidomic, metabolomic, and behavior responses of zebrafish (Danio rerio) exposed to environmental levels of the beta blocker atenolol. **Science of the Total Environment**, v. 866, 25 mar. 2023.

JANET GIL, M. et al. Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments. **Revista Producción + Limpia**, v. 7, n. 2, p. 52–73, 21 nov. 2012.

KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 1, p. 7–16, 2008.

LIMA, D. R. S. et al. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas Brasileiras: Ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1043–1054, 2017.

LIU, G. et al. Efficient electrochemical decomposition of sulfamethoxazole using a novel free-standing TiN anode. **Sustainable Horizons**, v. 7, p. 100059, set. 2023.

LIU, S. et al. Trace analysis of 28 steroids in surface water, wastewater and sludge samples by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 10, p. 1367–1378, 2011.



LUU, T. LE. Post treatment of ICEAS-biologically landfill leachate using electrochemical oxidation with Ti/BDD and Ti/RuO₂ anodes. **Environmental Technology and Innovation**, v. 20, 1 nov. 2020.

MARTÍNEZ, V. et al. Determination of the pK_a values of b-blockers by automated potentiometric titrations. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 23, p. 459–468, 2000.

MOREIRA, F. C. et al. Incorporation of electrochemical advanced oxidation processes in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate. **Water Research**, v. 81, p. 375–387, 5 set. 2015.

MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017.

MURILLO-SIERRA, J. C. et al. Advanced oxidation of real sulfamethoxazole + trimethoprim formulations using different anodes and electrolytes. **Chemosphere**, v. 192, p. 225–233, 1 fev. 2018.

NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. **Prednisone** _ C₂₁H₂₆O₅ _ CID 5865 - **PubChem**. Disponível em:

<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5865#section=LogP>>. Acesso em: 1 nov. 2023.

NAWAZ, M. I. et al. Efficient degradation and mineralization of aniline in aqueous solution by new dielectric barrier discharge non-thermal plasma. **Environmental Research**, v. 237, 15 nov. 2023.

PEÑA-ÁLVAREZ, A.; CASTILLO-ALANÍS, A. Identificación y Cuantificación de Contaminantes Emergentes en Aguas Residuales por Microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM). **Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas**, v. 18, n. 1, p. 29–42, 6 maio 2015.

SIRÉS, I. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.

SU, C. et al. Endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment of China: Which chemicals are the prioritized ones? **Science of the Total Environment**, v. 720, 10 jun. 2020.

TOEHWÉ, L. H.; PRADO, L. D.; ROCHA, H. V. A. Prednisone raw material characterization and formulation development. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 53, n. 4, 2017.

WANG, H. et al. Ecotoxicological effects, environmental fate and risks of pharmaceutical and personal care products in the water environment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 788, 20 set. 2021.

WEI, K. H. et al. Recent progress on in-situ chemical oxidation for the remediation of petroleum contaminated soil and groundwater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 432, 15 jun. 2022.

YI, M. et al. β-blockers in the environment: Distribution, transformation, and ecotoxicity. **Environmental Pollution**, v. 266, 1 nov. 2020.

ZANETTE, J. C. et al. A study on the removal of prednisone from aqueous solutions by adsorption onto a vegetal activated carbon. **Water Science and Technology**, v. 78, n. 11, p. 2328–2337, 28 dez. 2018.

ZHENG, Z. et al. Photo-electrochemical oxidation flow system for stormwater herbicides removal: Operational conditions and energy consumption analysis. **Science of the Total Environment**, v. 898, 10 nov. 2023.

