



Universidade de São Paulo

Instituto de Química de São Carlos

Departamento de Físico-química

Laboratório de Eletroquímica Interfacial e Ambiental

Degradação de Clindamicina por processos combinados de adsorção em carvão ativo seguido de eletrooxidação em meio não aquoso

Bolsista: Júlia Faria Silva

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos-SP
Dezembro, 2023

Júlia Faria Silva

Degradação de Clindamicina por processos combinados de adsorção em carvão ativo
seguido de eletrooxidação em meio não aquoso

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo para obtenção do título de bacharel em
química.

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos – SP

Dezembro de 2023

Resumo

A preservação e manutenção da qualidade dos recursos hídricos representam a questão central para o desenvolvimento humano. Com os avanços tecnológicos alcançados, foi possível detectar a presença de novos poluentes na água em baixíssimas concentrações, denominados poluentes emergentes, o que resulta na necessidade de adequação dos tratamentos usualmente utilizados para água e efluentes. O presente projeto tem como objetivo avaliar a eficiência da combinação de dois processos, adsorção/dessorção e degradação eletroquímica, para o tratamento de sistemas aquosos contaminados. Durante o desenvolvimento deste projeto, foi investigado a remoção de clindamicina por meio da técnica de oxidação eletroquímica utilizando ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), tanto em solução aquosa quanto em meio de metanol. O tipo de eletrólito, concentração do mesmo, pH, concentração do poluente e densidade de corrente, foram sujeitos a variações e suas eficácia foram avaliadas. Este processo demonstrou eficiência na remoção do contaminante, superando 90% de eficácia em apenas 1 hora, tanto em ambiente aquoso como orgânico. Adicionalmente, foi realizado um estudo sobre a formação de radicais no meio orgânico por meio de espectroscopia paramagnética eletrônica. Por fim, a isoterma de adsorção do carvão ativo foi avaliada, mostrando uma alta capacidade de adsorção do contaminante.

Sumário

1 Introdução Teórica e Justificativa	5
1.1 Água e Poluentes Emergentes	5
1.2 Tratamento de Água	6
<i>1.3.1 Mecanismo de Oxidação</i>	<i>8</i>
<i>Oxidação direta.....</i>	<i>8</i>
<i>Oxidação Indireta</i>	<i>8</i>
<i>1.3.2 Influência do Solvente</i>	<i>9</i>
<i>1.3.3 Influência do Eletrodo.....</i>	<i>9</i>
<i>1.3.4 Influência da Concentração do Contaminante</i>	<i>10</i>
1.1 O papel do Carvão Ativo	11
1.2 Isotermas de Adsorção.....	13
Isoterma de Langmuir	13
Isoterma de Freundlich.....	14
1.8 Clindamicina.....	14
2 Objetivos	15
3 Materiais e Métodos	16
3.1 Reagentes e soluções.....	16
3.2 Testes de Adsorção.....	16
3.3 Oxidação Eletroquímica	16
3.4 Técnicas Analíticas.....	18
<i>3.4.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)</i>	<i>18</i>
<i>3.4.2 Voltametria Cíclica</i>	<i>19</i>
<i>3.4.3 Análises por EPR</i>	<i>19</i>
4 Resultados e Discussão.....	19
4.1. Isotermas de Adsorção.....	19
4.2 Voltametria	21
4.3. Eletrooxidação da clindamicina em meio aquoso.....	22
<i>4.3.1. Estudo da influência da densidade de corrente.</i>	<i>22</i>
<i>4.3.2. Estudo da variação do eletrólito suporte</i>	<i>24</i>
<i>4.3.3. Estudo da variação da concentração de poluente</i>	<i>26</i>
<i>4.3.4. Estudo da variação do pH.....</i>	<i>27</i>
4.3. Eletro-oxidação da clindamicina em meio de metanol.....	28
4.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica	29
Conclusões.....	32
Referências.....	32

1 Introdução Teórica e Justificativa

1.1 Água e Poluentes Emergentes

A preservação dos recursos hídricos é uma questão central para a promoção do desenvolvimento sustentável. A disponibilização de água segura e de qualidade é um direito garantido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) e um desafio por se tratar de um material finito. A OMS estima que a produção de águas residuais anual é de cerca de 1500 km³, volume seis vezes maior que o volume de água que existe em todos os rios do planeta (ONU WWAP, 2003). Alcançar o uso sustentável dos recursos hídricos depende de uma série de fatores, como a gestão eficiente e responsável deste recurso e o uso cada vez mais eficiente das tecnologias de tratamento das águas residuais (ULIZZI, 2018). O primeiro desafio que surge diante da necessidade de tratar águas residuais é definir qual tratamento adotar. Essa escolha deve levar em conta fatores tais como: características do contaminante, fonte dos poluentes, sua carga e as propriedades finais da água tratada, entre outros.

Avaliando a qualidade da água nos últimos 20 anos, muitos trabalhos reportaram a presença de compostos denominados “poluentes emergentes” (PHAM, 1997; ROSAL, RODRÍGUEZ, *et al.*, 2010; VOGELSANG, GRUNG, *et al.*, 2006). Poluentes Emergentes referem-se a compostos químicos ou produtos que ainda não estão sujeitos a regulação e cujos impactos na saúde humana e no meio ambiente permanecem indeterminados. (DEBLONDE, COSSU-LEGUILLE e HARTEMANN, 2011). Atualmente, mais de 700 poluentes emergentes, seus metabólitos e produtos de transformação estão listados como presentes no meio aquático europeu (GEISSEN, MOL, *et al.*, 2015). Na América Latina, cerca de 51 compostos foram detectados em estudos recentes, sendo o de maior concentração a cafeína (5.597.000 ng/L) (PEÑA-GUZMÁN, ULLOA-SÁNCHEZ, *et al.*, 2019). Em determinadas situações, é possível que os poluentes emergentes estejam sendo despejados no meio ambiente há bastante tempo, mas só tenham sido detectados após o avanço para métodos de detecção mais precisos. Em outros casos, a síntese de novos produtos químicos e/ou mudanças no uso ou no descarte de compostos já existentes podem criar novas fontes de poluentes emergentes.

1.2 Tratamento de Água

Convencionalmente, a água é tratada por meio de 7 etapas, como demonstrado na Figura 1. Este sistema foi concebido para eliminar odores, coloração e turbidez, assim como bactérias e outros tipos de contaminantes. A água bruta que entra em uma estação de tratamento geralmente apresenta turbidez devido a argila coloidal, substâncias orgânicas finamente divididas, organismos microscópicos e outras partículas. Essas partículas, por apresentarem carga eletrostática, apresentam um movimento contínuo, impedindo-as de colidir e flocular. São utilizados produtos químicos, como sulfato de alumínio, tanto para a neutralização da carga superficial das partículas quanto para transformar a textura em algo “pegajoso”, de forma a formar flocos. Após a coagulação e a floculação, ocorre o assentamento, a filtração, a cloração, o armazenamento e, por fim, a distribuição (RUTH F. WEINER, 2003).

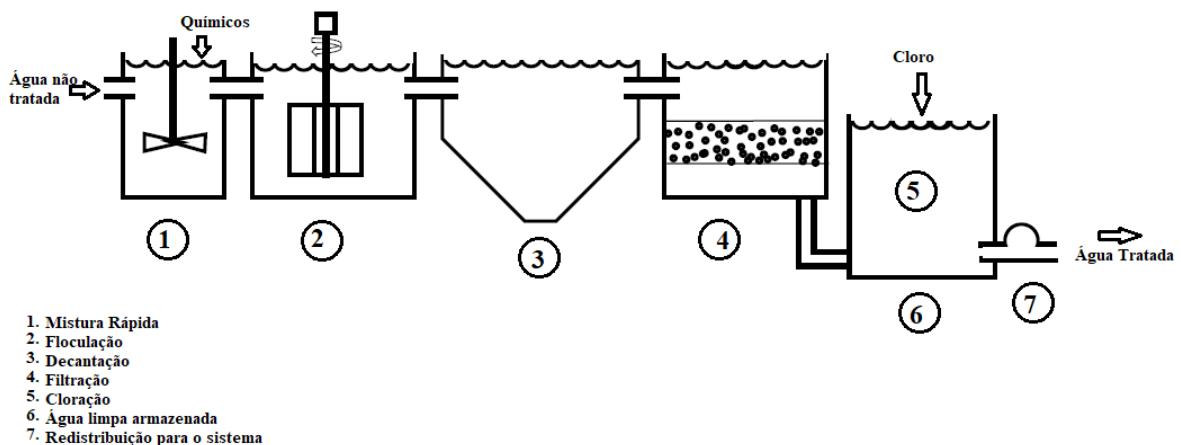


Figura 1: Estação de Tratamento de água convencional. Adaptada de: RUTH F. WEINER, 2003

Apesar do método convencional ter sido efetivo para purificar a água, ele se mostrou ineficiente contra poluentes emergentes. Deste modo, outros tipos de tratamentos foram desenvolvidos, entre eles: fotocatálise, biosorventes, tratamento biológico e o uso de eletrólitos (SALAZAR, 2020; CHAUKURA, 2016; JUNG, YOON, *et al.*, 2013).

Técnicas como o tratamento biológico, baseado na utilização de microrganismos capazes de catabolizar moléculas indesejadas, são comumente adicionadas ao tratamento comum, devido ao seu baixo custo e a facilidade de implementação. Porém, se aplicadas a PEs, muitas vezes incapazes de os remover completamente, uma vez que estes

contaminantes orgânicos com alta toxicidade podem inibir a ação de microrganismos e até mesmo destruir culturas bacterianas durante o tratamento biológico (D'AVILA, 2012).

Dentro desse contexto, o uso de eletrodos se mostrou promissor. Estes, apesar de necessitarem de um maior investimento, são capazes de oxidar os contaminantes orgânicos para a promoção de sua mineralização (TEODOSIU, GILCA, *et al.*, 2018). Durante a última década, a oxidação eletroquímica atraiu atenção como uma tecnologia eficiente para o tratamento de águas residuais e na remoção de agrotóxicos (MELLO, SANTOS, *et al.*, 2018; SANTOS, SILVA, *et al.*, 2014; SANTOS, SILVA, *et al.*, 2015), produtos farmacêuticos (HUSSAIN, STETER, *et al.*, 2017; GARCIA-SEGURA, OCON e CHONG, 2018; GARCÍA-ESPINOZA e NACHEVA, 2019), produtos de higiene pessoal (FRONTISTIS, MANTZAVINOS e MERIC, 2018; STETER, ROCHA, *et al.*, 2014; DIONISIO, MOTHEO, *et al.*, 2019), resíduos têxteis (MALPASS, MIWA, *et al.*, 2007; MALPASS, MIWA, *et al.*, 2008; ALVES, MALPASS, *et al.*, 2010) e outras classes de contaminantes (FORNAZARI, MALPASS, *et al.*, 2012; SOUZA, AQUINO, *et al.*, 2014).

1.3 Processo de oxidação eletroquímica

O processo de oxidação eletroquímica tem como base as reações do tipo redox, no qual uma substância sofre oxidação (perda de elétrons) e outra redução (ganho de elétrons), gerando corrente elétrica, ou aquelas reações produzidas pela corrente elétrica. Por esse motivo, é necessário que as substâncias envolvidas nesse processo sejam capazes de conduzir corrente elétrica (SANTOS, SILVA, *et al.*, 2014).

A eletro-oxidação tem ganhado grande visibilidade nas últimas décadas, onde a oxidação anódica na superfície do ânodo é empregada no lugar da oxidação química/fotoquímica direta. Semelhante ao processo de oxidação convencional, os agentes oxidantes comuns são o radical hidroxila, peróxido de hidrogênio, cloro e ozônio. O projeto da célula eletroquímica, a seleção de eletrodos, os parâmetros operacionais e o custo de energia são parâmetros críticos para a aplicação de eletro-oxidação em águas residuais de tratamento (BHANDARI e RANADE, 2014).

De forma geral, os processos de eletro-oxidação se mostraram eficazes na degradação de poluentes refratários, que incluem principalmente compostos tóxicos e nitrogênio amoniacial (BHANDARI e RANADE, 2014).

1.3.1 Mecanismo de Oxidação

A eletro-oxidação dos poluentes através de um Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE) pode ser realizada através de dois mecanismos, i) oxidação anódica direta e ii) oxidação indireta.

Oxidação direta

Quando oxidação dos poluentes ocorre na superfície do ânodo, trata-se de uma oxidação direta. Esta pode ser dividida em dois momentos: i) difusão de poluentes da solução para a superfície do ânodo e ii) oxidação de poluentes na superfície do ânodo. Desta forma, entende-se que a eficiência do processo eletroquímico depende da relação entre a transferência de massa do analito e a transferência de elétrons na superfície do eletrodo. Essa taxa de transferência de elétrons é então, determinada pela atividade do eletrodo e densidade de corrente (ANGLADA; URTIAGA; ORTIZ, 2009).

Essa oxidação anódica de poluentes orgânicos pode ocorrer de dois caminhos diferentes:

- Conversão eletroquímica: O composto orgânico é parcialmente oxidado e posteriormente um outro tratamento pode ser necessário.



- Mineralização eletroquímica: O composto orgânico é transformado em água, dióxido de carbono e outro composto inorgânico.



Oxidação Indireta

Durante a oxidação eletroquímica indireta, um forte agente oxidante é eletrogerado na superfície do ânodo e então destrói os poluentes na solução a granel. O oxidante eletroquímico mais comum é provavelmente o cloro, que é formado pela oxidação do cloreto no ânodo, representado pela equação a seguir (ANGLADA; URTIAGA; ORTIZ, 2009; CABEZA et al., 2007):



O uso extensivo de cloro ativo deve-se à presença ubíqua de cloreto em águas residuais e à sua ação bastante eficaz. Outros oxidantes comuns que podem ser produzidos eletroquimicamente são peróxido de hidrogênio, ácido peroxodissulfúrico ($H_2S_2O_8$) e ozônio (MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006).

1.3.2 Influência do Solvente

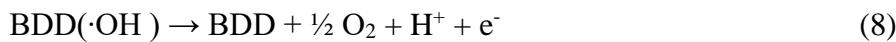
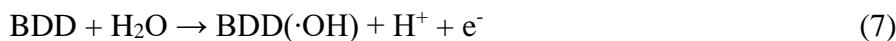
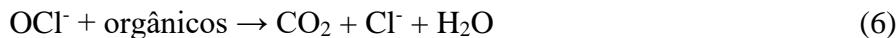
Junto a isso, em um processo de eletro-oxidação o solvente contribui de forma significativa. De forma geral, o meio de reação torna mais fácil o controle das condições de reação, como temperatura, pressão, pH, taxa de transferência de massa e concentração de reagente. Dentre os solventes disponíveis, o mais utilizado é a água. Porém, solventes não aquosos são frequentemente utilizados na degradação de substâncias que são insolúveis no ambiente aquoso (IZUTSU, 2002; MELLO, A.RODRIGO e J.MOTHEOA, 2021; KISS, BőSZ, *et al.*, 2019).

O uso generalizado de solventes não aquosos começou na década de 1950. Para a eletroquímica, a implementação dessas novas soluções foi uma nova possibilidade. Nos últimos 20 anos, a eletroquímica em soluções não aquosas fez um enorme progresso com a elucidação do efeito dinâmico dos solventes no processo (IZUTSU, 2002) e a implementação de solventes não aquosos é cada vez mais comum no âmbito da pesquisa (CHIAROTTO, MATTIELLO, *et al.*, 2019; GOLDENBERG, PELEKH, *et al.*, 1991; KISS, BőSZ, *et al.*, 2019). Este tipo de solvente, se combinado com a pré-concentração, colabora com a minimização do consumo energético necessário para a remoção de contaminantes presentes em baixas concentrações em águas residuais, tornando a aplicação do processo de eletro-oxidação mais favorável em grandes escalas.

1.3.3 Influência do Eletrodo

No processo de oxidação eletroquímico, as propriedades do material do eletrodo são de grande importância e o uso de eletrodos com alta estabilidade e eficiência catalítica torna os métodos eletroquímicos mais atrativos. Como exemplo deste tipo de eletrodos, podem ser citados os ADEs, um tipo de eletrodo de mistura de óxidos metálicos (MOM) amplamente utilizado na indústria cloro-álcali, os quais são constituídos por um suporte metálico barato e com resistência mecânica (tal como o titânio) sobre o qual são depositadas misturas de óxidos por decomposição térmica (TRASATTI, 2000) e o de diamante dopado com boro (BDD). O primeira se destaca pela geração eletroquímica de

substâncias com alto poder oxidante a partir dos ânions em solução (MARTÍNEZ-HUITLE, RODRIGO, *et al.*, 2015), como espécies de cloro (Reações 4-6). O BDD tem alto poder na geração de hidroxila (Reações 7-9). É importante ressaltar que os eletrodos ADE apresentam um custo mais acessível quando comparado ao DDB.



1.3.4 Influência da Concentração do Contaminante

Um outro fator que influencia na eficiência do processo de tratamento eletroquímico é a concentração inicial do contaminante. Quando a concentração de contaminante é baixa, o processo como um todo é comumente ineficiente devido às limitações difusionais que ocorrem na célula eletroquímica e aos altos custos energéticos (MUÑOZ-MORALES, SÁEZ, *et al.*, 2019; MARTÍNEZ-HUITLE, RODRIGO, *et al.*, 2015; SIRES, BRILLAS, *et al.*, 2014). Isso porque a eletrólise dos resíduos diluídos se ajusta bem à cinética de primeira ordem (ou pseudo-primeira ordem) e, portanto, para reduzir um determinado percentual da concentração inicial, é necessária a mesma carga elétrica aplicada, independentemente do valor da concentração inicial (MUÑOZ-MORALES, SÁEZ, *et al.*, 2019).

Foi demonstrado que o processo de pré-concentração eletroquímica diminui seu tempo de processamento (DOYLE e CLARK, 2016), uma vez que amostras pouco concentradas apresentam problemas de difusão durante o tratamento eletroquímico e são ineficientes no transporte de poluentes para a proximidade da superfície anódica. Além disso a aplicação direta de carga em altos volumes de água apresentaria um custo energético muito alto. Em altas cargas, os elétrons fornecidos não são usados apenas na

reação principal, mas em reações colaterais e parasitárias (MARTÍNEZ-HUITLE e PANIZZA, 2018; PANIZZA, MICHAUD, *et al.*, 2001; SCIALDONE, 2009).

1.4 Processos para a Pré-concentração: Adsorção

O processo de adsorção pode ser definido como um processo físico-químico no qual o componente de uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes os quais se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto a fase sólida que retém o adsorvado é chamado adsorvente.

Através deste processo, ocorre a separação de substâncias indesejáveis dos demais componentes através de processos físicos e químicos. O seu uso na reutilização de água se torna interessante, visto que apresenta um baixo custo inicial, energético e há a possibilidade de reutilização do material (INCE, HASAN, *et al.*, 2002; TIEMI, 2010). Devido a essas características, o processo de adsorção se torna bastante atrativo para ser utilizado como uma etapa de pré-concentração de contaminantes. O material adsorvente é um dos principais fatores que podem influenciar em sua eficiência, seguido da necessidade de utilização de um solvente adequado para realizar a dessorção do poluente para posterior tratamento.

1.1 O papel do Carvão Ativo

As unidades de carvão ativado (CA) são sistemas utilizados em tratamento avançado de água, principalmente para a remoção de material orgânico, material não orgânico (os quais são compostos estáveis e de difícil degradação) e organismos patogênicos, contidos em águas superficiais ou subterrâneas (HESPAÑOL, 2015). Este, é considerado um adsorvente versátil devido à sua grande área de superfície específica ($600\text{--}1400\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), bem desenvolvida estrutura de poros ($0,5\text{--}1,4\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) e alta capacidade de adsorção de compostos orgânicos voláteis ($10\text{--}600\text{ mg g}^{-1}$).

O CA é obtido por um processo econômico, uma vez que pode ser sintetizado de vários materiais diferentes (DIMPE e NOMNGONGO, 2017), a maioria dos CAs vem de fontes naturais como resíduos de biomassa ou corais. Junto a isso, sua capacidade de

adsorção pode ser otimizada com a adição de óxidos metálicos (MUNONDE, MAXAKATO e NOMNGONGO, 2018; JAIN, YADAV, *et al.*, 2018), polímeros (DIMPE e NOMNGONGO, 2019; PAWAR, KIM, *et al.*, 2018), surfactantes (ARUMUGAM, KRISHNAMOORTHY, *et al.*, 2019) e ligantes orgânicos como EDTA (KEYVANI, RAHPEIMA e JAVANBAKHT, 2018).

A adsorção de compostos orgânicos por carvão ativado é controlada por duas interações principais (KARANFIL; KILDUFF, 1999):

i) Interações físicas,

Estas interações excluem os efeitos de tamanho e de microporosidade. A exclusão de tamanho pode controlar o acesso de moléculas a poros de carbono mais finos onde a maior parte da área de superfície para adsorção está localizada. Assim, a área de superfície de adsorção é regida principalmente pela distribuição relativa do tamanho dos poros de carbono e da molécula alvo. Desta forma, essa propriedade se torna especialmente importante para misturas de macromoléculas. Embora, a exclusão de tamanho reduz a capacidade adsorptiva de macromoléculas, a natureza microporosa dos carvões ativados tem um impacto positivo na adsorção de pequenas moléculas.

Com todos os outros fatores sendo iguais e assumindo o adsorvato e a superfície do carbono são quimicamente compatíveis, a sorção a energia é maior nos microporos. À medida que a largura dos poros se aproxima da dimensão do adsorvato, vários pontos de contato na superfície adsorvente tornam-se possíveis e as forças de superfície sobreposição. Portanto, espera-se que o aumento da microporosidade leva ao aumento da adsorção de moléculas de baixo peso molecular.

ii) Interações químicas

Essas interações envolvem a natureza química da superfície, o adsorvato e o solvente. Elas podem ser significativas para compostos orgânicos pequenos e grandes. A compatibilidade entre o adsorvato e o solvente é regida principalmente por interações hidrofóbicas. Junto a isso, o adsorvato pode interagir especificamente com a superfície de carbono, incluindo o plano de elétrons basal, elétrons desemparelhados localizados nas bordas de planos basais terminados e grupos funcionais de superfície. Tal grupos podem influenciar a polaridade da superfície e sua interação com o solvente.

Assim, a isoterma de adsorção é a informação fundamental e mais informativa quando se trata do sistema de adsorção. Esta, representam uma série de medições de

adsorção realizadas a uma determinada temperatura, de modo que ao plotar os resultados seja possível estabelecer uma relação entre a quantidade adsorvidas e não-adsorvidas. O modelo de Langmuir-BET, Freundlich e Dubinin-Radushkevich, são comumente usados.

A utilização do carvão ativado é recorrentemente vista, devido a sua eficiência na remoção dos compostos orgânicos. Este processo sozinho não é suficiente para um tratamento eficiente, sendo incapaz de destruir os compostos imobilizados em sua superfície. Além disso, após a adsorção de compostos tóxicos, este material se torna um resíduo perigoso que necessita ser tratado ou disposto de forma correta.

A etapa de pré-concentração pode envolver diversos processos como coagulação, decantação, filtração com membranas ou a adsorção com carvão ativo. O uso do carvão vem se mostrando eficiente nesse processo, sendo especialmente apelativo pelo seu baixo custo, fácil acesso, alta seletividade e eficiencia. O processo de adsorção quando combinado com um dessorvente adequado, pode levar a uma solução mais concentrada de poluente, assim realizar uma eletro-xidação mais eficiente e com menor gasto energético (DE MELLO; RODRIGO; MOTHEO, 2021).

1.2 Isotermas de Adsorção

Adsorção é o fenômeno em que há a concentração preferencial na interface entre duas fases, adsorvente e adsorvato. A intensidade do efeito depende da temperatura, da natureza da substância adsorvida, da natureza e estado de agregação do adsorvente e da concentração do composto (GW CASTELLAN, 1986). Para descrever a relação entre a quantidade de material adsorvido no equilíbrio a uma temperatura constante, são utilizados modelos conhecidos como isotermas de adsorção; Essas curvas, descrevem por equações matemáticas, o tipo de adsorção que ocorre, a quantidade máxima que pode ser adsorvida e se transforma em uma ferramenta para determinar a viabilidade do processo (DĄBROWSKI, 2001).

Isoterma de Langmuir

Langmuir desenvolveu um modelo isotérmico de adsorção em monocamada, sendo assim uma isoterma de quimissorção. Esta se baseia nas seguintes considerações (HILL, 1997):

- Cada sítio de adsorção acomoda apenas uma molécula de adsorvato;

- A interação entre as moléculas adsorvidas é mínima, de modo que, a energia das espécies adsorvidas é idêntica em qualquer lugar da superfície, independentemente do sítio adjunto estar ocupado ou não. Esta suposição implica na homogeneidade energética da superfície adsorvente;
- A adsorção é localizada e ocorre através da colisão de moléculas de adsorvato em sítios vazios;
- O processo de adsorção leva a formação de uma única camada adsorvida;
- A taxa de dessorção depende somente da quantidade de material na superfície.

A expressão da isoterma é representada como (Equação 10):

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + Q_m \cdot C_e} \quad (10)$$

onde K_L é a constante de Langmuir que se refere à capacidade de adsorção teórica na monocamada ($L g^{-1}$), Q_m é uma constante relacionada com a energia de adsorção ($L mg^{-1}$), C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio ($mg L^{-1}$) e Q_e é a quantidade de material adsorvido por grama de adsorvente ($mg g^{-1}$).

Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material em solução (GW CASTELLAN, 1986). Esse modelo admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, constituindo um tratamento válido quando não existe uma interação apreciável entre moléculas de adsorbato. A capacidade de adsorção é descrita por (Equação 11):

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

onde K_f é a constante de Freundlich ($mg g^{-1}$) que mostra a capacidade do carvão em reter um soluto e n é um parâmetro empírico adimensional, que indica a afinidade do carvão pelo soluto (ALVES LINHARES L et al., 2010).

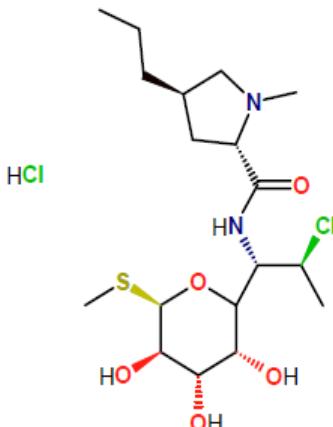
Como a isoterma de Freundlich considera uma interação desprezível entre as moléculas de adsorbato, ele não descreve bem sistemas com altas pressões ou concentrações.

1.8 Clindamicina

A clindamicina (Tabela 1) é um fármaco antibiótico do grupo das lincosamidas utilizado no tratamento de diversas infecções anaeróbicas, como por exemplo, acne

vulgar e rosácea, infecções intra-abdominais e pélvicas, pulmonares, pé diabético polimicrobiano e úlcera de decúbito e vaginose bacteriana (KASTEN, 1999). Os efeitos colaterais típicos causados pelo uso da clindamicina incluem ressecamento, descamação e irritação da pele, náuseas, vômitos, constipação, erupção cutânea e, em alguns casos, reação anafilática, eritema multiforme, síndrome de Stevens-Johnson, leucopenia, neutropenia, eosinofilia e icterícia (WONG, RAZZINO, *et al.*, 2019). Em um estudo de 2019 sobre a presença de EP no ciclo urbano da água na América Latina, a clindamicina foi detectada em amostras da Colômbia e Costa Rica. Este contaminante apresentou concentrações médias de 2158,75, 8,0, 20,0, 11,0 e 13,0 ng L⁻¹ em águas residuais, águas superficiais, águas subterrâneas, efluentes e afluentes de estações de tratamento de águas residuais (PEÑA-GUZMÁN, ULLOA-SÁNCHEZ, *et al.*, 2019).

Tabela 1 – Propriedades de Clindamicina

Estrutura Química	Propriedades Físico-químicas*
	Fórmula: C ₁₈ H ₃₃ ClN ₂ O ₅ S.HCl
	Massa Molecular: 461.44 g/mol
	Solubilidade (mg/mL):
	Água <1000, >500
	Metanol <200, >100
	Dimetilformamida <500, >250
	Melting range: 141 - 143 °C

*Fonte: BROWN e BEYER, 1981

2 Objetivos

Com base nos princípios dos processos de oxidação eletroquímica e pré-concentração de contaminantes, este estudo tem como propósito analisar a pré-concentração da clindamicina utilizando carvão ativado e sua eletrooxidação em solvente orgânico. Foram conduzidas investigações sobre a eletrooxidação da clindamicina em

meio metanólico, avaliando também a viabilidade do carvão ativado como material adsorvente.

3 Materiais e Métodos

3.1 Reagentes e soluções

Clindamicina (Sigma, Analytical Standart) foi fornecido pela Sigma-Aldrich. Fpo utilizado Carvão Ativo Granulado (1-2mm) fornecido pela Synth. Metanol (99,8%) foi usado como solvente. Ácido fosfórico 0,1% e metanol grau HPLC (PUREZA MEOH % - J. T. Baker) foram usadas como fase móveis no HPLC. NaCl como eletrólito suporte. Foi utilizado o DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide, Sigma-Aldrich) como spin trap nas análises de EPR. Água deionizada (Millipore Milli-Q, resistividade 18,2 MΩ cm-1 a 25 °C) foi usada quando necessário. Todos os reagentes químicos foram utilizados como recebidos, sem purificação adicional.

3.2 Testes de Adsorção

A capacidade de adsorção do carvão ativo granular (GAC) foi avaliada com utilizando soluções de 100 mL contendo 100 mg L⁻¹ de clindamicina em água milli-Q como solventes. As soluções de clindamicina foram misturadas com diferentes quantidades de GAC (de 0,100 a 2,500 g) para obter os diferentes perfis de adsorção. Os experimentos foram realizados em frascos de vidro borosilicato de 250 mL, hermeticamente fechados. As soluções foram mantidas sob agitação magnética por 48 h para assegurar o alcance do equilíbrio termodinâmico.

Dessa forma, com o objetivo de descrever essa relação entre a quantidade de material adsorvido no equilíbrio a uma temperatura constante, foram desenvolvidos diversos modelos de isotermas de adsorção.

3.3 Oxidação Eletroquímica

Os experimentos de eletrólise foram realizados com um Potenciómetro/Galvanostato – Autolab utilizando 0,150 L da solução de trabalho. A solução de trabalho continha 100 mg L⁻¹ de clindamicina e 0,03 mol L⁻¹ de NaCl em i) solução de água deionizada; ii) solução de metanol. Foram aplicadas densidades de corrente fixas por 1 h.

Os experimentos foram realizados em uma célula filtro-prensa de um compartimento com ânodo ADE®-Cl₂ nominalmente composto de Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, e

cátodo de aço inoxidável, ambos com área geométrica de 14,81 cm², separados por Viton® e Espaçadores de Teflon® (Figura 1) (DE SOUZA et al., 2013). A célula eletroquímica foi acoplada a um reservatório encamisado e uma bomba peristáltica (Solab - modelo SL-64) (Figura 2) operada em sistema batelada com recirculação. A vazão líquida foi de 500 mL min⁻¹ e contém NaCl como eletrólito. Durante a oxidação eletroquímica, uma fonte de alimentação (4) fornece uma densidade de corrente



Figura 2. Célula eletroquímica: (1) suporte de aço inoxidável, (2) suporte de Teflon®, (3) isolante de Viton®, (4) ânodo ADE, (5) Espaçador de Teflon® e (6) cátodo. Fonte: Adaptado de DE SOUZA, 2013

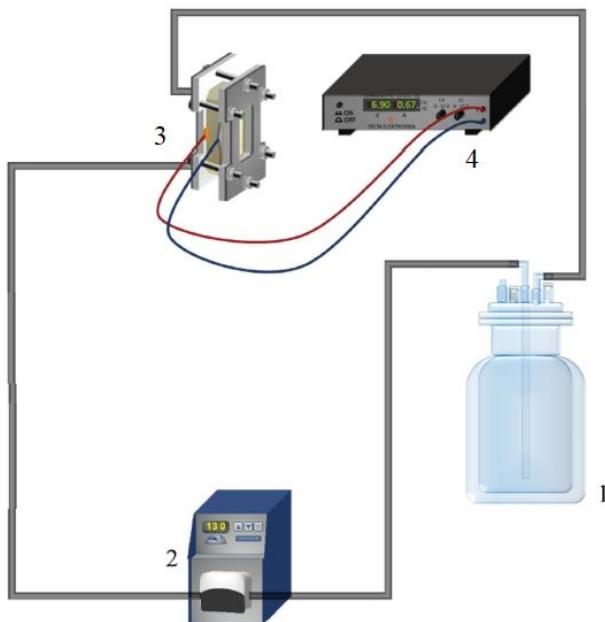


Figura 3: Configuração Experimental da instalação de Eletro-oxidação (1) Reservatório, (2) Bomba peristáltica, (3) Célula eletroquímica de filtro-prensa de ADE®, (4) Potenciómetro.

constante. Antes do uso, o ânodo foi polarizado por 20 min em densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para remover quaisquer impurezas.

3.4 Técnicas Analíticas

3.4.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A concentração de clindamicina foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC - Shimadzu, LC-10AD VP) com detector UV (Shimadzu, SPD-10A VP). A coluna de fase reversa Agilent Zorbax® SB-C18 ($5,0 \mu\text{m}$, $250 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$) foi utilizada como fase estacionária. Uma mistura de metanol e ácido fosfórico 0,1% foi utilizada como fase móvel (50:50 v/v) em modo isocrático. A análise foi realizada usando vazão de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$, comprimento de onda de detecção de 195 nm e temperatura do forno de 40°C .

3.4.2 Voltametria Cíclica

Estudos exploratórios foram realizados por meio de uma voltametria cíclica foi performada por um potenciómetro/galvanostato Autolab(PGSTAT302N). Testes foram realizados com a utilização de um eletrodo de trabalho de grafite, eletrodo de platina como contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência. As análises foram realizadas com 25mL de solução de 273 mg L⁻¹ de clindamicina com 0,1mg L⁻¹de NaCl em pH 10.

3.4.3 Análises por EPR

A detecção dos radicais livres formados durante a eletrólise em meio de metanol foi realizada usando espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR). Para isso foram feitas eletrólises usando 80 mmol L⁻¹ de DMPO como spin trap, em soluções de 2,0 mL de metanol contendo o eletrólito suporte e o DMPO. Foram retiradas as amostras após eletrólise e medidas em um espetrômetro EPR Varian E-109 de EPR a temperatura ambiente (25 °C), operando na banda X, com campo central de 3390 G, frequência de 9,51 GHz, modulação de frequência de 100 kHz e modulação de amplitude de 1 G.

4 Resultados e Discussão

4.1. Isotermas de Adsorção

A Figura 4 mostra o decréscimo da concentração de clindamicina durante o teste de adsorção em fase aquosa. Pode ser observado que o equilíbrio termodinâmico é alcançado em 8 horas de experimento. Como esperado, o aumento da massa de carvão ativo, levou ao aumento da massa adsorvida de clindamicina.

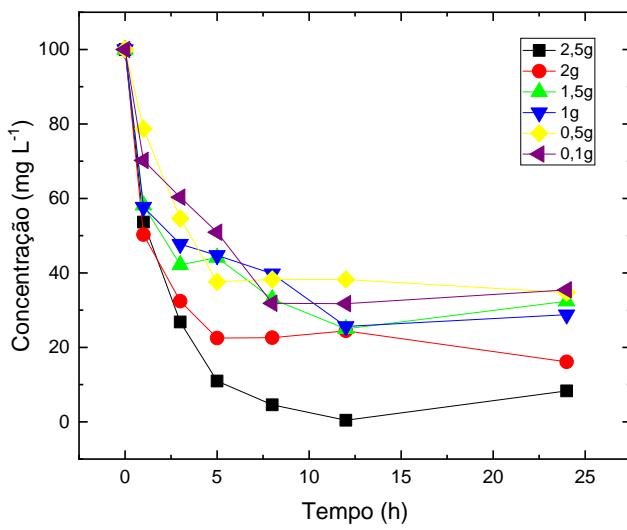


Figura 4: Decaimento da concentração da clindamicina, a partir de 100 mg L^{-1} , durante o teste de adsorção em fase aquosa com 0,1; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 gramas de carvão ativo granular.

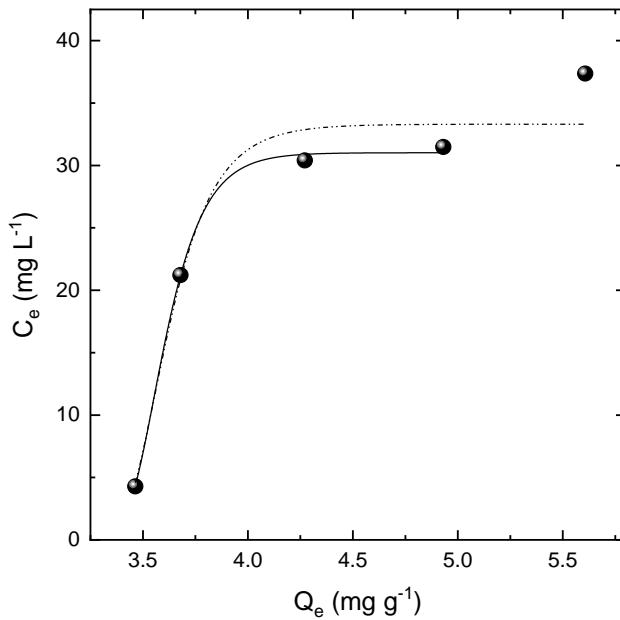


Figura 5: Isoterma de adsorção a clindamicina sobre carvão ativado a partir de solução aquosa de 100 mg L^{-1} de clindamicina. Linha cheia corresponde ao ajuste da isoterma desconsiderando o último ponto.

Observa-se que a isoterma de Frenduich apresentou o melhor ajuste, com $R^2 = 0,9607$ considerando todos os pontos experimentais. O ajuste é melhor desconsiderando o último ponto, com $R^2 = 0,9992$. Desta forma, pode-se concluir que a adsorção

apresentou uma distribuição logarítmica dos sítios ativos. Em ambos os casos a quantidade máxima absorvida foi de aproximadamente 33,3 mg/g. Os valores das constantes K_f e n calculadas são, respectivamente, $1,59 \times 10^{-12}$ e $3,3 \times 10^{-13}$.

4.2 Voltametria

A voltametria cíclica da clindamicina se encontra na Figura 6. A clindamicina apresentou um pico anódico definido em cerca de 550 mV, devido à oxidação do grupo amino secundário (HABIB, I.H.I, 2011).. Como nenhum pico foi observado na direção reversa, observasse uma oxidação irreversíveis das espécies adsorvidas no eletrodo. O pico diminui com as sucessivas varreduras, indicando a formação de espécies adsorvidas na superfície do mesmo (HABIB, I.H.I, 2011).

Estudos (NIGOVÍC, 2003) mostraram que o grupo amina é mais facilmente oxidado para formar um cátion radical através da perda de um elétron. Esse comportamento está de acordo com o mecanismo proposto para a oxidação de uma droga estruturalmente análoga, a lincomicina (WU, Y., 2006).

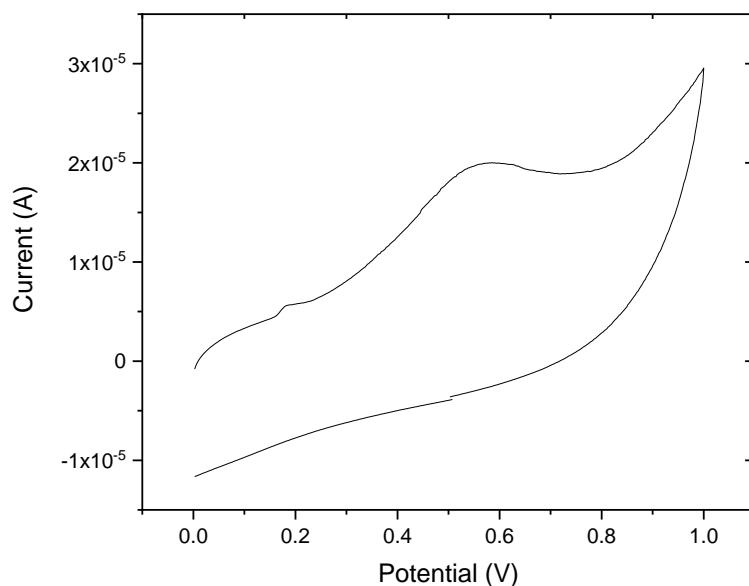


Figura 6: Voltametria ciclica da clindamicina. Eletrodo de trabalho de grafite, eletrodo de platina como contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência

4.3. Eletrooxidação da clindamicina em meio aquoso

4.3.1. Estudo da influência da densidade de corrente.

A densidade de corrente influência de forma significativa na remoção dos poluentes (ANGLADA; URTIAGA; ORTIZ, 2009). Para avaliar o efeito da densidade de corrente (j) na degradação da clindamicina, foram realizados experimentos com soluções de clindamicina 100 mg L^{-1} em água destilada a uma densidade de corrente de $2, 3,5$ e 5 mA cm^{-2} .

A Figura 7 mostra o efeito da variação das densidades de corrente na remoção do antibiótico, assim pode-se observar curvas que apresentam um perfil similar. Ao aumentar a corrente de 2 para $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$, após 15 minutos de eletrólise, há um aumento de $20,0\%$, de remoção de clindamicina passando de $68,3\%$ para $88,3\%$. Isso devido ao aumento da densidade de corrente permite a geração de uma maior quantidade de espécies oxidantes, aumentando a taxa de degradação. Porém, ao continuar elevando a densidade de corrente para 5 mA cm^{-2} , a eficiência de degradação decaiu. Em 15 minutos, a taxa de remoção é de $89,5\%$.

Ao se empregar a densidades de corrente de 2 mA cm^{-2} , o sistema opera sob controle de transporte de massa, isto é, um sistema no qual o fator limitante é o transporte da molécula a ser oxidada até a superfície do eletrodo. Assim, é possível observar durante uma diminuição mais gradual da concentração de clindamicina (DE SOUZA et al., 2013).

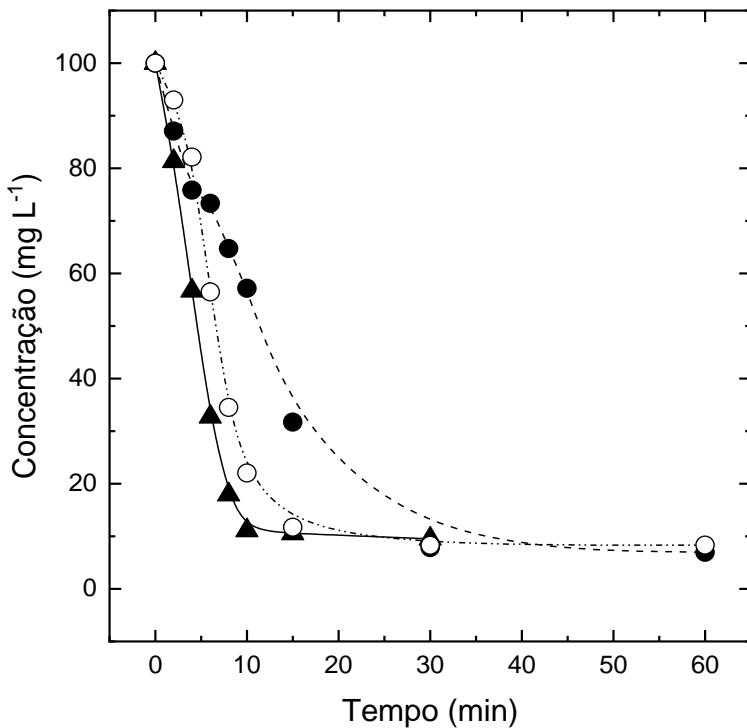


Figura 7: Decaimento da concentração da clindamicina durante uma eletrooxidação em uma solução de água destilada, a uma densidade de corrente de 2 (●), 3,5 (○) e 5 (▲) mA cm^{-2} . Anodo: ADE-Cl₂ e eletrólito suporte: NaCl 0,03 mol L⁻¹.

Ao aumentar a corrente, ocorre também o aumento da geração de espécies oxidantes. Se esse aumento ocorrer de forma rápida, um maior número de moléculas orgânicas (subprodutos) é gerado. É possível observar esse efeito ao se aumentar a corrente de 2 para 3,5 mA cm^{-2} . Uma vez que as moléculas do poluente na superfície do eletrodo já foram oxidadas, o aumento da carga não implica no aumento da taxa de oxidação, pois já não há mais produtos disponíveis para a oxidação e há o favorecimento de reações paralelas. Desta forma, ao se elevar a densidade de corrente mais uma vez de 3,5 para 5 mA cm^{-2} não há um aumento significativo na taxa de remoção.

Após 30 minutos, evidenciou-se que nos três valores de densidade de corrente as remoções alcançadas são similares, entre 90,5% e 92,2%, e assim, foi calculado o consumo energético para cada um dos valores, o que levou a ingerir sobre a situação economicamente mais viável dentro das condições empregadas. Usando a equação 12, encontrou-se que o consumo energético para 2 mA cm^{-2} foi menor, obtendo 0,0963 $\text{kWhm}^{-3\%^{-1}}$, enquanto que para 3,5 e 5 mA cm^{-2} foram obtidos valores de 0,3753 $\text{kWhm}^{-3\%^{-1}}$ e 0,5828 $\text{kWhm}^{-3\%^{-1}}$, respectivamente.

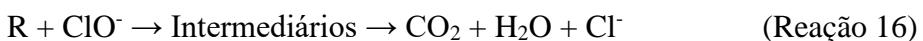
$$CE \left(\text{kWhm}^{-3} \%^{-1} \right) = \frac{i \text{ (A)} * t(h) * E(V)}{1000 * V \text{ (m}^{-3}\text{)} * \text{Remoção de CLD (\%)}} \quad (12)$$

onde i é a corrente aplicada (A), t é o tempo de eletrolise ou tempo de irradiação (h), V é o volume da solução (m^{-3}), E é o potencial de célula durante a eletrólise (THIAM; SIRÉS; BRILLAS, 2015; TURAN et al., 2020). Para ter um melhor ponto de comparação, a porcentagem de remoção foi adicionada as equações, indicando assim, a energia necessária a ser aplicada durante uma hora de tratamento para remover 1% (em massa) de contaminante de 1 L de solução(DIONISIO et al., 2020).

4.3.2. Estudo da variação do eletrólito suporte

Para avaliar o efeito do eletrólito e da sua concentração na degradação da clindamicina, foram realizados experimentos com soluções de clindamicina 100mg L^{-1} em água desionizada com NaCl e Na_2SO_4 a $0,03 \text{ mol L}^{-1}$. Uma vez observado a maior eficiência do NaCl , foi avaliada a concentração do mesmo em $0,03$, $0,01$ e $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados podem ser vistos na Figura 8 e 9.

Como os eletrodos ADE- Cl_2 são suscetíveis a formação de íons de cloro ativo como ácido hipocloroso (HClO), íon hipoclorito e cloro (Cl_2^-), como descrito nas reações abaixo, em comparação a formação de radicais sulfato, o resultado se encontra como esperado. Dessa forma, foi realizado o teste de variação da concentração do eletrólito com o cloreto de sódio.



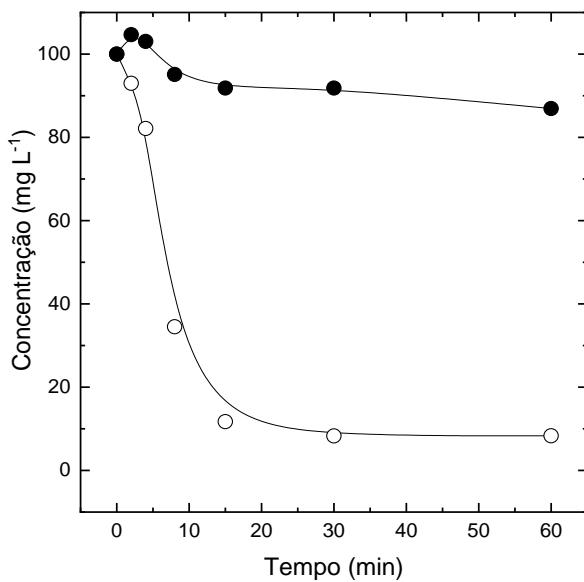


Figura 8: Decaimento da concentração da clindamicina durante uma eletro-oxidação em meio aquoso usando NaCl (○) e Na_2SO_4 (●) como eletrólito suporte a $0,03 \text{ mol L}^{-1}$. Anodo: $\text{ADE}-\text{Cl}_2$, Densidade de corrente (j): $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

Na figura 9 é possível observar o aumento da taxa de oxidação da clindamicina com o aumento da concentração do eletrólito.

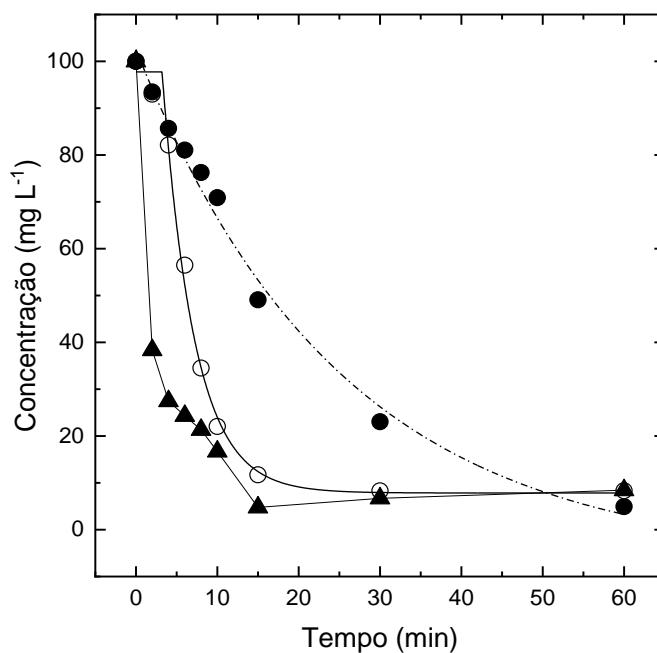


Figura 9: Decaimento da concentração da clindamicina durante uma eletro-oxidação em uma solução de água destilada, usando com NaCl com concentração de (●) $0,01$, (○) $0,03$ e (▲) $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. Anodo: $\text{ADE}-\text{Cl}_2$, Densidade de Corrente: $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

Isso se deve ao fato da formação de uma maior concentração de espécies oxidantes, como mencionadas anteriormente. Após 30 minutos de eletro-oxidação, é observada uma porcentagem de remoção próxima para 0,03 e 0,04 mol L⁻¹, enquanto há uma menor taxa de remoção de clindamicina quando é utilizada concentração de 0,01 mol L⁻¹. No entanto, após 60 minutos, foram obtidas taxas de remoção similares para todas as concentrações iniciais.

4.3.3. Estudo da variação da concentração de poluente

Para avaliar o efeito da concentração da clindamicina em sua degradação, foram realizados experimentos com soluções de clindamicina 50mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ e 200mg L⁻¹ em água deionizada com NaCl 0,03 mol L⁻¹. do NaC, Os resultados podem ser vistos na Figura 10.

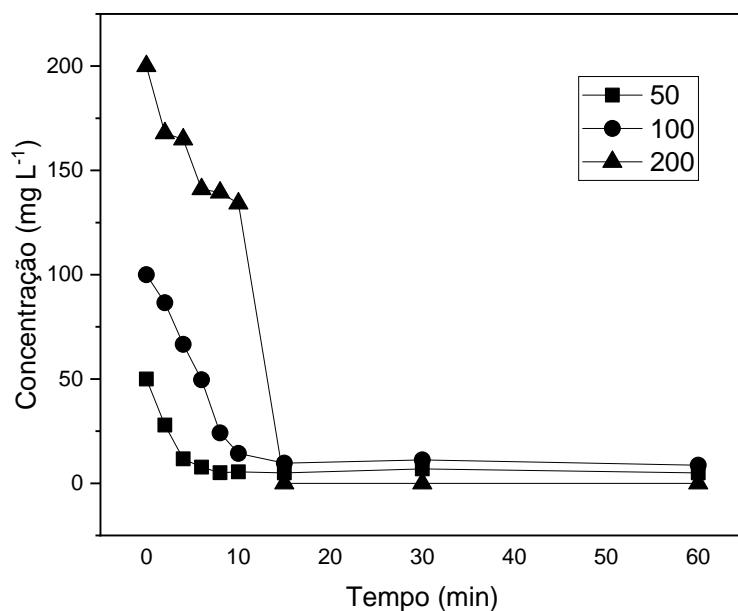


Figura 10: Decaimento da concentração da clindamicina durante uma eletro-oxidação em uma solução de água destilada, usando com NaCl 0,03 mol L⁻¹ com concentração inicial de clindamicina de (■) 50 ,(●) 100 e (▲) 200 mg L⁻¹. Anodo: ADE-Cl₂, Densidade de Corrente: 3,5 mA cm⁻².

Na Figura 10, são apresentadas as taxas de remoção para as diferentes encontradas diferentes concentrações iniciais de clindamicina. Após 30 minutos todas as

concentrações tenderam a uma taxa remoção próxima 100%. Nos primeiros 6 minutos, a concentração inicial de 50mg L^{-1} atingiu 71,2% de remoção, seguido por 43,6% a 100 mg L^{-1} e 16,1% de 200 mg L^{-1} . Todas as degradações possuíram uma cinética de pseudo-primeira ordem.

O aumento da concentração inicial leva a um declínio na velocidade de degradação. Uma vez que o processo de eletrooxidação é limitado pelo transporte de massas, ou sejam os intermediários junto com as moléculas de interesse competem por um número limitados de radicais (WATCHER, N., 2019).

4.3.4. Estudo da variação do pH

Para avaliar o efeito da concentração da clindamicina em sua degradação, foram realizados experimentos com soluções 100 mg L^{-1} em água deionizada com NaCl 0,03 mol L^{-1} com o pH de 3, 7 e 11. Os resultados podem ser vistos na Figura 11.

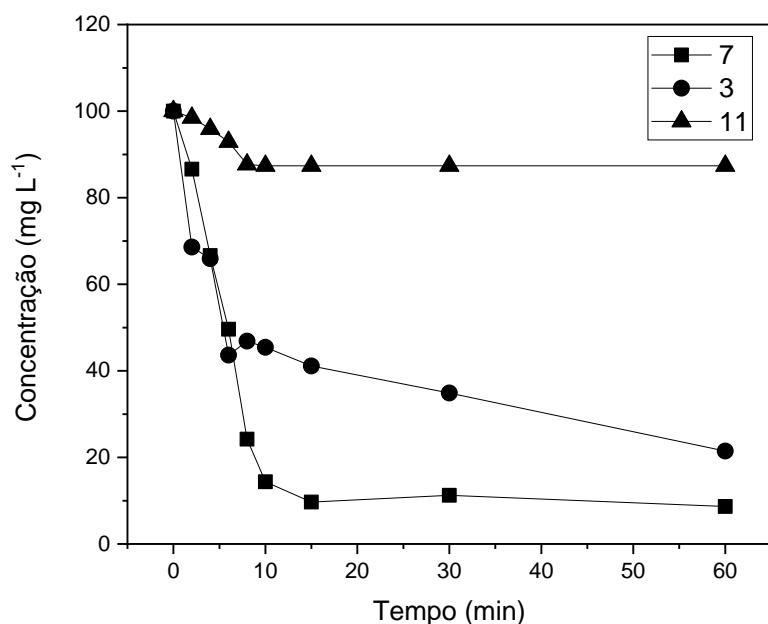


Figura 11: Decaimento da concentração da clindamicina durante uma eletro-oxidação em uma solução 100 mg L^{-1} de clindamicina em água destilada, usando com NaCl 0,03 mol L^{-1} com variação do pH em (■) 7 , (●) 3 e (▲) 11. Anodo: ADE- Cl_2 , Densidade de Corrente: $3,5\text{ mA cm}^{-2}$.

A formação de espécies ativas de cloro é favorecida durante a eletrólise em determinados valores de pH em solução aquosa, como pode ser visto na figura 12. Assim, quando o pH da solução é ácido ($\text{pH} \approx 3$), uma vez que espécies como o ácido hipocloroso (HClO) predominam e possuem maior poder oxidante em relação ao ClO^- (potencial de oxidação: $\text{HClO} = 1,49 \text{ V}$; $\text{ClO}^- = 0,90 \text{ V}$), uma vez que para o ; isso explica a melhoria na eficiência de degradação observada em soluções com pH ácido se comparado ao básico (Batista et al., 2004; Malpass e Motheo, 2001) (Fig. S1). Porém, a maior remoção é vista em valores neutros de pH ($\text{pH} \approx 7$), isso porque o valor pKa da clindamicina apresenta o valor de 7,79. Desta forma, em pH neutros ela não se encontra protonada, facilitando a oxidação.

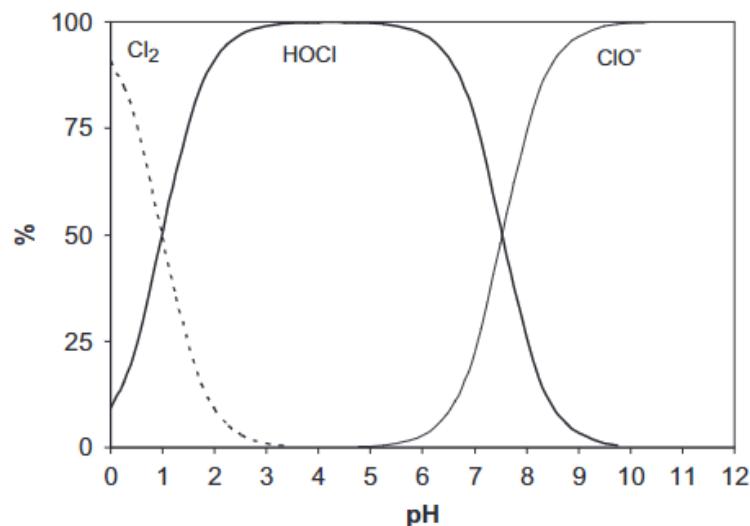


Figura 12: Distribuição das principais espécies de cloro livre em função do pH a 25 °C para concentração de cloreto de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Deborde e Gunten 2008).

4.3. Eletro-oxidação da clindamicina em meio de metanol

Para avaliar o efeito do solvente na taxa de remoção da clindamicina, foram preparadas soluções de 100 mg L^{-1} do poluente em meio aquoso e outra em meio alcóolico (metanol). Como observado na Figura 13, ao utilizar metanol como solvente foi observada uma remoção de 96,4% após 60 minutos. Pode ser observado que em ambos

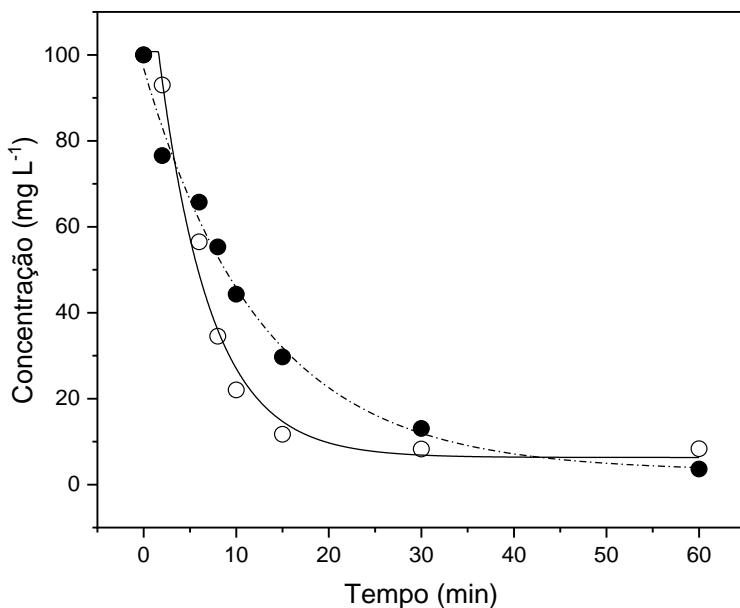


Figura 13: Decaimento da concentração da clindamicina durante uma eletro-oxidação em uma solução de água destilada (●) e metanol (○) Anodo: ADE-Cl₂ e Eletrólito suporte: NaCl 0,03 mol L⁻¹, Densidade de Corrente: 3,5 mA cm⁻².

os meios a cinética de primeira ordem, onde em meio aquoso foi determinada uma constante cinética superior à da eletro-oxidação realizada em meio de metanol ($0,1527 \text{ min}^{-1}$ contra $0,0776 \text{ min}^{-1}$). Apesar de apresentar um coeficiente cinético inferior, a taxa de remoção em meio não-aquoso foi superior quando comparado com o meio aquoso.

Os eletrodos de ADE são capazes de gerar espécies de cloro ativo (Cl₂, HClO e ClO⁻), como descrito anteriormente. Estas espécies ativas são os principais responsáveis pela oxidação indireta mesmo em solventes orgânicos (DE MELLO; RODRIGO; MOTHEO, 2021). A respeito de radicais hidroxila, outros trabalhos mostram que este não é mais significativo para a remoção de contaminantes orgânicos, já que essas espécies são produzidas em pequenas quantidades (MUÑOZ-MORALES et al., 2019) . Alguns estudos a formação de radicais provenientes da oxidação do próprio solvente ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ e $\text{CH}_3\text{O}\cdot$) como descrito por SANTACRUZ et al., 2022.

4.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica

O monitoramento dos radicais livres formados durante a eletrólise em meio de metanol e metanol com 10% de água foi feito por de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. Devido ao tempo de vida curto dos radicais livres, é necessário

o uso de compostos que capturem essas espécies e formem adutos que apresentam um maior tempo de vida para conseguir ser detectados. Esses compostos são conhecidos como “*spin traps*”, que formam adutos estáveis que permitem a detecção mediante EPR. Neste caso foi utilizado o DMPO (2,2-dimethyl-1-oxido-3,4-dihydropyrrol-1-iun). Uma vez que há o resultado experimental, se faz necessário identificar os possíveis radicais que, quando combinados, resultam neste sinal. Desta forma, são utilizados softwares de simulação para compreender quais são os radicais presentes na amostra.

No espectro de EPR (Fig. 14) é possível observar em preto um triplete característico da interação do aduto radical com o núcleo de nitrogênio do *spin trap*, desdobrando-se em três linhas com o mesmo valor de constante hiperfina ($A_N = 13,53$ G), a não interação com o núcleo de hidrogênio comumente observado nesse *spin trap* é devido a que existe a inserção de dois grupos no lugar do hidrogênio, apresentados na Figura 15.

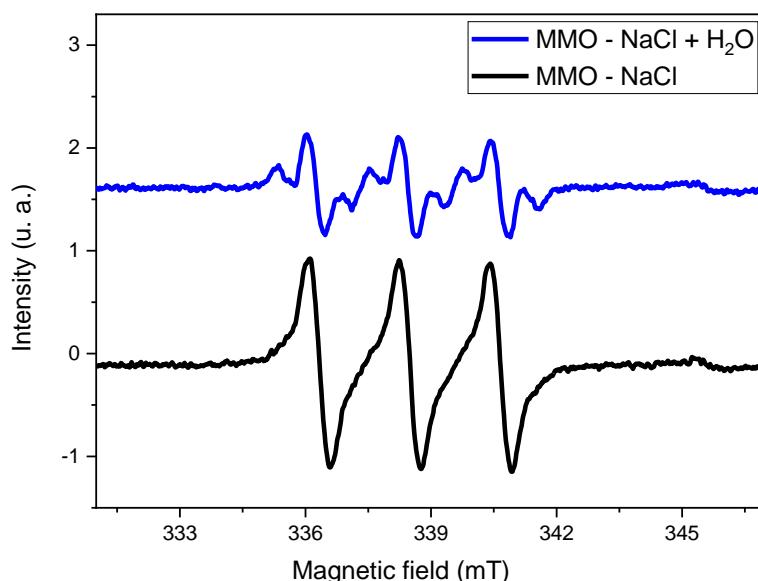


Figura 14: Espectro de RPE obtido após 10 min de eletrólises em solução de metanol e metanol 10% de água ($[NaCl] = 0,04$ mol L⁻¹, $j = 10$ mA cm⁻²). Anodo: ADE-Cl₂, spin trap: DMPO 80 mM.

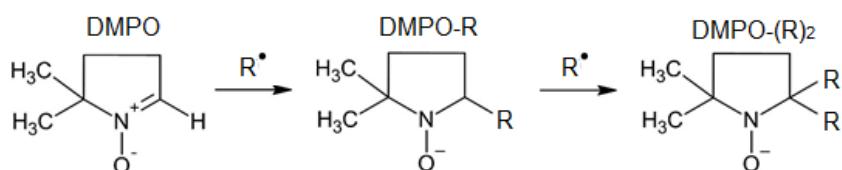


Figura 15: Mecanismo de formação do possível aduto radical detectado por RPE usando DMPO.

Existem vários possíveis radicais formados que podem se adicionar no anel como por exemplo radicais hidroxila, metoxi, hidroximetil ou radicais de cloro provenientes do eletrólito suporte.

Por outra parte, a eletrooxidação de metanol com a adição de 10% de água, além de se observar o triploto mencionado anteriormente, também encontra-se o aduto radical pela inserção de um grupo cloro no DMPO. A Figura 16 mostra as simulações realizadas para a separação dos sinais e a identificação dos radicais. Durante os experimentos foi utilizado um cristal de $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ como marcador de spin, se encontrava colado na cela de quarto utilizada para as medições no EPR com o intuito de padronizar todos os espectros a um mesmo valor de g.

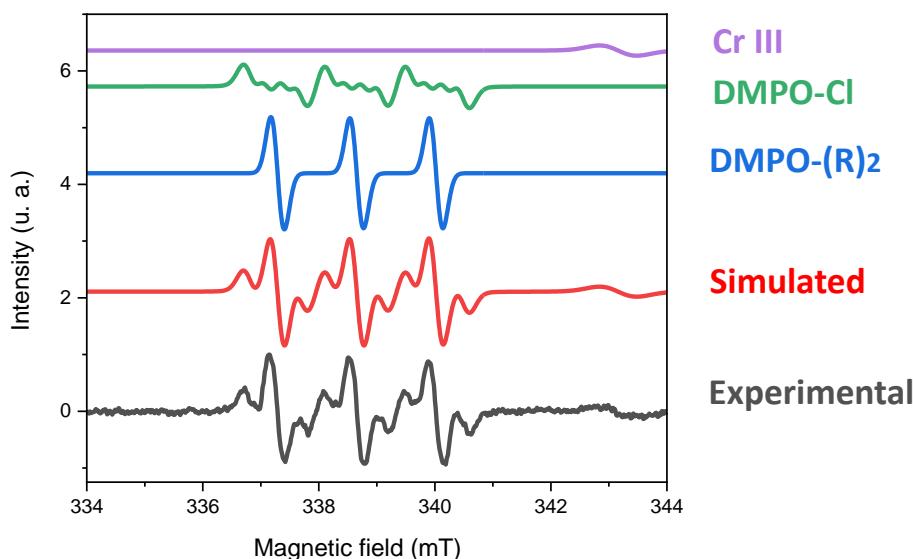


Figura 16: Simulação e espectro de RPE obtido após 10 min de eletrólises em solução de metanol 10% de água ($[\text{NaCl}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$). Anodo: ADE- Cl_2 , spin trap: DMPO 80 mM.

Assim, na figura 16 é possível observar em roxo, verde e azul respectivamente os sinais simulados do Cr III, DMPO-Cl, DMPO-(R)². Em vermelho se encontra a soma desses sinais, gerando o resultado simulado. Desta forma é possível perceber que o sinal simulado é muito similar ao encontrado experimentalmente.

Conclusões

Neste trabalho foi avaliado a viabilidade da eletrooxidação de clindamicina em meio de metanol, bem como a possibilidade do uso de carvão ativo como um agente para a pré-concentração. Inicialmente foi determinada a isoterma de adsorção de clindamicina em carvão ativo granular a partir de soluções aquosas. Foi possível confirmar que este material é eficiente quando se trata na remoção deste poluente na água.

As melhores condições para o tratamento eletroquímico para a remoção de clindamicina encontradas foram: uso de densidade de corrente de $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, em pH 7 e com a concentração inicial de $1003,5 \text{ mg L}^{-1}$. A respeito do solvente utilizado, tanto água quanto em metanol apresentaram uma remoção de maior de 90%. Assim, o uso de eletrooxidação para a degradação deste poluente se mostrou efetivo.

O uso de EPR para a identificação dos radicais gerados em meio orgânico se mostra promissor, uma vez que foi possível identificar diferentes radicais no meio reacional. Se faz necessário futuramente um estudo mais extenso a respeito da identificação desses radicais.

Para a continuação do trabalho, espera-se a identificação do mecanismo de eletrooxidação da clindamicina, além da avaliação da etapa de dessorção da mesma em carvão ativo.

Referências

- ALFARO, M.; FERRERO S.; MARTÍNEZ-HUITLEC.; VONG Y. Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 2, p. 227–236, abr. 2006.
- ALVES, P. A. et al. Photoassisted electrochemical degradation of real textile wastewater.. **Water Science and Technology**, v. 61, n. 2, p. 491-498, 2010.
- ANGLADA, Á; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: fundamentals and review of applications. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 12, p. 1747–1755, dez. 2009.
- ARAÚJO, K. S. D. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, n. 2, 2016.

- ARUMUGAM, T. K. et al. Removal of malachite green from aqueous solutions using a modified chitosan composite. **International journal of biological macromolecules**, v. 128, p. 655-664, 2019.
- ASSAD, L. Cidades nascem abraçadas a seus rios, mas lhes viram as costas no crescimento. **Ciência e Cultura**, v. 65, n. 2, p. 06–09, jun. 2013.
- BATISTA, E. A. et al. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, n. 2, p. 273-282, 2004.
- BHANDARI, V. M.; RANADE, V. V. Advanced Physico-chemical Methods of Treatment for Industrial Wastewaters. [S.l.]: [s.n.], 2014. Cap. 2, p. 120.
- BROWN, L. W.; BEYER, W. F. Clindamycin Hydrochloride. Analytical Profiles of Drug Substances and Excipients, v. 10, p. 75-91, 1981.
- CABEZA, A.; URTIAGA A.; RIVERO M.; ORTIZ I. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 3, p. 715–719, jun. 2007.
- CHAUKURA, N. E. A. Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: opportunities and challenges for developing countries. **Environmental Development**, v. 19, p. 84-89, 2016.
- CHIAROTTO, I. et al. Electrochemical Oxidation of Theophylline in Organic Solvents: HPLC-PDA-ESI-MS/MS Analysis of the Oxidation Products. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 17, p. 4511-4521, 2019.
- COMNINELLIS, Ch. Eletrochemical oxidation of pollutants for waste water treatment. In SEQUEIRA, C.A.C., ed **Enviromantal orientaded electrochemistry**. Amsterdam Elsevier, p.77-102. 1994.
- DĄBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, out. 2001.
- D'AVILA, A. C. D. S. Degradação do pesticida amicarbazona em meio aquoso pelo progresso TiO₂/UV irradiado por luz solar. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. [S.l.], p. 146. 2012.
- DE LA CRUZ, N. GIMÉNEZ J. ; ESPLUGAS S. ; GRANDJEAN D. ; DE ALENCASTRO L. PULGARÍN C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1947–1957, abr. 2012.

- DE MELLO, R.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Electro-oxidation of tetracycline in methanol media on DSA®-Cl2. **Chemosphere**, v. 273, p. 129696, jun. 2021.
- DE SOUZA, L. ; MOTHEO A. ; ANDRES M. ; RODRIGO R. Processos eletro-oxidativos aplicados à degradação de dimetil ftalato. [s.l: s.n.].
- DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442–448, nov. 2011.
- DEBORDE, Marie; VON GUNTEN, U. R. S. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—kinetics and mechanisms: a critical review. **Water research**, v. 42, n. 1-2, p. 13-51, 2008.
- DIMPE, K. M.; NOMNGONGO, P. N. A review on the efficacy of the application of myriad carbonaceous materials for the removal of toxic trace elements in the environment. **Trends Environ Anal Chem**, v. 16, p. 24-31, 2017.
- DIMPE, K. M.; NOMNGONGO, P. N. Application of activated carbon-decorated polyacrylonitrile nanofibers as an adsorbent in dispersive solid-phase extraction of fluoroquinolones from wastewater. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 9, n. 2, p. 117-126, 2019.
- DIONISIO, D. et al. Competitive Anodic Oxidation of Methyl Paraben and Propylene Glycol: Keys to Understand the Process.. **Chemelectrochem**, v. 6, n. 3, p. 771-778, 2019.
- DIONISIO, D.; SANTOS L.; RODRIGO M.; MOTHEO A. Electro-oxidation of methyl paraben on DSA®-Cl2: UV irradiation, mechanistic aspects and energy consumption. **Electrochimica Acta**, v. 338, p. 135901, abr. 2020.
- DOYLE, J. L.; CLARK, S. B. Optimization of the electrochemical pre-concentration of trivalent lanthanum from aqueous media. **Radiochimica Acta**, v. 104, p. 707-714, 2016. ISSN 10.
- FORNAZARI, A. L. T. et al. Application of electrochemical degradation of wastewater composed of mixtures of phenol-formaldehyde. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 223, n. 8, p. 4895-4904, 2012.
- FRONTISTIS, Z.; MANTZAVINOS, D.; MERIC, S. Degradation of antibiotic ampicillin on boron-doped diamond anode using the combined electrochemical oxidation - Sodium persulfate process. **Journal of Environmental Management**, v. 223, p. 878-887, 2018.
- GARCÍA-ESPINOZA, J. D.; NACHEVA, P. M. Degradation of pharmaceutical compounds in water by oxygenated electrochemical oxidation: Parametric optimization,

kinetic studies and toxicity assessment. **Science of the Total Environment**, v. 691, p. 417-429, 2019.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 48-67, 2018.

GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management, v. 3, n. 1, p. 57-65, 2015.

GOLDENBERG, L. M. et al. Investigation of poly-(p-phenylene) obtained in electrochemical oxidation of benzene in the BuPyCl \square AlCl $_3$ melt and in organic solvents with oleum. **Synthetic metals**, v. 43, n. 1-2, p. 3071-3074, 1991.

GW CASTELLAN. Fundamentos de físico-química. [s.l: s.n.].

HABIB, I. H. I.; RIZK, M. S.; EL-ARYAN, Th R. Determination of clindamycin in dosage forms and biological samples by adsorption stripping voltammetry with carbon paste electrode. **Pharmaceutical Chemistry Journal**, v. 44, p. 705-710, 2011.

HESPAÑHOL, I. Reúso potável direto e o desafio dos poluentes emergentes, v. 106, p. 79-94, 2015.

HILL, C. An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design. . [s.l: s.n.].

HUSSAIN, S. et al. Photo-assisted electrochemical degradation of sulfamethoxazole using a Ti/Ru0.3Ti0.7O2 anode: Mechanistic and kinetic features of the process. **Journal of Environment Management**, v. 201, p. 153-162, 2017.

INCE, N. H. et al. Combinative dyebath treatment with activated carbon and UV/H $_2$ O $_2$: a case study on Everzol Black-GSP®. **Water Sci. and Technol**, v. 46, p. 51-58, 2002.

ISKURT, C. KEYIKOGLU R.; KOBYA M.; KHATAEE A. Treatment of coking wastewater by aeration assisted electrochemical oxidation process at controlled and uncontrolled initial pH conditions. **Separation and Purification Technology**, v. 248, p. 117043, out. 2020.

IZUTSU, K. **Electrochemistry in Nonaqueous Solutions** || Front Matter and Index. [S.I.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.

JAIN, M. et al. Development of iron oxide/activated carbon nanoparticle composite for the removal of Cr (VI), Cu (II) and Cd (II) ions from aqueous solution. **Water Resources and Industry**, v. 20, p. 54-74, 2018.

- JUNG, Y. et al. Inactivation characteristics of ozone and electrolysis process for ballast water treatment using *B. subtilis* spores as a probe. *Marine Pollution Bulletin*, v. 72, p. 71-79, 2013.
- KARANFIL, T.; KILDUFF, J. E. Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. Priority pollutants. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 18, p. 3217–3224, 15 set. 1999.
- CASTEN, M. J. Clindamycin, metronidazole, and chloramphenicol. *Mayo Clinic Proceedings*, v. 74, p. 825-833, 1999.
- KEYVANI, F.; RAHPEIMA, S.; JAVANBAKHT, V. Synthesis of EDTA-modified magnetic activated carbon nanocomposite for removal of permanganate from aqueous solutions. *Solid State Sciences*, v. 83, p. 31-42, 2018.
- KISS, L. et al. Investigation of phenol electrooxidation in aprotic non-aqueous solvents by using cyclic and normal pulse voltammetry. *Polymer Bulletin*, v. 76, p. 5849–5864 , 2019.
- LAKSACI, H. et al. The use of prepared activated carbon as adsorbent for the removal of orange G from aqueous solution. n. *Microchemical Journal*, v. 145, p. 908-913, 2019.
- LEITE, G. S.; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F. Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em alta resolução. *Química Nova*, v. 33, p. 734-738, 2010.
- LINHARES, L.A.; EGREJA-FILHO, F.B.; DE BELLIS, V.M.; DOS SANTOS, E.A.; IANHEZ, R. Langmuir and Freundlich models applied to copper and zinc adsorption in Brazilian soils. *Acta Agron*, v. 59, n. 3, p. 303–315, 2010.
- MACEDONIO, F. DRIOLI E.; GUSEV A.; BARDOV A.; SEMIAT R.; KURIHARA M. Efficient technologies for worldwide clean water supply. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 51, p. 2–17, jan. 2012.
- MALPASS, G. R. P. et al. Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: effect of the chloride concentration. *Water Research*, v. 41, n. 13, p. 2969-2977, 2007.
- MALPASS, G. R. P. et al. Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition. *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, n. 1-3, p. 170-177, 2008.

- MALPASS, Geoffroy RP; MOTHEO, Artur J. The galvanostatic oxidation of aldehydes to acids on Ti/Ru0.3Ti0.7O2 electrodes using a filter-press cell. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 65-70, 2003.
- MARSELLI, B. et al. Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, p. 79-83, 2003.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. et al. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362-13407, 2015.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chem. Soc. Rev.**, v. 35, n. 12, p. 1324–1340, 2006.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; PANIZZA, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 11, p. 62-71, 2018.
- MELLO, R. D.; A.RODRIGO, M.; J.MOTHEOA, A. Electro-oxidation of tetracycline in methanol media on DSA®-Cl2. **Chemosphere**, v. 273, p. 129696, 2021.
- MELLO, R. et al. Alachlor removal performance of Ti/Ru0.3Ti0.7O2 anodes prepared from ionic liquid solution. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 22, n. 5, p. 1571-1580, 2018.
- MUNONDE, T. S.; MAXAKATO, N. M.; NOMNGONGO, P. N. Preparation of magnetic Fe3O4 nanocomposites modified with MnO2, Al2O3, Au and their application for preconcentration of arsenic in river water sample. **Jounal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1673-1681, 2018.
- MUÑOZ-MORALES M. ; SÁEZ C. ; CAÑIZARES P. ; RODRIGO M. Enhanced electrolytic treatment for the removal of clopyralid and lindane. **Chemosphere**, v. 234, p. 132–138, nov. 2019.
- NADA, A.; ORIMOLADE B.; EL-MAGHARABI H.; KOIKI B.; RIVALLIN M.; BEKHEET M.; VITER R.; DAMBERGA D.; LESAGE G.; IATSUNSKYI I.; COY E.; CRETIN M.; AROTIBA O.; BECHELANY M. Photoelectrocatalysis of paracetamol on Pd-ZnO/ N-doped carbon nanofibers electrode. **Applied Materials Today**, v. 24, p. 101129, set. 2021.

NIGOVIĆ, Biljana; ŠIMUNIĆ, Branimir. Voltammetric assay of azithromycin in pharmaceutical dosage forms. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 32, n. 1, p. 197-202, 2003.

PANIZZA, M. et al. Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: prediction of specific energy consumption and required electrode area. **Electrochim**, v. 3, p. 336-339, 2001.

PAVITHRA, K.; JAIKUMAR V.; KUMAR P.; SUNDERRAJAN P. Removal of emerging pollutants from aquatic system using electrochemical treatment and adsorption: Comparison and analysis. **Environmental Technology & Innovation**, v. 23, p. 101754, ago. 2021.

PAWAR, R. R. et al. Efficient removal of hazardous lead, cadmium, and arsenic from aqueous environment by iron oxide modified clay-activated carbon composite beads. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 339-350, 2018.

PEÑA-GUZMÁN, C. et al. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of Environmental Management**, v. 237, p. 408-423, 2019.

PHAM, T.-T.; PROULX,. PCBs and PAHs in the Montreal Urban Community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence River. **Water Research**, v. 31, n. 8, p. 1887-1896, 1997.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

PULIZZI, F.; SUN, W. Treating water with nano. **Nature Nanotech**, v. 13, p. 633, 2018. RABÓCZKAY, T., Iniciação à Eletroquímica, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1 ed.

ROSAL, R. et al. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 578-588, 2010.

RUTH F. WEINER, R. A. M. Environmental Engineering Chapter 7 - Water Treatment. 4. ed. [S.I.]: Butterworth-Heinemann, 2003.

- SALAZAR, H. E. A. Photocatalytic and antimicrobial multifunctional nanocomposite membranes for emerging pollutants water treatment applications. *Chemosphere*, v. 2050, p. 126299, 2020.
- SANTACRUZ, W.; FIORI I.; DE MELLO R.; MOTHEO A. Detection of radicals produced during electro-oxidation of atrazine using commercial DSA®-Cl2 in methanol media: Keys to understand the process. *Chemosphere*, v. 307, p. 136157, nov. 2022.
- SANTOS, T. E. S. et al. Development of Ti/(RuO₂)_{0.8} (MO₂)_{0.2} (M=Ce, Sn or Ir) anodes for atrazine electro-oxidation. Influence of the synthesis method. *Materials Letters*, v. 146, p. 4-8, 2015.
- SANTOS, T. E. S. et al. The influence of the syntesis method of Ti/RuO₂ electrodes on their stability and catalytic activity for electrochemical oxidation of the pesticide carbaryl. *Materials Chemistry and Physics*, v. 148, n. 1-2, p. 39-47, 2014.
- SÄRKÄÄ, H.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Recent developments of electro-oxidation in water treatment — a review. *J. Electroanal. Chem.*, n. 754, p. 46-56, 2015.
- SCHWARZENBACH, R.; EGLI T.; HOFSTETTER T.; VON GUTEN U.; WEHRLI B. Global Water Pollution and Human Health. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 35, n. 1, p. 109–136, 21 nov. 2010.
- SCIALDONE, O. Electrochemical oxidation of organic pollutants in water at metal oxide electrodes: a simple theoretical model including direct and indirect oxidation processes at the anodic surface. *Electrochim. Acta*, v. 54, p. 6140-6147, 2009.
- SILVA, R. F. et al. Identificação e quantificação de contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto. *Revista Virtual de Química*, v. 8, p. 702-715, 2016.
- SIRES, I. et al. Electrochemical dvanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, p. 8336-8367, 2014.
- SOUZA, F. L. et al. Electrochemical degradation of dimethyl phthalate ester on a DSA® electrode. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 3, p. 492-501, 2014.
- STETER, J. R. et al. Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode. *Electrochimica Acta*, v. 117, p. 127-133, 2014.
- TEODOSIU, C. et al. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. *Journal of Cleaner Production*, v. 197, p. 1210-1221, 2018.

- THIAM, A.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Treatment of a mixture of food color additives (E122, E124 and E129) in different water matrices by UVA and solar photoelectro-Fenton. **Water Research**, v. 81, p. 178–187, set. 2015.
- TIEMI, C. Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Tese de doutorado em Engenharia. [S.l.]. 2010.
- TRASSATI, S. Eletrocatalysis: understanding the success of DSA®, **Eletrochimica Acta**, v.45, n.15-16, p. 2377-2385, 2000
- TURAN, A.; KEYIKOGLU R. KOBUA M.; KHATAEE A. Degradation of thiocyanate by electrochemical oxidation process in coke oven wastewater: Role of operative parameters and mechanistic study. **Chemosphere**, v. 255, p. 127014, set. 2020.
- ULLAH BHAT, S.; QAYOOM, U. Implications of Sewage Discharge on Freshwater Ecosystems. Em: Sewage - **Recent Advances, New Perspectives and Applications**. [s.l.] IntechOpen, 2022.
- VOGELSANG, C. et al. Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. **Water Research**, v. 40, n. 19, p. 3559-3570, 2006.
- WACHTER, Naihara et al. Electrochemical degradation of the antibiotic ciprofloxacin in a flow reactor using distinct BDD anodes: reaction kinetics, identification and toxicity of the degradation products. **Chemosphere**, v. 234, p. 461-470, 2019.
- WONG, A. et al. Square-wave voltammetric determination of clindamycin using a glassy carbon electrode modified with graphene oxide and gold nanoparticles within a crosslinked chitosan film. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 231, p. 408-423, 2019.
- WU, Yunhua; YE, Shaohua; HU, Shengshui. Electrochemical study of lincomycin on a multi-wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode and its determination in tablets. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 41, n. 3, p. 820-824, 2006.
- WWAP, O. Water for people, water for life. 3rd World Water Forum in Kyoto, Japan. [S.l.]: [s.n.]. 2003.