

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE - UFRN



CENTRO DE TECNOLOGIA – CT
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE PETRÓLEO - PPGCEP



TESE DE DOUTORADO

**DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS E POLUENTES EMERGENTES
UTILIZANDO ELETRODOS DE CARBONO VÍTREO E DIAMANTE DOPADO
COM BORO**

MARCONI SANDRO FRANCO DE OLIVEIRA

Orientadora: Profa. Dr^a Elisama Vieira dos Santos

Co-orientador: Profa. Dr^a Danyelle Medeiros de Araújo

Natal/RN, 2022

Marconi Sandro Franco de Oliveira

**DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS E POLUENTES EMERGENTES
UTILIZANDO ELETRODOS DE CARBONO VÍTREO E DIAMANTE DOPADO
COM BORO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo/PPGCEP da Universidade Federal do Rio Grande do Norte/UFRN em preenchimento dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Petróleo.

Orientadora: Profa. Dr^a Elisama Vieira dos Santos

Co-orientador: Profa. Dr^a Danyelle Medeiros de Araújo

Natal-RN, 2022

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Oliveira, Marconi Sandro Franco de.

Determinação de metais pesados e poluentes emergentes utilizando eletrodos de carbono vítreo e diamante dopado com boro / Marconi Sandro Franco de Oliveira. - 2023.
135f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Natal, 2023.

Orientadora: Dra. Elisama Vieira dos santos.

1. Água produzida - Tese. 2. Metais pesados - Tese. 3. Eletrodos - Tese. 4. Oxidação eletroquímica - Tese. I. Santos, Elisama Vieira dos. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 622.323



Emitido em 29/12/2022

ATA DE DEFESA DE TESE N° 323/2022 - PPGCEP (12.23)

(N° do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 10/01/2023 18:09)

CARLOS ALBERTO MARTINEZ HUITLE

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

IQ-UFRN (12.88)

Matrícula: ###451#0

(Assinado digitalmente em 10/01/2023 15:45)

CARLOS AUGUSTO MACEDO JUNIOR

ASSISTENTE EM ADMINISTRACAO

ADM/CCET (12.01)

Matrícula:###694#7

(Assinado digitalmente em 10/01/2023 22:03)

ELISAMA VIEIRA DOS SANTOS

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

ECT (11.25)

Matrícula: ###758#8

(Assinado digitalmente em 10/01/2023 17:00)

MAYRA KEROLLY SALES MONTEIRO

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.954-##

(Assinado digitalmente em 11/01/2023 11:49)

INALMAR DANTAS BARBOSA SEGUNDO

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.544-##

(Assinado digitalmente em 10/01/2023 16:14)

DANYELLE MEDEIROS DE ARAUJO

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.784-##

(Assinado digitalmente em 10/01/2023 15:57)

MARCONI SANDRO FRANCO DE OLIVEIRA

DISCENTE

Matrícula: 2018#####6

Dedicatória

Dedico esta tese de doutorado aos meus pais Marconi Franco de Oliveira e Maria Isabel de Oliveira (em memória), as minhas riquezinhas Havid, Haana, Pedro e Beatriz e a minha doce, meiga e amada esposa Talita, e a todos os meus familiares.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

A **Deus** por ter me amado primeiro e me dado a habilidade, capacidade e força para realizar este trabalho tão importante.

A **Talita**, pelo amor, cuidado, parceria, paciência e companheirismo em toda a minha trajetória durante o doutorado. Só o amor é capaz de nos fazer passar pelas maiores dificuldades com um sorriso no rosto. É por isso que agradeço e dedico esta tese ao meu amor, minha metade, minha namorada e amiga. Em todos os momentos em que quis desistir, seu amor me pôs de pé. Em cada momento que fui rude ou estava sob estresse, você teve paciência. Cada choro, você multiplicou em sorrisos. Não foi fácil chegar até aqui, seu apoio e presença foram essenciais. Jamais saberei como agradecer ou como colocar em palavras todo meu amor, eu amo mais!

A minha **Mãe Maria Isabel**, em especial, símbolo de carinho, dedicação e amor. Uma grande mulher que me auxiliou muito em minha formação e representa parte do que eu sou. Se eu fui capaz de chegar até o doutorado foi graças a minha linda mamãe que sempre me incentivou a me dedicar aos estudos como única porta para uma vida mais confortável e digna. Você sempre foi minha base na vida, exemplo de mulher e mãe e referência de respeito e compromisso. Este doutorado é prova do amor e apoio incondicional de uma mãe que decidiu amar, a minha vida, acima de todas as coisas. Certamente não chegaria até onde estou sem a mãe dedicada e amorosa que tive. A você Maria Isabel, minha linda mamãe, meu muito obrigado! Dedico e agradeço esta tese e toda minha jornada a você.

A meu querido **Pai Marconi** com ternura e afeto, que pela disposição pelo trabalho me ensinou enfrentar sempre com coragem as dificuldades da vida.

As minhas queridas e amadas irmãs **Graça, Ceição, Isabel e Maria Helena**, que com muito carinho cuidaram de mim em algum momento.

A **Havid e Haana**, minhas riquezinhas, pela compreensão da ausência do papai, embora não percebam e entendam agora, eu os amo.

A **Pedro e Beatriz** pelo carinho, atenção e amor.

A minha orientadora Profa **Elisama**, pela oportunidade de realizar este trabalho, e por todos os ensinamentos durante este período. Muito obrigado!

A minha coorientadora Profa **Danyelle** pelas análises, orientações e conselhos necessários para a minha tese e também aos ensinamentos durante este processo.

Ao Prof **Carlos Martínez-Huitle** por tão grande generosidade e preciosos conhecimentos.

As minhas **Escolas do Ensino Básico** em minha linda cidade São Paulo do Potengi; a creche municipal com o programa Projeto Casulo onde dei meus primeiros passos escolares; o colégio São José por trilhar parte de meu ginásio com lembranças e vivências inesquecíveis, onde tive minha primeira experiência de sala de aula como professor de matemática; a Escola Estadual Senador Dinarte Mariz recém construída, por me acolher ao final de meu ginásio e por fim a querida CNEC, uma escola comunitária que ajudei a construir carregando tijolos, massas e cavando. Aqui concluí meu ensino médio técnico em auxiliar de contabilidade e tive também o prazer de ser professor. Estudar nestas instituições foi uma experiência completa, desde a sala de aula e a convivência com os colegas e professores com quem dividi tantos aprendizados e que carrego comigo até os dias de hoje e o desenvolvimento desta tese. Jamais serei capaz de demonstrar minha gratidão por tudo que fizeram por mim.

A **UFRN** a melhor instituição que eu poderia escolher. Por todo apoio, estrutura e portas que me foram abertas, hoje sei que não poderia ter feito escolha melhor!

A todos os **professores da UFRN** pela formação sólida em Química, que me deram condições técnicas e acadêmicas para concluir este trabalho. Em especial aos Professore(a)s, Elisama Vieira, Carlos Martínez-Huitle, Robson de Farias, Ademir Oliveira, Franklin Nelson, Otom Anselmo, Bosco Lucena, Marta Costa, Márcia Gorette, Nedja Suely, Pollyana Souza, Jailson Vieira, Claudece Pereira, Luiz Seixas, Francisco José, Marconi dentre outros...

Ao **LEAA**, grupo de pesquisa formidável, e em especial Jussara, Jaqueline, Elaine e Inalmar pela ajuda e companheirismo durante a minha passagem pelo grupo.

Aos **amigos** de sempre Inalmar, Jussara e Jaqueline, pelos bons momentos vividos neste período.

Ao **NUPRAR** pelas análises tão importantes para esta tese e um agradecimento especial para a analista Emily e Breno.

A **Central analítica** pelas análises realizadas e um agradecimento especial para o técnico Maxwell.

A **minha cara amiga** Danyelle, por acreditar que era possível e pela amizade.

Profundamente grato a todos!

“A verdadeira viagem plena de descobertas não consiste em ver novas paisagens, mas em ter um olhar sempre renovado”.

(Proust)

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Martin Luther King)

“O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso, existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”.

(Fernando Pessoa)

RESUMO

Nos últimos anos, as indústrias petrolífera, farmacêutica e alimentícia se desenvolveram para atender a uma expansão populacional e, com isso a problemática da poluição ambiental tem aumentado sem precedentes. Centros urbanos e o meio ambiente onde se instalaram estas indústrias, apresentam hoje problemas de poluição em suas regiões. A água produzida é um dos principais subprodutos da indústria do petróleo e se caracteriza como um efluente de composição complexa, formada por vários compostos orgânicos e inorgânicos. Chega a representar cerca de 70 % do total das águas residuais geradas durante o tempo de vida do poço, do qual também dependem suas características e quantidades produzidas. Atualmente, no Brasil, milhões de metros cúbicos de efluentes hídricos são descartados no meio ambiente, assim como uma quantidade considerável de óleos e graxas. Os contaminantes emergentes (CEs), produtos da indústria farmacêutica e alimentícia, são poluentes considerados persistentes e têm sido objetos de estudo em todo o mundo. Diversas matrizes aquáticas apresentam baixas concentrações desses poluentes causando danos à saúde de humanos e ao ecossistema, o que os faz necessitar de identificação, quantificação e tratamentos alternativos capazes de promover sua degradação. A presente tese objetivou investigar, através de efluentes sintetizados e amostras reais contaminadas, a aplicação da análise com detecção voltamétrica em eletrodo de BDD para determinação dos CEs (Cafeína, paracetamol e Alaranjado de metila) em efluente sintético e em carbono vítreo não modificado (GCEn) para metais pesados (Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+}) em amostra real de água produzida de petróleo. Para efeito de comparação, os métodos analíticos de espectroscopia de absorção na região do UV-vis e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, High-Performance Liquid Chromatography), foram empregados na análise das amostras como técnicas referenciais. O presente estudo avaliou a eficiência da oxidação eletroquímica (OE) na degradação da cafeína, paracetamol e do alaranjado de metila. Além disso, foi verificado o consumo energético de todos os processos aplicados, neste estudo, apresentaram um baixo custo operacional, viabilizando desta forma, a aplicação do processo de OE para o tratamento de efluentes. Os resultados obtidos foram satisfatórios, pois foi alcançada a remoção completa dos ECs em todos os processos aplicados. Para quantificar os analitos na amostra de forma confiável, antes e após ao tratamento oxidativo, foi realizada análise de voltametria de pulso diferencial (DPV, Differential Pulse Voltammetry) em eletrodo de BDD, juntamente com a HPLC e espectrofotometria de absorção na região do UV-vis na

caracterização dos CEs. O resultado obtido pelo método eletroquímico apresentou-se concordante estatisticamente com os métodos espectrofotométrico e HPLC. As curvas de calibração variaram linearmente de 3,88 a 19,20 mg L⁻¹ para a cafeína, por exemplo. Os limites de detecção foram 3,43, 0,84 e 0,46 mg L⁻¹ para a cafeína, paracetamol e alaranjado de metila, respectivamente. O eletrodo de carbono vítreo não modificado (GCE), foi usado como plataforma de detecção eletroquímica para determinar traços de chumbo, cádmio e íons zinco em amostras de água produzida de petróleo por Voltametria de redissolução com pulso diferencial (DPSV). As curvas de calibração variaram linearmente de 0,05 a 1,19 mg L⁻¹ para os metais Pb²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺. Os limites de detecção foram 0,16 mg L⁻¹ para Pb²⁺, 0,14 mg L⁻¹ para Zn²⁺ e 0,13 mg L⁻¹ para Cd²⁺. Os limites de detecção foram 0,14 mg L⁻¹ para Zn²⁺, 0,12 mg L⁻¹ para Cd²⁺ e 0,12 mg L⁻¹ para Pb²⁺ para análise simultânea. O eletrodo de carbono vítreo não modificado, foi aplicado com sucesso na análise de metais traço em água produzida de petróleo contaminada. A comparação dos resultados da eletroanálise com os da espectrofotometria de absorção na região do UV-vis e HPLC, estabelece e confirma potencialmente aplicável, a técnica para a determinação dos analitos de cafeína, paracetamol e alaranjado de metila em efluentes sintéticos. E de maneira geral, pode-se destacar o método eletroquímico pelo baixo consumo de reagentes, facilidade na operação, rapidez de análise e excelente precisão e exatidão, características que conduzem a utilização dessa técnica como mais uma forma na determinação de analitos em efluentes.

Palavras Chave: Água produzida; Metais pesados; Oxidação eletroquímica; Eletrodos

ABSTRACT

In recent years, the oil, pharmaceutical and food industries have developed to meet a population expansion and, with that, the problem of environmental pollution has increased without precedent. Today, urban centers and the environment where these industries were installed present pollution problems in their regions. Produced water is one of the main by-products of the oil industry and is characterized as an effluent of complex composition, formed by various organic and inorganic compounds. It represents about 70 % of the total wastewater generated during the life of the well, on which its characteristics and quantities produced also depend. Currently, in Brazil, millions of cubic meters of water effluents are discarded into the environment, as well as a considerable amount of oils and greases. Emerging contaminants (ECs), products of the pharmaceutical and food industry, are considered persistent pollutants and have been studied worldwide. Several aquatic matrices have low concentrations of these pollutants causing damage to human health and the ecosystem, which makes them need identification, quantification and alternative treatments capable of promoting their degradation. The present thesis aimed to investigate, through synthesized effluents and contaminated real samples, the application of analysis with voltammetric detection in a BDD electrode for the determination of ECs (Caffeine, paracetamol and methyl orange) in synthetic effluent and in unmodified glassy carbon (GCEn) for heavy metals (Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}) in a real sample of produced petroleum water. For comparison purposes, the analytical methods of absorption spectroscopy in the UV-vis region and high performance liquid chromatography (HPLC, High-Performance Liquid Chromatography) were used in the analysis of the samples as reference techniques. The present study evaluated the efficiency of electrochemical oxidation (EO) in the degradation of caffeine, paracetamol and methyl orange. In addition, the energy consumption of all processes applied was verified, in this study, presented a low operating cost, thus enabling the application of the EO process for the treatment of effluents. The results obtained were strong, as complete removal of ECs was achieved in all applied processes. To reliably quantify the analytes in the sample, before and after the oxidative treatment, Differential Pulse Voltammetry (DPV) analysis was performed on a BDD electrode, together with HPLC and absorption spectroscopy in the UV-vis region in the characterization of ECs. The result obtained by the electrochemical method was statistically in agreement with the spectrophotometric and HPLC methods. The calibration curves ranged linearly from 3.88 to 19.20 mg L⁻¹ for caffeine,

for example. Detection limits were 3.43, 0.84 and 0.46 mg L⁻¹ for caffeine, acetaminophen and methyl orange, respectively. The unmodified glassy carbon electrode (GCEn) was used as an electrochemical detection platform to determine traces of lead, cadmium and zinc ions in samples of produced water from petroleum by differential pulse redissolution voltammetry (DPSV). The calibration curves ranged linearly from 0,05 to 1,19 mg L⁻¹ for the metals Pb²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺. The detection limits were 0,16 mg L⁻¹ for Pb²⁺, 0,14 mg L⁻¹ for Zn²⁺ and 0,13 mg L⁻¹ for Cd²⁺. The detection limits were 0,14 mg L⁻¹ for Zn²⁺, 0,12 mg L⁻¹ for Cd²⁺ and 0,12 mg L⁻¹ for Pb²⁺ for simultaneous analysis. The unmodified glassy carbon electrode has been successfully applied in the analysis of trace metals in water produced from contaminated petroleum. Comparison of electroanalysis results with absorption spectrophotometry in the UV-vis region and HPLC, establishes and confirms a potentially applicable technique for the determination of caffeine, paracetamol and methyl orange analytes in synthetic effluents. And in general, the electrochemical method can be highlighted due to its low consumption of reagents, ease of operation, speed of analysis and excellent precision and accuracy, characteristics that lead to the use of this technique as another way of determining analytes in effluents.

KEYWORDS: Produced water; Heavy metals; Electrochemical oxidation; electrodes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de publicações na base de dados Web of Knowledge emitidas de 1987 a 2022 relacionadas ao diamante dopado com boro.....	36
Figura 2 - Fórmulas estruturais dos ECs degradados por OA.....	43
Figura 3 - Esquema da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos com ânodos ativos (reações a, b, c, d) e não-ativos (reações a, e, f). M representa um sítio ativo do ânodo.	47
Figura 4 - Representação da aplicação de potencial em função do tempo em DPV e Voltamograma resultante do pulso diferencial.	53
Figura 5 - Sistema operacional para a Oxidação Eletroquímica.	61
Figura 6 - Diagrama simplificado de procedimentos OE.....	62
Figura 7 - Sistema eletroquímica para análises de metais e ECs	63
Figura 8 - DPSV de 0,2 mg L ⁻¹ (a) Pb ²⁺ , (b) Zn ²⁺ e (c) Cd ²⁺ em GCEn (linha contínua). Eletrólito de suporte: NaCl 3.200 mg L ⁻¹ (linha tracejada); tempo de deposição: 60 s.....	75
Figura 9 - Voltamogramas registrados, com a utilização do eletrodo de carbono vítreo não modificado, após análise de diferentes concentrações (0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1 mg L ⁻¹) simultâneas de Zn ²⁺ , Cd ²⁺ e Pb ²⁺ . Inserção: As curvas analíticas simultâneas de (a) Zn ²⁺ , (b) Cd ²⁺ e (c) Pb ²⁺ , que mostra a dependência linear do pico de corrente em relação à concentração de chumbo, zinco e cádmio.	78
Figura 10 - Voltamogramas registrados, com a utilização do eletrodo de carbono vítreo não modificado, após análise de diferentes concentrações (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 mg L ⁻¹) de Pb ²⁺ . Inserção: Curva analítica, que mostra a dependência linear do pico de corrente em relação à concentração de chumbo. (b) Representação gráfica do comportamento dos resíduos, que confirma a linearidade da curva de calibração.....	80
Figura 11 - Voltamogramas registrados, com a utilização do eletrodo de carbono vítreo não modificado, após análise de diferentes concentrações (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 mg L ⁻¹) de Zn ²⁺ . Inserção: Curva analítica, que mostra a dependência linear do pico de corrente em relação à concentração de chumbo. (b) Representação gráfica do comportamento dos resíduos, que confirma a linearidade da curva de calibração.....	81

- Figura 12** - (a) Voltamogramas registrados, com a utilização do eletrodo de carbono vítreo não modificado, após análise de diferentes concentrações (0.05, 0.08, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7 mg L⁻¹) de Cd²⁺. Inserção: Curva analítica, que mostra a dependência linear do pico de corrente em relação à concentração de cádmio. (b) Representação gráfica do comportamento dos resíduos, que confirma a linearidade da curva de calibração..... 83
- Figura 13** - Mecanismo de oxidação global da cafeína..... 86
- Figura 14** - (a) Curvas UV-vis registradas para diferentes concentrações de cafeína em meio ácido (0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄): (1) 3,88 mg L⁻¹; (2) 7,74 mg L⁻¹; (3) 11,60 mg L⁻¹; (4) 15,40 mg L⁻¹ e (5) 19,20 mg L⁻¹. Inserção: Gráfico da resposta UV-vis, em termos de absorvância, em função da concentração de paracetamol. (b) Representação gráfica do comportamento dos resíduos, que confirma a linearidade da curva de calibração. 87
- Figura 15** - (a) Voltamogramas de pulso diferencial no sensor BDD para diferentes concentrações de cafeína em meio ácido (0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄): (1) 3,88 mg L⁻¹; (2) 7,74 mg L⁻¹; (3) 11,60 mg L⁻¹; (4) 15,40 mg L⁻¹ e (5) 19,20 mg L⁻¹. Inserção: Gráfico de calibração linear da concentração de cafeína na solução versus o pico atual. (b) O gráfico apresenta os resíduos ponderados. 89
- Figura 16** - (a) Curva analítica do método HPLC: concentração de cafeína, em função da área do pico cromatográfico para diferentes concentrações de cafeína em meio ácido (0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄): (1) 3,88 mg L⁻¹; (2) 7,74 mg L⁻¹; (3) 11,60 mg L⁻¹; (4) 15,40 mg L⁻¹ e (5) 19,20 mg L⁻¹. (b) O gráfico apresenta o comportamento dos resíduos ponderados. 90
- Figura 17**- % de remoção de cafeína em função do tempo: (a) UV-vis (b) DPV (c) HPLC, aplicando diferentes densidades de corrente, usando ânodo BDD..... 92
- Figura 18** - (a) Curvas UV-vis registradas para diferentes concentrações de paracetamol em meio ácido (0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄): (1) 3,02 mg L⁻¹; (2) 6,02 mg L⁻¹; (3) 9,02 mg L⁻¹; (4) 12,00 mg L⁻¹; (5) 15,00 mg L⁻¹ e (6) 29,6 mg L⁻¹. Inserção: Gráfico da resposta UV-vis, em termos de absorvância, em função da concentração de paracetamol. (b) Representação gráfica do comportamento dos resíduos, que confirma a linearidade da curva de calibração..... 94
- Figura 19** - (a) Voltamogramas de pulso diferencial no sensor BDD para diferentes concentrações de paracetamol em meio ácido (0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄): (1) 3,02 mg L⁻¹; (2) 6,02 mg L⁻¹; (3) 9,02 mg L⁻¹; (4) 12,00 mg L⁻¹; (5) 15,00 mg L⁻¹ e (6) 29,6 mg L⁻¹. Inserção: Gráfico de calibração linear da concentração de cafeína na solução versus o pico atual. (b)

Representação gráfica do comportamento dos resíduos, que confirma a linearidade da curva de calibração..... 95

Figura 20 - (a) Curva analítica de calibração para o método HPLC utilizando soluções de paracetamol, em função da área do pico cromatográfico, registradas para diferentes concentrações em meio ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$): (1) $3,02 \text{ mg L}^{-1}$; (2) $6,02 \text{ mg L}^{-1}$; (3) $9,02 \text{ mg L}^{-1}$; (4) $12,00 \text{ mg L}^{-1}$; (5) $15,00 \text{ mg L}^{-1}$ e (6) $29,6 \text{ mg L}^{-1}$. (b) O gráfico apresenta os resíduos ponderados. 97

Figura 21 - Percentual de remoção de paracetamol em função do tempo durante o processo de OE: (a) UV-vis (b) DPV (c) HPLC, aplicando diferentes densidades de corrente, usando ânodo BDD..... 99

Figura 22 - (a) Espectros de absorção UV-vis registrados para diferentes concentrações de alaranjado de metila em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$: (1) $0,199 \text{ mg L}^{-1}$; (2) $0,595 \text{ mg L}^{-1}$; (3) $0,989 \text{ mg L}^{-1}$; (4) $1,96 \text{ mg L}^{-1}$; (5) $2,91 \text{ mg L}^{-1}$; (6) $3,84 \text{ mg L}^{-1}$ (7); $5,65 \text{ mg L}^{-1}$; (8) $7,40 \text{ mg L}^{-1}$ e (9) $9,89 \text{ mg L}^{-1}$. Inserção: Gráfico da resposta UV-vis, em termos de absorbância, em função da concentração do corante. (b) Representação gráfica do comportamento dos resíduos, que confirma a linearidade da curva de calibração. 101

Figura 23 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial no sensor BDD para diferentes concentrações de alaranjado de metila em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$: (1) $0,199 \text{ mg L}^{-1}$; (2) $0,595 \text{ mg L}^{-1}$; (3) $0,989 \text{ mg L}^{-1}$; (4) $1,96 \text{ mg L}^{-1}$; (5) $2,91 \text{ mg L}^{-1}$; (6) $3,84 \text{ mg L}^{-1}$; (7) $5,65 \text{ mg L}^{-1}$; (8) $7,40 \text{ mg L}^{-1}$ e (9) $9,89 \text{ mg L}^{-1}$. Inserção: Gráfico de calibração linear da concentração de alaranjado de metila na solução versus o pico atual. (b) O gráfico apresenta os resíduos ponderados..... 102

Figura 24 - (a) Curva analítica de calibração para o método HPLC utilizando soluções de alaranjado de metila, em função da área do pico cromatográfico, registradas para diferentes concentrações em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$: (1) $0,199 \text{ mg L}^{-1}$; (2) $0,595 \text{ mg L}^{-1}$; (3) $0,989 \text{ mg L}^{-1}$; (4) $1,96 \text{ mg L}^{-1}$; (5) $2,91 \text{ mg L}^{-1}$; (6) $3,84 \text{ mg L}^{-1}$; (7) $5,65 \text{ mg L}^{-1}$; (8) $7,40 \text{ mg L}^{-1}$ e (9) $9,89 \text{ mg L}^{-1}$. (b) O gráfico apresenta os resíduos ponderados. 104

Figura 25 - % de remoção de alaranjado em função do tempo: (a) UV-vis (b) DPV (c) HPLC, aplicando diferentes densidades de corrente, usando ânodo BDD..... 106

Figura 26 - Evolução do consumo de energia da OE em função do tempo de remoção de ECs, aplicando diferentes densidades de corrente, usando ânodo BDD..... 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões inorgânicos de lançamento de efluentes da Resolução CONAMA 430/2011.	40
Tabela 2 - Propriedades Físico-Químicas do diamante.	49
Tabela 3 - Valores de potencial de oxidação e sobrepotencial RDO.	50
Tabela 4 - Reagentes empregados neste trabalho.	58
Tabela 5 - Concentração escolhida para obtenção do efluente sintético.	60
Tabela 6 - Parâmetros operacionais variados no processo de OE.	62
Tabela 7 - Parâmetros de caracterização a APP.	65
Tabela 8 - Parâmetros para análises dos efluentes por DPV.	68
Tabela 9 - Condições de deposição dos metais pesados no carbono vítreo.....	70
Tabela 10 - Parâmetros para determinação individual dos metais Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} por DPSV.	71
Tabela 11 - Comparação de sensores eletroquímicos para detecção de Pb, Zn e Cd.	84
Tabela 12 - Concentração de Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} em água produzida determinada por DPSV e ICP-OES. Valores de $mg L^{-1}$, valores de % nas amostras e % de diferença entre as duas determinações de controle. *Método de curva de calibração usando a abordagem DPSV com sensor de carbono vítreo não modificado em $3.200 mg L^{-1}$; ** $ \% Diferença = 100 \times (DPSV - (ICP-OES)/(ICP-OES))$	85
Tabela 13 - Estimativa do consumo de energia e custo operacional do processo de oxidação eletroquímica na remoção dos ECs.	108
Tabela 14 - Parâmetros analíticos calculados para DPV, UV-vis e HPLC, empregadas na determinação de efluentes sintéticos de cafeína, paracetamol e alaranjado de metila utilizando o eletrodo de carbono vítreo não modificado (GCE).	109

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ALA	Alaranjado de metila
APP	Água produzida de petróleo
BDD	Boron Doped Diamond
CAF	Cafeína
CEs	Contaminantes emergentes
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
DBO	Demanda bioquímica oxigênio
DPSV	Differential pulse stripping voltammetry
DPV	Differential Pulse Voltammetry
ETEs	Estação de tratamento de efluentes
GCE	Glassy carbon electrode
GCEn	Glassy carbon electrode (não modificado)
HPLC	High-performance liquid chromatography
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
OE	Oxidação eletroquímica
PAR	Paracetamol
PCPs	Produtos de cuidados pessoais
PEOAs	Processos eletroquímicos de oxidação avançada
PO	Poluente orgânico
POAs	Processos oxidativos avançados
RDO	Reações de desprendimento de oxigênio
SPE	Screen-printed electrodes
SV	Stripping voltammetry
SWV	Square wave voltammetry
UV-vis	Espectrofotometria de absorção na região do UV-Visível
VC	Voltametria cíclica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	24
2 OBJETIVOS.....	29
2.1 OBJETIVO GERAL.....	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
3 ESTADO DA ARTE.....	31
3.1 MÉTODOS ELETROANALÍTICOS E ELETRODOS PARA DETECÇÃO DE METAIS PESADOS.....	31
3.2 ELETRODO DE GCE NA DETECÇÃO DE METAIS PESADOS.....	34
3.3 ELETRODO DE BDD EM ELETROANÁLISE.....	34
4 ASPECTOS TEÓRICOS.....	38
4.1 ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO.....	38
4.1.1 Resolução Ambiental.....	39
4.1.2 Metais Pesados.....	40
4.2 CONTAMINANTES EMERGENTES.....	41
4.2.1 Processo Eletroquímico Oxidativo Avançado (PEOAs).....	43
4.2.2 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro (BDD).....	48
4.2.2.1 Propriedades do BDD.....	50
4.3 ELETROANÁLISE.....	51
4.3.1 Técnicas de Pulso.....	52
4.3.1.1 Voltametria de Pulso Diferencial.....	52
4.3.1.2 Voltametria de Redissolução.....	54
5.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	58
5.1.1 Reagentes.....	58
5.1.2 Equipamentos.....	59
5.1.3 Caracterização dos Analitos.....	59
5.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	60

5.2.1 Preparo do Efluente Sintético para OE	60
5.2.2 Configuração experimental dos ensaios de OE	60
5.2.3 Estimativa do consumo energético e custo operacional	62
5.2.4 Sistema eletroquímico para análises de metais e contaminantes emergentes	63
5.2.5 Características da Água Produzida de Petróleo (APP)	64
5.2.6 Preparação de Soluções	65
5.2.7 Determinações Analíticas para os Efluentes Sintéticos	65
5.2.7.1 Espectrofotometria na região UV-vis	66
5.2.7.2 Cromatografia líquida de alta eficiência.....	66
5.2.7.3 Voltametria	67
5.2.8 Determinações Analíticas para a Água Produzida de Petróleo (APP)	68
5.2.8.1 Procedimento para análise DPSV	69
5.2.8.2 Espectrometria de Emissão Óptica (ICP-OES)	71
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
6.1 RESPOSTA ELETROQUÍMICA DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO	74
6.1.1 Análise de desempenho simultâneo.....	76
6.1.1 Quantificação de Chumbo	79
6.1.2 Quantificação de Zinco.....	80
6.1.3 Quantificação de Cádmio	82
6.1.4 Análise de amostra.....	84
6.2 ELETROANÁLISE DE CONTAMINANTES EMERGENTES POR BDD E SUA COMPARAÇÃO COM MÉTODOS CONVENCIONAIS	85
6.2.1 Quantificação de Cafeína.....	86
6.2.1.1 Degradação da Cafeína aplicando Oxidação Eletroquímica	91
6.2.2 Quantificação de Paracetamol	93
6.2.2.1 Degradação do Paracetamol aplicando Oxidação Eletroquímica.....	98
6.2.3 Quantificação do Alaranjado de metila	100
6.2.3.1 Degradação do Alaranjado de Metila aplicando Oxidação Eletroquímica.....	105

6.2.4 Estimativa do consumo energético e custo operacional	107
6.2.5 Comparação de Métodos	108
7 CONCLUSÕES	112
REFERÊNCIAS	115

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

As crescentes demandas e urbanização tem levado a um estado crítico de esgotamento dos recursos naturais da terra (HADDAD et al., 2019). Hoje em dia, com o aumento da população, vê-se que a quantidade de poluição também aumentou, e a água, o recurso mais crucial do mundo, está sendo seguramente afetado (YAHYA et al., 2020). As fontes naturais de água estão em risco de contaminação plena, principalmente devido a atividades antrópicas (DENG et al., 2020). Eventos antropogênicos, como o aumento das atividades de produção de petróleo e gás com grande produção de água produzida em campos petrolíferos, vem crescendo em todo o mundo e seu descarte ambiental tornou-se uma questão ambiental global (ARAGAY; PONS; MERKOÇI, 2011); (NASIRI; JAFARI, 2017).

A água produzida de petróleo (APP) é um dos principais subprodutos da indústria do petróleo e se caracteriza como um efluente de composição complexa com características físicas e químicas amplamente heterogêneas, que dependem de fatores como composição de hidrocarbonetos, inorgânicos como os metais pesados, formação geológica e localização do campo petrolífero (JIMÉNEZ et al., 2018). A poluição por metais pesados como chumbo, cádmio e zinco tem sido motivo de preocupação em todo o mundo, representando uma ameaça à saúde humana devido à sua natureza tóxica, mesmo em baixas concentrações, sendo constituintes indesejáveis bem conhecidos em águas subterrâneas, água potável e solo. Especialmente, representam um sério risco devido à sua bioacumulação e incapacidade de biodegradar (GOODYEAR; MCNEILL, 1999); (PAOLIELLO; DE CAPITANI, 2007); (RAJESHKUMAR; LI, 2018); (YIN et al., 2019). Assim, a caracterização e tratamento eficiente da APP é, assim, um passo fundamental para a sua reutilização, recuperação e descarga segura.

Além disso, nos últimos anos, um conjunto de compostos conhecidos como contaminantes emergentes (CEs) tem estado no centro das atenções devido aos efeitos adversos sobre os seres humanos e a ecologia da biota (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009); (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017); (RAJ et al., 2021a). Esses contaminantes não são suscetíveis aos processos convencionais de tratamento de água e efluentes (LI et al., 2019b), tornando preocupante sua existência na água. Uma gama variada de substâncias são consideradas CEs, tais como: compostos usados em produtos de cuidados pessoais (PCPs) como por exemplo os protetores solares, fármacos, hormônios, alquilfenóis e seus derivados,

drogas ilícitas, sucralose e outros adoçantes artificiais, pesticidas, subprodutos provenientes de processos de desinfecção de águas (DPB, do inglês, *Desinfect by Products*); corantes azo e microplásticos são alguns exemplos de uma lista de CEs (RICHARDSON; KIMURA, 2016b); (ZHOU et al., 2022); (LI et al., 2022). Práticas industriais e antrópicas têm causado a disseminação generalizada de contaminantes emergentes em toda a matriz ambiental, mesmo em quantidades vestigiais, que constituem uma séria ameaça à saúde humana e à ecologia ambiental, e, portanto, têm atraído a atenção de pesquisadores (SUNDARARAMAN et al., 2022).

A 1, 3, 7-trimetilxantina, cafeína (CAF), é um dos muitos CEs pertencentes à classe farmacêutica e é um composto bem comum de muitos alimentos, tais como bebidas, medicamentos farmacêuticos e PCPs, que atua principalmente como estimulante do sistema nervoso central e com grande eficácia na redução da sonolência. Encontra-se naturalmente no café, chá, cacau e outras plantas (KOREKAR; KUMAR; UGALE, 2020). Biodegradável parcialmente, a cafeína apresenta alto consumo pela população e em decorrência de nossa infraestrutura carente de esgotos e baixa capacidade de tratamento, tem sido detectada em corpos d'água subterrâneas e superficiais (RODRIGUEZ DEL REY; GRANER; SYLVESTER, 2012); (LI et al., 2020); (VIEIRA; SOARES; FREITAS, 2022b).

Outro emergente contaminante farmacêutico é o paracetamol (N-acetil-p-aminofenol; PAR), um dos fármacos mais abundantes encontrados em estações de tratamento de efluentes (ETEs) (PHAM; KIM; KO, 2020). O paracetamol está em foco por sua bioacumulação no meio ambiente como desreguladores endócrinos e seus efeitos nos ecossistemas (ABBAS et al., 2022); (HENRIQUE et al., 2020); (BRILLAS et al., 2005); (MARTÍNEZ-HUITLE; PANIZZA, 2018c); (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015b).

Efluentes industriais apresentam quantidades consideráveis de corantes orgânicos sintéticos, tais como o alaranjado de metila (ALA). A liberação destes contaminantes no meio ambiente provoca poluição e apresentam sérios fatores de risco à saúde, por isto a identificação, descontaminação de efluentes com corantes têm recebido atenção crescente nos últimos tempos (CRISTINA et al., 2020); (DOS SANTOS et al., 2015); (SOLANO et al., 2016).

Os processos tradicionais de tratamento de efluentes são ineficazes na degradação de micropoluentes (LUO et al., 2014); (BRADLEY et al., 2011). Portanto, há a necessidade de desenvolver novos métodos e tecnologias que possam efetivamente remover ambos os micropoluentes e atender às métricas convencionais de tratamento com capital mínimo e custos

operacionais (KRZEMINSKI et al., 2019); (BOLONG et al., 2009); (RIZZO et al., 2019). Diversas tecnologias físicas, químicas e biológicas têm sido propostas para a degradação de contaminantes, bem como para a redução dos níveis de contaminantes nas águas despejadas a níveis seguros. Com o aprimoramento das técnicas e métodos de análise ambiental, esses CEs são frequentemente detectados em esgotos municipais (HUANG et al., 2020), águas superficiais (ZHONG et al., 2022) e água potável (VALBONESI et al., 2021). Dentre os métodos mais destacados para degradar poluentes orgânicos tóxicos, os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) têm recebido grande atenção devido à sua compatibilidade ambiental, facilidade de automação, alta eficiência energética, versatilidade e segurança operando em condições amenas (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015a); (PANIZZA; CERISOLA, 2009a); (SOLANO et al., 2016); (SIRÉS; BRILLAS, 2012); (SIRÉS et al., 2014).

Nesse sentido, é cada vez mais necessário desenvolver métodos analíticos sensíveis, rápidos e simples necessários para o monitoramento contínuo desses poluentes. Métodos analíticos, como espectrometria de absorção atômica eletrotérmica, espectrometria de absorção atômica com chama (POHL, 2009), espectrometria de massa de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) (CAROLI et al., 1999) e técnicas eletroquímicas, foram desenvolvidas para determinação de metais traço. No entanto, os métodos espectrométricos são inadequados para medições *in situ* devido à instrumentação complexa necessária. Além disso, são um modo de administração caro, complicado e demorado, exigindo que a análise seja realizada por pessoal especializado de maneira especializada. Em contraste, os métodos eletroquímicos, especialmente a análise eletroquímica de redissolução, têm sido amplamente reconhecidos como técnicas convenientes para medir íons de metais pesados devido à boa seletividade, baixo custo, portabilidade e capacidade de determinar com precisão vários elementos em nível de traço (WANG, 2005; LEE et al., 2016).

Neste estudo, realizamos a oxidação eletroquímica direta dos CEs cafeína, paracetamol e alaranjado de metila em um eletrodo de diamante dopado com boro para comparar as técnicas espectrofotometria de absorção na região do UV-vis, HPLC (do inglês, *High-performance liquid chromatography*) e DPV (do inglês, *Differential Pulse Voltammetry*). Ainda, neste trabalho, foram realizados estudos da redução eletroquímica direta de íons chumbo, cádmio e zinco em um eletrodo de carbono vítreo não modificado (GCE) para determinar traços de íons

de metais pesados, em água produzida de petróleo, por Voltametria de redissolução com pulso diferencial (DPSV, do inglês, *Differential pulse stripping voltammetry*).

Os objetivos deste trabalho foram desenvolver procedimentos eletroanalíticos e de oxidação eletroquímica, para comprovar o desempenho analítico do eletrodo de carbono vítreo não modificado (GCE, do inglês, *Glassy carbon electrode*) para o chumbo, cádmio e zinco *in situ* em APP. Assim como, promover a degradação, via oxidação eletroquímica (OE), das contaminantes emergentes cafeínas, paracetamol e alaranjado de metila traçando um paralelo comparativo entre a eletroanálise, HPLC e o espectrofotometria de absorção na região do UV-vis na caracterização da cafeína (CAF), acetaminofeno (PAR/paracetamol) e alaranjado de metila (ALA), três proeminentes CEs com potencial real de contaminação de corpos d'água e solo. Portanto, combinando as vantagens do emprego das técnicas de voltametria de pulso diferencial (DPV), Voltametria de redissolução com pulso diferencial (DPSV) e aquelas do diamante dopado com boro e carbono vítreo para a determinação de analitos de interesse ambiental e farmacêutico em efluentes sintéticos e água produzida de petróleo.

Capítulo 2

Objetivos

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

A presente tese tem como objetivo geral desenvolver procedimentos eletroanalíticos e de oxidação eletroquímica, combinando as vantagens do emprego das técnicas de voltametria de pulso diferencial, voltametria de redissolução com pulso diferencial e aquelas do diamante dopado com boro e carbono vítreo para a determinação de analitos de interesse ambiental e farmacêutico em efluentes sintéticos e água produzida de petróleo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Quantificar os metais pesados chumbo, zinco e cádmio por DPV em água produzida por meio do eletrodo carbono vítreo;
- Comparar a técnica eletroanalítica voltametria de pulso diferencial com as técnicas referência de espectrofotometria de absorção na região do UV-vis e HPLC na detecção e quantificação dos contaminantes emergentes (ECs) paracetamol, cafeína e alarajado de metila;
- Verificar a capacidade da oxidação eletroquímica em degradar os ECs estudados;
- Avaliar a possibilidade de se utilizar e aplicar os eletrodos em destaque para a identificação e quantificação dos ECs e metais pesados em efluentes sintéticos e água produzida de petróleo;
- Estimar o consumo energético e custo operacional do processo de oxidação eletroquímica para remoção de contaminantes emergentes.

Capítulo 3

Estado da Arte

3 ESTADO DA ARTE

3.1 MÉTODOS ELETROANALÍTICOS E ELETRODOS PARA DETECÇÃO DE METAIS PESADOS

Entre os diferentes métodos analíticos descritos na literatura, a espectroscopia de absorção e emissão atômica, fluorescência atômica de vapor frio e técnicas de plasma indutivo acoplado (tanto na modalidade óptica quanto na de massa) são comumente usados para análises de rotina de íons metálicos em baixas concentrações. A literatura dedicada à aplicação dessas técnicas na análise de íons metálicos é abundante e metodologias para a determinação desses analitos em diferentes amostras têm sido descritas por diferentes grupos de pesquisa (EVANS et al., 2005; POHL, 2009; BINGS; BOGAERTS, 2013; KOUR et al., 2014). No entanto, análises simples, rápidas, baratas e *in situ* não são permitidas com essas técnicas, pelo menos trabalhando da maneira usual. Por outro lado, as técnicas voltamétricas também são muito adequadas para a determinação de íons metálicos em pequenos níveis de concentração, em particular as técnicas de redissolução devido aos seus limites de detecção favoráveis, sensibilidade, capacidade de determinação multielementar e disponibilidade de instrumentação simples e portátil. Relacionado a essas técnicas, o desenvolvimento de plataformas de sensoriamento abriu novas possibilidades no desenvolvimento de metodologias analíticas para realizar medições fora do laboratório, reduzindo custos de amostragem e monitoramento (SERRANO et al., 2017).

Os sensores eletroquímicos representam uma nova classe de dispositivos analíticos caracterizados por seu pequeno tamanho, baixo preço e uso ecológico, e pelo fato de poderem fornecer informações em tempo real, tem despertado grande interesse e são amplamente utilizados para a detecção de íons de metais pesados e vários compostos orgânicos (OZKAN et al., 2021). Eles podem ser incorporados à instrumentação usual usada no laboratório ou a instrumentos especialmente projetados para realizar medições no local.

A voltametria, em particular com eletrodos de mercúrio, tem sido considerada uma técnica muito poderosa para a análise de analitos inorgânicos ou orgânicos, com baixos limites de detecção e quantificação e com alta reprodutibilidade e repetibilidade (BAREK, 2001). Os eletrodos clássicos de mercúrio têm sido particularmente interessantes para a análise de íons metálicos por voltametria. Esses eletrodos à base de mercúrio são o eletrodo de gota de

mercúrio suspenso (HMDE, do inglês, *hanging mercury drop electrode*), o eletrodo de gota de mercúrio (DME/SMDE, do inglês, *dropping mercury electrode/static mercury drop electrode*) e o eletrodo de filme de mercúrio (MFE, do inglês, *mercury film electrode*). Esses dispositivos clássicos de mercúrio têm as vantagens de alta sensibilidade e reprodutibilidade, alto sobrepotencial de hidrogênio, ampla faixa de potencial catódico, possibilidade de formar amálgamas e facilidade de obter superfícies puras (SERRANO et al., 2017).

Devido à toxicidade do mercúrio, nas últimas décadas, alguns regulamentos europeus dedicados à proibição de exportação e armazenamento seguro de mercúrio metálico provocaram uma política contra este material que levou ao seu desaparecimento quase total em alguns produtos ou processos. No caso da voltametria, o uso de mercúrio não é proibido e muitas pesquisas ainda produzem valiosos trabalhos com eletrodos de mercúrio (SERRANO et al., 2017). No entanto, tal política restritiva tem desencorajado o uso de eletrodos de gota de mercúrio e de filme de mercúrio, como mostra a literatura, mas contínua diminuição de publicações envolvendo esses dispositivos, por exemplo, na Web of Science, uma rápida pesquisa com as palavras-chave “mercury” e “HMDE, SMDE ou MFE” produziu 43 correspondências em 2010 e 29 em 2016. Materiais de eletrodos alternativos com características semelhantes às do mercúrio, mas com menor toxicidade. A introdução de novos materiais de eletrodos abre a voltametria a novos desafios envolvendo o desenvolvimento de novos projetos de eletrodos que permitem obter medições realizadas em um laboratório clássico para análises in-situ ou em controle de processos (SERRANO et al., 2017).

Dos eletrodos de mercúrio clássicos usados para a análise de íons metálicos por técnicas voltamétricas, os dispositivos voltamétricos mudaram muito ao longo dos anos. Em 2000, o bismuto foi proposto como material eletródico (WANG et al., 2000). Este metal, com características próximas às do mercúrio e a vantagem adicional de ser ambientalmente compatível, tornou-se uma alternativa valiosa e atraente aos eletrodos à base de mercúrio não apenas para a análise de íons metálicos, mas também para a análise de compostos orgânicos (ECONOMOU, 2005; WANG, 2005; PRIOR; HOC, 2010; DI; ARIN; ESTEBAN, 2013). Em seguida, o antimônio tem sido considerado outro material eletródico relevante, com toxicidade superior à do bismuto, mas ainda inferior à do mercúrio. Este material eletródico apresenta características interessantes como o sobrepotencial de hidrogênio favorável, com a vantagem de uma janela de potencial operacional mais ampla, a possibilidade de trabalhar em meios muito ácidos ($\text{pH} \leq 2$) e um sinal relativamente pequeno relacionado à sua própria

oxidação (HOCEVAR et al., 2007; JOVANOVSKI; HOCEVAR; OGOREVC, 2009; SERRANO et al., 2016). Embora em alguns casos sejam considerados eletrodos sólidos baseados nesses materiais, o uso de eletrodos de bismuto e antimônio geralmente implica a preparação de um filme revestido sobre um substrato por meio de um método de revestimento apropriado. O uso de ouro ou carbono (pasta de carbono, carbono vítreo, tinta de carbono, diamante dopado com boro) como dispositivos para analisar íons metálicos por voltametria tem sido considerado (SERRANO et al., 2017). Esses eletrodos sem modificação sofrem muitas vezes com uma falta de sensibilidade ou seletividade que precisa ser melhorada. Com o objetivo de aumentar esses parâmetros, uma etapa adicional baseada na modificação do substrato pode ser incluída em seu procedimento de fabricação. Assim, são considerados modificações envolvendo nanopartículas ou nanomateriais, que aumentem a superfície efetiva e melhorem a cinética de eletrotransferência. Outras modificações envolvem polímeros condutores, líquido iônicos, biomoléculas entre outros que se destinam a aumentar a seletividade do dispositivo (CUI; WU; JU, 2015; SERRANO et al., 2017). Geralmente combinações de diferentes materiais e moléculas são consideradas para modificações de eletrodos conferindo ao dispositivo um caráter híbrido (ARAGAY; MERKOC, 2011; RASSAEI et al., 2011).

Outro ponto importante que deve ser levado em consideração no desenvolvimento de sensores voltamétricos para fins analíticos é o projeto dos dispositivos para permitir medições in loco, com instrumentos portáteis, etc. O uso de eletrodos impressos (SPE, do inglês, *screen-printed electrodes*) ou a implementação de sistemas de detecção em plataformas mais complexas também pode ser considerada neste ponto. Atualmente, os SPEs representam uma boa abordagem para a preparação de sensores voltamétricos, devido basicamente ao seu caráter simples, acessível, de baixo custo e de produção em massa. O número de publicações relacionadas a esses dispositivos é enorme como pode ser visto nessas revisões (HONEYCHURCH; HART, 2003; LI et al., 2012; DI; ARIN; ESTEBAN, 2013; TALEAT; KHOSHROO, 2014; HUGHES et al., 2016; BARTON et al., 2016), indicando o forte potencial deste projeto eletroquímico.

Relacionado a técnicas voltamétricas, voltametria de pulso diferencial (DPV) ou voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês, *square wave voltammetry*) são preferidas se uma pré-concentração não é necessário. No entanto, o uso de técnicas de redissolução é obrigatório quando baixos níveis de concentração precisam ser determinados, sendo a voltametria de redissolução anódica (ASV, do inglês, *anodic stripping voltammetry*) o modo

mais comum para análise de metais, embora em alguns casos a voltametria de redissolução adsorptiva (AdsSV, do inglês, *adsorptive stripping voltammetry*) seja aplicada. No AdSV, a etapa de pré-concentração não envolve um processo eletródico, uma vez que o analito é incorporado ao eletrodo por adsorção por meio de um processo de complexação com um reagente que pode estar na solução ou previamente integrado na mesma superfície do eletrodo (eletrodos modificados). Em ambos os casos, um pulso diferencial (DP, do inglês, *Differential pulse*) ou uma varredura de onda quadrada (SW, do inglês, *square-wave*) é aplicado na etapa de redissolução (WANG, 1995; WANG; SCHULTZE, 1996).

3.2 ELETRODO DE GCE NA DETECÇÃO DE METAIS PESADOS

Nos últimos anos a incorporação de estruturas baseadas em materiais carbonáceos como nanotubos de carbono (CNTs, do inglês, *carbon nanotubes*), nanofibras de carbono (CNFs, do inglês, *carbon nanofibers*), grafeno ou diamante condutor tornou-se uma boa opção para melhorar as propriedades químicas, físicas e eletrônicas do material não modificado (SERRANO et al., 2017). Uma revisão dedicada ao uso de materiais à base de grafeno para a determinação de metais pesados foi publicada recentemente, Stefanova et al, consideram GCE e um eletrodo de grafite impregnado com parafina ambos modificados com (MWCNT, do inglês, *multi walled carbon nanotube*) para a análise de Pb^{2+} . No entanto, a aplicação de medições DPV permite limites de detecção baixo (10^{-3} a 10^{-8} mol/L) (SERRANO et al., 2017). O uso do modo redissolução, juntamente com a incorporação de Nafion no design do dispositivo, melhora os limites de detecção (XU et al., 2011). Eletrodos de carbono modificados com grafeno também foram considerados (WANG; LIU, 2013; YAVUZ et al., 2016). No primeiro caso, um eletrodo de filme ultrafino de grafeno é utilizado para a análise de Pb(II) com bom desempenho (WANG; LIU, 2013). Um aumento relevante na sensibilidade ($2,5 \times 10^{-13}$ e $2,8 \times 10^{-12}$ mol/L, respectivamente) é permitido modificando covalentemente a superfície de um GCE com óxido de grafeno para a análise de Cd^{2+} e Pb^{2+} (YAVUZ et al., 2016).

3.3 ELETRODO DE BDD EM ELETROANÁLISE

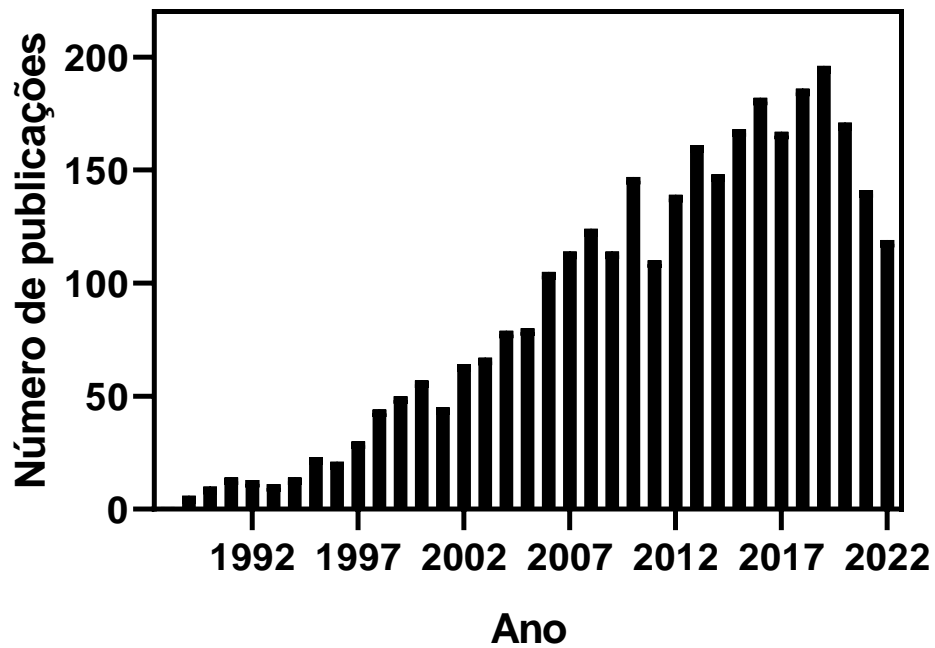
Filmes finos de diamante dopado com boro (BDD, do inglês, *boron doped diamond*) tornaram-se uma ferramenta bem estabelecida em eletroquímica desde sua

introdução em 1992 (PATEL; HASHIMOTO; FUJISHIMA, 1992). A pesquisa fundamental contínua reconhece o BDD como um material biocompatível com boas propriedades eletrônicas, químicas e mecânicas, exibindo condutividade de semicondutividade a tipo metálico dependendo do nível de dopagem de boro e conteúdo de fase de carbono não diamantada. Para eletroanálise, as propriedades mais importantes constituem uma ampla janela de potencial em soluções aquosas e mistas aquoso-orgânicas (*ca* ~3–3,5 V), corrente de fundo baixa e estável, menor propensão a incrustações em comparação com outros materiais de eletrodos sólidos e uma possibilidade de ativação eletroquímica *in situ*. O potencial dos materiais à base de BDD foi prontamente reconhecido na esfera comercial. Essa oferta competitiva permitiu a distribuição de materiais à base de BDD para laboratórios de pesquisa analítica que não possuem reatores para sua fabricação por plasma de micro-ondas ou deposição de vapor químico de filamento quente (MWCVD; HFCVD) (DEJMKOV; OSTATN; SCHWARZOV, 2019).

Nos últimos quinze anos, relatórios (KRAFT; GMBH; STR, 2007; MCCREERY, 2008; LUONG; MALE; GLENNON, 2009; MACPHERSON, 2015; YANG et al., 2019) e livros dedicados à eletroquímica, estrutura física e aplicações do diamante (FUJISHIMA et al., 2005; KOIZUMI; NEBEL; NESLADEK, 2008; KRUEGER, 2010; BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2011), incluindo nanoestruturas e partículas de diamante (YANG; FOORD; JIANG, 2016) foram publicados. Além disso, os resultados da história de vinte e cinco anos de pesquisa relacionada ao BDD (5.860 publicações de acordo com o banco de dados Web of Knowledge; Figura 3.1) podem ser rastreados em várias revisões dedicadas a aspectos particulares, como modificações de superfície (SZUNERITS; BOUKHERROUB, 2008; SVÍTKOVÁ et al., 2016), eletrossíntese e tratamento de águas residuais anódicas (PANIZZA; CERISOLA, 2005; ANTONIO et al., 2006; CANIZARES et al., 2006; MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006; YU; ZHOU, 2014; SÄRKKÄ; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2015), ou aplicações eletroanalíticas incluindo aplicações em biossensores (BAIRU; STEFAN; STADEN, 2003; COMPTON; FOORD, 2003; HUPERT et al., 2003; CHAILAPAKUL; SIANGPROH; TRYK, 2006; BAREK et al., 2007; PECKOVA et al., 2008; ZHOU; ZHI, 2009; KARLOVA; LABORATO, 2009; PECKOVA; MUSILOVA; BAREK, 2009; PECKOVA; BAREK, 2011; GARRETT et al., 2016; MUZYKA; SUN; FERREJA, 2019) e em técnicas de fluxo de líquido empregando eletrodos BDD para detecção eletroquímica (FREITAS et al., 2019). Assim, são destacadas na

Figura 1 vinte e cinco anos de pesquisa relacionada ao BDD, uma amostragem significativa, que evidencia o grande interesse atual para as tecnologias do BDD.

Figura 1 - Número de publicações na base de dados Web of Knowledge emitidas de 1987 a 2022 relacionadas ao diamante dopado com boro.



Fonte: Autor

Capítulo 4

Aspectos Teóricos

4 ASPECTOS TEÓRICOS

4.1 ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO

O fluxo de resíduos de maior volume associado à exploração e produção de petróleo e gás é a água produzida (APP). É composta por uma mistura complexa com uma rica quantidade de poluentes orgânicos (hidrocarbonetos) e inorgânicos (metais pesados, sulfetos) (OLAJIRE, 2020). Esses poluentes são derivados de aditivos químicos (surfactantes), poluentes ambientais (dureza e sólidos dissolvidos, material radioativo, microrganismo) e óleo residual ainda deixado após a separação. Os valores-limite desses poluentes em uma água produzida geralmente estão acima do limite permitido pelas autoridades reguladoras para descarga direta em corpos d'água (ALOMAR et al., 2022).

Bilhões de galões de água produzida globalmente gerados anualmente (PENG et al., 2020) podem estar ligados a mais de 65.000 campos globais de petróleo e gás onshore e offshore (DAVIDSON; ANDREWS; PAULY, 2014). Diariamente, cerca de 250 milhões de barris de água produzida são estimados para cerca de 80 milhões de barris de petróleo produzido globalmente (AHMADUN et al., 2009). Durante as explorações de petróleo e gás, a água produzida (aprisionada em formações subsuperficiais) é trazida à superfície que contém metais pesados (como cobre, cádmio, chumbo, cromo, mercúrio, prata, níquel e zinco) como parte da matéria inorgânica dissolvida (SHAMAEI et al., 2018). A geologia de formação e a idade dos poços são os principais fatores que determinam as concentrações de metais pesados na água produzida. Esses metais pesados devem ser adequadamente gerenciados quando a água produzida é derramada na superfície do solo ou descarregada em corpos d'água, pois danificam o ecossistema (UDEAGBARA et al., 2020).

Dada a quantidade de APP gerada, bem como a limitada disponibilidade de água doce, há a necessidade de caracterização e tratamento da água produzida para ser reutilizada e aplicada na indústria, bem como para usos não potáveis, como a irrigação agrícola. Isso requer processos de análise e remoção abrangente para sua reutilização segura, pois reduzirá o impacto negativo desses poluentes na saúde aquática e pública, além de promover a integridade ambiental dos recursos hídricos (SCANLON et al., 2020). De fato, uma das principais questões que dominam a discussão em todo o mundo hoje é a conservação e sustentabilidade dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos (HE; HARDEN; LIU, 2020).

4.1.1 Resolução Ambiental

O Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, criado pela Lei Federal nº 6.938/81, é o órgão brasileiro responsável pela adoção de medidas de natureza consultiva e deliberativa acerca do Sistema Nacional do Meio Ambiente, SISNAMA. Portanto, o CONAMA, tem a finalidade de assessorar, estudar e propor ao Governo e demais órgãos ambientais, diretrizes e políticas governamentais para o meio ambiente e deliberar, no âmbito de suas competências, sobre normas e padrões para o meio ambiente.

A resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do CONAMA, em sua sessão II e de acordo com o Art. 16 da Resolução 430/2011, tem-se que “os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

I - Condições de lançamento de efluentes:

- a) pH entre 5 a 9;
- b) Temperatura: inferior a 40 °C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C no limite da zona de mistura;
- c) Materiais sedimentáveis: até 1 mL L⁻¹ em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- d) Regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- e) Óleos e graxas:
 1. Óleos minerais: até 20 mg L⁻¹;
 2. Óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg L⁻¹;
- f) Ausência de materiais flutuantes; e
- g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20 °C): remoção mínima de 60 % de DBO, sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor”.

A Resolução CONAMA 430/2011 também regulamenta outros parâmetros visando os padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água receptores. A Tabela 1 nos mostra alguns parâmetros inorgânicos regulamentados por esta resolução.

Tabela 1- Padrões inorgânicos de lançamento de efluentes da Resolução CONAMA 430/2011.

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Chumbo total (Pb)	0,5 mg L ⁻¹
Zinco total (Zn)	5,0 mg L ⁻¹
Cádmio total (Cd)	0,2 mg L ⁻¹
Arsênio total (As)	0,5 mg L ⁻¹
Bário total (Ba)	5,0 mg L ⁻¹
Boro total (B) (não se aplica em água salinas)	5,0 mg L ⁻¹
Cobre dissolvido (Cu)	1,0 mg L ⁻¹
Cromo hexavalente (Cr ⁶⁺)	0,1 mg L ⁻¹
Cromo trivalente (Cr ³⁺)	1,0 mg L ⁻¹
Estanho total (Sn)	4,0 mg L ⁻¹
Ferro dissolvido (Fe)	15,0 mg L ⁻¹
Manganês dissolvido (Mn)	1,0 mg L ⁻¹
Mercúrio total (Hg)	0,01 mg L ⁻¹
Níquel total (Ni)	2,0 mg L ⁻¹
Prata total (Ag)	0,1 mg L ⁻¹
Selênio total (Se)	0,3 mg L ⁻¹

Fonte: Autor, 2022.

4.1.2 Metais Pesados

Os metais pesados podem ser definidos em termos de densidade e, como tal, têm sido definidos por alguns autores como metais que possuem densidade acima de 5,0 g/cm³ e incluem zinco, cobre, chumbo, cádmio, cromo, níquel, entre outros (DUFFUS, 2002). A maior preocupação com os metais pesados no meio ambiente é que eles são tóxicos para os seres humanos e outros organismos vivos. É por isso que esses metais pesados são listados como poluentes e tendo sua regulação de descarte feita pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, portanto merecendo atenção e controle (CHEN et al., 2015; TÓTH et al., 2016).

Alguns metais pesados, como o cobre e zinco, são micronutrientes essenciais, mas em altas concentrações podem ser prejudiciais à saúde humana (GOMBART, 2021; KIHARA et al., 2020). No entanto, alguns metais pesados não trazem nenhum benefício para a saúde humana e são altamente tóxicos. Vários sintomas estão associados ao envenenamento por metais pesados no organismo humano, como dores de cabeça, confusão e dores musculares e articulares (PERALTA-VIDEA et al., 2009). Enquanto o chumbo é uma neurotoxina, podendo danificar o sistema nervoso, rins e fígado, resultando em danos gastrointestinais, demência neural infantil e doença de Alzheimer (SILVER et al., 2016; BOSKABADY et al., 2018). Da

mesma forma, o cádmio pode causar câncer de mama, hepático, pancreático, pulmonar e de pele (BUHA et al., 2017; JU et al., 2017; VENZA et al., 2015). Embora o zinco seja um oligoelemento essencial e necessário em pequenas quantidades, suas quantidades excessivas ainda é prejudicial para humanos, animais e plantas (CHIBUIKE; OBIORA, 2014; SUSZEK-ŁOPATKA et al., 2021).

Os metais pesados são liberados no meio ambiente por diversas atividades humanas. As áreas industriais tendem a gerar metais pesados que podem poluir mais o meio ambiente do que as áreas não industriais. Esse fato é corroborado por um estudo em que foram comparados solos e sedimentos de áreas urbanas e industriais, sendo que estes últimos apresentam maiores teores de metais pesados (SEIFI et al., 2019; MOHAMMADI et al., 2020).

Uma vez poluídos, os componentes ambientais também se tornam vias pelas quais os poluentes, como metais pesados, chegam ao corpo humano por diversas vias de exposição, principalmente ingestão, inalação e absorção pela pele (CHARKIEWICZ; BACKSTRAND, 2020).

4.2 CONTAMINANTES EMERGENTES

Novos compostos têm sido identificados em decorrência do progressivo avanço da eletroanálise, como princípios ativos farmacêuticos, protetores solares, itens de higiene pessoal e quantidades importantes de corantes orgânicos sintéticos em matrizes aquáticas (esgoto, águas superficiais e subterrâneas, águas tratada e envasadas para consumo humano) que ainda não são regulamentadas ou parcialmente regulamentadas pelas autoridades competentes e estes poluentes são conhecidos como contaminantes emergentes (CEs) (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; RAJ et al., 2021).

Uma gama variada de substâncias são consideradas contaminantes emergentes, tais como: compostos usados em produtos de cuidados pessoais (PCPs) como por exemplo os protetores solares, fármacos, hormônios, alquilfenóis e seus derivados, drogas ilícitas, sucralose e outros adoçantes artificiais, pesticidas, subprodutos provenientes de processos de desinfecção de águas (DPB, do inglês, *Desinfect by Products*); corantes azo e microplásticos são alguns exemplos de uma lista não exaustiva de inúmeros CEs (RICHARDSON; KIMURA, 2016a). Embora os CEs estejam presentes em quantidades vestigiais em mananciais, seu acúmulo ao

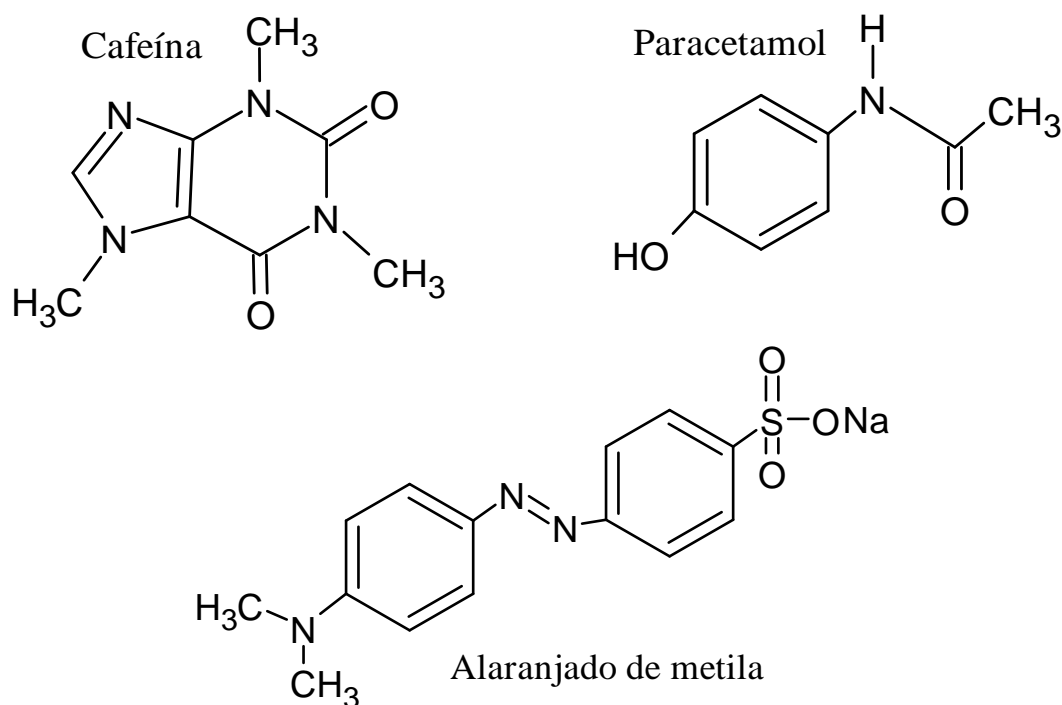
longo do tempo tem gerado preocupação global devido ao seu potencial de causar danos ao ambiente aquático e à saúde humana (SUNDARARAMAN et al., 2022)

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é um alcaloide purínico que ocorre naturalmente em muitas espécies de plantas, incluindo sementes de café, folhas de chá, frutas cítricas e sementes de cacau. Além disso, a cafeína também é amplamente utilizada como estimulante ou adjuvante na indústria farmacêutica (NEHLIG; DAVAL; DEBRY, 1992; KOREKAR; KUMAR; UGALE, 2020). A cafeína tem sido consistentemente detectada nas águas superficiais devido à descarga contínua de águas residuais de indústrias, hospitais e residências. A cafeína é conhecida por ser persistente no ambiente aquático devido à sua alta solubilidade e volatilidade insignificante. A persistência da cafeína pode levar a uma grande preocupação ambiental devido aos seus efeitos adverso no meio ambiente, como toxicidade aquática, desenvolvimento de bactérias resistentes a antibióticos, genotoxicidade e distúrbios hormonais. (RODRIGUEZ DEL REY; GRANEK; SYLVESTER, 2012; LI et al., 2020; VIEIRA; SOARES; FREITAS, 2022; TEOH et al., 2022).

O paracetamol (PAR), também conhecido como (N-acetil-p-aminofenol) ou acetaminofeno, é um dos mais importantes medicamentos analgésicos e antipiréticos, sendo um dos mais utilizados como analgésico e redutor de febre no mundo (KALAMBATE; SRIVASTAVA, 2016); (TAVANA et al., 2012). A presença deste fármaco nas estações de tratamento de efluentes (ETEs) apresenta umas das cargas poluidoras mais abundante (PHAM; KIM; KO, 2020). O acetaminofeno está em foco e muito investigado devido, principalmente, ao seu fator de bioacumulação e seus efeitos nos ecossistemas. Uma grande preocupação relacionada ao PAR é que pode produzir efeitos adversos, agindo como desreguladores endócrinos em organismos expostos (BRILLAS et al., 2005; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; MARTÍNEZ-HUITLE; PANIZZA, 2018; HENRIQUE et al., 2020; ABBAS et al., 2022).

Os corantes azo, tais como o alaranjado de metila, são tóxicos para microrganismos aquáticos, carcinogênicos e mutagênicos para humanos e não são eficientemente degradados por tratamentos aeróbicos convencionais de efluentes porque persistem sob condições naturais de oxidação e redução, exposição à luz e biodegradação, assim, a sua identificação e tratamento em efluentes de origem industrial têm recebido atenção crescente nos últimos tempos (SALDAN et al., 2013; DOS SANTOS et al., 2015; SOLANO et al., 2016; CRISTINA et al., 2020). As estruturas moleculares dos contaminantes emergentes degradados são representadas pela Figura 2.

Figura 2 - Fórmulas estruturais dos ECs degradados por OA.



Fonte: Autor, 2022.

4.2.1 Processo Eletroquímico Oxidativo Avançado (PEOAs)

A ocorrência de contaminantes orgânicos pseudo-persistentes, como corantes, produtos farmacêuticos, pesticidas e desreguladores endócrinos, no ambiente aquático representa sérias ameaças aos seres humanos e organismos aquáticos (PRIYADARSHINI et al., 2021). A remoção ou transformação desses contaminantes em águas residuais é atualmente uma alta prioridade para evitar sua descarga em águas receptoras. As técnicas convencionais de tratamento de efluentes, como adsorção, coagulação e ultrafiltração, apenas alteram a fase desses contaminantes orgânicos e não os transformam em compostos benignos, sendo ineficazes na degradação de micropoluentes (BRADLEY et al., 2011; LUO et al., 2014; ADAK et al., 2019). Portanto, há a necessidade de desenvolver novos métodos e tecnologias que possam efetivamente remover os micropoluentes e atender às métricas convencionais de tratamento com capital mínimo e custos operacionais (BOLONG et al., 2009; KRZEMINSKI et al., 2019; RIZZO et al., 2019).

Os principais parâmetros do sistema PEOAs incluem materiais e tipo de eletrodos, reator eletroquímico, densidade de corrente, pH da solução e a concentração inicial de contaminantes. As modificações dos eletrodos e a otimização do reator são aspectos importantes dos métodos PEOAs. Óxidos metálicos, como o ânodo dimensionalmente estável (DSA, do inglês, dimensionally stable anode), têm alta estabilidade e boa eficiência catalítica. Atualmente, 90 % dos eletrodos utilizados na indústria de cloroálcalis são eletrodos DSA, que são os óxidos metálicos PbO_2 , SnO_2 , IrO_2 e RuO_2 . Diferentes grupos de pesquisas vem se dedicando preparar novos eletrodos DSAs visando diferentes aplicações, ambiental e energia (CORNEJO; MURRIETA; CASTA, 2020).

Com o aprimoramento das técnicas e métodos de análise ambiental, esses contaminantes emergentes (CEs) são frequentemente detectados em esgotos municipais (HUANG et al., 2020), águas superficiais (ZHONG et al., 2022) e água potável (VALBONESI et al., 2021).

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido considerados uma tecnologia promissora para degradação de compostos refratários, não biodegradáveis e tóxicos (LI et al., 2019a). Os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) têm sido considerados como um dos processos de oxidação avançados com mais potenciais, que têm algumas vantagens especiais, como respeito ao meio ambiente, forte capacidade catalítica, sem poluição secundária, aplicação de baixo volume, condição operacional amena e de fácil operação (FENG; LI, 2003; QIN et al., 2015). Em particular, os PEOAs para a degradação de compostos orgânicos podem ser usados como tecnologia de pré-tratamento antes do processo de biotratamento (FENG; LI, 2003).

Nos PEOAs, a oxidação eletroquímica de poluentes é conseguida por dois métodos: via oxidação direta (anódica), em que a transferência de elétrons dos poluentes orgânicos ocorrem na superfície dos eletrodos, e por outro lado, a oxidação eletroquímica indireta ou mediada, em que os poluentes orgânicos reagem, sendo oxidados pela mediação de algumas espécies eletroativas (oxidantes), como $\bullet OH$; H_2O_2 e ClO^- , geradas na superfície dos ânodos (VASUDEVAN; OTURAN, 2014; MARTÍNEZ-HUITLE; PANIZZA, 2018b).

A oxidação anódica é um dos métodos eletroquímicos promissores para o tratamento de uma ampla gama de poluentes orgânicos persistentes presente em efluentes (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2008; RAO, 2014; SIRÉS et al., 2014; BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015b; GANIYU; ZHOU; MARTÍNEZ-HUITLE, 2018; MARTÍNEZ-HUITLE; PANIZZA, 2018b). A oxidação anódica de contaminantes ocorre através de duas vias, a

primeira, os radicais hidroxila são fisissorvidos ao ânodo, e uma segunda maneira é quando os radicais hidroxila são quimissorvidos (MARTI; FERRO, 2006; PANIZZA; CERISOLA, 2009b; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018).

Durante a eletrólise os mecanismos podem ocorrer seguindo duas abordagens principais, onde uma os poluentes alvos são convertidos em derivados desidrogenados ou hidroxilados que são totalmente mineralizados durante a eletrólise e convertidos a H₂O, CO₂ e a inorgânicos (FERNANDES et al., 2015; BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015b); a segunda abordagem os poluentes são parcialmente transformados em intermediários, subprodutos orgânicos que podem ser biodegradáveis ou não, e requerem tratamento posterior. Este mecanismo de processo foi elucidado por Comninellis (COMNINELLIS, 1994). A viabilidade do processo de oxidação anódica é determinada principalmente pelos radicais hidroxila fisissorvidos/quimissorviso, características dos materiais anódicos e reações competitivas de evolução de oxigênio (MARTI; FERRO, 2006).

A oxidação anódica envolve a eletrogeração de radicais hidroxila adsorvidos ($\bullet\text{OH}$) ($E^\circ = 2,8 \text{ V/SHE}$) que são produzidos como espécies intermediárias durante a reação de evolução de oxigênio na superfície do ânodo como representado na Equação 1 (MARTI; FERRO, 2006; MOREIRA et al., 2017).



Onde, M representa o material anódico; M($\bullet\text{OH}$) representa radical hidroxila adsorvido na superfície M. Além disso, o $\bullet\text{OH}$ pode resultar em evolução de oxigênio ou quimissorção por meio de reações competitivas inevitáveis, conforme indicado nas Equações 2 e 3 (PANIZZA; CERISOLA, 2009b).



Para aumentar a eficiência do tratamento do sistema, é importante usar um ânodo com alto sobrepotencial de evolução de oxigênio e também evitar as reações paralelas indesejadas, conforme indicado nas Equações 2 e 3. A seleção do material anódico influencia

significativamente na mineralização parcial ou completa dos contaminantes.(PANIZZA; CERISOLA, 2009b).

Os ânodos para a oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos são classificados como anodos ativos e não ativos, que foram descritos por Comninellis (COMNINELLIS, 1994). O desempenho desses materiais anódicos depende da entalpia de adsorção de $\bullet\text{OH}$ na superfície do material do ânodo. Ânodos ativos envolvem a forte interação entre o ânodo e os radicais hidroxila. Estes ânodos ativos com baixo sobrepotencial de oxigênio produzem óxidos (MO) ou superóxidos sobre os sítios ativos do material anódico através da reação entre a superfície metálica do ânodo e o radical hidroxila quimicamente adsorvido de acordo com a Equação 4.



O par redox MO/M, da equação 5, atua como mediador durante as reações de oxidação dos poluentes orgânicos (R), competindo com a Equação 6 que representa a reação completa de evolução de oxigênio para a oxidação do contaminante, ou seja, a espécie MO também será responsável pela formação de oxigênio, num processo competitivo (MOREIRA et al., 2017).



Estes ânodos ativos convertem os poluentes orgânicos recalcitrantes em grupos de ácidos carboxílicos de cadeia curta biodegradáveis; no entanto, não conseguindo atingir a mineralização completa. Uma vez que esses materiais anódicos de metal/óxido de metal ativos têm maior estado de oxidação acima do potencial de evolução de oxigênio padrão ($E^\circ = 1,23 \text{ V/SHE}$), ele segue a quimissorção preferencial de $\bullet\text{OH}$ e forma os óxidos/superóxidos através de reações em cadeia.

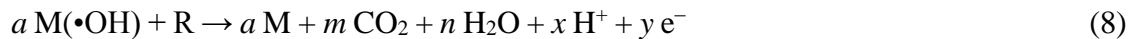
Os ânodos não ativos com sobrepotencial de oxigênio alto, produzem radical hidroxila fracamente adsorvido $[\text{M}(\bullet\text{OH})]$ na superfície do ânodo conforme Equação 7. O $(\bullet\text{OH})$ fisissorvido é altamente mais reativo do que o quimissorvido radical $(\bullet\text{OH})$. Portanto, o radical hidroxila fisissorvido envolve a mineralização completa dos contaminantes orgânicos, em vez

do radical hidroxila quimicamente adsorvido que envolve apenas a oxidação seletiva de poluentes orgânicos (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018).

Como para os ânodos ativos o primeiro passo, que ocorre no eletrodo inativo, consiste na descarga da água, formando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) adsorvidos sobre a superfície do eletrodo conforme Figura 3.



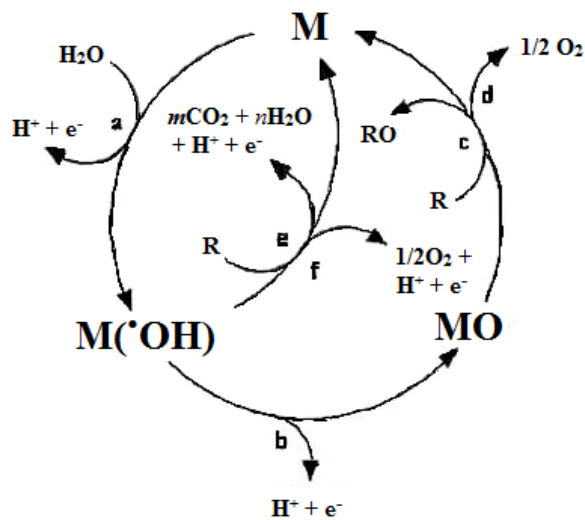
Sendo assim, para ânodos inativos, a interação entre os radicais $\bullet\text{OH}$ e o material anódico é bastante fraca, em que o composto orgânico é mineralizado, devendo ser considerada a reação representada na equação 8.



A reação competitiva que ocorre em ânodos inativos, é a oxidação direta à O_2 na Equação 9.



Figura 3 - Esquema da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos com ânodos ativos (reações a, b, c, d) e não-ativos (reações e, f). M representa um sítio ativo do ânodo.



Fonte: Adaptada de Comninellis (1994).

Os ânodos ativos característicos são a platina (Pt), dióxido de rutênio (RuO_2), dióxido de irídio (IrO_2) e grafite que têm o sobrepotencial de evolução de oxigênio inferior a 1,8 V/SHE (RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004; MIGLIORINI et al., 2011). Ânodos não ativos incluem diamante dopado com boro (BDD), dióxido de chumbo (PbO_2), dióxido de estanho (SnO_2) e dióxido de titânio (TiO_2) com o sobrepotencial de evolução de oxigênio na faixa de 1,7 a 2,6 V/SHE (GARCIA-SEGURA; OCON; NAN, 2017). O BDD é considerado o eletrodo com maior potencial para oxidação anódica dos contaminantes, pois possui o maior potencial de evolução de oxigênio entre os demais anodos ativos e não ativos que está na faixa de 2,2-2,6 V/SHE, estabilidade eletroquímica superior e propriedade de adsorção fraca (YU; ZHOU, 2014; MOREIRA et al., 2017).

4.2.2 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro (BDD)

O material do eletrodo é um fator decisivo na eficácia da oxidação anódica, as propriedades características do BDD, como resistência à corrosão, inércia e estabilidade química, alto sobrepotencial e alta eficiência de corrente, o tornam um eletrodo versátil para oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos em meio aquoso (GANIYU; MARTÍNEZ-HUITLE, 2019; SHI et al., 2020). Os materiais anódicos BDD são quimicamente inertes com maior sobrepotencial de evolução de O_2 quando comparados com eletrodos anódicos de Pt e dimensionalmente estáveis e, portanto, são benéficos para gerar mais $\bullet\text{OH}$ adsorvidos fisicamente na superfície [BDD($\bullet\text{OH}$)] (DOMINGUEZ et al., 2018; GAO et al., 2019).

Além dessas propriedades, são bem conhecidas a maior condutividade térmica do diamante, sua resistência ao ataque químico e o baixo coeficiente de atrito (entre outros) (ANTONIO et al., 2006). As propriedades físicas do diamante natural são dadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades Físico-Químicas do diamante.

Parâmetros	Valor
Densidade	3,515 g/cm ³
Calor específico	6,195 J/mol a 300 K
Condutividade térmica	2200 W/mK a 25 °C
Expansão térmica	0,8×10 ⁻⁶ – 1,2×10 ⁻⁶ /°C a 25–200 °C
Índice de refração	2.4
Gap de banda	5,45 eV
Resistividade elétrica	10 ¹⁶ Ωcm
Rigidez dielétrica	10 ⁶ V/cm
Coefficiente de atrito (ar)	0.05–0.15

Fonte: Adaptado de LUONG; MALE; GLENNON, 2009.

Embora o diamante tenha propriedades físicas superiores a outros alótropos de carbono, as aplicações eletroquímicas do diamante não receberam muita atenção até os anos oitenta. Os estudos iniciais sobre a aplicação eletroquímica de eletrodos de diamante começaram apenas no início de 1980 (PLESKOV, 2002). Ao mesmo tempo, outros alótropos de carbono como grafite e fibra de carbono estavam em uso prático durante esse período (PLESKOV, 2002). A propriedade isolante e a pouca disponibilidade são as principais razões por trás das aplicações eletroquímicas mais lentas do diamante (PLESKOV, 2002). A propriedade isolante do diamante é muito clara com seu grande gap superior a 5 eV e não pode ser usado como material de eletrodo (KRAFT; GMBH; STR, 2007).

A dopagem de outro elemento no diamante e a redução de seu gap é a maneira ideal de potencializar as propriedades eletroquímicas do material. O boro é o dopante amplamente preferido para os eletrodos de diamante devido à sua energia de ativação do portador de carga relativamente pequena com o valor de 0,37 eV, acomodando assim efetivamente a mesma posição de deslocamento do átomo de carbono (MACPHERSON, 2015). A substituição do dopante de boro na rede de carbono do diamante exibe o comportamento de semicondutor tipo p onde o boro consome elétrons adicionais para a ligação química, resultando na formação de buracos adicionais no semicondutor (CHAPLIN, 2014). O nível de dopagem de boro bastante alto (em geral, o nível de dopagem de boro no diamante está na faixa de 10¹⁸–10²⁰ átomos/cm³ com razão boro para carbono 10⁻⁵ a 10⁻³) converte o diamante em um semicondutor do tipo p de um isolante (KRAFT; GMBH; STR, 2007; MCCREERY, 2008).

A Tabela 3 abaixo, apresenta diferentes eletrodos em valores de pH ácido, com seus respectivos potenciais de oxidação e sobrepotencial para reações de desprendimento de oxigênio (RDO) e em especial o BDD com alto poder de oxidação.

Tabela 3 - Valores de potencial de oxidação e sobrepotencial RDO.

Eletrodo	Potencial Oxidação	Sobrepotencial RDO	Unidade
RuO ₂ - TiO ₂	1,4 - 1,5	0,18	V
IrO ₂ - Ta ₂ O ₅	1,5 - 1,8	0,24	V
Ti / Pt	1,7 - 1,9	0,3	V
Ti / PbO ₂	1,8 - 2,0	0,5	V
Ti / SnO ₂ - Sb ₂ O ₅	1,9 - 2,2	0,7	V
p - Si / BDD	2,2 - 2,6	1,3	V

Fonte: COMNINELLIS; CHEN, 2010.

Pela Tabela 3 observa-se que eletrodos de PbO₂, dióxido de estanho e antimônio (SnO₂ - Sb₂O₅) e BDD são mais adequados para reações de oxidação de contaminantes orgânicos, visto que, apresentam os maiores valores de potencial de oxidação e altos valores de sobrepotencial para reações de desprendimento de O₂, favorecendo assim, a mineralização dos compostos em CO₂, água e íons inorgânicos (FERNANDES et al., 2015; BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015b).

4.2.2.1 Propriedades do BDD

BDD é um dos membros essenciais da família de eletrodos de carbono com sua forma mais pura de estado sp³ de carbono o que leva a ter propriedades eletroquímicas extremamente interessantes (HUTTON et al., 2013; MACPHERSON, 2015). As propriedades eletrocatalíticas do BDD dependem amplamente do teor de boro, da natureza dos materiais do substrato, da razão sp³/sp² e da espessura da camada de BDD. A maioria das aplicações eletroquímicas usando eletrodos BDD são amplamente usando o método de deposição de vapor químico (CVD, do inglês, *chemical vapor deposition*) para o processo de produção de eletrodos (RAMESHAM, 2019). CVD é um método comparativamente econômico para produzir os filmes BDD policristalinos para aplicações industriais versáteis (HUTTON et al., 2013). As propriedades do BDD também dependem do tipo de agente de dopagem, terminação da superfície, presença de

impurezas, fatores morfológicos e orientação cristalográfica (ZAVÁZALOVÁ; PECKOVÁ, 2014).

4.3 ELETROANÁLISE

A Química Analítica desempenha um papel crítico no desenvolvimento de um composto desde o estágio de síntese até o estágio de comercialização como parte da formulação e análise de um determinado analito. Os métodos instrumentais de quantificação mais comumente usados em um laboratório dividindo-se em quatro categorias básicas: cromatografia, espectrofotometria, eletroquímica e análise radiométrica (KISSINGER; HEINEMAN, 2018). A química eletroanalítica juntamente com o uso de reações de oxidação-redução e outros fenômenos de transferência de carga, tiveram suas origens oito décadas atrás. É uma das subdisciplinas fundamentais da química analítica (GUPTA et al., 2011).

As reações eletroquímicas que ocorrem em uma célula eletroquímica são reações do tipo oxidação-redução. A célula eletroquímica consiste em uma solução eletrolítica contendo a substância a ser analisada, os eletrodos nos quais essa substância é transformada quimicamente e um circuito externo conectando esses eletrodos. No sistema de três eletrodos, o eletrodo de referência é aquele cujo potencial não é afetado pelas mudanças de corrente devido ao composto na célula, sendo geralmente utilizados calomelano saturado (SCE, do inglês, *saturated calomel electrode*) e prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). O eletrodo de trabalho é um eletrodo cujo potencial, corrente, etc. mudam em proporção direta à concentração da solução do analito. O contra eletrodo (eletrodo auxiliar) é um condutor primário usado para completar o circuito da célula, geralmente feito de platina ou grafite. O potenciostato controla a tensão entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência na célula eletroquímica, enquanto o galvanostato é o controle de corrente dos dispositivos eletrônicos de análise (AYDOĞMUŞ; ASFOOR, 2022).

Os métodos eletroanalíticos podem ser classificados de várias maneiras, dependendo do tipo de eletrodo de trabalho usado, se a corrente e o potencial aplicados são constantes ou variáveis. Eles são divididos principalmente em técnicas estáticas de interface e técnicas dinâmicas. Na técnica estática, a corrente não pode passar pela solução do analito (com corrente zero). O método estático de potenciometria é um dos mais importantes métodos eletroquímicos quantitativos com foco na medição do potencial de uma célula eletroquímica. Técnicas dinâmicas (com corrente diferente de zero) nas quais a corrente passa pela solução do analito

constituem o maior grupo de interfaces. O método voltamétrico, fornece informações sobre o analito medindo o valor da corrente em função do potencial aplicado na presença de um eletrodo de trabalho de referência, auxiliar e polarizado em uma célula eletroquímica, é o método mais utilizado. É uma boa alternativa aos métodos cromatográficos e espectrofotométricos, principalmente por ser rápido, barato, seletivo e ecologicamente correto. Na polarografia, que é a primeira grande técnica voltamétrica desenvolvida, o eletrodo de gota de mercúrio (DME) é usado como eletrodo de trabalho. A corrente é medida em relação à inclinação do potencial linear aplicado (HARVEY, 1956; SKOOG et al., 2006).

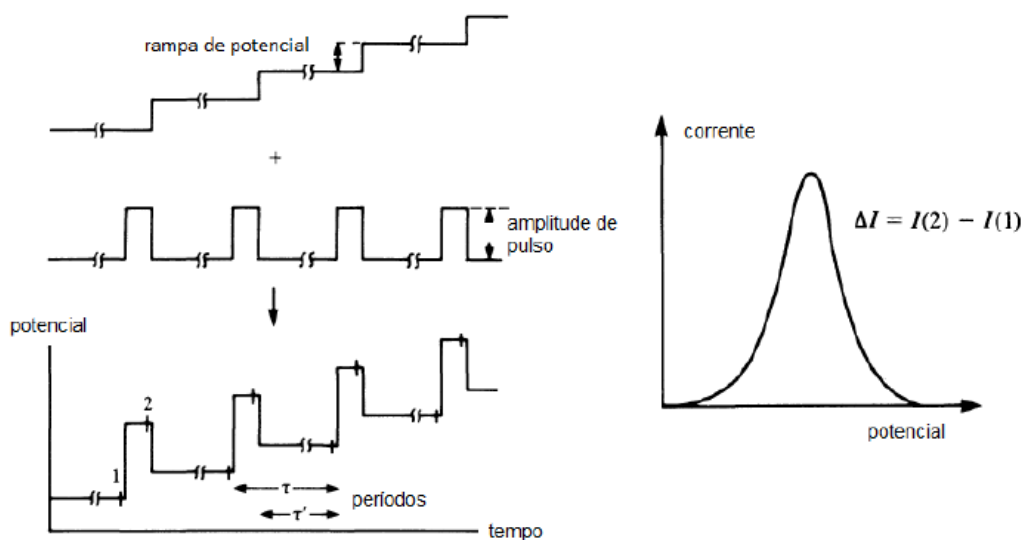
Os métodos eletroquímicos são amplamente utilizados para a determinação qualitativa e quantitativa de substâncias em diversas matrizes (como formulações farmacêuticas, fluidos biológicos, água) com alta precisão (SANTOS et al., 2005; LU et al., 2006; SUN; ZHANG, 2007). Estes métodos são utilizados na investigação de mecanismos de reação de oxidação-redução de compostos, mecanismos de transferência de elétrons, adsorção superficial, estabilidade, degradação de metabólitos e fenômenos biológicos (AYDOĞMUŞ; ASFOOR, 2022).

4.3.1 Técnicas de Pulso

4.3.1.1 Voltametria de Pulso Diferencial

Nos métodos DPV, pulsos de magnitude constante (de/dt) são aplicados ao eletrodo de trabalho por um determinado período de tempo com um aumento de potencial linear, então o valor da corrente é medido duas vezes. A primeira é medida antes da aplicação do pulso, ou seja, no início do pulso, sem alteração de potencial, e a segunda é medida em uma área próxima ao final do pulso. Pulso é definido como medir a diferença de corrente. Voltamograma de pulso diferencial é obtido traçando o potencial aplicado versus a diferença de corrente como visto na Figura 4 (LEANDRO et al., 2013; ZHANG; LI; LUO, 2013; KARIMI-MALEH et al., 2018; CHIHAVA et al., 2020).

Figura 4 - Representação da aplicação de potencial em função do tempo em DPV e Voltamograma resultante do pulso diferencial.



Fonte: Pacheco et al., 2013.

A altura do pico obtido está relacionada com a concentração do analito e dependente da amplitude do pulso aplicado. O potencial de pico (E_p) dependerá do material em estudo e do meio (pH, temperatura, etc.). A principal vantagem da voltametria de pulso diferencial (DPV) é a possibilidade de se obter limite de detecção, da ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (PACHECO et al., 2013).

A corrente correspondente será dada pela Equação 10.

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad (10)$$

Sendo:

i_p = corrente do pico (μA)

n = número de elétrons envolvido na reação redox

F = constante de Faraday (coulombs)

A = área do eletrodo (cm^2)

t_m = tempo entre o segunda e a primeira leitura de corrente (s)

D = coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

C = concentração do analito (mmol L^{-1})

$\sigma = \exp(nF\Delta E / 2RT)$

ΔE = amplitude do pulso

4.3.1.2 Voltametria de Redissolução

A voltametria de redissolução (SV, do inglês, *stripping voltammetry*) é um método que pode realizar com sucesso a análise de traços no nível de ng/mL em análises de rotina com o mínimo de preparação da amostra. As técnicas de redissolução são técnicas de duas etapas desenvolvidas para aumentar a sensibilidade na análise voltamétrica. Na primeira etapa, as espécies de nível traço são pré-concentradas (depositadas) na superfície do eletrodo por redução ou oxidação sob um potencial adequado. Então, como resultado da varredura do potencial na direção anódica ou catódica, a análise é realizada pelas curvas de potencial de corrente da substância concentrada na superfície. As técnicas de SV recebem nomes diferentes de acordo com a natureza da deposição e a direção da varredura do potencial no estágio de remoção. Voltametria de redissolução anódica (ASV), a varredura de potencial é realizada na direção anódica, enquanto na voltametria de redissolução catódica (CSV, do inglês, *Cathodic stripping voltammetry*), a acumulação é realizada na direção anódica e a redissolução na direção catódica (HARVEY, 1956; SKOOG et al., 2006).

Pela interpretação cuidadosa do voltamograma de corrente em função do potencial de forma de pico resultante registrado durante a etapa de redissolução, informações analíticas importantes e desejadas são prontamente obtidas. O potencial de pico (posição de E_p) é característico da substância dada e, portanto, pode ser usado para identificação qualitativa, enquanto a corrente de pico I_p é proporcional à concentração do analito correspondente na solução de teste. Esta informação quantitativa analítica pode ser obtida a partir da altura ou área do pico voltamétrico de redissolução (stripping). Como as curvas/picos de redissolução para vários analitos ocorrem em potenciais característicos, várias espécies podem ser determinadas simultaneamente (ALGHAMDI, 2010).

Entre as técnicas que empregam uma etapa de pré-concentração, a primeira a ser desenvolvida foi a voltametria de redissolução anódica (ASV), que se aplica principalmente à análise de traços de íons de metais pesados usando um eletrodo de gota de mercúrio pendurado. A base do ASV para metais é a dissolução eletrolítica de um metal que

anteriormente havia sido depositado em um eletrodo de mercúrio. A pré-concentração é conseguida por deposição catódica em tempo e potencial controlados. Na etapa de medição seguinte, o potencial é escaneado anodicamente e linearmente. Durante o procedimento de varredura anódica, os metais amalgamados são retirados do eletrodo, reoxidados e dissolvidos de volta ao volume da solução da amostra. Em seguida, a corrente anódica resultante é registrada em função da tensão aplicada. A técnica voltamétrica de redissolução catódica (CSV) é possível quando uma reação anódica pode formar um composto insolúvel (por exemplo, sais ou complexos de mercúrio) com o material do eletrodo. Nesta técnica, a oxidação do analito é utilizada para sua pré-concentração como um filme insolúvel no eletrodo, posteriormente, o analito concentrado é reduzido e medido durante uma varredura negativa. Assim, às vezes é conhecido como a imagem espelho da técnica ASV. A quantificação é realizada medindo a altura do pico de redução resultante.

Respondendo à necessidade de aplicar este método sensível às substâncias que não podem ser pré-concentradas por eletrólise na superfície do eletrodo, foram propostos princípios alternativos para a acumulação do analito através da utilização dos fenômenos de adsorção. Na voltametria de redissolução adsorptiva (AdsSV) a acumulação do analito ocorre por adsorção física e não por deposição eletrolítica. No entanto, dependendo das propriedades de oxidação-redução do analito acumulado, ele é determinado pela varredura do potencial na direção negativa ou positiva apropriada. Muitas moléculas orgânicas têm uma forte tendência a serem adsorvidas de uma solução aquosa para uma superfície de mercúrio. Além disso, muitos cátions inorgânicos foram determinados pela técnica de AdsSV após sua complexação com agentes tensoativos complexantes.

Vale ressaltar que, embora os eletrodos de trabalho de mercúrio, como o eletrodo de gota de mercúrio suspenso (HMDE) e o eletrodo de filme de mercúrio (MFE) tenham sido amplamente aplicados no passado, eles se tornam cada vez mais proibidos e proibidos em alguns países devido a considerações de saúde e ambientais. Alternativamente, eletrodos ecologicamente corretos e eletrodos quimicamente modificados estão se tornando o foco de estudos substanciais de pesquisas recentes e têm recebido grande atenção em eletroanálise. Esquemas mais populares usados para substituir eletrodos de mercúrio incluem eletrodos de pasta de carbono (SHAMS; TORABI, 2006), eletrodo de filme de polímero (SHELTON; CHAMBERS; SCHNEIDER, 1991), eletrodos de nanotubos de carbono (ONG et al., 2005), eletrodos de diamante dopados com boro (SPATARU; SPATARU; FUJISHIMA,

2007), eletrodos de filme de bismuto (BALDO et al., 2003) e eletrodos impressos (CREW; COWELL; HART, 2008).

Capítulo 5

Materiais e Métodos

5 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo apresenta os materiais e os métodos empregados no estudo do processo eletroquímico de oxidação avançada (PEOA) aplicados na remoção dos contaminantes emergentes (CEs) paracetamol, cafeína e alaranjado de metila, por meio do eletrodo diamante dobrado com boro (BDD), como também a eficiência do eletrodo carbono vítreo (GCE) na detecção e quantificação dos metais pesados chumbo, zinco e cádmio em uma amostra real de água produzida de petróleo. Todas as técnicas descritas foram realizadas no Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos-NUPPRAR, na Central analítica-IQ e no Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada-LEAA instalado no Núcleo de Estudos em Petróleo e Energias Renováveis-NUP-PER.

5.1 MATERIAIS UTILIZADOS

5.1.1 Reagentes

Todos os reagentes empregados foram com grau analítico e utilizados sem purificação prévia. Na Tabela 4 encontram-se descritos todos os reagentes utilizados nas análises deste trabalho.

Tabela 4 - Reagentes empregados neste trabalho.

Reagentes	Procedência	% (m/m)/ Pureza
Pb(NO ₃) ₂	Dinâmica	P.A.
Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Vetec	P.A.
ZnCl ₂	Dinâmica	P.A.
NaCl	Dinâmica	P.A.
H ₂ SO ₄	Dinâmica	P.A.
Na ₂ SO ₄	Dinâmica	P.A.
C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	Isofar	98 %
C ₈ H ₉ NO ₂	Merck	P.A.
C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	Fmaia	P.A.

Fonte: Autor, 2022.

5.1.2 Equipamentos

- Becker 20, 50, 100 mL;
- Balão volumétrico de 50, 100 e 1000 mL;
- Bastão de Vidro;
- Funil de vidro;
- Bureta;
- Pipetas;
- Pera;
- Barra magnética
- Espátula;
- Micropipetas volumétricas de 10, 15, 20, 25, 50, 100 e 1000 μL ;
- Ponteiros descartáveis de polietileno;
- Balança analítica da marca Shimadzu com precisão de 10^{-4} g;
- Fonte de alimentação (Tenma 72-8340A)
- Agitador magnético (Modelo 752, FISATOM);
- Cromatógrafo a líquido (UltiMate 3000)
- Espectrofotômetro UV-vis (UV-1800)
- Potenciostato/galvanostato Autolab (PGSTAT302N);

5.1.3 Caracterização dos Analitos

- Sistema de Cromatografia líquida com detector de modelo Ultimate 3000, DIONEX, operando com software Chomeleon, versão 6.8
- Espectrofotômetro UV-vis modelo UV-1800 Shimadzu, com varreduras de 190 a 1100 nm;
- Potenciostato/galvanostato Autolab (Modelo PGSTAT302N, Metrohm), controlados pelo software NOVA 1.8.
- Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Zurique, Suíça) controlado com software GPES (versão 4.0).
- ICP–OES da Thermo Fisher Scientific (Bremen, Alemanha, modelo iCAP 6300 Duo)

5.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.2.1 Preparo do Efluente Sintético para OE

Os efluentes sintéticos foram preparados individualmente, partindo-se da dissolução dos contaminantes emergentes (CEs) cafeína (CAF), paracetamol (PAR) e alaranjado de metila (ALA) em água destilada para posterior oxidação eletroquímica, conforme as concentrações definidas na Tabela 5. Pesou-se, em um Becker, a quantidade necessária dos reagentes para obtenção das concentrações desejadas. Dissolveu-se os CEs com o auxílio de um bastão de vidro. Utilizou-se um funil de vidro para transferir a solução para um balão volumétrico, completando-o com água destilada até o menisco. Banho ultrassônico foi utilizado para uma dissolução adequada.

Tabela 5 - Concentração escolhida para obtenção do efluente sintético.

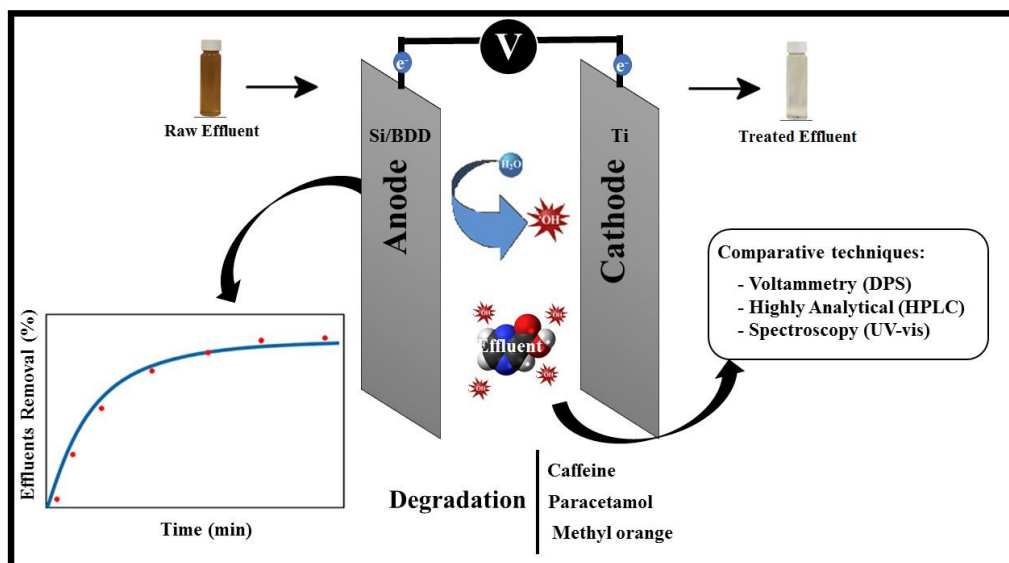
Tipo – ECs	Unidade	Valores
Cafeína	mg L ⁻¹	20
Paracetamol	mg L ⁻¹	20
Alaranjado de Metila	mg L ⁻¹	10

Fonte: Autor, 2022.

5.2.2 Configuração experimental dos ensaios de OE

O sistema operacional de tratamento utilizado para a realização da oxidação eletroquímica (OE) para efluentes sintéticos de PAR, CAF e ALA, foi instalado conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Sistema operacional para a Oxidação Eletroquímica.



Fonte: Autor, 2022.

Os experimentos eletroquímicos, analitos individualmente tratados, foram realizados à temperatura ambiente (25 °C), em uma célula eletroquímica cilíndrica apresentando um volume útil 500 mL da solução de CAF, PAR e ALA sob agitação magnética contínua a 750 rpm para garantir o transporte dos analitos para a superfície do eletrodo. Todos os ensaios foram conduzidos galvanostaticamente e, para tanto, uma fonte de corrente TENMA 72–8340A foi utilizada, sob uma densidade de corrente aplicada de 15, 30 e 45 mA/cm². A célula foi equipada com um ânodo de diamante dopado com boro fornecido pela Adamant Technologies (Neuchatel, Suíça), sintetizados pela técnica de deposição de vapor químico de filamento quente em substrato de Si monocristalino tipo p (espessura 2 mm, resistividade 100 mΩ cm). Revestimentos de diamante de 2–3 μm foram depositados com uma concentração de boro de 500 ppm; e em todos os casos um disco de titânio (Ti) foi usado como cátodo. A área de superfície geométrica total do ânodo foi de 18,06 cm², mantendo uma distância entre os eletrodos paralelos de 1 cm. Alíquotas de 10 mL foram coletadas, nos tempos descritos na Tabela 6, durante o experimento de eletrólise para análises posteriores em DPV, espectrofotometria de absorção na região do UV-vis e HPLC. As voltagens das células foram registradas.

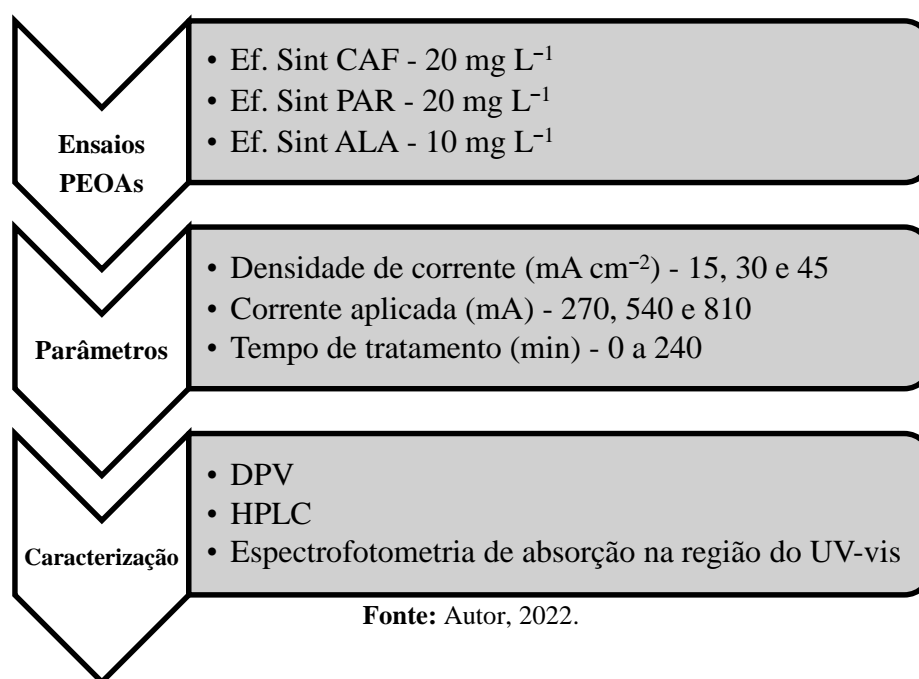
Tabela 6 - Parâmetros operacionais variados no processo de OE.

Parâmetros	Unidade	Valores
Densidade de corrente	mA cm^{-2}	15, 30 e 45
Corrente	mA	270, 540 e 810
Tempo de tratamento	min	0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 e 240

Fonte: Autor, 2022.

O processo eletroquímico de oxidação avançada (PEOA) foi aplicado na degradação dos efluentes sintéticos de CAF, PAR e ALA com as etapas das caracterizações realizadas e dos ensaios de PEOA representados na Figura 6.

Figura 6 - Diagrama simplificado de procedimentos OE.



Fonte: Autor, 2022.

5.2.3 Estimativa do consumo energético e custo operacional

De forma a avaliar o processo de oxidação eletroquímica é necessário realizar uma estimativa do consumo de energia. O consumo de energia por volume de efluente tratado foi estimado e expresso em kWh m^{-3} . A tensão média da célula durante a eletrólise (a tensão da célula é razoavelmente constante com apenas algumas pequenas oscilações, por isso é calculada

a tensão média da célula), é tomado para cálculo do consumo de energia pela expressão (MARTINEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Portanto, o consumo de energético por volume de efluente tratado (kWh.m^{-3}) para cada experimento foi determinado através da Equação (11):

$$CE = \frac{[\Delta Ec \times I \times t]}{(1000 \times V)} \quad (11)$$

onde t é o tempo necessário de eletrólise (h), ΔEc é a média da variação de potencial, tensão média, durante o processo de OE (V), I é a corrente aplicada (A) e V é o volume da amostra (m^3).

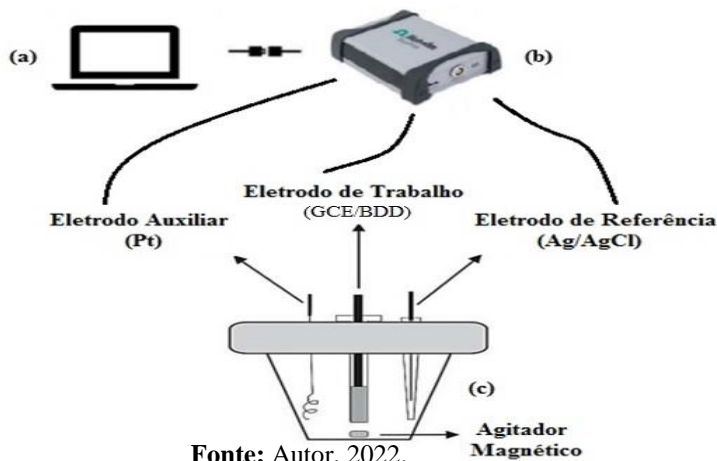
Considerando que o custo de energia elétrica é de cerca de R\$ 0,85 [R\$ = moeda brasileira (reais), os impostos brasileiros excluídos do preço] por kWh (Agência Nacional de Energia Elétrica, Brasil), o custo operacional do processo foi estimado a fim de mostrar a viabilidade deste processo como uma alternativa para o tratamento de efluentes de acordo com a Equação (12):

$$\text{Custo (R\$ m}^{-3}\text{)} = [\text{Consumo de Energia (kWh m}^{-3}\text{)} \times 0,85(\text{R\$/kWh})] \quad (12)$$

5.2.4 Sistema eletroquímico para análises de metais e contaminantes emergentes

O sistema eletroquímico utilizado para as medições voltamétricas dos efluentes sintéticos de cafeína, paracetamol e alaranjado de metila, assim como, para os metais traço de chumbo, zinco e cádmio, foi instalado conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Sistema eletroquímica para análises de metais e ECs



Para construção das curvas através da voltametria de pulso utilizou-se uma célula eletroquímica composta com três eletrodos: carbono vítreo não modificado (metais) e diamante dopado com boro (ECs) (eletrodo de trabalho), Ag/AgCl (referência) e o de platina (contra-eletrodo). Os experimentos foram executados por um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT302N Metrohm com software Nova 1.8 e GPES 4.0 e dados tratados pelo Graph prism. A técnica DPSV aplicada para sensoriamento de metais traço apresenta a etapa de pré-concentração, onde os metais são pré-concentrados por eletrodeposição no eletrodo de trabalho e a pré-concentração é feita por deposição catódica em tempo e potencial controlados. E a etapa da medição eletroquímica se dá onde o potencial é varrido anodicamente e os metais são reoxidados e redissolvidos na solução, ordenadamente segundo o potencial padrão de cada metal.

5.2.5 Características da Água Produzida de Petróleo (APP)

As amostras de água produzida utilizadas neste trabalho foram provenientes de uma empresa produtora de petróleo na região do oeste potiguar. Não foram disponibilizadas informações dos campos e poços ou ponto de amostragem das quais elas foram coletadas, porém, foi informado que eram amostras de água de produção que haviam passado pelo processo de pré-tratamento. O efluente foi submetido à filtração, antes da contaminação com os metais pesados, para evitar sólidos em suspensão. As análises de caracterização APP destacadas na Tabela 7, foram determinadas no laboratório do Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos-NUPPRAR, mediante procedimentos internas e segundo normas oficiais da American Public Health Association (APHA).

Tabela 7 - Parâmetros de caracterização a APP.

Parâmetros	Unidade	Valores
Cloreto total	mg L ⁻¹	3.284,27
Nitrato	mg L ⁻¹	0,664
Chumbo total	mg L ⁻¹	<LD
Zinco total	mg L ⁻¹	<LD
Cádmio total	mg L ⁻¹	<LD
Cloro livre	mg L ⁻¹	0,050
Condutividade	µS cm ⁻¹	5.115,00
DQO	mg L ⁻¹	300,00
pH	Adimensional	7,44
Salinidade	mg L ⁻¹	2.760,00
Turbidez	UT	0,714

Fonte: Autor, 2022.

5.2.6 Preparação de Soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (resistividade 18,2 MΩ cm, 25 °C) de um sistema de purificação Millipore Milli-Q direct-0.3 (Berlim, Alemanha). Preparou-se os efluentes sintéticos de cafeína e paracetamol de concentração 20 mg L⁻¹ e o efluente de alaranjado de metila de concentração 10 mg L⁻¹ para os estudos de oxidação eletroquímica. Foram usados, para o preparo dos eletrólitos suporte e das soluções de Pb²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺, os seguintes compostos: Na₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹), H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹) e NaCl (3.200,00 mg L⁻¹) (eletrólitos suportes); Pb(NO₃)₂ (100,00 mg L⁻¹), Cd(NO₃)₂.4H₂O (100,00 mg L⁻¹) e ZnCl₂ (100,00 mg L⁻¹) (soluções contaminantes para amostra real de APP).

5.2.7 Determinações Analíticas para os Efluentes Sintéticos

Durante os diferentes tempos de ensaio do tratamento da oxidação anódica, foram coletadas alíquotas de 10 mL de efluentes sintéticos de CAF, PAR e ALA, as quais foram

submetidas a diferentes métodos analíticos de quantificação do analito: espectroscopia de UV/Visível, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e por voltametria (DPV).

Para a quantificação da concentração dos analitos orgânicos (CAF, PAR e ALA) no efluente removidos durante o processo de eletro oxidação foram comparadas as técnicas analítica mencionadas acima.

5.2.7.1 Espectrofotometria na região UV-vis

Os compostos orgânicos presentes nos efluentes sintéticos foram monitorados por espectrofotometria, onde as concentrações de CAF, PAR e ALA foram detectados e quantificados por análise de UV/vis usando um modelo UV-1800 Shimadzu, utilizando cubetas de quartzo de caminho óptico de 1 cm para as leituras em triplicata, e as soluções e juntamente com as amostras preparadas imediatamente antes de serem submetidas à análise. Os comprimentos de onda característicos em que absorvem CAF, PAR e ALA foram 268, 244 e 464 nm, respectivamente. Na obtenção da curva analítica através espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis foram preparadas soluções medindo diferentes concentrações de soluções de CAF (3,88 – 110,00 mg L⁻¹) e PAR (3,02 – 112,00 mg L⁻¹) em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ como também o ALA (0,199 – 9,89 mg L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Com base nisto e a partir da curva, utilizou-se a equação da reta obtida para estimar as concentrações dos analitos estudados.

5.2.7.2 Cromatografia líquida de alta eficiência

Para a análise de High-performance liquid chromatography (HPLC) dos efluentes caféina e paracetamol, a cromatografia foi realizada usando um sistema de cromatografia líquida, modelo Ultimate 3000, DIONEX, operando com software Chomeleon, versão 6.8, equipado com uma coluna Acclaim PolarAdvantage II C18 (3µm, 120 Å, 2 x 100 mm), Thermo Scientific. A fase móvel consistiu em fase A (água) e fase B (acetonitrila) com as seguintes condições de modo de eluição – gradiente: 10 % de fase B durante 0 min, 50 % de fase B por 8 min, seguido por 10 % de fase B durante 8,5 min. A taxa de fluxo foi ajustada em 350 µL min⁻¹ e detecção de comprimento de onda em 273 e 244 nm, respectivamente. Para o alaranjado de metila, o modelo Ultimate 3000, DIONEX foi preparado com uma coluna Acclaim Mixed-mod

WCX-1 (5 μ m, 120 Å, 4.6 x 250 mm), Thermo Scientific. A fase móvel consistiu de um tampão de fosfato (KH₂PO₄ 25 mM, pH 2,5 ajustado com H₃PO₄) em fase A e acetonitrila para a B – 50 % de cada – com modo de eluição isocrático. A taxa de fluxo foi em 1 mL min⁻¹ e detecção de comprimento de onda em 265 e 471 nm. Para a curva analítica dos três efluentes em HPLC, foram preparadas soluções em diferentes concentrações de soluções de cafeína (3,88 – 110,00 mg L⁻¹) e paracetamol (3,02 – 112,00 mg L⁻¹) em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ como também o alaranjado (0,199 – 9,89 mg L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Com estes dados e a construção da curva analítica, podemos estimar as concentrações, pela equação da reta, dos analitos em destaque. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

5.2.7.3 Voltametria

Para as medidas voltamétricas, foi empregado um sistema de células de três eletrodos (volume de 30,00 mL), consistindo de um BDD como eletrodo de trabalho (área geométrica de 1,00 cm²), um fio de platina como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl (3,00 mol L⁻¹ KCl) como eletrodo de referência. O ânodo BDD foi fornecido pela Adamant Technologies (Neuchatel, Suíça) e sintetizados pela técnica de deposição de vapor químico de filamento quente em substrato de Si monocristalino tipo p (espessura 2 mm, resistividade 100 mΩ cm). Revestimentos de diamante de 2–3 μ m foram depositados com uma concentração alvo de boro de 500 mg L⁻¹.

Antes das medições, o eletrodo BDD foi previamente pré-tratado por voltametria cíclica (VC, do inglês, *cyclic voltammetry*) em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ usando o potencial variando de 1,8–2,1 V a uma taxa de varredura de 100 mV s⁻¹ para obter uma resposta reproduzível em 60 ciclos. Voltametria de pulso diferencial (DPV) foi usada como técnica eletroanalítica para estabelecer uma curva analítica medindo diferentes concentrações de soluções de CAF (3,88 – 110,00 mg L⁻¹) e PAR (3,02 – 112,00 mg L⁻¹) em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ como também o ALA (0,199 – 9,89 mg L⁻¹) em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Mais detalhes dos procedimentos são reportados na Tabela 8. Para determinar a concentração da CAF, PAR e ALA nas soluções, as amostras foram enriquecidas com uma quantidade conhecida de uma solução padrão dos analitos, e a determinação de CAF, PAR e ALA foram realizadas usando o método de adição de padrão.

Tabela 8 - Parâmetros para análises dos efluentes por DPV.

Parâmetros	Condições		
	CAF	PAR	ALA
Tempo de Equilíbrio (s)	10	10	5
Tempo de modulação (s)	0,045	0,04	0,05
Tempo de intervalo (s)	0,5	0,5	0,5
Potencial inicial (V)	0,0	0,4	0,0
Potencial final (V)	+2,0	+1,6	+1,8
Potencial de Passo (V)	0,005	0,005	0,005
Modulação de amplitude (V)	0,05	0,05	0,1

Fonte: Autor, 2022.

Para a utilização dos resultados por voltametria, foi avaliada a reprodutibilidade das medidas voltamétricas e para isto, os estudos foram feitos em triplicata usando a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV). Baseado nestes resultados, foi possível interpretar o comportamento eletroquímico dos analitos.

Na determinação da concentração de CAF, PAR e ALA, antes e após a oxidação eletroquímica foram determinadas por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis, cromatografia líquida de alta eficiência e a voltametria de pulso diferencial (DPV), nas mesmas condições que foram aplicadas para a obtenção da curva analítica. A eficiência de remoção dos compostos orgânicos foi estimada utilizando a Equação (13)

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \left[\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \times 100 \quad (13)$$

onde C_0 é a concentração inicial dos analitos (antes OE) e C_t é a concentração de analitos no tempo pré-determinado durante o processo de EC.

5.2.8 Determinações Analíticas para a Água Produzida de Petróleo (APP)

Nos experimentos de detecção dos metais pesados na amostra de água produzida foram realizados usando um potenciostato/galvanostato Autolab (Modelo PGSTAT302N, Metrohm,

Zurique, Suíça), monitorado pelo software GPES (versão 4.0). A técnica de Voltametria de redissolução com pulso diferencial (DPSV) foi usada como alternativa eletroanalítica para quantificar Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} em amostras de água produzida de petróleo. Para a confecção dos voltamogramas, um sistema convencional de três eletrodos foi estabelecido. Um eletrodo de carbono vítreo (GCE) não modificado, de 3 mm de diâmetro da Metrohm, serviu como eletrodo de trabalho, enquanto um eletrodo de Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$) e fio de platina (Pt) foram usados como eletrodos de referência e contra eletrodo, respectivamente.

Adicionalmente, os resultados obtidos com eletroanálise foram confrontados com espectrometria de emissão óptica. Para isto, foi usado para determinar a concentração dos analitos, um ICP-OES da Thermo Fisher Scientific (Bremen, Alemanha, modelo iCAP 6300 Duo) com visão axial e radial, detector simultâneo CID (do inglês, *charge injection device*).

5.2.8.1 Procedimento para análise DPSV

A quantificação dos metais pesados (Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+}) por DPSV foi realizada em solução de cloreto de sódio (NaCl) $3.200,00 \text{ mg L}^{-1}$. O eletrodo de carbono vítreo não modificado foi preparado *in situ* usando o seguinte procedimento: Os eletrodos de carbono vítreo GCE, Ag/AgCl e Pt foram imersos em uma célula eletroquímica contendo 5 mL do eletrólito suporte de cloreto de sódio $3.200,00 \text{ mg L}^{-1}$, com diferentes concentrações de (Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+}). Os metais alvo foram depositados individualmente e simultaneamente na superfície do eletrodo por tratamento com parâmetros de potencial de deposição (E_d) e tempo de deposição (T_d) mostrados na Tabela 9, sob agitação. Após um período de equilíbrio de 10 s, a varredura do potencial DPSV foi realizada para análise individual dos metais. Antes de cada próximo ciclo, uma etapa de limpeza do eletrodo de GCE foi previamente polido como alumina, banho ultrassônico por 5 min e um tratamento eletroquímico por voltametria cíclica (VC) em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ usando o potencial variando de 1,8–2,1 V a uma taxa de varredura de 100 mV s^{-1} para obter uma resposta reproduzível. Todos os potenciais são dados em relação ao eletrodo de Ag/AgCl.

Tabela 9 - Condições de deposição dos metais pesados no carbono vítreo.

Analito	E_d (V)	T_d (s)
Pb ²⁺	-0,9	60
Zn ²⁺	-1,4	60
Cd ²⁺	-0,9	60

Fonte: Autor, 2022.

Para a obtenção das curvas de calibração, foram realizadas medidas de DPSV em diferentes concentrações individuais de íons Pb²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺ em soluções de cloreto de sódio 3.200,00 mg L⁻¹. As curvas analíticas dos metais foram investigadas as seguintes concentrações Pb²⁺ (0,05 – 1,9 mg L⁻¹); Zn²⁺ (0,05 – 1,9 mg L⁻¹) e o Cd²⁺ (0,05 – 1,7 mg L⁻¹).

Os parâmetros do DPSV são apresentados na Tabela 10: o acúmulo de íons Pb²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺ na superfície do sensor foi obtido pela aplicação de um potencial de pré-concentração de -0,9, -1,4 e -0,9 V (vs. Ag/AgCl) por 60 s, respetivamente; os últimos 10 s foram considerados como tempo de equilíbrio, sem agitação; tempo de modulação: 0,04 s; tempo de intervalo: 0,10 s; potencial inicial: -0,9, -1,4 e -0,9 V respectivamente; potencial final: -0,3, -0,8 e -0,3 V respectivamente; potencial de passo: 0,00495 V; amplitude de modulação: 0,049 V; e tempo de agitação inicial: 30 s. Os parâmetros otimizados relatados acima foram usados para todas as medições. Todos os estudos eletroquímicos foram realizados a 25 ± 2 °C e sem desaeração. Cada medida foi realizada em triplicata, e os dados obtidos foram submetidos à análise estatística e relatados como média ± desvio padrão (DP). Para a determinação de Pb²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺ nas diferentes análises de água produzida de petróleo, uma quantidade/volume conhecida de uma solução padrão de Pb²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺ foi subsequentemente adicionada (método de adição padrão) três vezes à amostra real de água produzida contaminada em 1 mg L⁻¹. Todos os resultados dos experimentos foram processados com GraphPad Prism v.8 e as curvas de calibrações foram analisadas por regressão linear ordinária de mínimos quadrados. Os resultados relevantes (inclinações e interceptos) são relatados com seu intervalo de confiança ($p = 95 \%$), conforme recomendação de especialistas da área. As condições otimizadas da varredura são descritas na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros para determinação individual dos metais Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} por DPSV.

Parâmetros	Condições individuais		
	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
Potencial de pré-concentração (V)	-0,9	-1,4	-0,9
Tempo de deposição(s)	60	60	60
Tempo de equilíbrio (s)	10	10	10
Tempo de modulação (s)	0,04	0,04	0,04
Tempo de intervalo (s)	0,10	0,10	0,10
Potencial inicial (V)	-0,9	-1,4	-0,9
Potencial final (V)	-0,3	-0,8	-0,3
Potencial de passo (V)	0,00495	0,00495	0,00495
Modulação de amplitude (V)	0,049	0,049	0,049

Fonte: Autor, 2022.

5.2.8.2 Espectrometria de Emissão Óptica (ICP-OES)

A metodologia USEPA 6010C foi utilizada na determinação multielementar das concentrações dos metais por espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), (*model iCAP 6300 Duo, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany*), com vista axial e radial, detector simultâneo CID (*Charge Injection Device*). Argônio comercial com pureza de 99,996 % (*White Martins-Praxair, Natal, Brazil*) será utilizado para purgar a óptica, geração do plasma, utilizado ainda como gás de nebulização e auxiliar. O sistema de introdução de amostra utilizado possui um nebulizador concêntrico e câmara de nebulização do tipo ciclônica. Nesse sistema, a amostra é bombeada para o plasma com uma bomba peristáltica acoplada ao equipamento e seu fluxo será controlado pelo *iTeva software (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, United Kingdom)*. A tocha utilizada é de quartzo do tipo desmontável. Os parâmetros instrumentais foram otimizados em função da robustez do plasma para soluções aquosas acidificadas. Os parâmetros foram estes: Potência da fonte de raio frequência, 1350 W; vazão do gás argônio nebulizador, 0,75 L min⁻¹; vazão do gás argônio auxiliar, 0,5 L min⁻¹; tempo de estabilização, 10 s. Para cada metal foram utilizados

no mínimo dois comprimentos de onda, sendo um comprimento como principal e o segundo para comparação, e após a obtenção das curvas analíticas serão observados qual obteve uma melhor correlação e intensidade de sinal/ruído, assim sendo usado como comprimento de onda titular no desenvolvimento nas análises. A curva analítica foi obtida investigando a seguinte faixa de concentração: 10,0 – 2.560,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, em 10 % HNO_3 . A curva analítica foi preparada com água de alta pureza, com resistividade de 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$, obtida pelo sistema Elga Purelab Ultra (Elga Labwater, Reino Unido). O ácido nítrico utilizado da (Êxodo Científica, SP, Brasil), foi purificado por um sistema *sub-boiling*, sistema de destilação de ácido através de radiação infravermelha (Eningen, Alemanha). Uma Solução padrão multi-elementos (Marca AccuStandard) com 1000 mg L^{-1} , em 10 % ácido nítrico sendo utilizada para realização da curva analítica. Os limites de detecção (LD) foram obtidos a partir do desvio padrão das 10 leituras do primeiro ponto da curva analítica que é o branco, sendo multiplicado por três e dividido pela inclinação da curva. Já o limite de quantificação (LQ) obteve-se pela multiplicação do LD por três. Os coeficientes de correlação foram bem próximos ao valor de 1. A exatidão e a precisão foram calculadas a partir de análises dos padrões internos (padrões da curva) e externos (padrões fora da curva) que são soluções preparadas com diferentes concentrações, sendo analisados como amostras, para obtermos resultados satisfatórios com erros menores que 5 %, e certeza maior que 95 % de precisão e exatidão.

Capítulo 6

Resultados e Discussão

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo voltamétrico da água produzida e dos efluentes sintéticos de contaminantes emergentes teve como principal objetivo caracterizar e avaliar, analiticamente, a determinação de metais em água produzida de petróleo sem tratamento prévio da amostra e quantificar os contaminantes emergentes em efluentes sintéticos de cafeína, paracetamol e alaranjado de metila para efeito de comparação com as técnicas HPLC e da espectrofotometria de absorção na região do UV-vis, para serem aplicadas no monitoramento da concentração dos ECs no decorrer do processo de oxidação eletroquímica. Resolução N° 396/08 do CONAMA estabelece o valor máximo para o teor de cloretos permitido em águas para o consumo humano e a Resolução N° 357/05, também do CONAMA, classifica os corpos hídricos quanto à sua salinidade. A DPV e DPSV tem sido bastante usadas para análise de traços de metais e vários compostos orgânicos com relativa facilidade e grande sucesso, em várias aplicações analíticas (BILGE et al., 2021). Estas técnicas são vantajosas para aplicações em amostras de águas, devido a sua alta sensibilidade, adequabilidade a estes tipos de amostras, determinação individuais e simultânea, capacidade de especificação e baixo custo (CUI; WU; JU, 2015). As referidas técnicas, de DPV e SV, foram utilizadas durante a realização deste trabalho, usando um eletrodo de carbono vítreo não modificado para análise de metais (Pb, Cd e Zn); como também o BDD como sensor para os efluentes sintéticos de CAF, PAR e ALA.

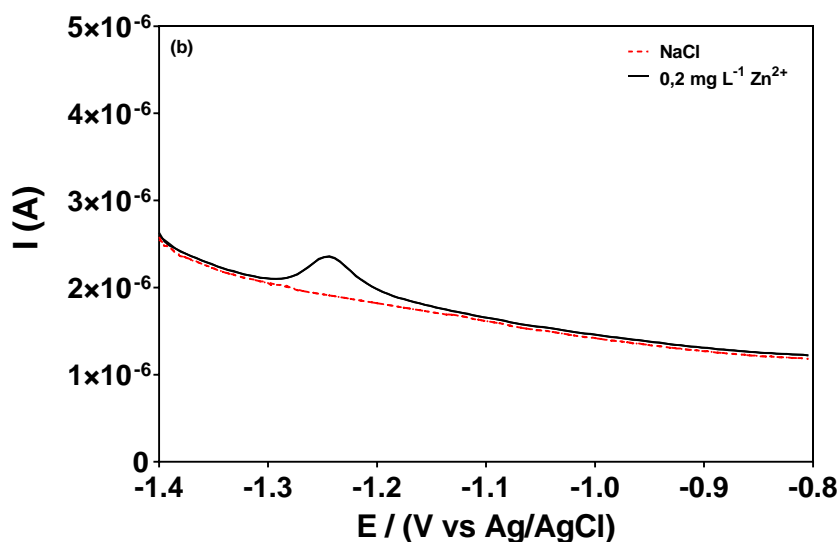
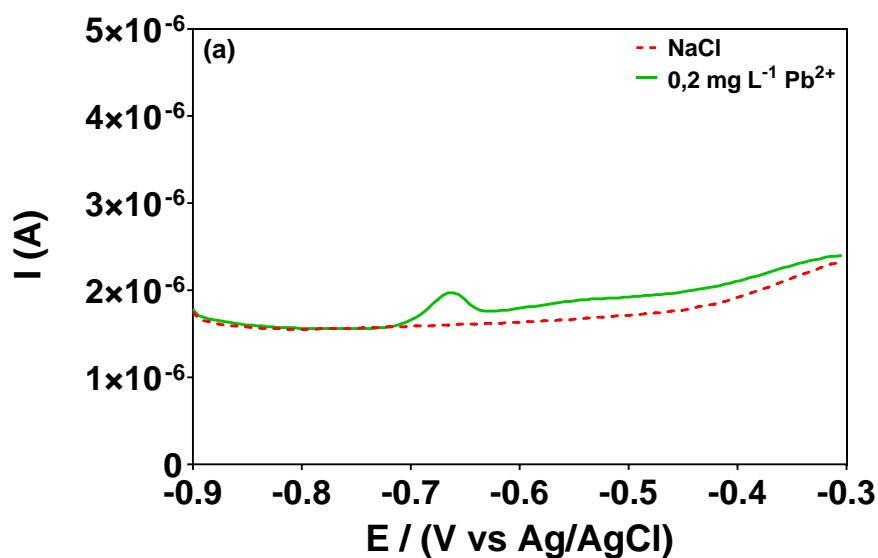
6.1 RESPOSTA ELETROQUÍMICA DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO

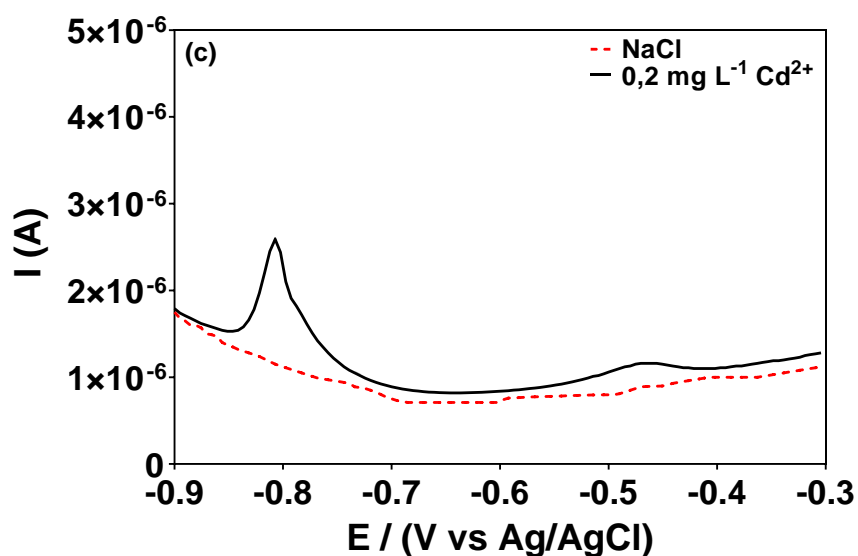
Nesta seção, apresentaremos o perfil do eletrodo de carbono vítreo para a detecção de Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} . No entanto, até onde se sabe, o uso eletrodo de carbono vítreo sem modificação não foi relatado na detecção de traços de metais pesados em água produzida de petróleo.

Embora o sensor eletroquímico de carbono vítreo tenha sido avaliado previamente para detecção de metais em termos de sensibilidade, seletividade e resposta (usando soluções sintéticas) e aplicabilidade em amostras reais, com enriquecimento de metais, sabe-se que as respostas do eletrodo dependem fortemente de sua superfície. Portanto, o comportamento voltamétrico do eletrodo de carbono vítreo foi avaliado em amostras sintéticas contendo Pb^{2+} , Zn^{2+} , e Cd^{2+} separadamente, avaliando o efeito de alta salinidade ($NaCl$ 3.200 mg L^{-1}). A

Figura 8a, mostra o comportamento do sensor de carbono vítreo na ausência e presença de Pb e na presença de Pb ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$) em $-0,66 \text{ V}$. A Figura 8b, é possível verificar o pico referente a presença de Zn em $-1,24 \text{ V}$ e ausência de pico quando o analito não está presente. Adicionalmente, a Figura 8c observa-se que o Cd em $-0,80 \text{ V}$. Baseado nas respostas dos analitos em soluções unitárias é possível indicar que seria possível quantificar ambos os metais em amostras salinas.

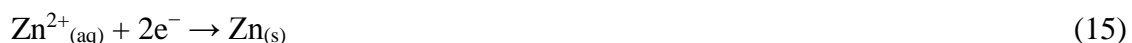
Figura 8 - DPSV de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ (a) Pb^{2+} , (b) Zn^{2+} e (c) Cd^{2+} em GCEn (linha contínua). Eletrólito de suporte: $\text{NaCl } 3.200 \text{ mg L}^{-1}$ (linha tracejada); tempo de deposição: 60 s.





Fonte: Autor, 2022.

No eletrólito de suporte contendo traços dos metais pesados em destaque, o pico anódico pode ser atribuído com confiança à detecção de chumbo, zinco e cádmio, também de acordo com o que outros autores viram, que atribuíram o sinal de corrente iônica entre -1,2 e -0,4 V na varredura anódica (VISSCHER, 1976; LV et al., 2013; LEE et al., 2016a; SILVA et al., 2018; KEVIN HONEYCHURCH, 2019) à redução de íons de Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} (Equações 14,15 e 16).

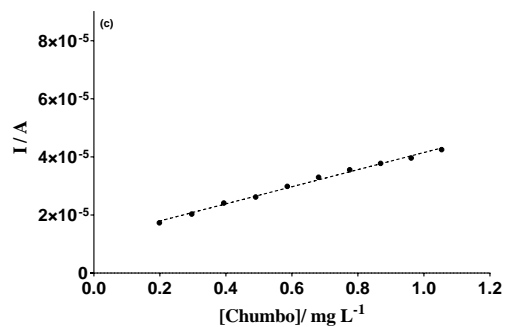
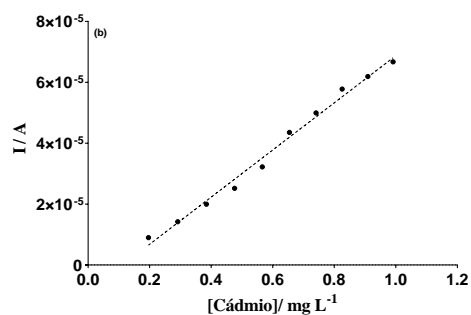
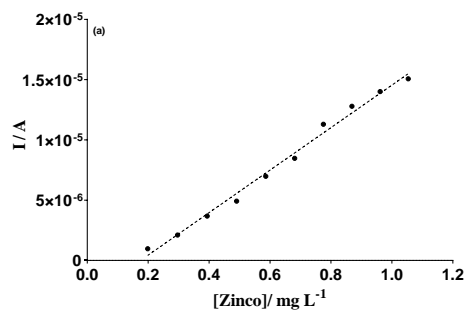
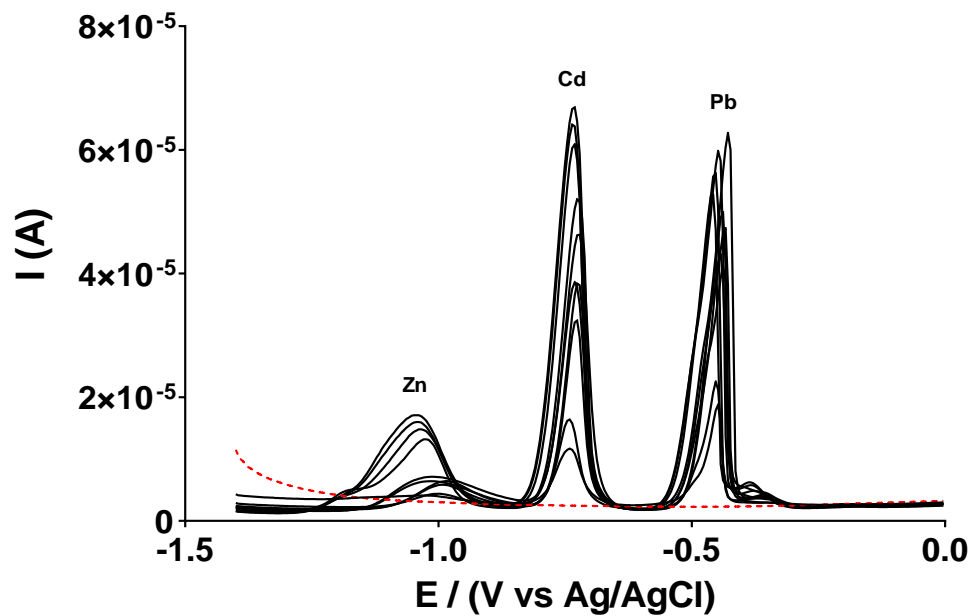


6.1.1 Análise de desempenho simultâneo

O desempenho analítico do eletrodo de carbono vítreo não modificado foi investigado pela análise simultânea das concentrações de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} de 0,2 a 1,1 mg L^{-1} em meio salino contendo 3.200 mg L^{-1} de NaCl. A resposta DPSV para diferentes concentrações de íons de metais pesados é ilustrada na Figura 9. As correntes de pico foram aumentadas quando as

concentrações de íons de metais pesados foram aumentadas e, com deslocamentos positivos de potenciais para o cádmio e chumbo e negativos para o zinco, quando as concentrações de íons de metais pesados foram aumentadas. Isto se deve à queda de potencial ôhmico, pois a oxidação dos metais tornou-se menos reversível. A Figura 9 (a, b e c) mostra que a resposta DPSV e as curvas analíticas resultantes são lineares na faixa de 0.2 a 1.1 mg L⁻¹ para Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺. As curvas analíticas correspondentes e os coeficientes de correlação são $y = 1,763 \times 10^{-5} x - 3,086 \times 10^{-6}$ e $R^2 = 0,9913$ para Zn²⁺, $y = 7,744 \times 10^{-5} x - 8,689 \times 10^{-6}$ e $R^2 = 0,9904$ para Cd²⁺, e $y = 2,945 \times 10^{-5} x - 1,206 \times 10^{-5}$ e $R^2 = 0,9949$ para Pb²⁺ (x : concentração (mg L⁻¹), y : atual (A)). A partir das curvas analíticas simultâneas na Figura 9, os limites de detecção e quantificação dos íons metálicos foram determinados em triplicata, obtendo intervalos de confiança e desvios padrão dentro de 95 %; e de acordo com as Equações (17) e (18). Os limites de detecção e quantificação respectivamente foram 0,14 e 0,36 mg L⁻¹ para Zn²⁺, 0,12 e 0,38 mg L⁻¹ para Cd²⁺ e 0,12 e 0,29 mg L⁻¹ para Pb²⁺ para análise simultânea.

Figura 9 - Voltamogramas registrados, com a utilização do eletrodo de carbono vítreo não modificado, após análise de diferentes concentrações (0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1 mg L^{-1}) simultâneas de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . Inserção: As curvas analíticas simultâneas de (a) Zn^{2+} , (b) Cd^{2+} e (c) Pb^{2+} , que mostra a dependência linear do pico de corrente em relação à concentração de chumbo, zinco e cádmio.



Fonte: Autor, 2022.

6.1.1 Quantificação de Chumbo

Para investigação específica, a análise individual de íons de metais pesados foi realizada nas condições descritas e as respostas de DPSV, com pico anódico em aproximadamente -0,6656 V, para a determinação de Pb(II) usando o sensor carbono vítreo em meio fortemente salino é representado na Figura 10. As correntes de pico foram aumentadas, com deslocamentos positivos de potenciais de pico, quando as concentrações de íons de metais pesados foram aumentadas. Isso ocorreu devido à queda de potencial ôhmico, pois a oxidação dos metais tornou-se menos reversível. Os dados obtidos a partir das análises das soluções permitiu estimar a correlação linear entre a corrente versus concentração, apresentando uma faixa linear entre 0,05-1,9 mg L⁻¹. Obtendo-se a seguinte equação da reta: $I (A) = 4.633 \times 10^{-6} x - 6.710 \times 10^{-7}$. Esta equação foi utilizada para estimar a concentração de chumbo, em termos de mg L⁻¹. A curva analítica típica (n = 21; R² = 0,9921, P = 95 %) foi apresentada na inserção da Figura 10a.

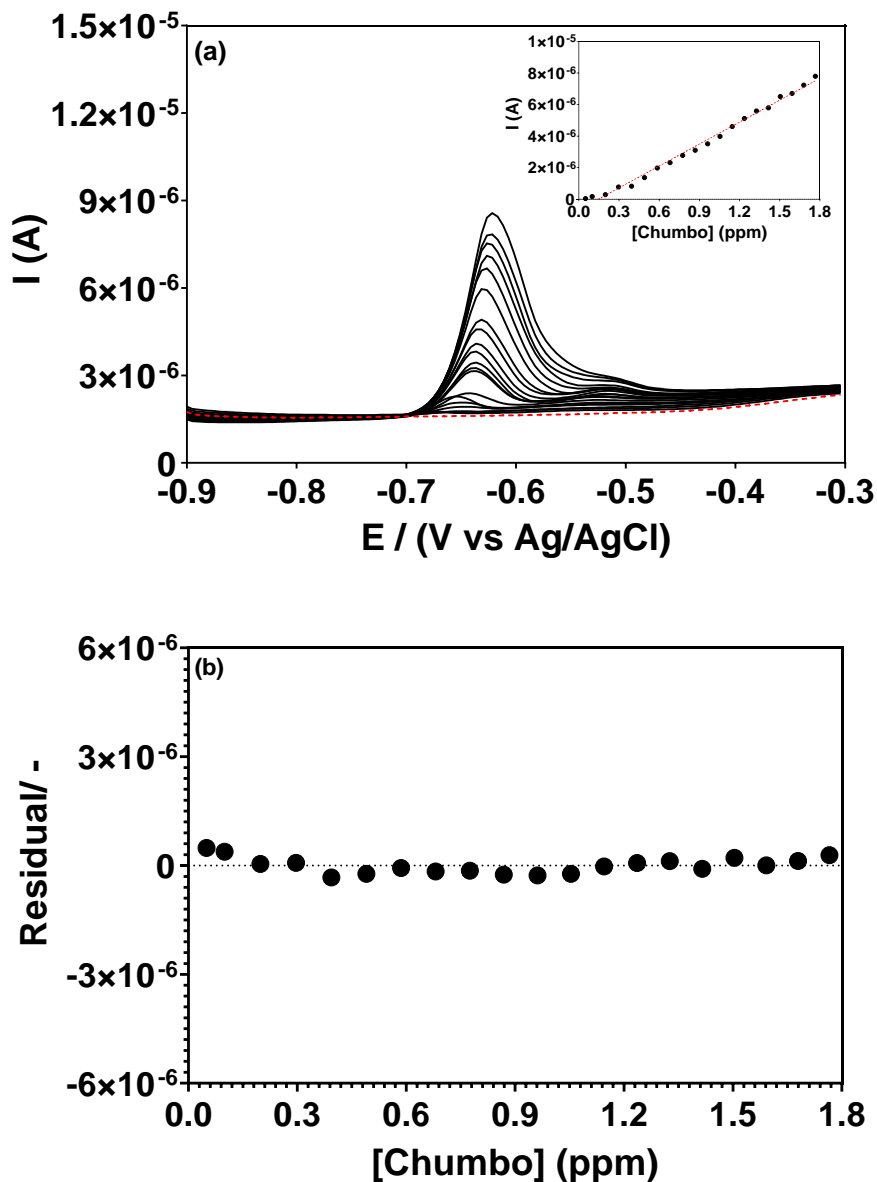
Além disso, a Figura 10b mostra que os resíduos da regressão que são distribuídos aleatoriamente em torno do zero, o que permite uma verificação visual da ausência de uma não linearidade significativa (BRUNETTI; DESIMONI; CASATI, 2007). O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) para o chumbo foram 0,16 e 0,49 mg L⁻¹, respectivamente. Com todas as análises realizadas em triplicata, foi possível obter intervalos de confiança e desvios padrão dentro de 95 %; e de acordo com as Equações (17) e (18), onde, conforme a IUPAC, $S_{y/x}$ é o desvio padrão residual e b é a inclinação da curva analítica; (MOCAK et al., 1997; DANZER; CURRIE, 1998; DESIMONI; BRUNETTI, 2009; CURRIE, 2018).

$$\text{LOD} = 3,3 \times S_{y/x} / b \quad (17)$$

$$\text{LOQ} = 10 \times S_{y/x} / b \quad (18)$$

O desempenho analítico do eletrodo de carbono vítreo foi investigado pela análise individual das concentrações de Pb²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺ de 0,5 - 1,9 mg L⁻¹ em eletrólito suporte de NaCl 3.200 mg L⁻¹.

Figura 10 - Voltamogramas registrados, com a utilização do eletrodo de carbono vítreo não modificado, após análise de diferentes concentrações (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 mg L⁻¹) de Pb²⁺. Inserção: Curva analítica, que mostra a dependência linear do pico de corrente em relação à concentração de chumbo. (b) Representação gráfica do comportamento dos resíduos, que confirma a linearidade da curva de calibração.



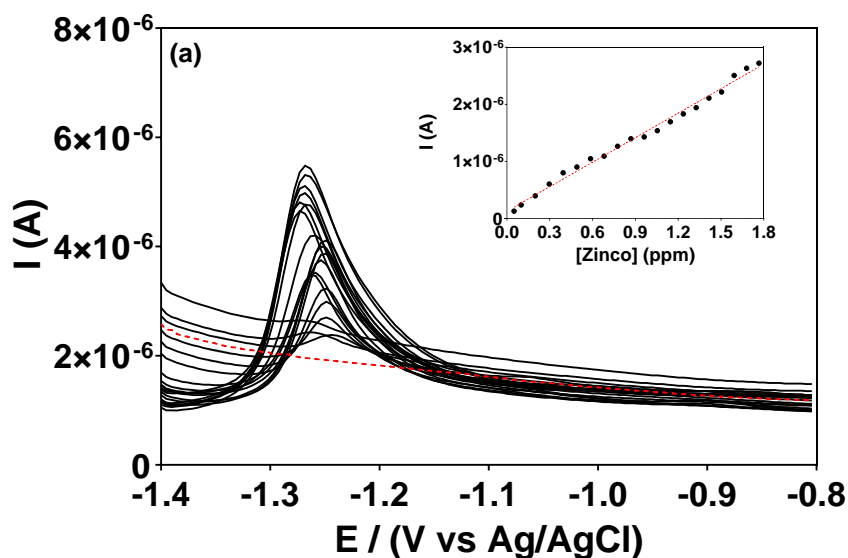
Fonte: Autor, 2022.

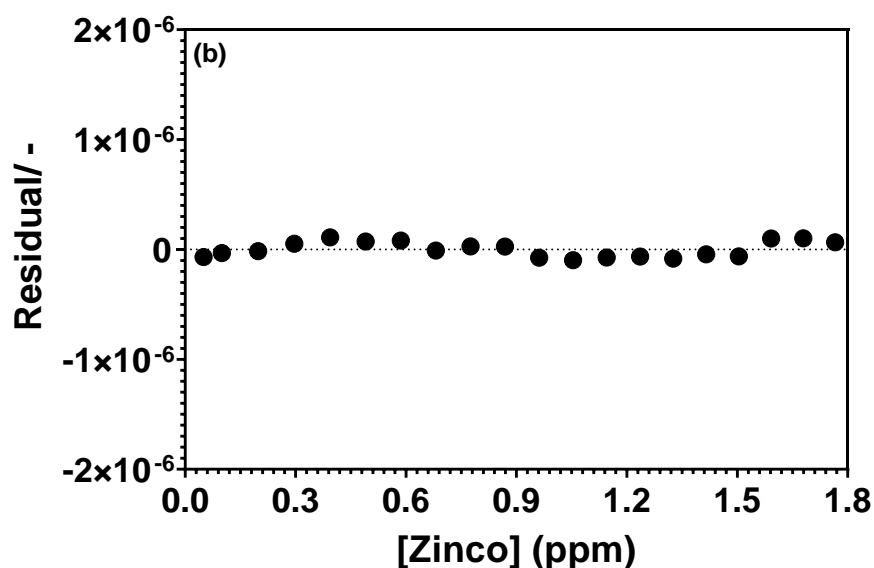
6.1.2 Quantificação de Zinco

A Figura 11 é observado o comportamento do eletrodo de carbono vítreo para a detecção de zinco em meio fortemente salino. Como observado, um pico anódico em $-1,248$ V obtido. Observa-se que, à medida que se aumenta a frequência de aplicação de pulsos de potenciais

ocorre um aumento na intensidade da corrente de pico e um mínimo deslocamento do potencial de pico para valores menos positivos. Isso ocorreu devido à queda de potencial ôhmico, pois a oxidação dos metais tornou-se menos reversível. Ocorre também um deslocamento da linha base para valores menores de corrente. A equação encontrada após realizado o processo de regressão linear e coeficientes de correlação correspondentes são $y = 2,652 \times 10^{-6} x + 5,968 \times 10^{-8}$ e $R^2 = 0,9941$ para Zn^{2+} (x : concentração ($mg L^{-1}$), y : corrente (A), no intervalo de concentração 0,05 a $1,9 mg L^{-1}$ (inclinação e interceptação foram a média de vinte e uma calibrações independentes). Um gráfico de calibração típico ($n = 21$, $R^2 = 0,9941$; $P = 95 \%$) foi relatado na inserção de Figura 11a. Além disso, Figura 11b mostra que os resíduos da regressão são distribuídos aleatoriamente em torno do zero, permitindo uma verificação visual da ausência de uma não linearidade significativa (BRUNETTI; DESIMONI; CASATI, 2007). Com base no desvio padrão da regressão, foi estimado um LOD de cerca de $0,14 mg L^{-1}$ e LOQ de $0,43 mg L^{-1}$ em eletrólito suporte de $NaCl 3.200 mg L^{-1}$, com todas as análises realizadas em triplicata, foi possível obter intervalos de confiança e desvios padrão dentro de 95 %.

Figura 11 - Voltamogramas registrados, com a utilização do eletrodo de carbono vítreo não modificado, após análise de diferentes concentrações (0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, $1,9 mg L^{-1}$) de Zn^{2+} . Inserção: Curva analítica, que mostra a dependência linear do pico de corrente em relação à concentração de chumbo. (b) Representação gráfica do comportamento dos resíduos, que confirma a linearidade da curva de calibração.



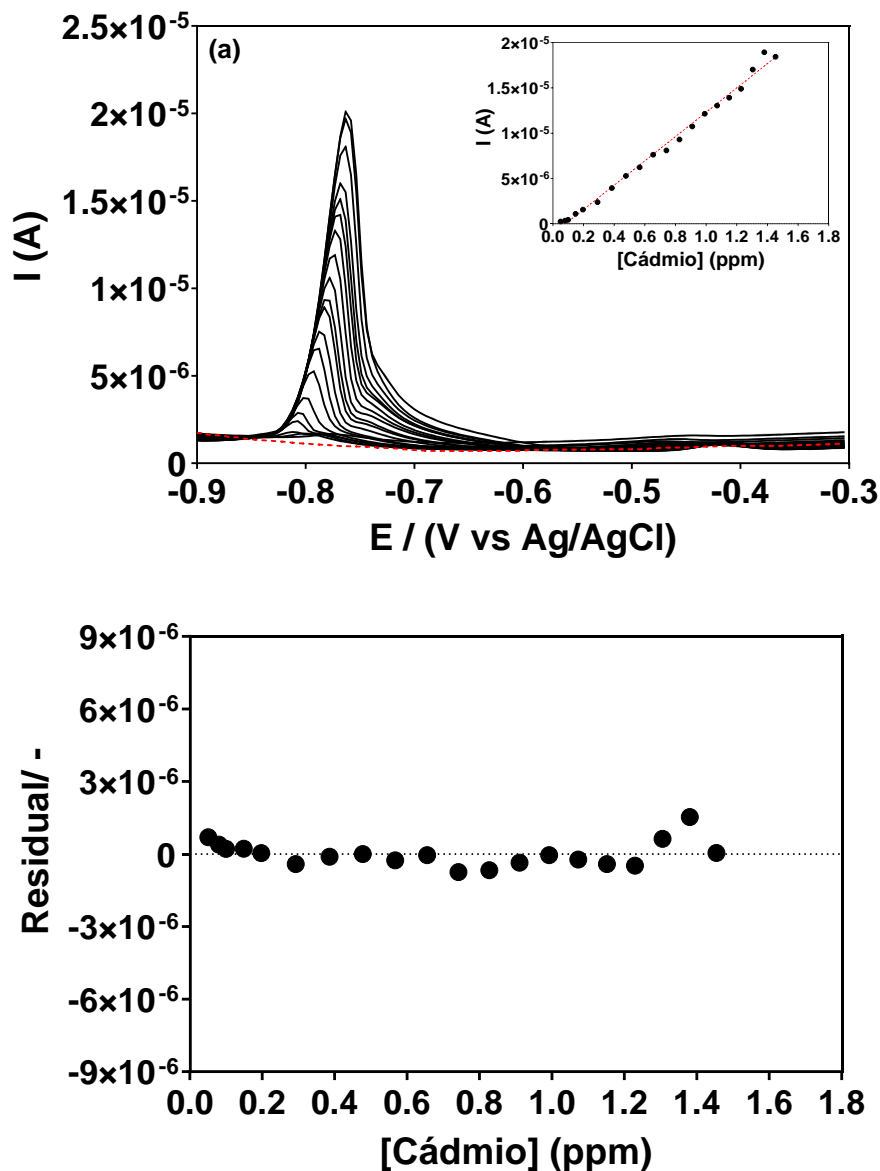


Fonte: Autor, 2022.

6.1.3 Quantificação de Cádmio

As curvas analíticas para detecção de Cd foram obtidas em meio fortemente salino (NaCl 3.200 mg L⁻¹). Analisando as curvas voltamétricas, o Cd mostrou um sinal bem definido em aproximadamente -0,8072 V. Observa-se que com o aumento do incremento de varredura ocorre um aumento da intensidade de corrente e um deslocamento mínimo dos potenciais de pico para regiões mais positivas. Isso ocorreu devido à queda de potencial ôhmico, pois a oxidação dos metais tornou-se menos reversível. A relação linear foi correspondente a $y = 1,342 \times 10^{-5} x - 1,105 \times 10^{-6}$ (x : concentração (mg L⁻¹), y : corrente (A), no intervalo de concentração 0,05 a 1,9 mg L⁻¹). Um gráfico de calibração típico ($n = 21$, $R^2 = 0,9931$; $P = 95\%$) foi relatado na inserção de Figura 12a. Além disso, Figura 12b mostra que os resíduos da regressão são distribuídos aleatoriamente em torno do zero, permitindo uma verificação visual da ausência de uma não linearidade significativa (BRUNETTI; DESIMONI; CASATI, 2007). Com base no desvio padrão da regressão, foi estimado um LOD de cerca de 0,13 mg L⁻¹ e o valor resultante para o LOQ foi de 0,40 mg L⁻¹.

Figura 12 - (a) Voltamogramas registrados, com a utilização do eletrodo de carbono vítreo não modificado, após análise de diferentes concentrações (0.05, 0.08, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7 mg L⁻¹) de Cd²⁺. Inserção: Curva analítica, que mostra a dependência linear do pico de corrente em relação à concentração de cádmio. (b) Representação gráfica do comportamento dos resíduos, que confirma a linearidade da curva de calibração.



Fonte: Autor, 2022.

A Tabela 11 reúne os resultados disponíveis na literatura referentes à análise eletroquímica dos metais identificados nesta tese com diferentes sensores, incluindo também a faixa de trabalho das concentrações. Como pode ser observado, os valores de faixa de trabalho alcançados no presente trabalho parecem ser superiores aos obtidos em outros eletrodos relatados na literatura existente. No entanto, o LOD também depende de vários parâmetros, como as condições de aplicabilidade do sensor (por exemplo: concentração do analito a ser

detectada e matrizes a serem analisadas) e as melhorias de superfície por abordagens de modificação. Na primeira, o sensor aqui proposto é uma ferramenta de controle de qualidade adequada para validar a quantidade de Pb, Cd e Zn presente em amostras fortemente salina; enquanto que também pode ser usado como sensor ambiental para verificar a quantidade de metais liberada no meio ambiente quando os efluentes derivados da indústria do petróleo são descartados.

Tabela 11 - Comparação de sensores eletroquímicos para detecção de Pb, Zn e Cd.

Eletrodos	Método	Faixa Detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite de detecção (LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$)			Ref.
			Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	
GCE/Bi/CNT	SWASV	20–100	1,30	12	0,70	(HWANG et al., 2008)
Bi/CNT/SPE	SWASV	2–100	0,20	–	0,80	(WANG et al., 2014)
GCE/Bi/Grafeno/MWCNT	DPASV	5–30	0,2	–	0,1	(HUANG et al., 2014)
GCE/Bi/Nafion/Grafeno	DPASV	0,5–50	0,02	–	0,02	(LI et al., 2009)
Bi/EG/PG	SWASV	10–100	0,16	0,26	0,10	(POKPAS et al., 2014)
Bi/EG/SPE	SWASV	1–60	0,8	–	0,5	(PING et al., 2014)
GCE/Bi/EG	DPASV	1–100	0,11	1,80	0,18	(LEE et al., 2016a)
GCE _n	DPSV	50–1.700	164	142	133	Este trabalho

Fonte: autor, 2022.

6.1.4 Análise de amostra

Para fins de aplicação prática, amostras reais de água produzida de petróleo foram coletadas e analisadas para detecção de Pb, Zn e Cd. Concentrações de 1 mg L^{-1} de metais

pesados (Pb, Zn e Cd) foram adicionadas à água produzida e cada amostra analisada três vezes. Os valores médios de mg L^{-1} e desvio padrão ($\text{mg L}^{-1} \pm \text{DP}$) do método foram calculadas e estão resumidas na Tabela 12. Esses resultados foram comparados com os obtidos por ICP-OES. As concentrações de íons metálicos alvo estavam em estreita concordância com os resultados obtidos com ICP-OES, demonstrando potencial do GCE para análise de traços de metais pesados em amostras reais. Conforme regulação do CONAMA, é permitido os limites máximos de 0,5, 5,0 e 0,2 mg L^{-1} de chumbo, zinco e cádmio respectivamente em efluentes descartados. Com base nos dados obtidos para eletrodo de carbono vítreo para determinação de Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} em amostras de água produzida de petróleo, apresentou excelente desempenho em termos de confiabilidade, sensibilidade e quantificação em relação ao método de referência, ICP-OES, o que confirma que a abordagem eletroanalítica desenvolvida é potencialmente aplicável como estratégia de controle quantitativo e qualitativo.

Tabela 12 - Concentração de Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} em água produzida determinada por DPSV e ICP-OES. Valores de mg L^{-1} , valores de % nas amostras e % de diferença entre as duas determinações de controle. *Método de curva de calibração usando a abordagem DPSV com sensor de carbono vítreo não modificado em 3.200 mg L^{-1} ; ** $|\% \text{ Diferença}| = 100 \times (\text{DPSV} - (\text{ICP-OES})/(\text{ICP-OES})$.

Amostra	Método	mg L^{-1}	Teor (%)	Diferença (%)**
Pb^{2+}	ICP-OES	1,054±0,01	100	
	DPSV*	0,905±0,03	90	14,14
Zn^{2+}	ICP-OES	0,641±0,04	64	
	DPSV*	0,905±0,02	90	41,18
Cd^{2+}	ICP-OES	0,765±0,30	76	
	DPSV*	0,699±0,09	70	8,63

Fonte: Autor, 2022.

6.2 ELETROANÁLISE DE CONTAMINANTES EMERGENTES POR BDD E SUA COMPARAÇÃO COM MÉTODOS CONVENCIONAIS

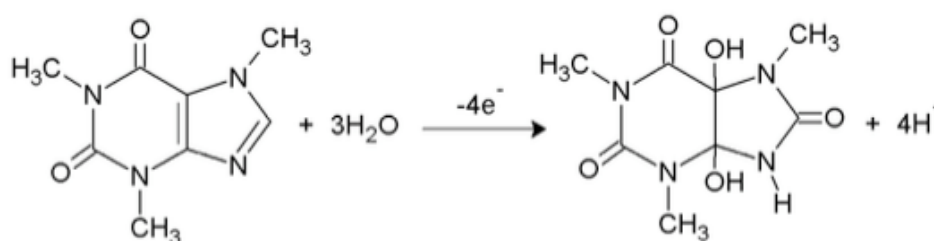
Uma grande variedade de compostos químicos é utilizada nas atividades humanas; entretanto, parte desses compostos atinge águas superficiais, subterrâneas e até mesmo águas consideradas para usos potáveis. Devido à limitada eficiência do tratamento de água pelas estações de tratamento de água e efluentes, a presença desses compostos em águas naturais e de consumo humano pode ser muito prejudicial devido à sua alta persistência e efeitos adversos; essas características definem os contaminantes de preocupação emergente (CEs). O

tratamento de água por processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) têm sido avaliados como tratamentos promissores para a remoção de contaminantes orgânicos persistentes e recalcitrantes (SEIBERT et al., 2020) e utilizado neste trabalho para degradar os contaminantes emergentes de cafeína, paracetamol e alaranjado de metila em efluentes sintéticos. Para efeito de comparação e validação posterior com as técnicas convencionas de espectrofotometria de absorção na região do UV-vis e HPLC, foram realizadas caracterizações eletroquímicas por voltametria de pulso diferencial (DPV) que tem se mostrado um método rápido, preciso e confiável (BLASCO; GONZÁLEZ; ESCARPA, 2004; MOLINA et al., 2020).

6.2.1 Quantificação de Cafeína

O alto consumo de café, chá e outros produtos relacionados à cafeína tornou-a um dos CEs mais amplamente relatados e um indicador crítico de poluição farmacêutica em águas residuais (TORRES CASTILLO et al., 2021). Além disso, durante o monitoramento do desempenho de diferentes estações de tratamento de efluentes, mostrou-se que compostos à base de cafeína são comumente encontrados em maior concentração no esgoto em comparação com outros compostos farmacêuticos, apesar de uma melhor taxa de degradação da cafeína (TROVÓ et al., 2013; TORRES CASTILLO et al., 2021). A oxidação da cafeína (1,3,7 – trimetilxantina; CAF) é um dos muitos CEs pertencentes à classe farmacêutica, seu processo global envolve quatro elétrons ($4e^-$) e quatro prótons ($4H^+$) conforme ilustrado na Figura 13. Essa afirmação está de acordo com a literatura (HANSEN; DRYHURST, 1971; SPĂȚARU et al., 2002).

Figura 13 - Mecanismo de oxidação global da cafeína.



Três métodos foram usados para determinar e quantificar a cafeína: espectrofotometria de absorção na região do UV-vis, HPLC e DPV. Para isto, foi necessário construir curvas analíticas para validar as metodologias aplicadas.

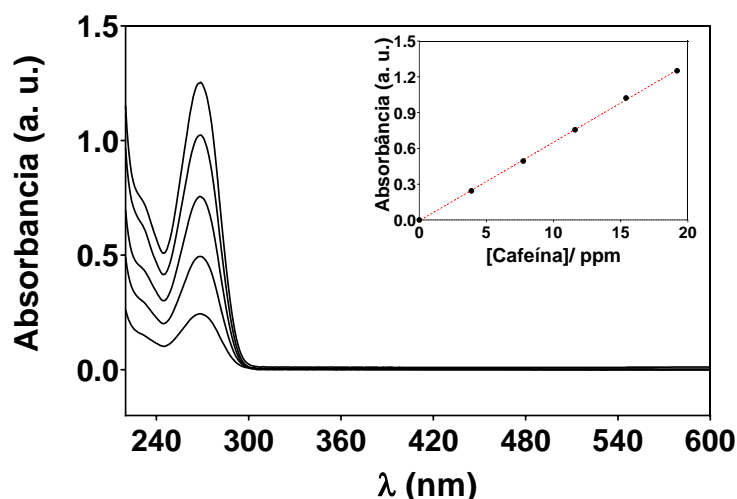
Os espectros da espectrofotometria de absorção na região do UV-vis para a determinação de cafeína foram obtidos no eletrólito de suporte $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, e, em seguida, na presença de quantidades crescentes de CAF que são mostradas na Figura 14. Após a adição de cafeína foram obtidos espectros que correlacionam a absorbância e a concentração de CAF. A curva analítica foi construída através de uma faixa de concentrações de cafeína (entre $3,88\text{-}19,20 \text{ mg L}^{-1}$).

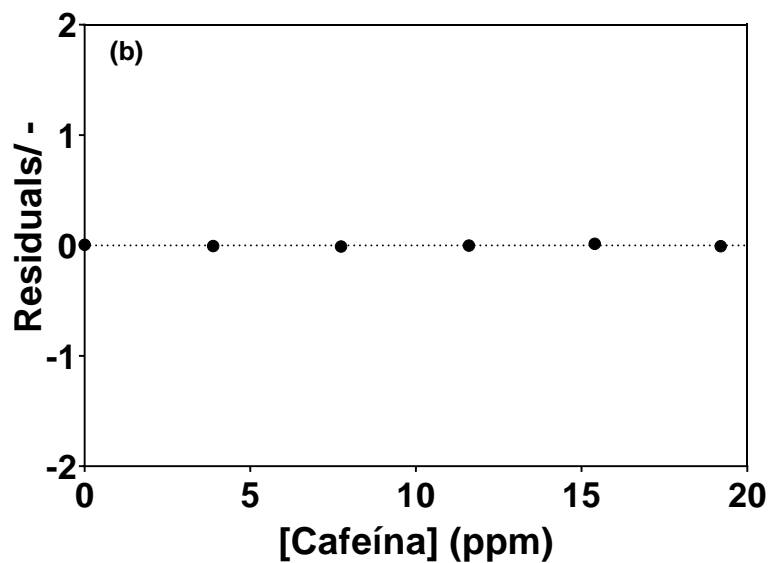
De acordo com BELAY et al., 2008, o espectro de absorção na região do UV-vis da cafeína na água encontra-se na região de $243\text{-}302 \text{ nm}$ à temperatura ambiente. A Figura 14 nos mostra que a cafeína foi identificada no comprimento de onda máximo de 268 nm . As curvas de calibração, mostradas nas inserções da Figura 14a, permitiram derivar a seguinte Equação 19:

$$Ab_{S_{\max}} = 0,0664 \times [\text{cafeína}] - 0,0142 \quad (n = 5, R^2 = 0,995) \quad (19)$$

A Figura 14b mostra que os resíduos da regressão estão distribuídos aleatoriamente em torno de zero, permitindo uma verificação visual da ausência de não linearidades significativas. O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) foram de $0,52 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,58 \text{ mg L}^{-1}$ para a solução de H_2SO_4 , de acordo com as Equações (17) e (18).

Figura 14 - (a) Curvas UV-vis registradas para diferentes concentrações de cafeína em meio ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$): (1) $3,88 \text{ mg L}^{-1}$; (2) $7,74 \text{ mg L}^{-1}$; (3) $11,60 \text{ mg L}^{-1}$; (4) $15,40 \text{ mg L}^{-1}$ e (5) $19,20 \text{ mg L}^{-1}$. Inserção: Gráfico da resposta UV-vis, em termos de absorbância, em função da concentração de paracetamol. (b) Representação gráfica do comportamento dos resíduos, que confirma a linearidade da curva de calibração.

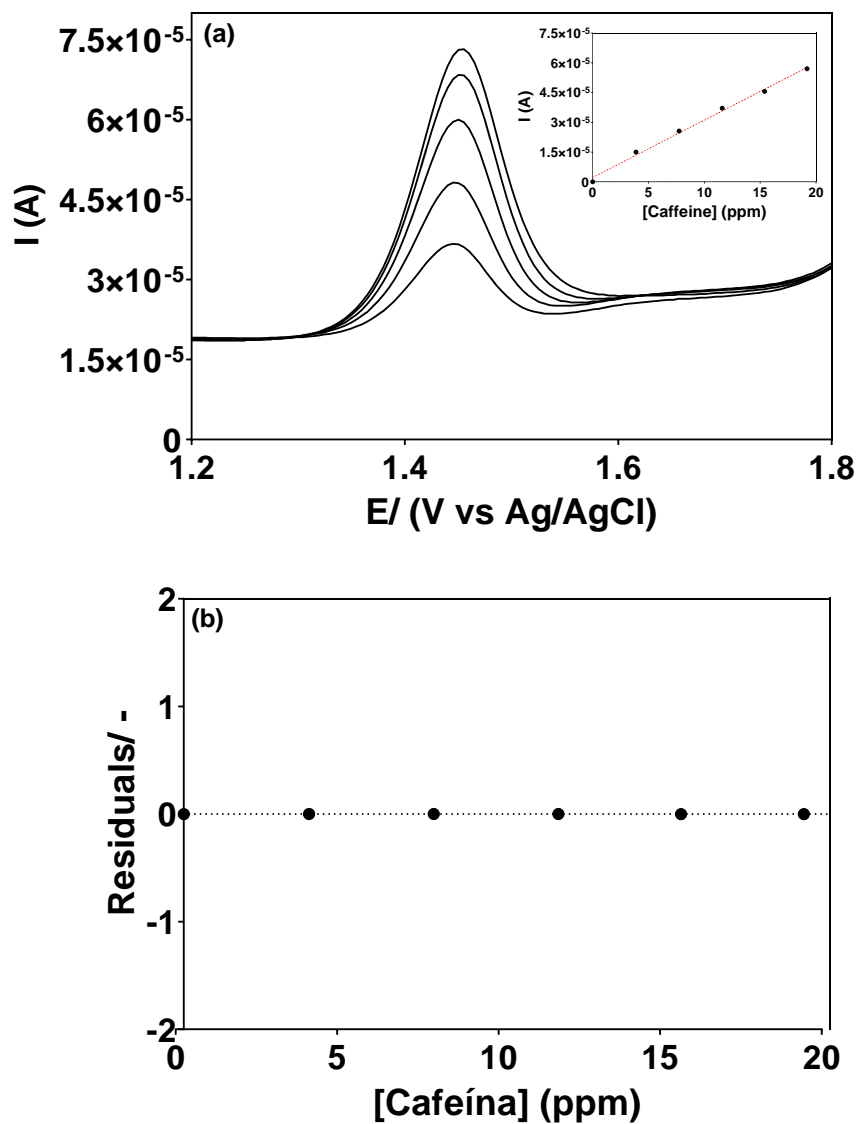




Fonte: Autor, 2022.

As curvas da voltametria de pulso diferencial (voltamogramas) foram adquiridas no eletrólito de suporte $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, e, em seguida, na presença de quantidades crescentes de CAF que são mostradas na Figura 15. Após a adição da cafeína (que foi adicionada à solução de eletrólito anterior), utilizando o eletrodo de diamante dopado com boro, mostrou-se aumento na sua intensidade em função da concentração de cafeína em solução. As medições de DPV foram realizadas para verificar a sensibilidade e seletividade do sensor BDD para o analito. A resposta do eletrodo foi testada através de uma ampla faixa de concentrações de cafeína (entre $3,88$ a $19,20 \text{ mg L}^{-1}$).

Figura 15 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial no sensor BDD para diferentes concentrações de cafeína em meio ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$): (1) $3,88 \text{ mg L}^{-1}$; (2) $7,74 \text{ mg L}^{-1}$; (3) $11,60 \text{ mg L}^{-1}$; (4) $15,40 \text{ mg L}^{-1}$ e (5) $19,20 \text{ mg L}^{-1}$. Inserção: Gráfico de calibração linear da concentração de cafeína na solução versus o pico atual. (b) O gráfico apresenta os resíduos ponderados.



Fonte: Autor, 2022.

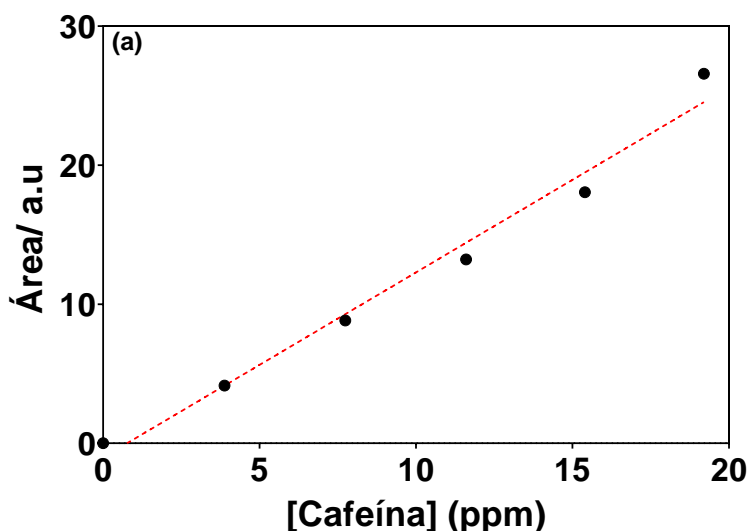
Os sinais de DPV obtidos com as concentrações correspondentes apresentam perfis reportados na literatura (LOTFI; VEISI; KARMAKAR, 2021) e através do DPV, foi observado um pico anódico +1,45 V. Os voltamogramas foram registrados na faixa de concentração de $3,88\text{-}19,20 \text{ mg L}^{-1}$. A curva analítica, em triplicata, foi obtida usando o sensor BDD, cada curva sendo obtida avaliando a intensidade do pico em função da concentração do analito e

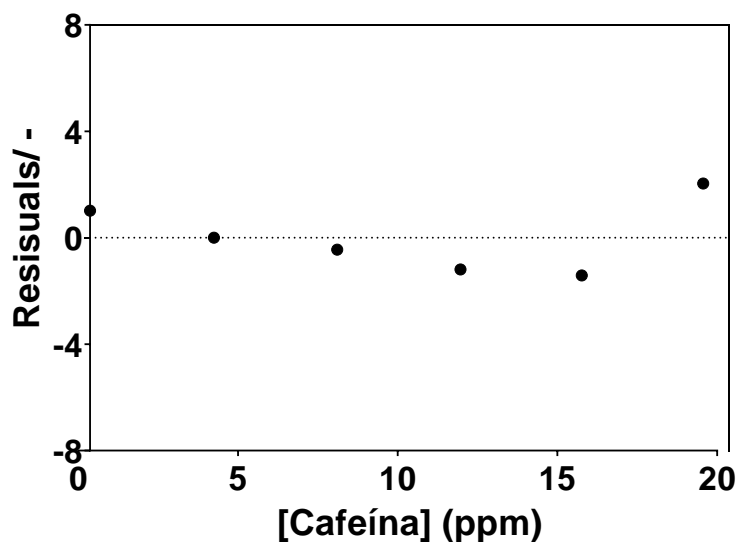
considerando pelo menos cinco concentrações do analito. Observa-se que a corrente de pico aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração e que praticamente não ocorre deslocamento no valor dos potenciais de pico. A relação funcional foi $I/A = 2,889 \times 10^{-6} [\text{cafeína}] \text{ mg L}^{-1} + 2,205 \times 10^{-6}$ (inclinação e interceptação foram a média de cinco calibrações independentes). Um gráfico de calibração típico ($n = 5$, $R^2 = 0,9945$; $P = 95 \%$) foi relatado na inserção de Figura 15a. Além disso, a Figura 15b mostra que os resíduos da regressão são distribuídos aleatoriamente em torno do zero, permitindo uma verificação visual da ausência de uma não linearidade significativa (BRUNETTI; DESIMONI; CASATI, 2007). É importante ressaltar que não foram evidenciadas diferenças significativas nas curvas de calibração registradas em dias diferentes.

Com base no desvio padrão da regressão, foi estimado um LOD de cerca de $1,97 \text{ mg L}^{-1}$ e LOQ de $5,99 \text{ mg L}^{-1}$.

Para validar as figuras obtidas, as determinações de HPLC foram realizadas em solução padrão de cafeína, usando o método padronizado para determinar a cafeína, conforme relatado na seção de métodos experimentais. Primeiramente, uma curva analítica foi obtida em condições semelhantes às utilizadas para as técnicas DPV e espectrofotometria de absorção na região do UV-vis, em termos de concentrações padrão. A curva para cafeína, em HPLC, foi obtida na Figura 16, avaliando a área do pico em função da concentração do analito (foi proposta uma faixa de concentração similar usada na abordagem eletroquímica e espectroscópica para comparar os três métodos) e considerando pelo menos cinco concentrações do analito.

Figura 16 - (a) Curva analítica do método HPLC: concentração de cafeína, em função da área do pico cromatográfico para diferentes concentrações de cafeína em meio ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$): (1) $3,88 \text{ mg L}^{-1}$; (2) $7,74 \text{ mg L}^{-1}$; (3) $11,60 \text{ mg L}^{-1}$; (4) $15,40 \text{ mg L}^{-1}$ e (5) $19,20 \text{ mg L}^{-1}$. (b) O gráfico apresenta o comportamento dos resíduos ponderados.





Fonte: Autor, 2022.

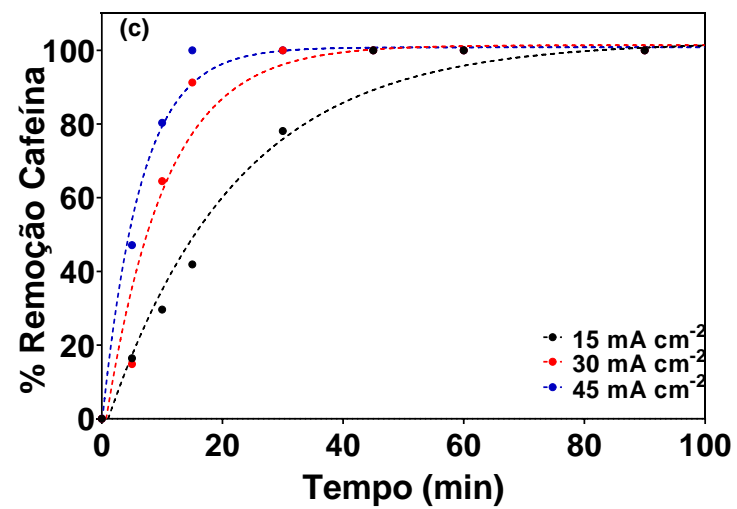
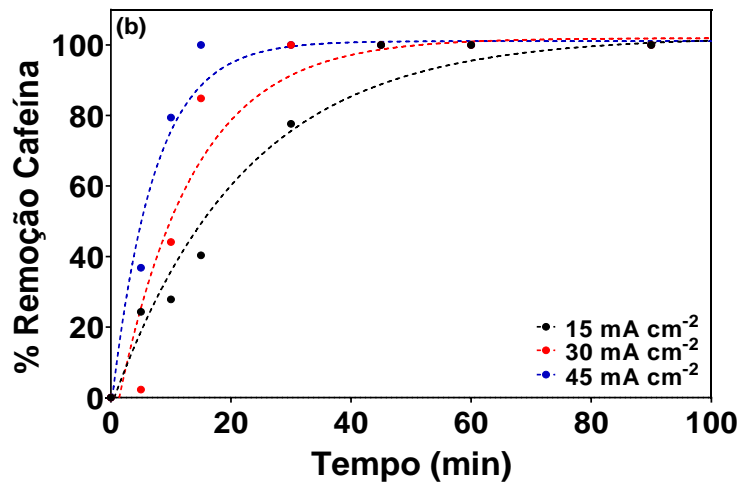
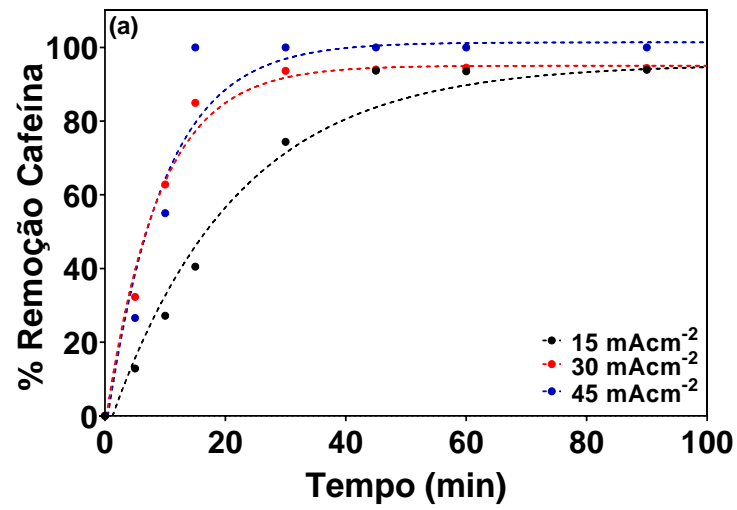
A relação funcional foi $\text{Área} = 1,331 \times [\text{cafeína}] \text{ mg L}^{-1} - 1,020$ (inclinação e intercepto foram a média de cinco calibrações independentes). Um gráfico de calibração típico ($n = 5$, $R^2 = 0,9811$; $P = 95\%$) foi relatado na Figura 16.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados para este método, que são indicados abaixo respectivamente: 3,68 e 11,16 mg L^{-1} .

6.2.1.1 Degradação da Cafeína aplicando Oxidação Eletroquímica

Em uma segunda etapa, processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs), especificamente a oxidação eletroquímica (OE), foram usados para degradar a cafeína aplicando três densidades de corrente usando ânodo BDD para efeito de análise de eficiência da degradação do analito, assim como, a comparação dos dados obtidos entre as técnicas estudadas. Este processo é quantificado usando eletroanálise, HPLC e espectrofotometria de absorção na região do UV-vis, conforme mostrado na Figura 17.

Figura 17- % de remoção de cafeína em função do tempo: (a) UV-vis (b) DPV (c) HPLC, aplicando diferentes densidades de corrente, usando ânodo BDD.



Fonte: Autor, 2022.

Como pode ser visto na Figura 17, a densidade de corrente influencia a remoção de cafeína. Este fato está relacionado a uma maior geração de radicais hidroxila com o aumento da densidade de corrente, favorecendo o processo de mineralização da matéria orgânica presente. De modo, que o processo apresenta rápida degradação do poluente, elevada eficiência de remoção e fácil operação.

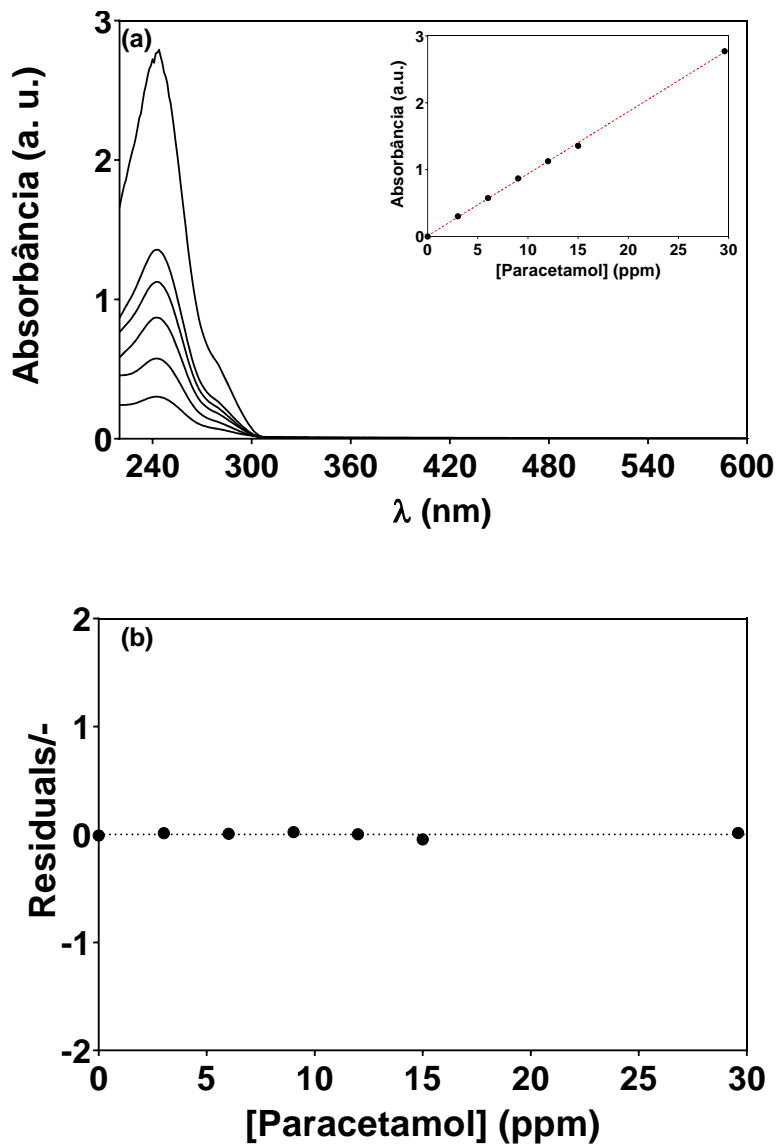
6.2.2 Quantificação de Paracetamol

O paracetamol (N-acetil-p-aminofenol; PAR) é frequentemente usado como analgésico de venda livre e é um dos medicamentos mais consumidos. Consequentemente, é cada vez mais encontrado no ambiente natural, como a água e o solo. Por esta razão, o monitoramento de sua concentração na água e o tratamento de efluentes poluídos com paracetamol é uma questão chave a ser superada com urgência. Os produtos farmacêuticos são classificados como contaminantes de preocupação emergente, são frequentemente uma das famílias de compostos mais detectadas em efluentes de águas residuais, e também são detectados em águas superficiais e água potável (ROSA-JU et al., 2016; NHAT et al., 2019; ZOU et al., 2020).

Três métodos foram usados para determinar e quantificar o paracetamol: espectrofotometria de absorção na região do UV-vis, HPLC e DPV. Para isto, foi necessário construir curvas analíticas para os métodos e validar as metodologias aplicadas. É importante ressaltar que se procurou definir a concentração do fármaco no efluente sintético de acordo com os baixos níveis encontrados na natureza. Embora os níveis descritos na literatura sejam da ordem de ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$ (BOUND; VOULVOULIS, 2004; BIN; SOBERA-MADEJ, 2012), a concentração escolhida foi da ordem de mg L^{-1} a fim de proporcionar uma maior confiabilidade às análises realizadas.

As respostas espectrofotometria de absorção na região do UV-vis foram adquiridas no eletrólito de suporte puro $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, e, em seguida, na presença de quantidades crescentes de paracetamol. Após a adição de paracetamol, que foi adicionada à solução de eletrólito acima, foram obtidos espectros com alta intensidade de sinal analítico e definição de pico adequada conforme a Figura 18, que apresentaram aumento na sua intensidade em função do teor de paracetamol em solução.

Figura 18 - (a) Curvas UV-vis registradas para diferentes concentrações de paracetamol em meio ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$): (1) $3,02 \text{ mg L}^{-1}$; (2) $6,02 \text{ mg L}^{-1}$; (3) $9,02 \text{ mg L}^{-1}$; (4) $12,00 \text{ mg L}^{-1}$; (5) $15,00 \text{ mg L}^{-1}$ e (6) $29,6 \text{ mg L}^{-1}$. Inserção: Gráfico da resposta UV-vis, em termos de absorbância, em função da concentração de paracetamol. (b) Representação gráfica do comportamento dos resíduos, que confirma a linearidade da curva de calibração.



Fonte: Autor, 2022.

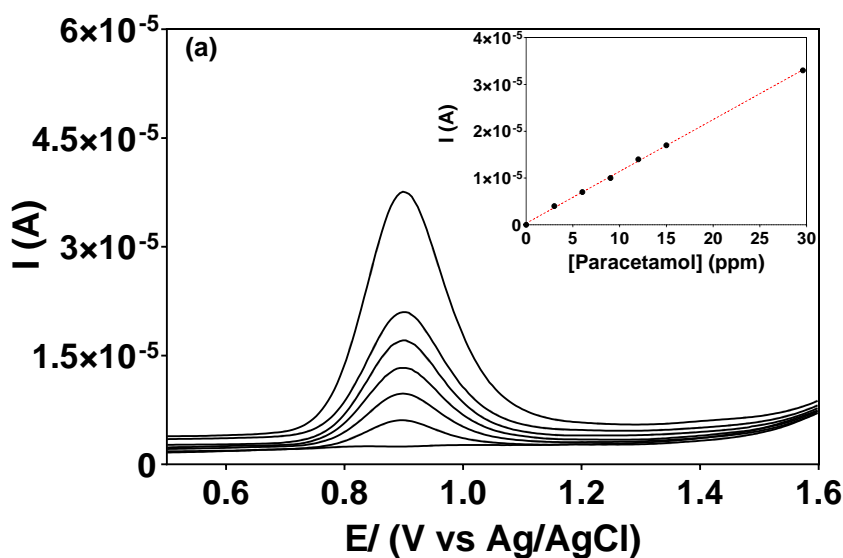
O espectro de absorção na região do UV-Vis apresenta um perfil equivalente ao reportado na literatura (SENA et al., 2007). A Figura 18a, mostra que o paracetamol foi identificado no comprimento de onda máximo de 244 nm. As curvas de calibração, mostradas nas inserções da Figura 18a, permitiram derivar a seguinte Equação 20:

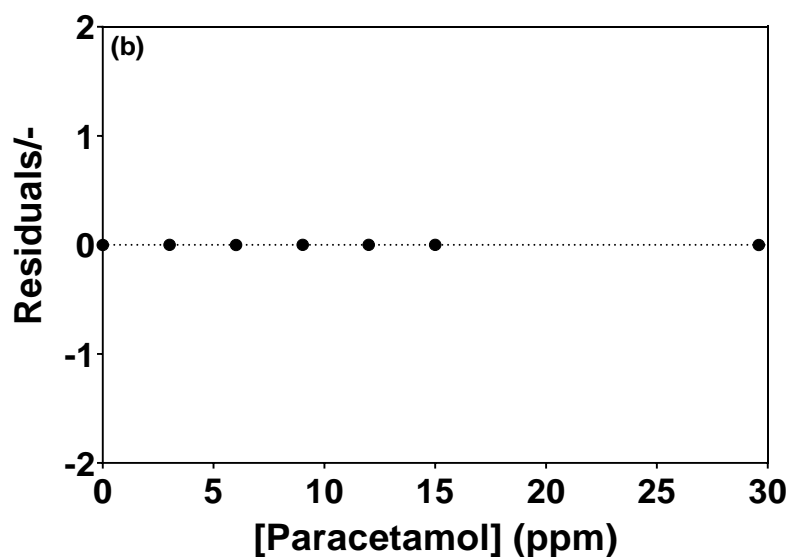
$$Ab_{S_{max}} = 0,0925 \times [\text{paracetamol}] - 0,0150 \quad (n = 6, R^2 = 0,999) \quad (20)$$

A Figura 18b mostra que os resíduos da regressão estão distribuídos aleatoriamente em torno de zero, permitindo uma verificação visual da ausência de não linearidades significativas. O LOD e o LOQ foram de $0,95 \text{ mg L}^{-1}$ e $2,88 \text{ mg L}^{-1}$.

O sensor de BDD foi utilizado na abordagem eletroanalítica de quantificação de paracetamol por voltametria. Em seguida foi utilizado para padronizar e otimizar a metodologia de quantificação obtendo uma relação linear entre a corrente de pico e a concentração de paracetamol. As curvas analíticas foram adquiridas no eletrólito de suporte puro e, na presença de quantidades crescentes de paracetamol. As diferentes concentrações de paracetamol foram avaliadas pela técnica de DPV em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Após a adição de paracetamol (que foi adicionada à solução de eletrólito anterior), utilizando o eletrodo de BDD, os sinais de DPV obtidos com as concentrações correspondentes apresentam corrente de pico anódico reportados na literatura (LOTFI; VEISI; KARMAKAR, 2021) e através dos voltamogramas, foi observado um pico em torno de $+0,9 \text{ V}$ que aumentou sua intensidade em função da concentração de paracetamol em solução Figura 19a.

Figura 19 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial no sensor BDD para diferentes concentrações de paracetamol em meio ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$): (1) $3,02 \text{ mg L}^{-1}$; (2) $6,02 \text{ mg L}^{-1}$; (3) $9,02 \text{ mg L}^{-1}$; (4) $12,00 \text{ mg L}^{-1}$; (5) $15,00 \text{ mg L}^{-1}$ e (6) $29,6 \text{ mg L}^{-1}$. Inserção: Gráfico de calibração linear da concentração de cafeína na solução versus o pico atual. (b) Representação gráfica do comportamento dos resíduos, que confirma a linearidade da curva de calibração.





Fonte: Autor, 2022.

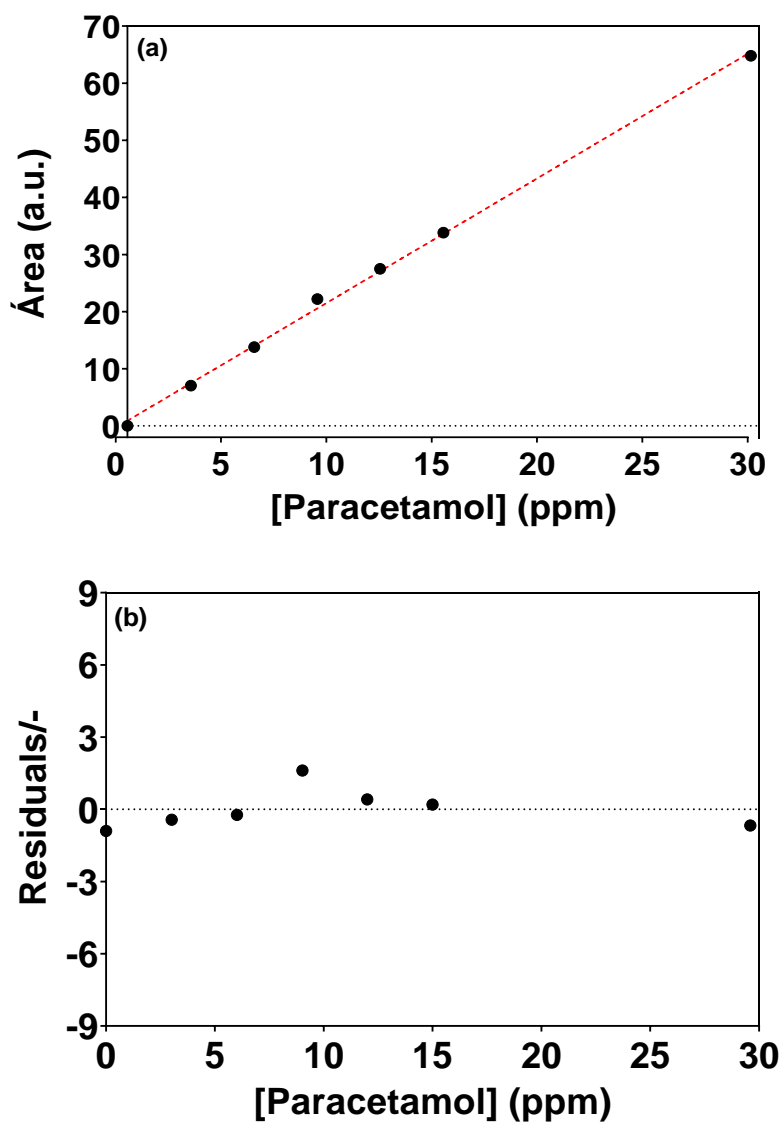
Analisando as curvas voltamétricas, o paracetamol mostrou um sinal bem definido em aproximadamente +0,9 V. Os gráficos de calibração foram registrados na faixa de concentração de 3,02-29,6 mg L⁻¹. Diversas curvas analíticas foram obtidas usando o sensor BDD, cada curva sendo obtida avaliando a intensidade do pico em função da concentração do analito e considerando pelo menos seis concentrações do analito. Observa-se que a corrente de pico aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração do paracetamol e que praticamente não ocorre deslocamento no valor dos potenciais de pico. A relação funcional foi $I/A = 1,099 \times 10^{-6} [\text{paracetamol}] \text{ mg L}^{-1} + 4,962 \times 10^{-7}$ (inclinação e interceptação foram a média de seis calibrações independentes). Um gráfico de calibração típico ($n = 6$, $r^2 = 0,9994$; $P = 95\%$) foi relatado na inserção de Figura 19a. Além disso, Figura 19b mostra que os resíduos da regressão são distribuídos aleatoriamente em torno do zero, permitindo uma verificação visual da ausência de uma não linearidade significativa (BRUNETTI; DESIMONI; CASATI, 2007).

Com base no desvio padrão da regressão, foi estimado um LOD de cerca de 0,84 mg L⁻¹ e LOQ de 2,55 mg L⁻¹.

Inicialmente para validar as figuras obtidas, as determinações de HPLC foram realizadas em solução padrão de paracetamol, usando o método padronizado para determinar o analito, conforme relatado na seção de métodos experimentais. Primeiramente, uma curva de calibração foi obtida em condições semelhantes às utilizadas para as técnicas DPV e espectrofotometria de absorção na região do UV-vis, em termos de concentrações padrão. A curva de calibração

para o paracetamol foi obtida Figura 20, avaliando a área do pico em função da concentração do analito (foi proposta uma faixa de concentração similar usada na abordagem eletroquímica e espectroscópica para comparar os três métodos) e considerando pelo menos seis concentrações do analito.

Figura 20 - (a) Curva analítica de calibração para o método HPLC utilizando soluções de paracetamol, em função da área do pico cromatográfico, registradas para diferentes concentrações em meio ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$): (1) $3,02 \text{ mg L}^{-1}$; (2) $6,02 \text{ mg L}^{-1}$; (3) $9,02 \text{ mg L}^{-1}$; (4) $12,00 \text{ mg L}^{-1}$; (5) $15,00 \text{ mg L}^{-1}$ e (6) $29,6 \text{ mg L}^{-1}$. (b) O gráfico apresenta os resíduos ponderados.



Fonte: Autor, 2022.

A relação funcional foi $\text{Área} = 2,156 \times [\text{paracetamol}] \text{ mg L}^{-1} - 1,359$ (inclinação e intercepto foram a média de cinco calibrações independentes). Um gráfico de calibração típico ($n = 6$, $r^2 = 0,9985$; $P = 95 \%$) foi relatado na Figura 20.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados para este método, que são indicados respectivamente: 1,35 e 4,08 mg L^{-1} .

6.2.2.1 Degradação do Paracetamol aplicando Oxidação Eletroquímica

O tratamento por PEOAs, especificamente a oxidação eletroquímica (OE), do efluente sintético durante a degradação do paracetamol por eletrólise BDD em diferentes densidades de corrente aplicadas (15, 30 e 45 mA cm^{-2}) é mostrada na Figura 21. Para avaliar a eficiência da voltametria de pulso diferencial (DPV) na determinação da concentração de paracetamol durante e após o OE, o decaimento da concentração de paracetamol durante a eletrólise BDD foi seguido, para efeito de comparação de dados, por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e espectroscopia de absorção na região do UV-vis conforme mostrado na figura abaixo.

Por exemplo, a técnica espectrofotometria de absorção na região do UV-vis nos mostra que aproximadamente 100 % de remoção foi obtida a 45 mA cm^{-2} após 30 min de tratamento, enquanto 58 % e 83 % foram obtidos aplicando 15 e 30 mA cm^{-2} , respectivamente. Esse comportamento está relacionado ao aumento na produção de radicais $\bullet\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, quando se atinge um aumento na densidade de corrente aplicada (SANTOS et al., 2015; KARLA et al., 2018; NIDHEESH et al., 2019). De fato, os ânodos BDD apresentam um grande sobrepotencial de O_2 que contribui para a eletrogeração de grandes quantidades de radicais $\bullet\text{OH}$ a partir da água (Equação 21). Na superfície do BDD, os radicais hidroxil são adsorvidos fisicamente ($\text{BDD}(\bullet\text{OH})$) conforme mostrada na Equação 21, e a formação de um superóxido (SIRÉS et al., 2014; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015) é excluído e, conseqüentemente, permitindo a oxidação não seletiva de orgânicos, o que resulta em combustão completa a CO_2 (Equação 22) (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; GARCIA-SEGURA; VIEIRA; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; NIDHEESH et al., 2019; BRILLAS; GARCIA-SEGURA, 2020).

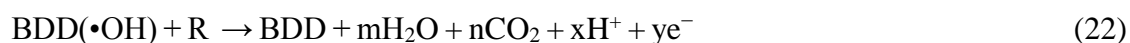
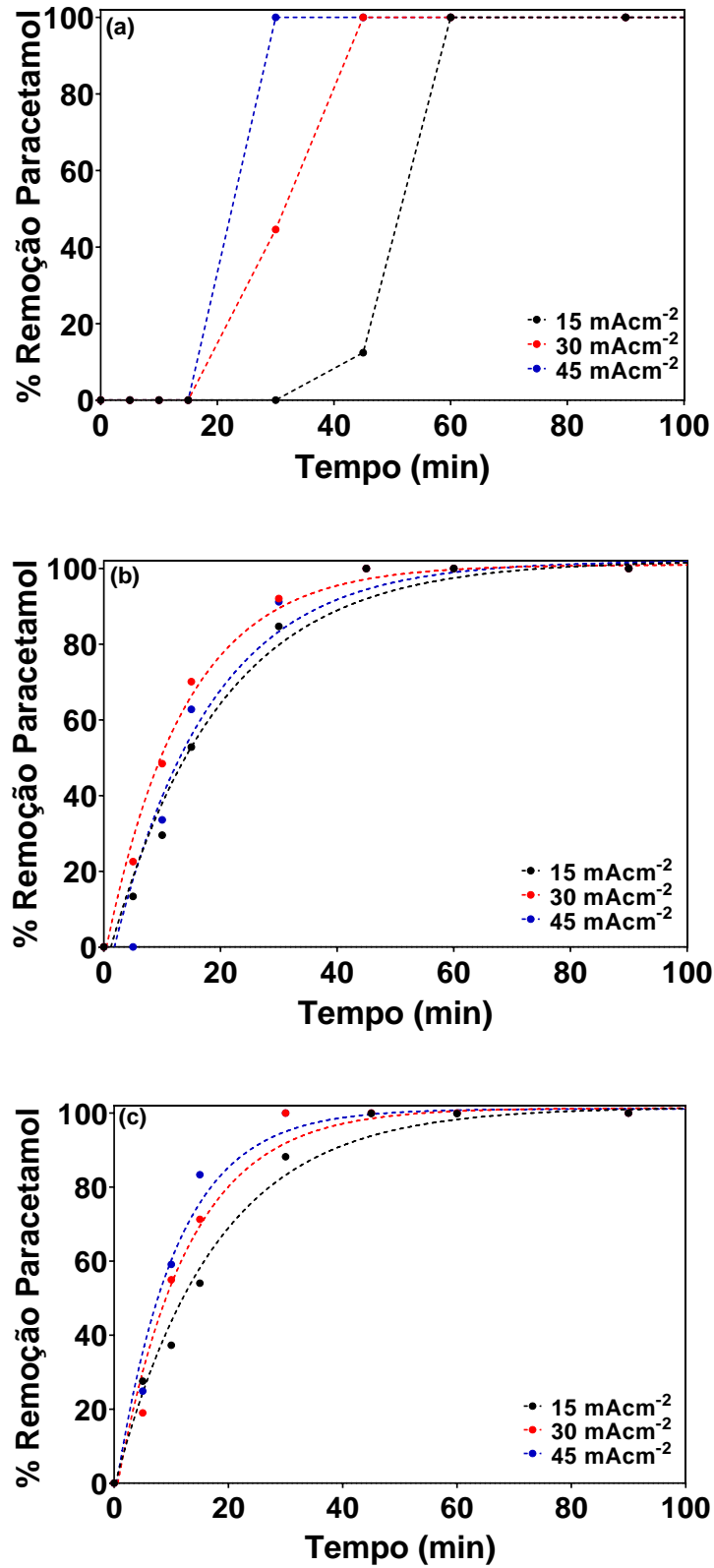


Figura 21 - Percentual de remoção de paracetamol em função do tempo durante o processo de OE: (a) UV-vis (b) DPV (c) HPLC, aplicando diferentes densidades de corrente, usando ânodo BDD.



Fonte: Autor, 2022.

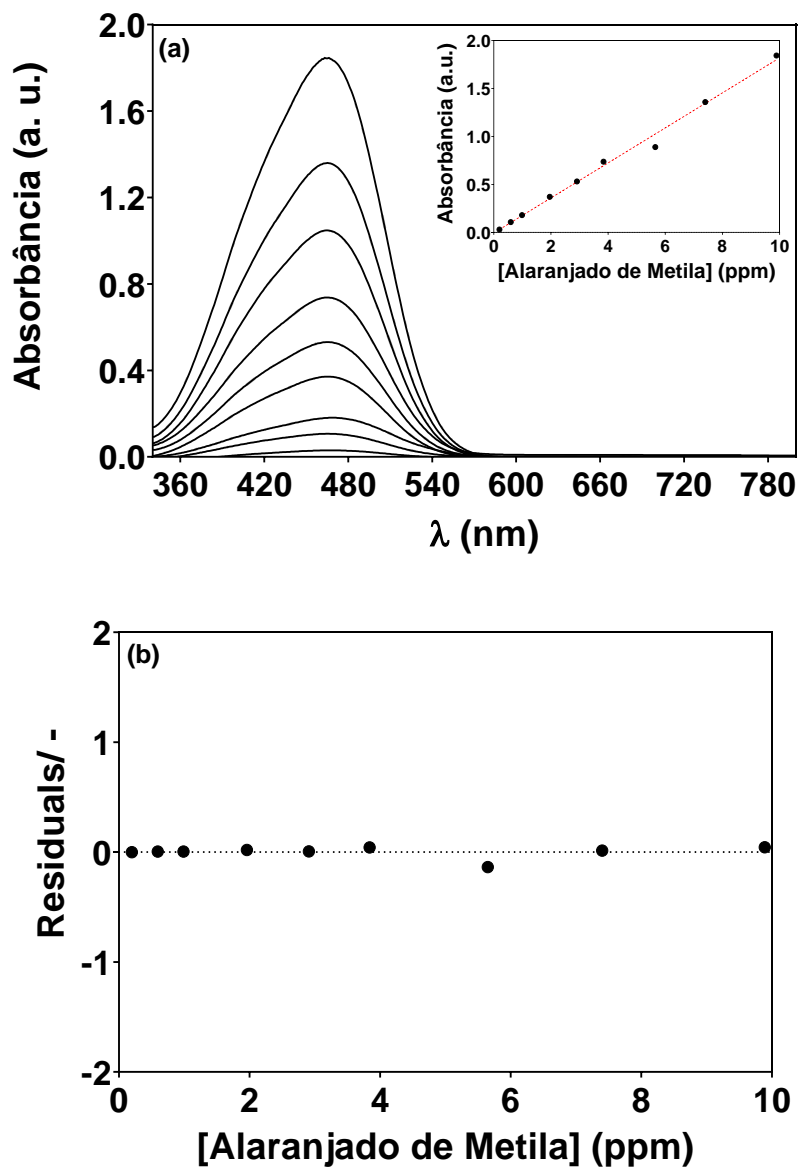
Tendências de decaimento semelhantes foram observadas para a concentração de paracetamol nas três técnicas estudadas conforme a Figura 21 (a, b e c). Maior densidade de corrente aplicada (45 mA cm^{-2}) levou à degradação mais eficaz e rápida do paracetamol, enquanto uma eliminação mais lenta foi observada em 15 mA cm^{-2} . Os percentuais de remoções, determinados pelos dados de concentração obtidos através da DPV, HPLC e espectrofotometria de absorção na região do UV-vis, podem ser observados na Figura 21 (a, b e c), nas quais se verifica uma completa eliminação de paracetamol da solução através da aplicação do processo OE. Este resultado demonstrou claramente que a densidade de corrente foi um parâmetro chave para a degradação do paracetamol, o que contribuiu para a produção eficiente de espécies oxidantes.

6.2.3 Quantificação do Alaranjado de metila

Três métodos foram usados para determinar e quantificar o alaranjado de metila (ALA): espectrofotometria de absorção na região do UV-vis, HPLC e DPV. Para isso, foi necessário construir curvas de calibração para os métodos e assim validar as metodologias aplicadas. É importante ressaltar que se procurou definir a concentração do fármaco no efluente sintético de acordo com os baixos níveis encontrados na natureza. Embora os níveis descritos na literatura sejam da ordem de ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$ (BOUND; VOULVOULIS, 2004; BIN; SOBERA-MADEJ, 2012), a concentração escolhida foi da ordem de mg L^{-1} afim de proporcionar uma maior confiabilidade às análises realizadas.

Como os estudos de oxidação de poluentes orgânicos são seguidos regularmente por técnicas espectroscópicas, é uma prática recomendada estabelecer previamente do analito suas características espectroscópicas, assim as respostas na espectrofotometria de absorção na região do UV-vis para a determinação do alaranjado de metila em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ são mostradas na Figura 22.

Figura 22 - (a) Espectros de absorção UV-vis registrados para diferentes concentrações de alaranjado de metila em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$: (1) $0,199 \text{ mg L}^{-1}$; (2) $0,595 \text{ mg L}^{-1}$; (3) $0,989 \text{ mg L}^{-1}$; (4) $1,96 \text{ mg L}^{-1}$; (5) $2,91 \text{ mg L}^{-1}$; (6) $3,84 \text{ mg L}^{-1}$ (7); $5,65 \text{ mg L}^{-1}$; (8) $7,40 \text{ mg L}^{-1}$ e (9) $9,89 \text{ mg L}^{-1}$. Inserção: Gráfico da resposta UV-vis, em termos de absorbância, em função da concentração do corante. (b) Representação gráfica do comportamento dos resíduos, que confirma a linearidade da curva de calibração.



Fonte: Autor, 2022.

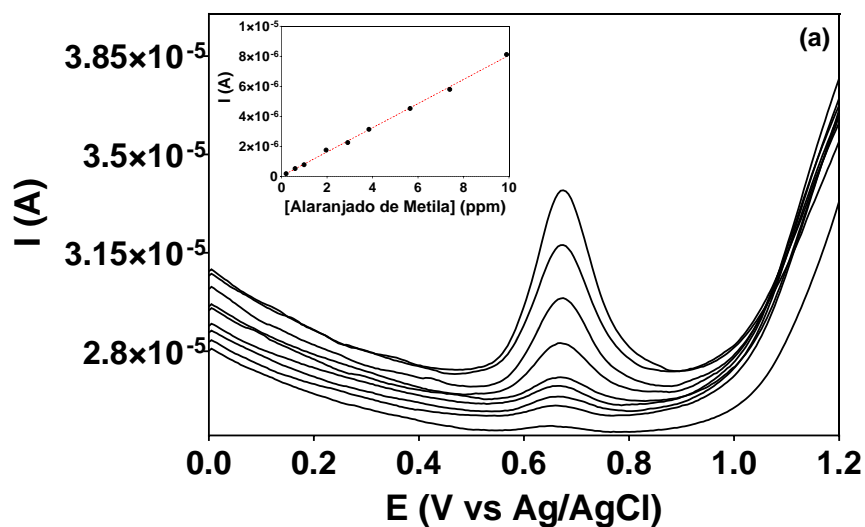
O espectro de absorção na região do UV-Vis para soluções do corante foi monitorada a partir dos espectros medidos entre 200 e 900 nm e apresenta um perfil equivalente ao reportado na literatura (SENA et al., 2007; WANG et al., 2020). A absorbância foi determinada a 464 nm, em virtude de este comprimento de onda (λ) corresponder ao máximo de absorção do alaranjado de metila. As curvas de calibração, mostradas nas inserções da Figura 22a, permitiram derivar a seguinte Equação 23:

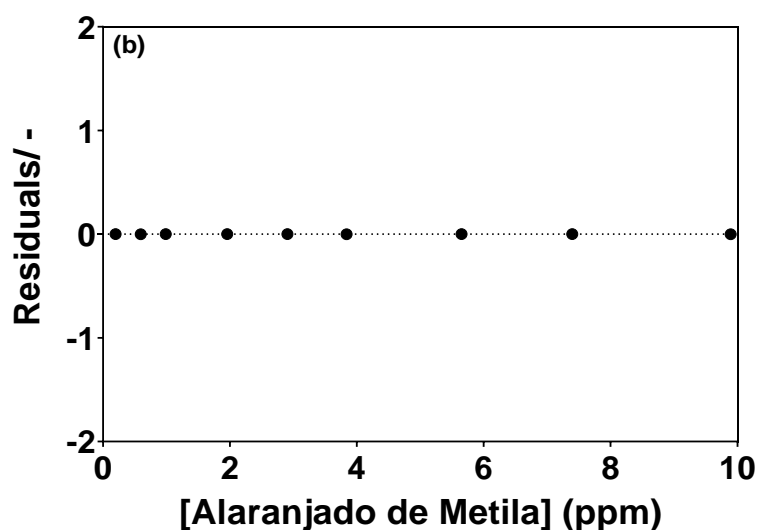
$$Abs_{max} = 1,826 \times 10^{-1} \times [\text{alaranjado}] - 6,254 \times 10^{-3} \quad (n = 9, R^2 = 0,9920) \quad (23)$$

A Figura 22b mostra que os resíduos da regressão estão distribuídos aleatoriamente em torno de zero, permitindo uma verificação visual da ausência de não linearidades significativas. O LOD e o LOQ foram de $1,03 \text{ mg L}^{-1}$ e $3,13 \text{ mg L}^{-1}$ para a solução de Na_2SO_4 , de acordo com as Equações (17) e (18).

As medições de DPV foram realizadas para testar a sensibilidade do sensor BDD. As respostas em relação à curva analítica do alaranjado de metila aplicando voltametria de pulso diferencial são mostradas na Figura 23.

Figura 23 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial no sensor BDD para diferentes concentrações de alaranjado de metila em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$: (1) $0,199 \text{ mg L}^{-1}$; (2) $0,595 \text{ mg L}^{-1}$; (3) $0,989 \text{ mg L}^{-1}$; (4) $1,96 \text{ mg L}^{-1}$; (5) $2,91 \text{ mg L}^{-1}$; (6) $3,84 \text{ mg L}^{-1}$; (7) $5,65 \text{ mg L}^{-1}$; (8) $7,40 \text{ mg L}^{-1}$ e (9) $9,89 \text{ mg L}^{-1}$. Inserção: Gráfico de calibração linear da concentração de alaranjado de metila na solução versus o pico atual. (b) O gráfico apresenta os resíduos ponderados.





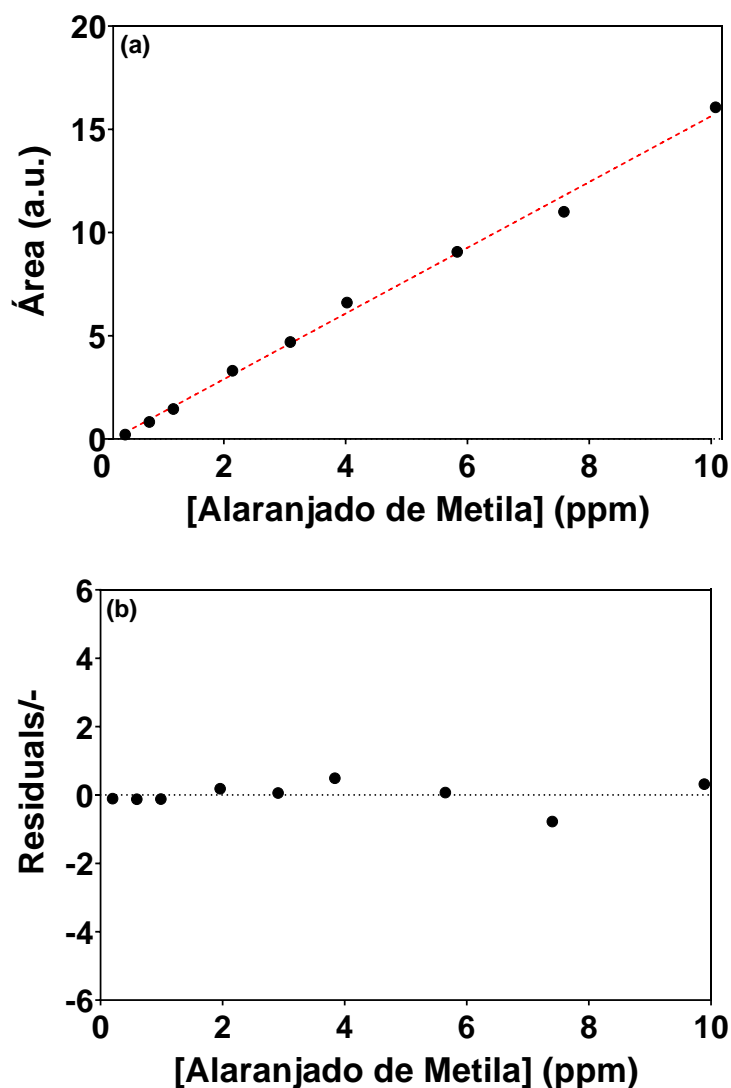
Fonte: Autor, 2022.

Através do DPV, foi observado um pico anódico cerca de +0,7 V. Os gráficos de calibração foram registrados na faixa de concentração de 0,199-9,89 mg L⁻¹. Diversas curvas analíticas foram obtidas usando o sensor BDD, cada curva sendo obtida avaliando a intensidade do pico em função da concentração do analito e considerando pelo menos nove concentrações do analito. As correntes de pico foram aumentadas, sem que praticamente não ocorresse deslocamentos no valor dos potenciais de pico, quando as concentrações de íons de metais pesados foram aumentadas. A relação funcional foi $I/A = 8,038 \times 10^{-7} [\text{alaranjado}] \text{ mg L}^{-1} + 2,656 \times 10^{-8}$ (inclinação e interceptação foram a média de nove calibrações independentes). Um gráfico de calibração típico ($n = 9$, $R^2 = 0,9984$; $P = 95 \%$) foi relatado na inserção de Figura 23a. Além disso, Figura 23b mostra que os resíduos da regressão são distribuídos aleatoriamente em torno do zero, permitindo uma verificação visual da ausência de uma não linearidade significativa (BRUNETTI; DESIMONI; CASATI, 2007). Com base no desvio padrão da regressão, foi estimado um LOD de cerca de 0,46 mg L⁻¹ e LQ de 1,40 mg L⁻¹.

Para validar as figuras obtidas, as determinações de HPLC foram realizadas em solução padrão de alaranjado de metila, usando o método padronizado para determinar o alaranjado de metila, conforme relatado na seção de métodos experimentais. Primeiramente, uma curva de calibração foi obtida em condições semelhantes às utilizadas para as técnicas DPV e espectrofotometria de absorção na região do UV-vis, em termos de concentrações padrão. A curva de calibração para o alaranjado de metila foi obtida Figura 24, avaliando a área do pico em função da concentração do analito (foi proposta uma faixa de concentração similar usada na

abordagem eletroquímica e espectroscópica para comparar os três métodos) e considerando pelo menos nove concentrações do analito.

Figura 24 - (a) Curva analítica de calibração para o método HPLC utilizando soluções de alaranjado de metila, em função da área do pico cromatográfico, registradas para diferentes concentrações em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$: (1) $0,199 \text{ mg L}^{-1}$; (2) $0,595 \text{ mg L}^{-1}$; (3) $0,989 \text{ mg L}^{-1}$; (4) $1,96 \text{ mg L}^{-1}$; (5) $2,91 \text{ mg L}^{-1}$; (6) $3,84 \text{ mg L}^{-1}$; (7) $5,65 \text{ mg L}^{-1}$; (8) $7,40 \text{ mg L}^{-1}$ e (9) $9,89 \text{ mg L}^{-1}$. (b) O gráfico apresenta os resíduos ponderados.



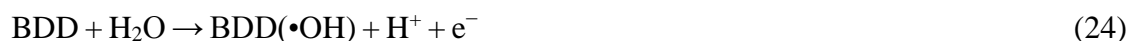
Fonte: Autor, 2022.

A relação funcional foi $\text{Área} = 1,593 \times [\text{alaranjado de metila}] \text{ mg L}^{-1} - 1,435 \times 10^{-3}$ (inclinação e intercepto foram a média de nove calibrações independentes). Um gráfico de calibração típico ($n = 9$, $R^2 = 0,9955$; $P = 95 \%$) foi relatado na Figura 24.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados para este método, que são indicados abaixo respectivamente: $0,79$ e $2,40 \text{ mg L}^{-1}$.

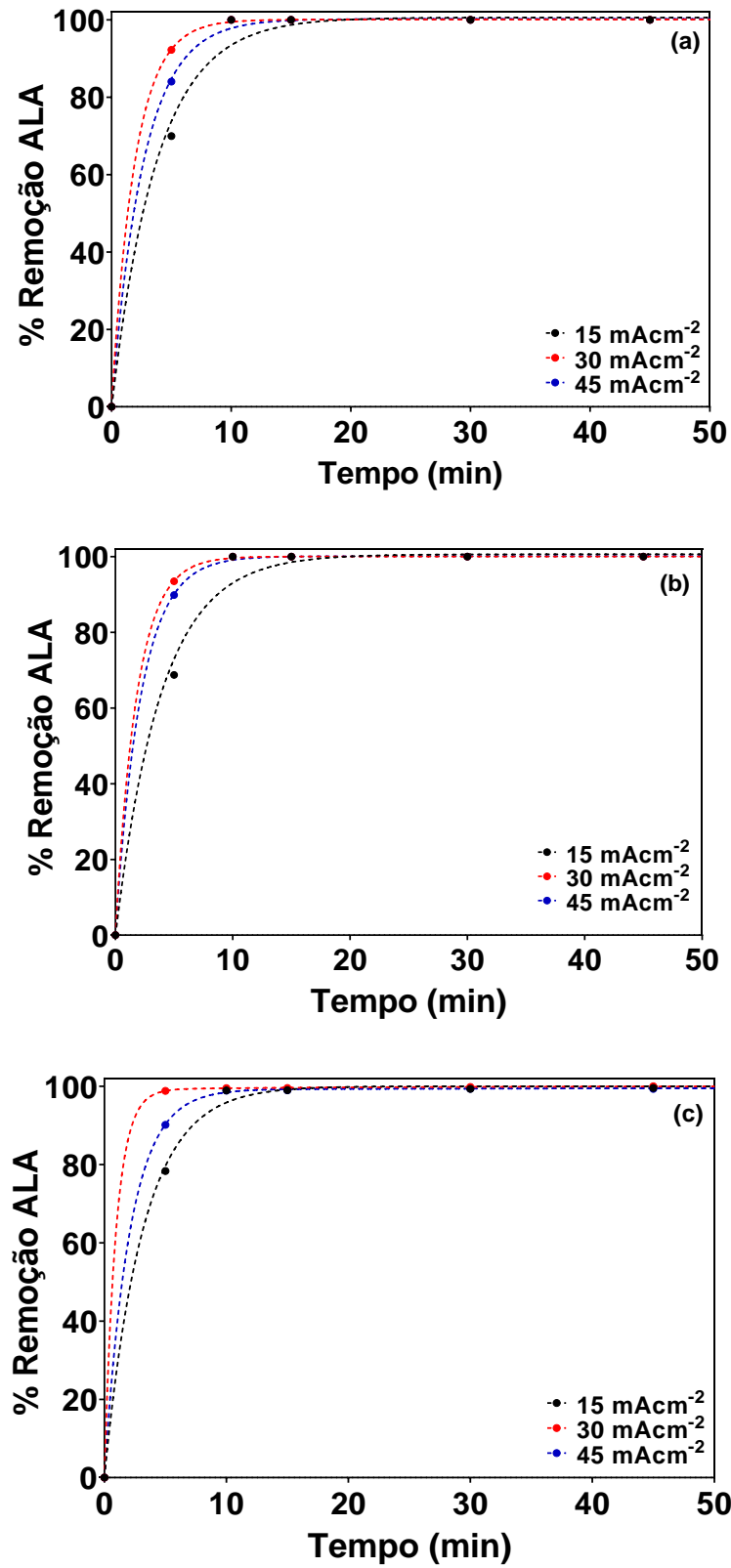
6.2.3.1 Degradação do Alaranjado de Metila aplicando Oxidação Eletroquímica

O BDD é um excelente material anódico para a oxidação de poluentes orgânicos (PO), como o corante alaranjado de metila (ALA), que são considerados compostos de interesse em vários tratamentos de águas residuais (SANTOS et al., 2020), e o desempenho do ânodo de BDD é bem superior à de outros materiais anódicos. Neste caso, a oxidação ocorre através da intermediação dos radicais $\bullet\text{OH}$ formados pela descarga de água na superfície do ânodo, mesmo quando, no caso do ânodo Si/BDD, os radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ também estão envolvidos (MARTÍNEZ-HUITLE; PANIZZA, 2018b). Este comportamento ativo está relacionado ao aumento na produção de radicais $\bullet\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, conforme Equações (24, 25, 26 e 27), quando se atinge um aumento na densidade de corrente aplicada (SANTOS et al., 2015; KARLA et al., 2018; NIDHEESH et al., 2019).



O tratamento do efluente sintético por OE, foi utilizado para a degradação do alaranjado de metila por eletrólise BDD em diferentes densidades de corrente aplicadas (15, 30 e 45 mA cm^{-2}), estabelecer a análise da eficiência da degradação do analito, assim como, a comparação dos dados obtidos entre as técnicas estudadas. O processo de degradação eletroquímica foi monitorado por espectroscopia de absorção na região UV-vis, voltametria de pulso diferencial e cromatografia líquida de alto desempenho, conforme mostrado na Figura 25.

Figura 25 - % de remoção de alaranjado em função do tempo: (a) UV-vis (b) DPV (c) HPLC, aplicando diferentes densidades de corrente, usando ânodo BDD.



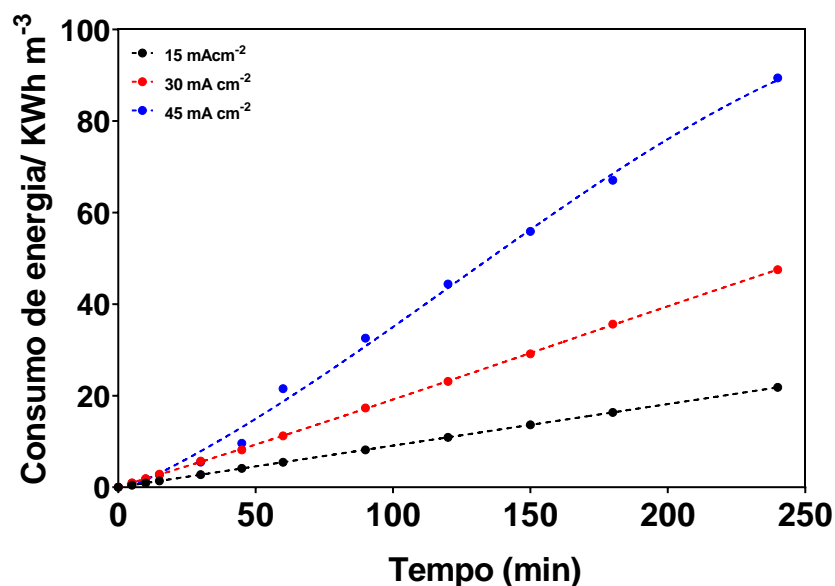
Fonte: Autor, 2022.

Os resultados da oxidação mostraram, em termos gerais, que o ânodo BDD têm uma boa capacidade para eletrólise da água e produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Estas espécies reativas de oxigênio podem mediar a formação de outros radicais livres, como também os radicais SO_4^- , colaborando na oxidação dos poluentes orgânicos, para este ânodo usado para o processo eletroquímico (MARTÍNEZ-HUITLE; PANIZZA, 2018b). Tendências de decaimento semelhantes foram observadas para a concentração de alaranjado de metila nas três técnicas estudadas, observando que a oxidação do ALA apresentou uma importante e rápida diminuição em sua remoção, considerando aproximadamente 30 min de tempo de eletrólise como suficiente para completar sua eliminação, conforme a Figura 25 (a, b e c).

6.2.4 Estimativa do consumo energético e custo operacional

A estimativa do consumo energético e o custo operacional foram determinados com aplicação das Equações (11) e (12), respectivamente. A Figura 26 mostra o consumo de energia em função do tempo de remoção dos ECs, durante os tratamentos de OE, quando diferentes densidades de correntes aplicadas são consideradas (15, 30 e 45 mA cm^{-2}). Pode-se observar que os valores de consumo energético crescem dependentes da densidade de corrente aplicada. No entanto, quando a eliminação total dos ECs é alcançada por volta de 90 minutos, e esta eliminação é maior, quanto maior for a densidade de corrente aplicada, com o consumo de energia continuamente aumentando até os 240 minutos do processo. A Tabela 13 apresenta o consumo energético necessário para remoção total dos ECs em diferentes condições de densidade, bem como o custo de energia elétrica, a fim de mostrar a viabilidade deste processo como uma alternativa viável para o tratamento de efluentes provenientes da galvanoplastia. O BDD tem grande capacidade de oxidação para remover poluentes, exigindo menor tempo de eletrólise para atingir a mineralização geral, levando assim a uma excelente eficiência e consumos relativos de energia. No geral, pode ser observado que o consumo e o custo em todos os processos de OE aplicados neste estudo são considerados baixos.

Figura 26 - Evolução do consumo de energia da OE em função do tempo de remoção de ECs, aplicando diferentes densidades de corrente, usando ânodo BDD.



Fonte: Autor, 2022.

Tabela 13 - Estimativa do consumo de energia e custo operacional do processo de oxidação eletroquímica na remoção dos ECs.

Densidade de Corrente (mA.cm ⁻²)	Tempo de Remoção (min)	Consumo de Energia (kWh.m ⁻³)	Custo (Moeda Brasileira) (R\$)
15	90	8,181	6,95
30	90	17,334	14,73
45	90	32,562	27,67

Fonte: Autor, 2022.

6.2.5 Comparação de Métodos

Os parâmetros de linearidade, coeficiente de correlação, coeficiente angular, coeficiente linear, limite de detecção e limite de quantificação obtidos empregando-se o método de voltametria de pulso diferencial (DPV) utilizando o BDD foram comparados com os resultados dos métodos de espectrofotometria de absorção na região do UV-vis e HPLC. Estão apresentados os resultados dos CEs encontrados para cada amostra em cada um dos diferentes métodos, que foram calculados e comparados, como é apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros analíticos calculados para DPV, UV-vis e HPLC, empregadas na determinação de efluentes sintéticos de cafeína, paracetamol e alaranjado de metila utilizando o eletrodo de carbono vítreo não modificado (GCE).

Parâmetro analítico	DPV	UV-vis	HPLC
	<i>Cafeína</i>		
Linearidade (mg L ⁻¹)	3,88 a 19,20	3,88 a 19,20	3,88 a 19,20
Coefficiente de correlação (r)	0,9945	0,9950	0,9811
Coefficiente angular (A mg L ⁻¹)	2,89 x 10 ⁻⁶	6,64 x 10 ⁻²	1,33
Coefficiente linear (A)	2,20 x 10 ⁻⁶	0,0142	1,02
Limite detecção (mg L ⁻¹)	1,97	0,52	3,68
Limite quantificação (mg L ⁻¹)	5,99	1,58	11,16
	<i>Paracetamol</i>		
Linearidade (mg L ⁻¹)	3,02 a 29,6	3,02 a 29,6	3,02 a 29,6
Coefficiente de correlação (r)	0,9994	0,9990	0,9985
Coefficiente angular (A mg L ⁻¹)	1,09 x 10 ⁻⁶	9,25 x 10 ⁻²	2,156
Coefficiente linear (A)	4,962 x 10 ⁻⁷	0,0150	1,359
Limite detecção (mg L ⁻¹)	0,84	0,95	1,35
Limite quantificação (mg L ⁻¹)	2,55	2,88	4,08
	<i>Alaranjado metila</i>		
Linearidade (mg L ⁻¹)	0,199 a 9,89	0,199 a 9,89	0,199 a 9,89
Coefficiente de correlação (r)	0,9984	0,9920	0,9955
Coefficiente angular (A mg L ⁻¹)	8,038 x 10 ⁻⁷	1,826 x 10 ⁻¹	1,593
Coefficiente linear (A)	2,656 x 10 ⁻⁸	6,254 x 10 ⁻³	1,435 x 10 ⁻³
Limite detecção (mg L ⁻¹)	0,46	1,03	0,79
Limite quantificação (mg L ⁻¹)	1,40	3,13	2,40

Fonte: Autor, 2022.

O levantamento dos parâmetros do espectrofotometria de absorção na região do UV-vis e HPLC para os efluentes sintéticos de cafeína, paracetamol e alaranjado de metila obtidos e comparados com os do DPV apresentados na Tabela 14; observou-se, para a técnica de

voltametria, que o intervalo de trabalho escolhido guarda excelente relação linear com o sinal analítico, denotado pelos valores de coeficiente de correlação extremamente próximos de 1, assim como também observado que o coeficiente linear é mais próximo de zero. Do mesmo modo, o método apresentou excelente sensibilidade, pois os coeficientes angulares das retas apresentaram valores medianos. Isso significa que com pequenas variações na concentração obtêm-se grandes variações nos sinais medidos, garantindo a diferenciação entre duas concentrações bastante próximas. Os valores de LD e LQ estão apresentados na Tabela 14 e estes valores reportados foram considerados satisfatórios (suficientemente baixos), principalmente, para o propósito do método (a análise de resíduos de cafeína, paracetamol e alaranjado de metila em amostras de efluentes sintéticos). Como observado, comparando-se os valores obtidos do DPV em relação aos encontrados por espectrofotometria de absorção na região do UV-vis e HPLC, observa-se que os valores encontrados para cada amostra foram condizentes com os dois ou pelo menos um dos métodos comparativos, e no caso dos valores diferentes observou-se uma variação considerável ou pouca divergência entre si. Assim pode-se considerar o método por voltametria de pulso diferencial foi bastante satisfatório frente a comparação dos resultados obtidos pelos métodos de referência aqui adotados para a determinação em questão. Logo, a partir destes resultados, a análise entre os diferentes parâmetros observados em cada método e sua comparação com a voltametria de pulso diferencial (DPV), pode-se perceber que os dados obtidos entre as técnicas apresentaram uma boa correlação.

Capítulo 7
Conclusões

7 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou a aplicação do eletrodo de carbono vítreo não modificado para detecção de íons traço chumbo, zinco e cádmio em uma amostra real contaminada de água produzida de petróleo, assim como a quantificação por eletrodo de BDD de cafeína, paracetamol e alaranjado de metila após oxidação eletroquímica de efluente sintético e posterior comparação entre as técnicas de DPV, HPLC e espectrofotometria de absorção na região do UV-vis; de modo que a realização deste estudo possibilitou as seguintes conclusões:

Neste estudo de detecção de íons traço, a abordagem por voltametria de redissolução de pulso diferencial usando um eletrodo não modificado de carbono vítreo, foi usada para detectar metais pesados em amostras reais contaminadas de água produzida de petróleo oferecendo uma solução rápida, confiável e de maneira simples. O resultado revelou que traços de íons chumbo, zinco e cádmio em amostras de água de produção podem ser detectados com sensibilidade no eletrodo não modificado. O eletrodo de carbono vítreo não modificado exibiu picos altos e nítidos para íons de metais pesados, mostrando limites de detecção adequados em relação a outros eletrodos de GCE modificados com bismuto e de outros materiais, possibilitando enquadrar o efluente (água produzida de petróleo) dentro da legislação (CONAMA 430/2011). A boa sensibilidade deste eletrodo não modificado para análise de Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} abre a possibilidade de considerar o GCE como uma boa alternativa aos eletrodos à base de mercúrio. O uso da modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo pode ser feito para uma melhora significativa na seletividade e sensibilidade de detecção de íons metais traço. Dessa forma, o uso de eletrodo modificado mostra-se interessante para uma futura aplicação em campo desse dispositivo para aplicações ambientais e farmacêuticas. O sensor apresenta material ecologicamente correto, instrumentação barata e operação simples, e o método eletroanalítico oferece aplicação potencial para monitoramento de íons traços de chumbo, zinco e cádmio em amostras ambientais por ser reprodutível e menos dispendiosa, tanto em termos de tempo e materiais, quando comparado com outros métodos analíticos.

Diante de todos os resultados obtidos para os efluentes sintéticos em estudo, foi possível detectar e quantificar a cafeína, paracetamol e alaranjado de metila em solução (efluente sintético) pela técnica de DPV utilizando dispositivo eletroquímico de diamante dopado com boro (BDD). Vantagens, como resposta satisfatória, maior sensibilidade (LOD e LOQ obtidos do ALA, por exemplo, foram $\approx 0,46$ e $1,40 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente) e facilidade de

aplicabilidade, foram apresentadas pela técnica voltamétrica/sensor quando comparado à técnica cromatográfica, que é demorada e requer pré-tratamento da amostra e o uso de solventes tóxicos. Para os dados de DPV em relação ao método de espectrofotometria de absorção na região do UV-vis apresentou excelentes resultados em relação à linearidade com o sinal analítico, dado o excelente valor do coeficiente de correlação maior e próximo de 1. A degradação dos ECs por oxidação eletroquímica (0,66 mM) foi estudada sob diferentes densidades de corrente aplicadas ($j = 15, 30$ e 45 mA cm^{-2}), demonstrando que densidades de corrente mais altas aceleraram a eliminação de matéria orgânica da solução devido à eletrogeração eficiente de oxidantes com ânodo BDD. O consumo energético de todos os processos aplicados neste estudo resultou em um baixo custo operacional, viabilizando desta forma a aplicação do processo de OE para o tratamento de efluentes.

O método eletroquímico têm se mostrado uma opção rápida e confiável para a detecção em relação aos métodos convencionais de espectroscopia, pois sua sensibilidade pode ser relacionada à do HPLC, a quantificação das espécies é baseada em seu potencial eletroquímico e não há compostos adicionais que possam absorver luz no mesmo comprimento de onda e causar falso-positivos ou valores superiores aos esperados (MOLINA et al., 2019).

Referências

REFERÊNCIAS

- ABBAS, H. A. et al. Improving of photocatalytic activity of barium ferrate via bismuth and copper co-doping for degradation of paracetamol under visible light irradiation. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 112, p. 331–342, 1 fev. 2022.
- ADAK, A. et al. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by UV 253.7 and UV-H 2 O 2 : Reaction kinetics and effects of interfering substances. **Emerging Contaminants**, v. 5, p. 53–60, 2019.
- AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, 2014.
- ALGHAMDI, A. H. Applications of stripping voltammetric techniques in food analysis. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 1–7, 2010.
- ALOMAR, T. S. et al. Journal of Water Process Engineering Recent advances on the treatment of oil fields produced water by adsorption and advanced oxidation processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, n. July, p. 103034, 2022.
- ANTONIO, M. et al. Boron Doped Diamond Electrode for the Wastewater Treatment. v. 17, n. 2, p. 227–236, 2006.
- ARAGAY, G.; MERKOC, A. Recent Trends in Macro- , Micro- , and Nanomaterial-Based Tools and Strategies for Heavy-Metal Detection. p. 3433–3458, 2011a.
- ARAGAY, G.; MERKOC, A. Recent Trends in Macro- , Micro- , and Nanomaterial-Based Tools and Strategies for Heavy-Metal Detection. p. 3433–3458, 2011b.
- ARAGAY, G.; MERKOC, A. Electrochimica Acta Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals. v. 84, p. 49–61, 2012.
- ARAGAY, G.; PONS, J.; MERKOÇI, A. Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 5, p. 3433–3458, 2011.
- AYDOĞMUŞ, Z.; ASFOOR, A. Chinese Journal of Analytical Chemistry Electroanalytical methods for determination of antiviral drugs in pharmaceutical formulation and biological fluids : A review. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 50, n. 10, p. 100063, 2022.
- BAIRU, S. G.; STEFAN, R. I.; VAN STADEN, J. F. Polycrystalline diamond-based electrochemical sensors and their applications in inorganic and organic analysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 33, n. 2, p. 145–153, 2003.

BAREK, J. et al. Polarography and voltammetry at mercury electrodes. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 291–309, 2001.

BAREK, J. et al. Nontraditional Electrode Materials in Environmental Analysis of Biologically Active Organic Compounds. 2007.

BARTON, J. et al. Screen-printed electrodes for environmental monitoring of heavy metal ions : a review. p. 503–517, 2016.

BELAY, A. et al. Measurement of caffeine in coffee beans with UV/vis spectrometer. **Food Chemistry**, v. 108, n. 1, p. 310–315, 2008.

BILGE, S. et al. Green synthesis and characterization of carbon-based materials for sensitive detection of heavy metal ions. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 145, 2021.

BIÑ, A. K.; SOBERA-MADEJ, S. Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H₂O₂ and O₃) for the Removal of Antibiotic Substances during Wastewater Treatment. **Ozone: Science and Engineering**, v. 34, n. 2, p. 136–139, 2012.

BINGS, N. H.; BOGAERTS, A. Atomic Spectroscopy. 2013.

BOLISETTY, S.; PEYDAYESH, M.; MEZZENGA, R. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. v. 48, n. 2, 2019.

BOLONG, N. et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, n. 1–3, p. 229–246, 2009.

BORAAH, N.; CHAKMA, S.; KAUSHAL, P. Attributes of wood biochar as an efficient adsorbent for remediating heavy metals and emerging contaminants from water: A critical review and bibliometric analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107825, 2022.

BOSKABADY, M. et al. The effect of environmental lead exposure on human health and the contribution of inflammatory mechanisms, a review. **Environment International**, v. 120, n. August, p. 404–420, 2018.

BOUND, J. P.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals in the aquatic environment — a comparison of risk assessment strategies. v. 56, p. 1143–1155, 2004.

BRADLEY, I. et al. Iron oxide amended biosand filters for virus removal. **Water Research**, v. 45, n. 15, p. 4501–4510, 2011.

BRILLAS, E. et al. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Chemosphere**, v. 58, n. 4, p. 399–406, jan. 2005.

BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S. Benchmarking recent advances and innovative

technology approaches of Fenton , photo-Fenton , electro-Fenton , and related processes : A review on the relevance of phenol as model molecule. **Separation and Purification Technology**, v. 237, n. September 2019, p. 116337, 2020.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 603–643, 2015a.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Applied Catalysis B: Environmental Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods . An updated review. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, v. 166–167, p. 603–643, 2015b.

BRUNETTI, B.; DESIMONI, E. Journal of Food Composition and Analysis Voltammetric determination of vitamin B 6 in food samples and dietary supplements. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 33, n. 2, p. 155–160, 2014.

BRUNETTI, B.; DESIMONI, E.; CASATI, P. Determination of Caffeine at a Nafion-Covered Glassy Carbon Electrode. p. 385–388, 2007.

BUHA, A. et al. Cadmium exposure as a putative risk factor for the development of pancreatic cancer: Three different lines of evidence. **BioMed Research International**, v. 2017, n. Cd, 2017.

CAROLI, S. et al. Determination of essential and potentially toxic trace elements in honey by inductively coupled plasma-based techniques. **Talanta**, v. 50, n. 2, p. 327–336, 1999.

CAVALHEIRO, D. T. G.; ROGE, A. The use of carbon paste electrode in the direct voltammetric determination of tryptophan in pharmaceutical formulations. v. 28, p. 909–915, 2002.

CHAPLIN, B. P. Environmental Science Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. v. 1, n. 312, p. 1182–1203, 2014.

CHARKIEWICZ, A. E.; BACKSTRAND, J. R. Lead toxicity and pollution in Poland. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 12, p. 1–16, 2020.

CHEMIE, A. et al. Sensors Based on Carbon Paste in Electrochemical Analysis : 1995.

CHEN, H. et al. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. **Science of the Total Environment**, v. 512–513, p. 143–153, 2015.

CHIBUIKE, G. U.; OBIORA, S. C. Heavy metal polluted soils: Effect on plants and bioremediation methods. **Applied and Environmental Soil Science**, v. 2014, 2014.

CHIHAVA, R. et al. One-Pot Synthesized Nickel-Cobalt Sulfide-Decorated Graphene Quantum Dot Composite for Simultaneous Electrochemical Determination of Antiretroviral Drugs : Lamivudine and Tenofovir Disoproxil Fumarate. v. 2020, 2020.

CLEMATIS, D.; PANIZZA, M. ScienceDirect Electrochemistry Electrochemical oxidation of organic pollutants in low conductive solutions. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 26, n. i, p. 100665, 2021.

COMNINELLIS, C. ELECTROCATALYSIS IN THE ELECTROCHEMICAL CONVERSION / COMBUSTION OF ORGANIC POLLUTANTS. v. 39, n. 1, p. 1857–1862, 1994.

COMPTON, R. G.; FOORD, J. S. Electroanalysis at Diamond-Like and Doped-Diamond Electrodes. n. 17, 2003.

CORNEJO, O. M.; MURRIETA, M. F.; CASTA, L. F. Electrochimica Acta Characterization of the reaction environment in flow reactors fitted with BDD electrodes for use in electrochemical advanced oxidation processes : A critical review. v. 331, 2020.

CREW, A.; COWELL, D. C.; HART, J. P. Development of an anodic stripping voltammetric assay , using a disposable mercury-free screen-printed carbon electrode , for the determination of zinc in human sweat. v. 75, p. 1221–1226, 2008.

CRISTINA, I. et al. Understanding the electrochemical oxidation of dyes on platinum and boron-doped diamond electrode surfaces: experimental and computational study. 2020.

CUI, L.; WU, J.; JU, H. Biosensors and Bioelectronics Electrochemical sensing of heavy metal ions with inorganic , organic and bio-materials. **Biosensors and Bioelectronic**, v. 63, p. 276–286, 2015.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quanti ® cation capabilities 1 (IUPAC Recommendations 1995). v. 391, p. 105–126, 1999.

CURRIE, L. A. Iupac. **Encyclopedia of Astrobiology**, v. 67, n. 10, p. 1–1, 2018.

DANZER, K.; CURRIE, L. A. Guideline for calibration in analytical chemistry— Part 1. Fundamentals and single component calibration. **Pure and Applied Chemistry**, v. 70, n. 4, p. 993–1014, 1998.

DAVIDSON, D. J.; ANDREWS, J.; PAULY, D. The effort factor: Evaluating the increasing marginal impact of resource extraction over time. **Global Environmental Change**, v. 25, n. 1, p. 63–68, 2014.

DEJMKOV, H.; OSTATN, V.; SCHWARZOV, K. Analytica Chimica Acta Recent progress in

the applications of boron doped diamond electrodes in electroanalysis of organic compounds and biomolecules e A review a , Ale Simona Baluchov a. v. 1077, p. 30–66, 2019.

DENG, R. et al. Recent advances of biochar materials for typical potentially toxic elements management in aquatic environments: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, p. 119523, 2020.

DESIMONI, E.; BRUNETTI, B. About estimating the limit of detection of heteroscedastic analytical systems. **Analytica Chimica Acta**, v. 655, n. 1–2, p. 30–37, 2009.

DI, M.; ARIN, C.; ESTEBAN, M. Coating methods , modifiers and applications of bismuth screen-printed electrodes. v. 46, 2013.

DOMINGUEZ, C. M. et al. Lindane degradation by electrooxidation process : Effect of electrode materials on oxidation and mineralization kinetics. **Water Research**, v. 135, p. 220–230, 2018.

DONG, W.; ZHANG, Y.; QUAN, X. Chemosphere Health risk assessment of heavy metals and pesticides : A case study in the main drinking water source in Dalian , China. **Chemosphere**, v. 242, p. 125113, 2020.

DOS SANTOS, E. V. et al. Combined soil washing and CDEO for the removal of atrazine from soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 129–134, 1 dez. 2015.

DU, X. et al. Applied Catalysis B : Environmental Nanostructured electrodes for electrocatalytic advanced oxidation processes : From materials preparation to mechanisms understanding and wastewater treatment applications. v. 296, n. February, 2021.

DUFFUS, J. H. “heavy metals” - A meaningless term? (IUPAC technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

ECONOMOU, A. Bismuth-film electrodes : recent developments and potentialities for electroanalysis. v. 24, n. 4, p. 334–340, 2005.

EDELSTEIN, M.; BEN-HUR, M. Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. **Scientia Horticulturae**, v. 234, n. June 2017, p. 431–444, 2018.

ERDURAK-KILIÇ, C. S. et al. Anodic Voltammetric Behavior of Ascorbic Acid and Its Selective Determination in Pharmaceutical Dosage Forms and Some Rosa Species of Turkey 1. v. 61, n. 11, p. 1113–1120, 2006.

EVANS, E. H. et al. Atomic spectrometry update . Advances in atomic emission , absorption and fluorescence spectrometry , and related techniques. 2005.

EZZAHRA, F. et al. Journal of Water Process Engineering An overview on the elimination of organic contaminants from aqueous systems using electrochemical advanced oxidation processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, n. February, p. 102040, 2021.

FARHADI, K.; KARIMPOUR, A. Electrochemical Behavior and Determination of Hyoscine-N-Butylbromide from Pharmaceutical Preparations. p. 165–172, 2007.

FENG, Y. J.; LI, X. Y. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution *J. Electroanal. Chem.* v. 37, p. 2399–2407, 2003.

FERNANDES, A. et al. Applied Catalysis B : Environmental Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates : Present and future. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, v. 176–177, p. 183–200, 2015.

FREITAS, J. M. et al. Boron Doped Diamond Electrodes in Flow-Based Systems. v. 7, n. April, 2019.

GANIYU, S. O.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Nature , Mechanisms and Reactivity of Electrogenated Reactive Species at Thin-Film Boron-Doped Diamond (BDD) Electrodes During Electrochemical Wastewater Treatment. p. 2379–2392, 2019.

GANIYU, S. O.; ZHOU, M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Applied Catalysis B : Environmental Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes : A critical review of fundamental principles and application for water / wastewater treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 235, n. December 2017, p. 103–129, 2018.

GAO, X. et al. Effect of the B 2 H 6 / CH 4 / H 2 ratios on the structure and electrochemical properties of boron-doped diamond electrode in the electrochemical oxidation process of azo dye. v. 832, n. November 2018, p. 247–253, 2019.

GARCÍA-ESPINOZA, D. et al. Chemosphere Photo-assisted electrochemical advanced oxidation processes for the disinfection of aqueous solutions : A review *J. Electroanal. Chem.* v. 274, 2021.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; NAN, M. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 48–67, 2017.

GARCIA-SEGURA, S.; VIEIRA, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrochemistry Communications Role of sp 3 / sp 2 ratio on the electrocatalytic properties of boron-doped diamond electrodes : A mini review. **Electrochemistry Communications**, v. 59, p. 52–55, 2015.

GARRETT, D. J. et al. Diamond for neural interfacing : A review. v. 102, 2016.

GOMBART, A. F. A. P. S. M. Editorial: A review of micronutrients and the immune system—Working in harmony to reduce the risk of infection. **Nutrients**, v. 13, n. 11, 2021.

GOODYEAR, K. L.; MCNEILL, S. Bioaccumulation of heavy metals by aquatic macro-invertebrates of different feeding guilds: A review. **Science of the Total Environment**, v. 229, n. 1–2, p. 1–19, 1999.

GUPTA, V. K. et al. Voltammetric techniques for the assay of pharmaceuticals — A review. v. 408, p. 179–196, 2011.

HADDAD, K. et al. Environmental Technology & Innovation Experimental and numerical study on the leaching of pesticides into the groundwater through a porous medium : Effects of transport parameters. **Environmental Technology & Innovation**, v. 13, p. 244–256, 2019.

HANSEN, B. H.; DRYHURST, G. Voltammetric oxidation of some biologically important xanthines at the pyrolytic graphite electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 30, n. 3, p. 417–426, 1971.

HARVEY, D. Modern Analytic Chemistry Spectroscopy - in English. 1956.

HE, C.; HARDEN, C. P.; LIU, Y. Comparison of water resources management between China and the United States. **Geography and Sustainability**, v. 1, n. 2, p. 98–108, 2020.

HEJAZI, S. A.; TAGHIPOUR, F. Microplasma ultraviolet radiation integrated with electrochemical *in situ* generation of hydrogen peroxide for degradation of organic pollutants in water. **Journal of Cleaner Production**, v. 314, n. February, p. 127923, 2021.

HENRIQUE, J. M. M. et al. Integrated-electrochemical approaches powered by photovoltaic energy for detecting and treating paracetamol in water. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 876, 1 nov. 2020.

HOCEVAR, S. B. et al. Antimony Film Electrode for Electrochemical Stripping Analysis. v. 79, n. 22, p. 8639–8643, 2007.

HONEYCHURCH, K. C.; HART, J. P. Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants. v. 22, n. 03, 2003.

HONG, N. et al. Quantitative source tracking of heavy metals contained in urban road deposited sediments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, n. October 2019, p. 122362, 2020.

HUANG, H. et al. Ultrasensitive and simultaneous detection of heavy metal ions based on three-dimensional graphene-carbon nanotubes hybrid electrode materials. **Analytica Chimica Acta**, v. 852, p. 45–54, 2014.

HUANG, Y. HUA et al. Emerging contaminants in municipal wastewaters and their relevance

for the surface water contamination in the tropical coastal city Haikou, China. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 235, n. May 2019, p. 106611, 2020.

HUGHES, G. et al. Recent Advances in the Fabrication and Application of Screen-Printed Electrochemical (Bio) Sensors Based on Carbon Materials for Biomedical , Agri-Food and Environmental Analyses. 2016.

HUPERT, M. et al. Conductive diamond thin-films in electrochemistry. v. 12, p. 1940–1949, 2003.

HUTTON, L. A. et al. Examination of the Factors A ff ecting the Electrochemical Performance of Oxygen-Terminated Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes. 2013.

HWANG, G. H. et al. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. **Talanta**, v. 76, n. 2, p. 301–308, 2008.

IOROI, T.; YASUDA, K. Highly reversal-tolerant anodes using Ti 4 O 7 -supported platinum with a very small amount of water-splitting catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 450, n. October 2019, p. 227656, 2020.

JANG, A.; SEO, Y.; BISHOP, P. L. The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch. v. 133, p. 117–127, 2005.

JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v. 68, p. 167–182, 2003.

JERI, V. S. I.; RIVASTAVA, A. K. S. Voltammetric Determination of Lead at Chemically Modified Electrodes Based on Crown Ethers. v. 17, n. May, 2001.

JOVANOVSKI, V.; HOCEVAR, S. B.; OGOREVC, B. Ex Situ Prepared Antimony Film Electrode for Electrochemical Stripping Measurement of Heavy Metal Ions. n. 21, p. 2321–2324, 2009.

JU, H. et al. Impact of Environmental Pollutant Cadmium on the Establishment of a Cancer Stem Cell Population in Breast and Hepatic Cancer. **ACS Omega**, v. 2, n. 2, p. 563–572, 2017.

KALAMBATE, P. K.; SRIVASTAVA, A. K. Sensors and Actuators B: Chemical Simultaneous voltammetric determination of paracetamol , cetirizine and phenylephrine using a multiwalled carbon nanotube-platinum nanoparticles nanocomposite modified carbon paste electrode. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 233, p. 237–248, 2016.

KARIMI-MALEH, H. et al. Applied Surface Science Surface amplification of pencil graphite electrode with polypyrrole and reduced graphene oxide for fabrication of a guanine / adenine DNA based electrochemical biosensors for determination of didanosine anticancer drug.

Applied Surface Science, v. 441, p. 55–60, 2018.

KARLA, K. C. et al. Sulfate pollution: evidence for electrochemical production of persulfate by oxidizing sulfate released by the surfactant sodium dodecyl sulfate. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, n. 2, p. 647–652, 2018.

KARLOVA, U.; LABORATO, U. PRO STANOVENÍ ORGANICKÝCH LÁTEK. v. 478, 2009.

KEMPER, T.; SOMMER, S. Estimate of Heavy Metal Contamination in Soils after a Mining Accident Using Reflectance Spectroscopy. v. 36, n. 12, p. 2742–2747, 2002.

KEVIN HONEYCHURCH. **Trace Voltammetric Determination of Lead at a Recycled Battery Carbon Rod Electrode**. , 2019.

KIHARA, J. et al. Micronutrient deficiencies in African soils and the human nutritional nexus: opportunities with staple crops. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 9, p. 3015–3033, 2020.

KOREKAR, G.; KUMAR, A.; UGALE, C. Occurrence, fate, persistence and remediation of caffeine: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 28, p. 34715–34733, 1 out. 2020.

KOUR, R. et al. Talanta Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem : A tabulated review. **Talanta**, v. 125, p. 405–410, 2014.

KRAFT, A.; GMBH, G.; STR, K. Doped Diamond : A Compact Review on a New , Versatile Electrode Material. v. 2, p. 355–385, 2007.

KRZEMINSKI, P. et al. Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. **Science of the Total Environment**, v. 648, p. 1052–1081, 2019.

LEANDRO, K. C. et al. Determination of Zalcitabine in Medicaments by Differential Pulse Voltammetry. v. 2013, 2013.

LEE, S. et al. Voltammetric determination of trace heavy metals using an electrochemically deposited graphene/bismuth nanocomposite film-modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 766, p. 120–127, 2016a.

LEE, S. et al. Voltammetric determination of trace heavy metals using an electrochemically deposited graphene / bismuth nanocomposite film-modified glassy carbon electrode. **JEAC**, v. 766, p. 120–127, 2016b.

LI, J. et al. High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the Nafion-graphene

composite film. **Analytica Chimica Acta**, v. 649, n. 2, p. 196–201, 2009.

LI, J. et al. The electrochemical advanced oxidation processes coupling of oxidants for organic pollutants degradation : A mini-review. **Chinese Chemical Letters**, v. 30, n. 12, p. 2139–2146, 2019a.

LI, L. et al. Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use. **Journal of Cleaner Production**, v. 210, p. 1324–1342, 2019b.

LI, M. et al. Analytica Chimica Acta Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays — A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 734, p. 31–44, 2012.

LI, S. et al. **Risks of caffeine residues in the environment: Necessity for a targeted ecopharmacovigilance program**. **Chemosphere** Elsevier Ltd, , 1 mar. 2020.

LI, Y. et al. Exploration of the driving factors and distribution of fecal coliform in rivers under a traditional agro-pastoral economy in Kyrgyzstan, Central Asia. **Chemosphere**, v. 286, n. P2, p. 131700, 2022.

LIPSIKH, O. I. et al. Electrochimica Acta Sensors for voltammetric determination of food azo dyes - A critical review. **Electrochimica Acta**, v. 260, p. 974–985, 2018.

LOTFI, S.; VEISI, H.; KARMAKAR, B. A convenient strategy for the electrochemical evaluation of acetaminophen and caffeine in combined drugs and biological samples over TiO₂@polymethyldopa/Pd nanocomposite functionalized glassy carbon electrodes. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 186, n. March, p. 110156, 2021.

LOZANO, I. et al. Science of the Total Environment Pharmaceuticals and personal care products in water streams : Occurrence , detection , and removal by electrochemical advanced oxidation processes. v. 827, 2022.

LU, M. et al. Modified tubular electrode in a multi-commutated flow system Determination of acetaminophen in blood serum and pharmaceutical formulations. v. 574, p. 383–390, 2006.

LUO, Y. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 619–641, 2014.

LUONG, J. H. T.; MALE, B.; GLENNON, J. D. Boron-doped diamond electrode : synthesis , characterization , functionalization and analytical applications. p. 1965–1979, 2009.

LV, M. et al. Cyclodextrin-reduced graphene oxide hybrid nanosheets for the simultaneous determination of lead(II) and cadmium(II) using square wave anodic stripping voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 108, p. 412–420, 2013.

MACPHERSON, J. V. in electrochemical research. p. 2935–2949, 2015.

MAHMOUDI, F. et al. Application of perovskite oxides and their composites for degrading organic pollutants from wastewater using advanced oxidation processes : Review of the recent progress. **Journal of Hazardous Materials**, v. 436, n. April, p. 129074, 2022.

MARTI, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment : direct and indirect processes { { . p. 1324–1340, 2006.

MARTÍNEZ-HUITLE et al. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants : A Critical Review. 2015a.

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**American Chemical Society, , 23 dez. 2015b.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ALFARO, M. A. Q. RECENT ENVIRONMENTAL APPLICATIONS OF DIAMOND ELECTRODE : CRITICAL REVIEW. v. 18, n. 3, p. 155–172, 2008.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Minireviews Electrochemical Alternatives for Drinking Water Disinfection. p. 1998–2005, 2008.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. **Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. Applied Catalysis B: Environmental**, 7 abr. 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; PANIZZA, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 11, n. 1, p. 62–71, 2018a.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; PANIZZA, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. n. 1, 2018b.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; PANIZZA, M. **Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. Current Opinion in Electrochemistry**Elsevier B.V., , 1 out. 2018c.

MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment : direct and indirect processes { { . p. 1324–1340, 2006.

MCCREERY, R. L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. p.

2646–2687, 2008.

MCGAW, E. A.; SWAIN, G. M. A comparison of boron-doped diamond thin-film and Hg-coated glassy carbon electrodes for anodic stripping voltammetric determination of heavy metal ions in aqueous media. v. 575, p. 180–189, 2006.

MIGLIORINI, F. L. et al. Anodic oxidation of wastewater containing the Reactive Orange 16 Dye using heavily boron-doped diamond electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1683–1689, 2011.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. [s.l.: s.n.].

MOCAK, J. et al. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques. **Pure and Applied Chemistry**, v. 69, n. 2, p. 297–328, 1997.

MOHAMMADI, A. A. et al. Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risks Assessment in Soils Around an Industrial Zone in Neyshabur, Iran. **Biological Trace Element Research**, v. 195, n. 1, p. 343–352, 2020.

MOLINA, G. A. et al. Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales , Centro de Física Aplicada y Tecnología Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada , Universidad Nacional Autónoma de. **Ultrasonics Sonochemistry**, p. 104809, 2019.

MOLINA, J.; CASES, F.; MORETTO, L. M. Analytica Chimica Acta Graphene-based materials for the electrochemical determination of hazardous ions. **Analytica Chimica Acta**, v. 946, p. 9–39, 2016.

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

MUZYKA, K.; SUN, J.; FERREJA, H. Analytical Methods Boron-doped diamond : current progress and challenges in view of electroanalytical applications. p. 397–414, 2019.

NASIRI, M.; JAFARI, I. Produced water from oil-gas plants: A short review on challenges and opportunities. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 61, n. 2, p. 73–81, 2017.

NEHLIG, A.; DAVAL, J.; DEBRY, G. Caffeine and the central nervous system : mechanisms of action , biochemical , metabolic and psychostimulant effects. v. 17, n. 33, p. 139–169, 1992.

NHAT, H. et al. Chemosphere Acetaminophen micropollutant : Historical and current occurrences , toxicity , removal strategies and transformation pathways in different

environments. **Chemosphere**, v. 236, p. 124391, 2019.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210–227, 2018a.

NIDHEESH, P. V et al. Environmental Applications of Boron-Doped Diamond Electrodes : 1 . Applications in Water and Wastewater Treatment. p. 2124–2142, 2019.

NIDHEESH, P. V; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. Chemosphere An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210–227, 2018b.

NIGOVIC, B.; IMUNIC, BRANIMIR. Voltammetric assay of azithromycin in pharmaceutical dosage forms. v. 32, p. 197–202, 2003.

OLAJIRE, A. A. Recent advances on the treatment technology of oil and gas produced water for sustainable energy industry-mechanistic aspects and process chemistry perspectives. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 4, n. October, p. 100049, 2020.

OLLER, I.; MALATO, S.; SALMER, I. Chemosphere Solar photo-assisted electrochemical processes applied to actual industrial and urban wastewaters : A practical approach based on recent literature. v. 279, 2021.

ONG, K. G. et al. Electrochemistry and Electroanalytical Applications of Carbon Nanotubes : A Review. v. 21, n. December, 2005.

OZKAN, S. A. et al. Trends in Analytical Chemistry Green synthesis and characterization of carbon-based materials for sensitive detection of heavy metal ions. v. 145, 2021.

PACHECO, W. et al. Voltametriás : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. n. August 2015, 2013.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. v. 51, p. 191–199, 2005.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6541–6569, 2009a.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. p. 6541–6569, 2009b.

PAOLIELLO, M. M. B.; DE CAPITANI, E. M. Occupational and environmental human lead exposure in Brazil. **Environmental Research**, v. 103, n. 2, p. 288–297, 2007.

PATEL, K.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. **kana.pdf** , 1992.

PATIDAR, R.; SRIVASTAVA, V. C. Journal of Water Process Engineering Understanding of ultrasound enhanced electrochemical oxidation of persistent organic pollutants. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, n. May, p. 101378, 2020.

PECKOVA, K.; BAREK, J. Boron Doped Diamond Microelectrodes and Microelectrode Arrays in Organic Electrochemistry. **Current Organic Chemistry**, v. 15, n. 17, p. 3014–3028, 2011.

PECKOVÁ, K.; MUSILOVÁ, J.; BAREK, J. Boron-doped diamond film electrodes-new tool for voltammetric determination of organic substances. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 39, n. 3, p. 148–172, 2009.

PENG, B. et al. Cellulose-based materials in wastewater treatment of petroleum industry. **Green Energy and Environment**, v. 5, n. 1, p. 37–49, 2020a.

PENG, D. et al. Spatial distribution of heavy metals in the West Dongting Lake floodplain, China. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 22, n. 5, p. 1256–1265, 2020b.

PERALTA-VIDEA, J. R. et al. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. **International Journal of Biochemistry and Cell Biology**, v. 41, n. 8–9, p. 1665–1677, 2009.

PHAM, V. L.; KIM, D. G.; KO, S. O. Advanced oxidative degradation of acetaminophen by carbon catalysts: Radical vs non-radical pathways. **Environmental Research**, v. 188, 1 set. 2020.

PING, J. et al. Development of an electrochemically reduced graphene oxide modified disposable bismuth film electrode and its application for stripping analysis of heavy metals in milk. **Food Chemistry**, v. 151, p. 65–71, 2014.

PLESKOV, Y. V. Electrochemistry of Diamond : A Review. v. 38, n. 12, p. 1275–1291, 2002.

POHL, P. Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 1, p. 117–128, 2009.

POKPAS, K. et al. Nafion-graphene nanocomposite *in situ* plated bismuth-film electrodes on pencil graphite substrates for the determination of trace heavy metals by anodic stripping voltammetry. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, n. 9, p. 5092–5115, 2014.

POPOOLA, L. T. et al. Adsorptive removal of heavy metals from oil well produced water using citrullus lanatus peel: Characterization and optimization. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 39, n. October 2021, p. 19–27, 2022.

POUDEL, A. et al. Electrochemical determination of Pb²⁺ and Cd²⁺ with a poly(pyrrole-1-carboxylic acid) modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 911, n. March, p. 116221, 2022.

PRASAD, A. S. Discovery of Human Zinc Deficiency : Its Impact on. p. 176–190, 2013.

PRIOR, C.; HOC, S. B. A Decade with Bismuth-Based Electrodes in Electroanalysis. p. 1405–1420, 2010.

PRIYADARSHINI, M. et al. Metal organic frameworks as emergent oxygen-reducing cathode catalysts for microbial fuel cells: a review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, n. 0123456789, 2021.

PRIYADARSHINI, M. et al. Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 316, n. February, p. 115295, 2022.

QIAO, J.; XIONG, Y. Journal of Water Process Engineering Electrochemical oxidation technology : A review of its application in high-efficiency treatment of wastewater containing persistent organic pollutants. **Journal of Water Process Engineering**, v. 44, n. September, p. 102308, 2021.

QIN, Y. et al. Electrochimica Acta AuPd / Fe₃O₄ -based three-dimensional electrochemical system for efficiently catalytic degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. **Electrochimica Acta**, v. 186, p. 328–336, 2015.

RAJ, R. et al. Removal of caffeine from wastewater using electrochemical advanced oxidation process: A mini review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 4, p. 100129, 2021a.

RAJ, R. et al. Removal of caffeine from wastewater using electrochemical advanced oxidation process: A mini review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 4, 1 dez. 2021b.

RAJ, R. et al. Removal of caffeine from wastewater using electrochemical advanced oxidation process: A mini review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 4, p. 100129, 1 dez. 2021c.

RAJESHKUMAR, S.; LI, X. Bioaccumulation of heavy metals in fish species from the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. **Toxicology Reports**, v. 5, n. January, p. 288–295, 2018.

RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. v. 113, n. February, p. 123–129, 2004.

RAMESHAM, R. Kinetic studies of hydroquinone _ quinone at the boron-doped diamond electrode by cyclic voltammetry Kinetic studies of hydroquinone = quinone at the boron-doped diamond electrode by cyclic voltammetry. n. January, 2019.

RAMÍREZ, C. et al. Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 571–579, 2013.

RAO, A. N. S. Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment. p. 3197–3217, 2014.

RASSAEI, L. et al. Nanoparticles in electrochemical sensors for environmental monitoring. v. 30, n. 11, 2011.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 1, p. 546–582, 2016a.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. **Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. Analytical Chemistry**American Chemical Society, , 5 jan. 2016b.

RIZZO, L. et al. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 655, n. October 2018, p. 986–1008, 2019.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.

RODRIGUEZ DEL REY, Z.; GRANEK, E. F.; SYLVESTER, S. Occurrence and concentration of caffeine in Oregon coastal waters. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 7, p. 1417–1424, jul. 2012.

ROSA-JU, C. DE et al. Synergism between anodic oxidation with diamond anodes and heterogeneous catalytic photolysis for the treatment of pharmaceutical pollutants. v. 26, p. 70–75, 2016.

RUNNELLS, D.; SHEPHERD, T.; ANGINO, E. Donald runnells. v. 26, n. 12, 1992.

SALDAN, A. et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology. v. 19, p. 571–579, 2013.

SANTOS, A. L. et al. using a glassy carbon-rotating disk electrode. v. 60, p. 671–674, 2005.

SANTOS, E. V. DOS et al. The role of particle size on the conductive diamond electrochemical oxidation of soil-washing effluent polluted with atrazine. **Electrochemistry Communications**, v. 55, p. 26–29, 2015.

SANTOS, E. L. et al. RSC Advances Cathodic hydrogen production by simultaneous

dichlorophenoxyacetate in aqueous solutions. p. 37947–37955, 2020.

SÄRKKÄ, H.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Recent developments of electro-oxidation in water treatment — A review. **JEAC**, v. 754, p. 46–56, 2015.

SCANLON, B. R. et al. Can we beneficially reuse produced water from oil and gas extraction in the U.S.? **Science of the Total Environment**, v. 717, n. February, p. 137085, 2020.

SEIFI, M. et al. Spatial distribution, enrichment and geo-accumulation of heavy metals in surface sediments near urban and industrial areas in the Persian Gulf. **Desalination and Water Treatment**, v. 158, p. 130–139, 2019.

SENA, M. M. et al. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA SIMULTÂNEA DE PARACETAMOL E IBUPROFENO EM FORMULAÇÕES FARMACÊUTICAS USANDO CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA Marcelo M. Sena*, Camilla B. Freitas, Lucas C. Silva, Caridad Noda Pérez e Ydilla O. de Paula. v. 30, n. 1, p. 75–79, 2007.

SERRANO, N. et al. Trends in Analytical Chemistry Antimony- based electrodes for analytical determinations. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 77, p. 203–213, 2016.

SERRANO, N. et al. Analytica Chimica Acta Voltammetric determination of metal ions beyond mercury electrodes . A review. v. 990, 2017.

SHAMAEI, L. et al. Treatment of oil sands produced water using combined electrocoagulation and chemical coagulation techniques. **Science of the Total Environment**, v. 645, p. 560–572, 2018.

SHAMS, E.; TORABI, R. Determination of nanomolar concentrations of cadmium by anodic-stripping voltammetry at a carbon paste electrode modified with zirconium phosphated amorphous silica. v. 117, p. 86–92, 2006.

SHELTON, R. D.; CHAMBERS, J. Q.; SCHNEIDER, W. Preconcentration and voltammetric determination of silver at TCNQ polymer film electrodes. v. 305, p. 217–228, 1991.

SHI, L. et al. Diamond & Related Materials Nanostructured boron-doped diamond electrode for degradation of the simulation wastewater of phenol. v. 109, n. June, 2020.

SILVA, K. N. DE O.; RODRIGO, M. A.; SANTOS, E. V. DOS. Current Opinion in Solid State & Materials Science Electrochemical treatment of soil-washing effluent with boron-doped diamond electrodes : A review. v. 25, n. June, 2021.

SILVA, K. N. O. et al. Applicability of electrochemical technologies for removing and monitoring Pb²⁺ from soil and water. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 816, n. November 2017, p. 171–178, 2018.

SILVER, M. K. et al. Low-level prenatal lead exposure and infant sensory function. **Environmental Health: A Global Access Science Source**, v. 15, n. 1, p. 1–10, 2016.

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.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. **Environment International**, v. 40, n. 1, p. 212–229, 2012.

SOLANO, A. M. S. et al. Application of electrochemical advanced oxidation processes with a boron-doped diamond anode to degrade acidic solutions of Reactive Blue 15 (Turquoise Blue) dye. **Electrochimica Acta**, v. 197, p. 210–220, 10 abr. 2016.

SOUZA, F. L. et al. Estudo da Eletrooxidação Anódica do Dimetil Ftalato Utilizando ADE. 2011.

SPĂȚARU, N. et al. Anodic voltammetry of xanthine, theophylline, theobromine and caffeine at conductive diamond electrodes and its analytical application. **Electroanalysis**, v. 14, n. 11, p. 721–728, 2002.

SPATARU, T.; SPATARU, N.; FUJISHIMA, A. Detection of aniline at boron-doped diamond electrodes with cathodic stripping voltammetry. v. 73, p. 404–406, 2007.

ŠTEFÁNOVÁ, S.; PIKNA, L. Optimization of conditions for preparation of carbon origin solid electrodes modified with carbon nanotubes. **Particulate Science and Technology**, v. 29, n. 4, p. 311–319, 2011.

SUN, D.; ZHANG, H. Original Paper Electrochemical determination of acetaminophen using a glassy carbon electrode coated with a single-wall carbon nanotube-dicetyl phosphate film. v. 136, p. 131–136, 2007.

SUNDARARAMAN, S. et al. Emerging pharma residue contaminants: Occurrence, monitoring, risk and fate assessment – A challenge to water resource management. **Science of The Total Environment**, v. 825, p. 153897, jun. 2022.

SUSZEK-ŁOPATKA, B. et al. The multifactorial assessment of the Zn impact on high and low temperature stress towards wheat seedling growth under diverse moisture conditions (optimal and wet) in three soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, n. May, 2021.

SVÍTKOVÁ, J. et al. Chemical Modification of Boron-Doped Diamond Electrodes for Applications to Biosensors and Biosensing. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 46, n. 3, p. 248–256, 2016.

SZUNERITS, S.; BOUKHERROUB, R. Different strategies for functionalization of diamond surfaces. p. 1205–1218, 2008.

TALEAT, Z.; KHOSHROO, A. Screen-printed electrodes for biosensing: a review (2008 – 2013). p. 865–891, 2014.

TAVANA, T. et al. Sensitive voltammetric determination of epinephrine in the presence of acetaminophen at a novel ionic liquid modified carbon nanotubes paste electrode. v. 168, p. 69–74, 2012.

TEOH, T. et al. Journal of Water Process Engineering Caffeine-containing wastewater treatment and bioelectricity generation in up-flow constructed wetland-microbial fuel cell: Influence of caffeine concentration, operating conditions, toxicity assessment, and degradation pathway. **Journal of Water Process Engineering**, v. 46, n. February, p. 102623, 2022.

TORRES CASTILLO, N. E. et al. Exploring the potential of coffee husk as caffeine bio-adsorbent – A mini-review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 3, n. December 2020, 2021.

TÓTH, G. et al. Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment. **Science of the Total Environment**, v. 565, p. 1054–1062, 2016.

TREVISANI, M. et al. Quantification of lead and cadmium in poultry and bird game meat by square-wave anodic-stripping voltammetry. **Food Additives and Contaminants - Part A**, v. 28, n. 2, p. 180–188, 2011.

TROVÓ, A. G. et al. Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 170–175, 2013.

TSANTAKI, E. et al. Anodic oxidation of textile dyehouse effluents on boron-doped diamond electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 207–208, p. 91–96, 2012.

UDEAGBARA, S. G. et al. Treatment of produced water from Niger Delta oil fields using simultaneous mixture of local materials. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 11, n. 1, p. 289–302, 2020.

UGOCHUKWU, U. C. et al. Heavy Metal Contamination of Soil, Sediment and Water Due to Galena Mining in Ebonyi State Nigeria: Economic Costs of Pollution Based on Exposure Health Risks. **SSRN Electronic Journal**, v. 321, n. April, p. 115864, 2022.

VALBONESI, P. et al. Contaminants of emerging concern in drinking water: Quality assessment by combining chemical and biological analysis. **Science of the Total**

Environment, v. 758, 2021.

VASUDEVAN, S.; OTURAN, M. A. Electrochemistry : as cause and cure in water pollution — an overview. p. 97–108, 2014.

VENZA, M. et al. Epigenetic marks responsible for cadmium-induced melanoma cell overgrowth. **Toxicology in Vitro**, v. 29, n. 1, p. 242–250, 2015.

VIEIRA, L. R.; SOARES, A. M. V. M.; FREITAS, R. Caffeine as a contaminant of concern: A review on concentrations and impacts in marine coastal systems. **Chemosphere**, v. 286, n. P2, p. 131675, 2022a.

VIEIRA, L. R.; SOARES, A. M. V. M.; FREITAS, R. Caffeine as a contaminant of concern: A review on concentrations and impacts in marine coastal systems. **Chemosphere**, v. 286, 1 jan. 2022b.

VILAR, D. S. et al. Separation and Purification Technology Vinasse degradation using Pleurotus sajor-caju in a combined biological – Electrochemical oxidation treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 192, n. October 2017, p. 287–296, 2018.

VISSCHER, W. Cyclic voltammetry on lead electrodes in sulphuric acid solution. **Journal of Power Sources**, v. 1, n. 3, p. 257–266, 1976.

WANG, G. et al. Electrochemical oxidation of methyl orange by a Magnéli phase Ti₄O₇ anode. **Chemosphere**, v. 241, p. 125084, 2020.

WANG, J. et al. Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry. v. 72, n. 14, p. 3218–3222, 2000.

WANG, J. Stripping Analysis at Bismuth Electrodes : A Review. 2005.

WANG, Z. et al. Electrochemical determination of lead and cadmium in rice by a disposable bismuth/electrochemically reduced graphene/ionic liquid composite modified screen-printed electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 199, p. 7–14, 2014.

WANG, Z.; LIU, E. Talanta Graphene ultrathin film electrode for detection of lead ions in acetate buffer solution. **Talanta**, v. 103, p. 47–55, 2013.

XU, H. et al. Sensitive Voltammetric Detection of Trace Heavy Metals in Real Water Using Multi-Wall Carbon Nanotubes / Nafion Composite. n. 21005014, 2011.

YAHYA, M. D. et al. Column adsorption study for the removal of chromium and manganese ions from electroplating wastewater using cashew nutshell adsorbent. **Cogent Engineering**, v. 7, n. 1, 2020.

YANG, N. et al. Chem Soc Rev. p. 157–204, 2019.

- YANG, N.; FOORD, J. S.; JIANG, X. Diamond electrochemistry at the nanoscale : A review. **Carbon**, v. 99, p. 90–110, 2016.
- YAVUZ, S. et al. Carbonaceous Materials-12 : a Novel Highly Sensitive Graphene Oxide-Based Carbon Electrode : Preparation , Characterization , and Heavy Metal Analysis in Food Samples. p. 322–331, 2016.
- YIN, K. et al. Microorganism remediation strategies towards heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, n. October 2018, p. 1553–1563, 2019a.
- YIN, K. et al. Microorganism remediation strategies towards heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, n. October 2018, p. 1553–1563, 2019b.
- YU, D. et al. Chemosphere Electrochemical treatment of organic pollutants in land fill leachate using a three-dimensional electrode system. **Chemosphere**, v. 243, p. 125438, 2020.
- YU, X.; ZHOU, M. Recent updates on electrochemical degradation of bio-refractory organic pollutants using BDD anode : a mini review. p. 8417–8431, 2014.
- ZAVÁZALOVÁ, J.; PECKOVÁ, K. Boron Doped Diamond Electrodes in Voltammetry : New Designs and Applications . An Overview. v. 8, 2014.
- ZHANG, F.; LI, L.; LUO, L. Electrochemical oxidation and determination of antiretroviral drug nevirapine based on uracil-modified carbon paste electrode. p. 263–269, 2013.
- ZHONG, M. et al. Emerging Organic Contaminants in Chinese Surface Water: Identification of Priority Pollutants. **Engineering**, v. 11, p. 111–125, 2022.
- ZHOU, Q. et al. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017. **Global Ecology and Conservation**, v. 22, p. e00925, 2020.
- ZHOU, Y.; ZHI, J. Talanta The application of boron-doped diamond electrodes in amperometric biosensors. v. 79, p. 1189–1196, 2009.
- ZOU, R. et al. Science of the Total Environment Degradation of pharmaceuticals from wastewater in a 20-L continuous flow bio-electro-Fenton (BEF) system. **Science of the Total Environment**, v. 727, p. 138684, 2020.

